

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PANCAR ŞEKERİNDE KOKUYA NEDEN OLAN MADDELERİN
BELİRLENMESİ VE GİDERİMİ**

Aysu SARAÇ YÜCE

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PANCAR ŞEKERİNDE KOKUYA NEDEN OLAN MADDELERİN BELİRLENMESİ VE GİDERİMİ

Aysu SARAÇ YÜCE

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Bu çalışmada amaç, şeker endüstrisinin önemli bir sorunu olan koku problemini çözmek için kokuya neden olan etmenlerin ve bileşenlerin belirlenmesi ve kokunun giderilmesidir.

2011/2012 kampanya döneminde İç Anadolu Bölgesi'nde pancardan şeker üretimi yapan üç fabrikanın üretim hatlarından şeker, şerbet, hava ve su numuneleri alınarak koku kaynakları belirlenmiştir. Koku kaynağı bileşenlerin numunelerden ayrılmasında SPME tekniği uygulanmış ve bileşenler GC'de belirlenmiştir. Özellikle kokudan en çok sorumlu tutulan üç bileşenin (asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit) nicel tayinleri de yapılmıştır. Koku kaynağı bileşenlerin miktarında, fabrikadan fabrikaya değişiklikler olmakla birlikte aynı fabrikada farklı zamanlarda alınan numunelerde de değişimler görülmüştür. Hatlarda 40'ın üzerinde koku yapıcı bileşen tespit edilmiştir. Tespit edilen miktarlar ppm seviyesindedir. Proses suyu ve havasında koku kaynakları tespit edilmiştir. Özellikle, santrifüj yıkama suyunda belirlenen koku kaynakları ve miktarları çok fazla olması nedeniyle, sudan kristal şekerin yüzeyine koku yapıcı bileşenler adsorbe olmaktadır. Ambarda uzun süre bekleyen şekerlerde de koku yapıcı bileşenlerin miktarında artış kaydedilmektedir.

Koku giderme işlemleri iki farklı teknik uygulanarak yapılmıştır. Birincisi, kristal vakumda pişirilerek elde edilen şekerin ana maddesi olan ve prosteşte yarı işlenmiş ürün olan koyu şerbetin kokusu ve koku yapıcı bileşenleri aktif karbonla adsorpsiyon tekniği uygulanarak giderilmesidir. Şerbetlerin rengi 20 dakika ve kokuları 30 dakika gibi kısa sürelerde giderilmiştir. En iyi renk giderimi, 30 dakikada 25°C'de 50 g/L derişimli koyu şerbet ile, 50 g/L derişimli aktif karbon adsorpsiyonunda % 99.1 olmuştur. Zamanla koku giderimi incelendiğinde; 25°C'de 200 g/L koyu şerbet derişiminde asetik asit giderimi % 93.7, bütirik asit giderimi % 66.1 ve izovalerik asit giderimi % 100'dür. Sıcaklık artırıldığında koku ve renk giderimi azalmaktadır. Aktif karbon derişimi azaldığında koku giderimi de azalmaktadır. Adsorpsiyon izoterm eğrileri oluşturularak adsorpsiyon denge sabitleri belirlenmiştir. Asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asitin aktif karbona adsorpsiyonu mekanizmasının, homojen olmayan çok tabakalı katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için türetilen Freundlich denklemine uyduğu görülmüştür. İkinci koku giderme yöntemi olarak beyaz şekerde oksidasyon yöntemi kullanılmıştır. Oksitleyici madde olarak ozon ve hava kullanılmıştır. Oksidasyonla yapılan iyileştirme çalışmalarında her iki yöntemde de 15 dakikada koku giderilmiştir. Hava ile yapılan iyileştirmelerde en iyi sonuçlar 50°C'de alınmıştır. 5 L/min hava akış hızında 50°C'de iyileştirilen şekerlerde, asetik asitin % 76.2'si, bütirik asit ile izovalerik asitin % 100'ü ve koku yapıcı bütün bileşenlerin % 84.7'si giderilmiştir. Akış hızı artırıldığında, koku giderimi azalmaktadır. Ozonla 15 dakika 25, 50 ve 75°C'de yapılan çalışmalarda bütirik ve izovalerik asitin tamamı ve asetik asitin en az % 80'i giderilmiştir. Fakat 75°C'de 30 dakika ozonlamadan sonra oksidasyon sonucu yeni koku yapıcı bileşenler oluşmaktadır.

Ekim 2012, 192 sayfa

Anahtar Kelimeler: pancar şekeri, koku giderme, uçucu yağ asitleri, adsorpsiyon, oksidasyon

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION AND ELIMINATION OF COMPOUNDS CAUSING ODOR IN BEET SUGAR

Aysu SARAÇ YÜCE

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

The main objective of this study is to determine odor components which cause the important problem in the sugar industry and to eliminate these components.

For this aim; white sugar, syrup, ambient air and water samples were taken from three sugar factories producing beet sugar in the Central Anatolian Region of Turkey during 2011/2012 production period and the odor sources were determined for these samples. Odor components in these samples were separated and held by using SPME techniques and these components were determined by using GC. The most important three components causing odor problem (acetic acid, butyric acid, isovaleric acid) were also analysed quantitatively. The quantities of odor substances vary with sugar factories. The quantities can also vary with variation of factory and sampled time. The washing water used in white sugar centrifuges and wheather of factory also contains these odoring components. So these components are adsorbed on the white sugar crystal surface. Additionally, the amounts of these components can also increase during long storage periods of the final product.

In this study two different methods were used to remove odor components. One of the method is to adsorb the odoring components on to activated carbon. This method was applied on the thick juice (mother liquor of crystal sugar production) samples. The coloring matter and odor components in thick juices were removed for, 20 minutes and 30 minutes, respectively. The color of thick juice was removed as 99.1 % yield with using 50 g/L activated carbon at the conditions of 25°C, 30 minutes and 50 g/L concentration of thick juice. Acetic acid, butyric acid and isovaleric acid were removed from 200 g/L thick juice solution as 93.7 %, 66.1 % and 100 %, respectively. Removal of color and odor decreases with increasing temperature. Removal of odor also decreases with decreasing active carbon concentration. Adsorption equilibrium constants were identified with the adsorption curves. The equations were derived for removal of acetic acid, butyric acid and isovaleric acid. These equations fit with Freundlich Equation with high regression equation which was derived for adsorption non-homogeneous multilayer solid surfaces. The second odor treatment method is the oxidation technique in white sugar in this study. Air and ozone were used as oxidative agents. The odor was removed at 15 minutes by oxidation. The best results were obtained at 50°C by air. 76.2 % of acetic acid and 100 % of both butyric and isovaleric acid and 84.7 % of removed for the white sugar by air at 50°C, 15min. When the flow rate is increased, the odor elimination decreases. Butyric, isovaleric and acetic acid were removed by using ozone at all temperatures for 15 min as 100 %, 100 %, 80 %, respectively. However, new odoring components were observed especially at 75°C when the ozone treatment time is more than 30 min.

October 2012, 192 pages

Key Words: beet sugar, odor removal, volatile fatty acids, adsorption, oxidation

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım sırasında engin bilgi birikimi ve sabrıyla bana her zaman yol gösteren ve destek olan, bilimsel çalışma konusundaki titizliğine hayran kaldığım tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR'a,

Araştırmalarımın her aşamasında öneri ve fikirleriyle çalışmalarımın gelişmesine büyük katkısı olan Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Sayın Prof Dr. Ülkü MEHMETOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Afife GÜVENÇ'e,

Çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı sağlayan Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ve T.Ş.F.A.Ş. Şeker Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Tez çalışmamda gerekli olan imkanları sağlayan amirlerim Şeker Enstitüsü Müdürü Sayın Ekrem CEYHUN'a ve Teknolojik Araştırmalar Bölümü Müdürü Sayın Fatma ERDEM'e,

Her ihtiyaç duyduğumda engin bilgisi ve hoşgörüsüyle yanımda olup yol gösteren amirlerim Şeker Enstitüsü Teknolojik Araştırmalar Bölümü Analitik Şubesi Müdürü Sayın Gülin SEZER'e ve Müdür Yardımcısı Sayın Filiz ALKAN'a,

Mutlu ve mutsuz anlarımda yanımda olan, her zaman yüzümü güldüren tüm arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi her anlamda yanımda olan, her zaman anlayış ve sabır gösteren aileme,

Sevgili eşim ve kızım Elif'e,

Çok teşekkür ederim...

Aysu SARAÇ YÜCE

Ankara, Ekim 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Şeker Üretim Prosesine Giriş	4
2.2 Şekerde Koku Oluşumuna Sebep Olan Bileşikler	11
2.2.1 Organik yağ asitleri	11
2.2.2 Pirazinler	13
2.2.3 Aldehitler	14
2.2.4 Geosmin	15
2.2.5 MIB	15
2.3 Şeker Prosesinde Kötü Kokuya Sebep Olan Etmenler	16
2.4 Şeker Prosesinde Kokuya Neden Olan Reaksiyonlar	22
2.4.1 Maillard reaksiyonları	22
2.4.2 Karamelizasyon reaksiyonları	23
2.4.3 Strecher bozunması	25
2.5 Koku Yapıcı Bileşenleri Analiz Yöntemleri	26
2.5.1 Numune hazırlama teknikleri	27
2.5.2 Analiz teknikleri	27
2.5.2.1 Duyusal analiz	28

2.5.2.2 Elektronik sensörler (Burun)	29
2.5.2.3 Olfaktometre	30
2.5.2.4 Enstrümental analiz	31
2.6 Koku Yapıcı Bileşenleri Giderme ve Koku İyileştirme Teknikleri	32
2.6.1 Fizikokimyasal koku iyileştirme teknikleri	33
2.6.1.1 Izgara ve elekler	33
2.6.1.2 Kum tutucular	33
2.6.1.3 Çökeltme ve berraklaştırma	33
2.6.1.4 Yüzdürme (Flotasyon)	33
2.6.1.5 Adsorpsiyon	34
2.6.1.5.1 Fiziksel adsorpsiyon	34
2.6.1.5.2 Kimyasal adsorpsiyon	34
2.6.1.5.3 İyonik adsorpsiyon	35
2.6.1.5.4 Adsorpsiyon izotermi	35
2.6.1.5.5 Adsorpsiyon denklemleri	37
2.6.1.5.6 Adsorpsiyon kinetiği	39
2.6.1.5.7 Adsorpsiyon termodinamiği	40
2.6.2 Kimyasal koku iyileştirme teknikleri	41
2.6.3 Biyolojik koku iyileştirme teknikleri	45
2.6.3.1 Biyofiltreler	45
2.6.3.2 Biyodamlatmalı filtreler	49
2.6.3.3 Biyoyıkayıcılar	50
2.6.3.4 Membran biyoreaktörler	52
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	56
3.1 Şeker Sanayinde Kokuya Neden Olan Bileşenleri Belirleme Çalışmaları	56
3.2 Şeker Sanayinde Kokuyu Giderme Çalışmaları	65

3.3 Gaz Karışımlarında Koku İyileştirme Çalışmaları	70
4. MATERYAL ve YÖNTEM	73
4.1 Analiz Sistemi	73
4.2 Adsorpsiyonla Koku İyileştirme Çalışmaları	75
4.2.1 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi deneyleri	76
4.2.2 Adsorplayıcı derişiminin adsorpsiyona etkisi deneyleri	77
4.2.3 Adsorpsiyon izotermmlerinin çizilmesi	77
4.2.4 Filtrasyonla adsorpsiyon çalışmaları	78
4.2.5 Koku gideriminin renge etkisi çalışmaları	79
4.3 Oksidasyonla Koku İyileştirme Çalışmaları	81
4.4 Kalibrasyon Doğrularının Oluşturulması	83
4.4.1 Asetik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulması	84
4.4.2 Bütirik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulması	85
4.4.3 İzovalerik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulması	86
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	87
5.1 Şeker Üretim Proses Hattında belirlenen Koku Kaynakları	87
5.1.1 Şeker Fabrikası A için proses hattı koku kaynakları	88
5.1.2 Şeker Fabrikası B için proses hattı koku kaynakları	96
5.1.3 Şeker Fabrikası C için proses hattı koku kaynakları	101
5.2 Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Koku Giderimi	107
5.2.1 Adsorpsiyonla giderime temas süresi etkisi	108
5.2.2 Adsorpsiyonla giderime adsorplayıcı derişimi etkisi	113
5.2.3 Adsorpsiyon izotermmlerinin çizilmesi	114
5.2.4 Adsorpsiyonla renk giderimi	121
5.2.5 Filtrasyonla adsorpsiyon	122
5.3 Oksidasyon İle Koku Giderimi	123

5.3.1 Hava oksidasyonu ile koku giderimi	123
5.3.1.1 Hava oksidasyonuna sıcaklığın ve iyileştirme süresinin etkisi	124
5.3.1.2 Hava akış hızının oksidasyona etkisi	127
5.3.2 Ozon oksidasyonu ile koku giderimi	135
5.3.2.1 Ozon oksidasyonuna sıcaklığın ve iyileştirme süresinin etkisi	135
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	138
KAYNAKLAR	144
EKLER	147
EK 1 Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması	148
EK 2 Koku Kaynağı Bileşenlerin Alıkonma Süreleri ve Pik Alanları	153
EK 3 Şeker Proses Hattında Belirlenen Koku Bileşenleri ve Miktarları	157
EK 4 Adsorpsiyonla Giderim Deneylerine Ait Veriler ve Hesaplamalar	165
EK 5 Oksidasyonla Giderim Deneylerine Ait Veriler ve Hesaplamalar	187
EK 6 Ambalajlama Şekerinde Koku Yapıcı Bileşenlerin Kromotogramı	191
ÖZGEÇMİŞ	192

KISALTMALAR DİZİNİ

MIB	Metil izo borneol
LLE	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
SPME	Katı faz mikro ekstraksiyonu
HS	Tepe boşluğu ekstraksiyonu
FDA	Amerika Gıda ve İlaç Dairesi Başkanlığı
GRAS	Genellikle güvenli madde
GC	Gaz kromatografisi
MS	Kütle spektrofotometresi
IC	İyon kromatografisi
OD	Olfaktorimetre
SPRI	Amerika Şeker Üretimi Araştırma Enstitüsü
DVB	Divinilbenzen
CAR	Karboksin
PDMS	Polidimetilsiklohekzen
ŞDM	Şeker dışı madde
SYS	Santrifüj yıkama suyu
ICUMSA	Uluslararası Tek Düzen Şeker Birliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Pancarların boşaltılması ve silolanması	4
Şekil 2.2 Pancarların temizlenmesi	5
Şekil 2.3 Kireçleme ve karbonatlama üniteleri	6
Şekil 2.4 Tephirler (Buharlaştırıcılar)	9
Şekil 2.5 Kristal şekerlerin santrifüjlenmesi	10
Şekil 2.6 Şeker kurutma ünitesi	10
Şekil 2.7 Pirazinin kimyasal yapısı	14
Şekil 2.8 Aldehit oluşumu	14
Şekil 2.9 Geosminin kimyasal yapısı	15
Şekil 2.10 MIB kimyasal yapısı	16
Şekil 2.11 Şeker pancarının bileşimi	17
Şekil 2.12 Amadori ve Heyns bileşiklerinin oluşumu	22
Şekil 2.13 Maillard reaksiyonları	23
Şekil 2.14 Karamelizasyon reaksiyonları	24
Şekil 2.15 Karamelizasyon ürünleri	25
Şekil 2.16 Maillard reaksiyonu ilk kademesi	25
Şekil 2.17 Strecher bozunması	26
Şekil 2.18 Duyusal analizlerde kullanılan malzemeler	28
Şekil 2.19 Elektronik burun çalışma prensibi	29
Şekil 2.20 Olfaktometre çalışma şeması	30
Şekil 2.21 Olfaktometre (4 panelistli)	31
Şekil 2.22 GC-MS sistemi	32
Şekil 2.23 Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi	35
Şekil 2.24 Otooksidasyon reaksiyonu	42

Şekil 2.25 Aldehitlerin ve eterlerin otooksidasyonu	42
Şekil 2.26 Bayer-Villiger yükseltgenmesi	43
Şekil 2.27 Ozonür oluşumu	44
Şekil 2.28 Ozonlama ile yükseltgenme reaksiyonu	44
Şekil 2.29 Biyofiltre proses şeması	46
Şekil 2.30 Biyodamlatmalı filtre proses şeması	49
Şekil 2.31 Biyoyıkayıcı proses şeması	51
Şekil 2.32 Membran biyoreaktör proses şeması	54
Şekil 3.1 İyi kokulu temsili şeker A'in SPME ve HS kromotogramları	63
Şekil 3.2 Kötü kokulu temsili şeker E1'in SPME ve HS kromotogramları	64
Şekil 3.3 Temsili şekerlerin SPME'de belirlenen bileşenleri	65
Şekil 4.1 SPME aparatı	74
Şekil 4.2 Aktif karbon adsorpsiyonu ile iyileştirme öncesi ve sonrası koyu şerbet numuneleri	75
Şekil 4.3 Filtrasyonla adsorpsiyon deney düzeneği	79
Şekil 4.4 Refraktometre	81
Şekil 4.5 Hava oksidasyonu iyileştirme düzeneği	82
Şekil 4.6 Oksidasyon işlemlerinde kullanılan cam kolon	83
Şekil 4.7 Asetik asit kalibrasyon doğrusu	84
Şekil 4.8 Bütirik asit kalibrasyon doğrusu	85
Şekil 4.9 İzovalerik asit kalibrasyon doğrusu	86
Şekil 5.1 Şeker Fabrikası A tephir ve santrifüj yıkama suyu koku bileşenleri ve miktarları	88
Şekil 5.2 Şeker Fabrikası A'dan alınan koyu şerbet, santrifüjden çıkan şeker numuneleri ve santrifüj yıkama suyunda bulunan koku bileşenleri ve derişimleri	90

Şekil 5.3 Şeker Fabrikası A’ dan alınan hava numunelerindeki koku bileşenleri ve derişimleri	93
Şekil 5.4 Şeker Fabrikası A’ da kurutma öncesi ve sonrasında alınan şeker numunelerinde bulunan koku bileşenleri ve miktarları	93
Şekil 5.5 Şeker Fabrikası A’ dan tromel girişı ve çıkışından alınan ve etüvde kurutulan şekerler	94
Şekil 5.6 Ambarda bekleyen şekerde koku bileşen miktarlarının değişimi	95
Şekil 5.7 Şeker Fabrikası B tephir suları ve santrifüj yıkama suyu koku bileşenleri ve miktarları	97
Şekil 5.8 Şeker Fabrikası B hava numuneleri koku bileşenleri ve miktarları	98
Şekil 5.9 Şeker Fabrikası B ambalajlama şekerı, santrifüj yıkama suyu ve tromel havasında bulunan koku bileşenleri ve miktarları	99
Şekil 5.10 Şeker Fabrikası B üretim prosesinden alınan sıvı şeker numunelerinde bulunan koku bileşenleri ve miktarları	100
Şekil 5.11 Şeker Fabrikası C kurutma öncesi ve sonrası koku bileşenleri ve miktarları ..	101
Şekil 5.12 Şeker Fabrikası C’ de santrifüjden alınan şeker numunelerinde koku bileşenleri ve derişimleri	102
Şekil 5.13 Şeker Fabrikası C’ de nemli şeker numunelerinde koku bileşenleri ve miktarları	103
Şekil 5.14 Şeker Fabrikası C’ de farklı yıkama sürelerinde santrifüjlenen ve etüvde kurutulan şekerlerde koku bileşenleri ve miktarları	104
Şekil 5.15 Şeker Fabrikası A ve B’ den alınan hava numunelerinde belirlenen koku yapıcı bileşenlerin ve miktarlarının karşılaştırılması	105
Şekil 5.16 Şeker Fabrikası A ve B’ den alınan santrifüj yıkama suyu numunelerinde belirlenen koku yapıcı bileşenlerin ve miktarlarının karşılaştırılması	106

Şekil 5.17 Şeker Fabrikası A, B ve C’den alınan ambalajlama şekeri numunelerinde belirlenen koku yapıcı bileşenlerin ve miktarlarının karşılaştırılması	107
Şekil 5.18 Asetik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi	109
Şekil 5.19 Asetik asit-aktif karbon ikilisinin % giderim - zaman grafiği	111
Şekil 5.20 Bütirik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi	111
Şekil 5.21 Bütirik asit-aktif karbon ikilisinin % giderim - zaman grafiği	112
Şekil 5.22 İzovalerik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi	113
Şekil 5.23 İzovalerik asit-aktif karbon ikilisinin % giderim - zaman grafiği	114
Şekil 5.24 Adsorpsiyonla koku bileşeni giderimine adsorplayıcı derişiminin etkisi ...	115
Şekil 5.25 Asetik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=25°C)	115
Şekil 5.26 Asetik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=30°C)	116
Şekil 5.27 Asetik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=35°C)	116
Şekil 5.28 Bütirik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=25°C)	117
Şekil 5.29 Bütirik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=30°C)	117
Şekil 5.30 Bütirik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=35°C)	118
Şekil 5.31 İzovalerik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=25°C) ...	118
Şekil 5.32 İzovalerik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=30°C) ...	119
Şekil 5.33 İzovalerik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T=35°C) ...	121
Şekil 5.34 Adsorpsiyonla renk giderimine şerbet derişimi ve sıcaklığın etkisi	122
Şekil 5.35 Filtrasyona aktif karbon adsorpsiyonunun etkisi	124
Şekil 5.36 Hava ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi (T _{şeker} =25°C, V _{hava} =5L/dk)	125

Şekil 5.37 Hava ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi ($T_{\text{şeker}}=50^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}}=5\text{L/dk}$)	124
Şekil 5.38 Hava ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi ($T_{\text{şeker}}=75^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}}=5\text{L/dk}$)	125
Şekil 5.39 Hava ile toplam koku bileşeni gideriminin sıcaklık ve süreyle değişimi	126
Şekil 5.40 Asetik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=50^{\circ}\text{C}$)	127
Şekil 5.41 Bütirik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=50^{\circ}\text{C}$)	128
Şekil 5.42 İzovalerik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=50^{\circ}\text{C}$)	129
Şekil 5.43 Toplam koku bileşeni giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=50^{\circ}\text{C}$)	130
Şekil 5.44 Asetik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=75^{\circ}\text{C}$)	131
Şekil 5.45 Bütirik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=75^{\circ}\text{C}$)	132
Şekil 5.46 İzovalerik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=75^{\circ}\text{C}$)	133
Şekil 5.47 Toplam koku bileşeni giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=75^{\circ}\text{C}$)	134
Şekil 5.48 Ozon ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$)	135
Şekil 5.49 Ozon ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi ($T=50^{\circ}\text{C}$)	136
Şekil 5.50 Ozon ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi ($T=75^{\circ}\text{C}$)	137

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Pancar şekerinde belirlenen organik yağ asitleri ve koku tipleri	13
Çizelge 2.2 Duyusal analizin avantaj ve dezavantajları	28
Çizelge 2.3 Elektronik sensörlerin avantaj ve dezavantajları	29
Çizelge 2.4 Olfaktorimetrenin avantaj ve dezavantajları	30
Çizelge 2.5 Enstrümental analizin avantaj ve dezavantajları	32
Çizelge 2.6 Biyofiltre kullanımının avantaj ve dezavantajları	46
Çizelge 2.7 Biyodamlatmalı filtre kullanımının avantaj ve dezavantajları	50
Çizelge 2.8 Biyoyıkayıcı kullanımının avantaj ve dezavantajları	52
Çizelge 2.9 Membran biyoreaktör kullanımının avantaj ve dezavantajları	53
Çizelge 2.10 Biyoreaktörlerin biyokritik proses parametrelerinin karşılaştırılması	55
Çizelge 3.1 Pancar şekerinde kötü koku oluşturan maddeler	58
Çizelge 3.2 Yem ve küf kokulu şekerlerin koku kaynakları ve duyu puanları	59
Çizelge 3.3 Pancar şekerinde koku oluşturan maddelerin koku karakteristikleri	60
Çizelge 3.4 Ozon ile iyileştirilen şekerlerde bileşenlerin % değişimi	68
Çizelge 3.5 Hava ve ozonla yapılan iyileştirme sonuçları	69
Çizelge 4.1 SPME analizinde kullanılan malzemeler	73
Çizelge 4.2 GC çalışma koşulları	74
Çizelge 4.3 GC fırın sıcaklık programı	74
Çizelge 4.4 Adsorplayıcı derişiminin etkisi deney koşulları	77
Çizelge 4.5 Adsorpsiyon dengesi deney koşulları	78
Çizelge 4.6 Filtrasyonla adsorpsiyon deney koşulları	78
Çizelge 4.7 Renk ölçümlerinde kullanılan malzeme ve ekipmanlar	80
Çizelge 4.8 Oksidasyonla iyileştirmede kullanılan ekipmanlar ve deney koşulları	82

Çizelge 5.1 Koku bileşenlerinin aktif karbon ile adsorpsiyonuna ait Freundlich

izoterm sabitleri 120

1. GİRİŞ

Pancar şekeri karakteristik kokusu ile bilinmektedir. Koku varlığı ortadadır ve şeker kalitesi üzerinde olumsuz bir etkisi olmaktadır. Sorun özellikle, koku yapıcı bileşenlerin buharlaşmasının engellendiği sızdırmaz kaplarda şeker uzun süre muhafaza edildiğinde fark edilmektedir. Şekerdeki kötü koku; ürün tatminsizliğine, tüketici şikayetlerine, müşterilerin alternatif tatlandırıcılara yönelmesine ve şeker satışında kayba neden olmaktadır (Moore vd. 2003).

Üç temel besin kaynağımızdan biri olan şekerin yerine, insan sağlığına olumsuzlukları çeşitli kaynaklarda ve yayın organlarınca tartışılan genetiği değiştirilmiş mısırlardan üretilen tatlandırıcıların geçmesi, gıda sanayimizde mevcut birçok ürünün de sağlığını olumsuz etkilemesine neden olabilecektir. Bu nedenle, şeker kokusunun iyileştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Çeşitli amaçlar için pancardan üretilen beyaz şekeri kendi işletme proseslerinde hammadde olarak kullanan sanayi kuruluşları, rastladıkları kötü koku nedeniyle satın aldıkları şekeri iade edebilmektedirler. Türkiye’de üretilen şekerin % 30’u direk tüketilirken, geri kalanı; içecek, şekerleme, bisküvi, süt ürünleri, diğer gıda ürünleri ve gıda dışı ürün sanayinde kullanılmaktadır (Anonim, 2011b). Kötü kokuya sebep olan bileşenlerin kaynağının ve yapısının ortaya çıkarılması ve anlaşılması sağlandığında, kötü kokudan kaynaklanan sorunlar da çözülmeye başlayacaktır.

Pancar şekeri kokusu için birçok neden öne sürülmektedir. Bunlar; kötü pancar kalitesi, mikrobiyal enfeksiyon, yıkama suyundan ve fabrika havasından gelen kokular, pancarın silolama sırasında bozulması ve diğer nedensel faktörler içermektedir. Pancar şekeri kristalindeki uçucu bileşik kombinasyonlarından kaynaklanan kokular; otsu, çiftliksi, bayat, ekşi, topraksı ve küfümsü olarak açıklanmaktadır (Duffault vd. 2004).

Son yıllarda, birçok araştırmacı bu kokulara neden olan bileşenleri farklı teknikler uygulayarak ayırmış ve belirlemişlerdir. Koku kaynağı bileşenler olarak; uçucu organik yağ asitleri, aldehitler, pirazinler, 2-metil-izoborneol ve geosmin verilmektedir.

Mikrobiyolojik enfeksiyon sırasında oluşan organik asitleri bayat, ekşi aromaya sahipken, yağ asitlerinin enzimatik oksidasyonu ile oluşan aldehitler, otumsu kokular üretirler.

Pirazinler, aminoasitlerden türemiş, azotlu bileşiklerdir ve fındıksı, yanık, keskin kokulara sahiptirler. Geosmin, mikroorganizmalar tarafından üretilen sekonder bir metabolittir. Topraksı, küflü aroması ile bilinmektedir. MIB (2-metil-izoborneol), bakteriler tarafından üretilmektedir. Su tahliyelerinde bolca bulunmaktadır. Küflü kokusu ile bilinmektedir.

Koku üzerine yapılan çalışmalarda uçucuları analiz etmek için; damıtma, sıvı-sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE), katı faz ekstraksiyon (SPE), katı faz mikro ekstraksiyon (SPME), tepe boşluğu ekstraksiyonu (HS) teknikleri uygulanmaktadır. Beyaz pancar şekerlerinde koku üzerine yapılan çalışmalarda asıl problem analitik boyut endişesidir. Çünkü şekerlerde kokuya neden olan bileşikler ppm, ppb gibi çok düşük seviyededirler. Beyaz pancar şekerlerinde kokuya neden olan uçucu bileşenleri ayırmak için en iyi teknik katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) tekniğidir. SPME, geri kazanımı yüksek, hızlı ve çevre dostu bir tekniktir. Bu teknik de ekstraksiyon için çözücü kullanımına gerek yoktur.

Kokuyu belirlemek için farklı analiz yöntemleri mevcuttur. Bunlar; duyuşal, elektronik burun, olfaktometre ve enstrümental analizlerdir. En çok enstrümental analiz tekniklerinde kullanılan gaz kromatografisi ve ona bağılı sistemler kullanılmaktadır. Bunlar; GC, GC-MS, GC-MS-MS, GC-IC-MS, GC-MS-OD vb.'dir (Batista vd. 2002).

Şeker sanayinde koku yapıcı bileşikleri gidermek için yapılan araştırma çalışmaları ve yayınlanan literatür çok azdır. Silolarda depolama sırasında pancarın topraktan elenmesi, serilmesi ve havalandırılması gibi işlemlerin pancar şekerinde hava sirkülasyonunu sağladığı ve pancardaki mevcut topraksı kokuları kısmen giderdiği rapor edilmektedir. Ayrıca, gözenekli emici adsorbent kullanımı, santrifüjlerde ek yıkamalar yapılması ya da aktif karbon kullanılması literatürde tavsiye edilen koku giderme yöntemleridir (Duffault vd. 2004).

SPRI (Sugar Processing Research Institute), son yıllarda şeker sanayinde ozonun potansiyel uygulamaları üzerinde araştırmalar yapmaktadır. 1982’de Amerika Birleşik Devletleri’nde, ozonun FDA tarafından, GRAS (‘Generally Recognized As Safe’ Genellikle Güvenli Madde) olarak sınıflandırılması, ozonun gıda sanayinde birçok alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

SPRI, kokuları gidermek için iyileştirici ajan olarak ozonu ve havayı kullanmıştır. Kokuyu hava ile iyileştirme, ozona göre çok daha ucuz ve etkili bir yöntemdir. Ozonla iyileştirmede oksidasyon sonucu yeni bileşenler oluşmaktadır. Oluşan yeni ürünlerin bazıları hafif bazıları ise ağır kokulara sahiptir. Hava ile iyileştirmede koku yapıcı bileşenlerin tamamına yakını iyileşmektedir.

Dünya’da şekerdeki kötü kokuyu gidermek için yapılan tüm çalışmalar laboratuvar ölçeklidir. Literatürde, şeker üretim proseslerinde koku iyileştirme çalışmaları yapılması tavsiye edilmektedir. Türk şekerlerinde ise ne kötü kokuya neden olan bileşenler bilinmemektedir ne de kokuyu gidermek için herhangi bir çalışma yapılmıştır.

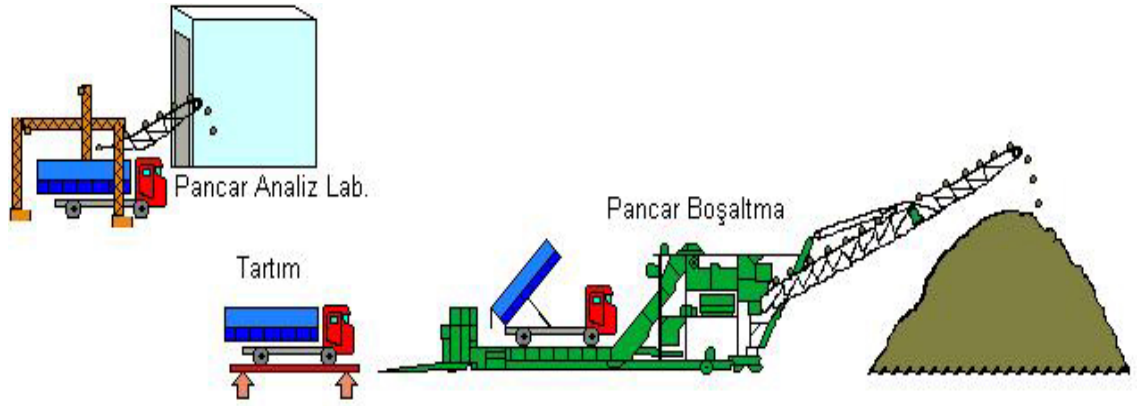
Bu çalışma üç temel adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda pancardan şeker üreten üç fabrika pilot olarak seçilmiş ve proses hattından hava, su, şerbet ve şeker numuneleri alınarak proses hattındaki mevcut koku kaynakları tespit edilmiştir. İkinci adımda beyaz şeker üretiminde ara şerbet olan koyu şerbetteki koku kaynakları adsorpsiyon tekniği kullanılarak giderildikten sonra adsorpsiyon denklemleri incelenerek, Langmuir ve Freundlich izotermelerinin katsayıları tespit edilmiştir. Sıcaklık, temas süresi, adsorbent değişimi gibi parametrelerin koku yapıcı bileşenlerin adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. Üçüncü adımda ise, son ürün olan beyaz şekerdeki koku ve koku kaynağı bileşenler oksidasyon tekniği uygulanarak hava ile ozon kullanılarak giderilmiştir. Şekerden koku yapıcı bileşenlerin giderimine akış hızı, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Şeker prosesinde koku oluşturan bileşikler, hammadde olan pancardan başlayarak proses boyunca bir çok etmenden kaynaklanarak oluşmaktadırlar. Proses sırasında oluşan bazı reaksiyonlar sonucunda da kokulu bileşikler oluşabilmektedir. Bu kötü kokulu bileşiklere, oluşum mekanizmalarına, analiz tekniklerine, koku iyileştirme yöntemlerine girmeden önce şeker üretim süreci kısaca anlatılmıştır.

2.1 Şeker Üretim Prosesine Giriş

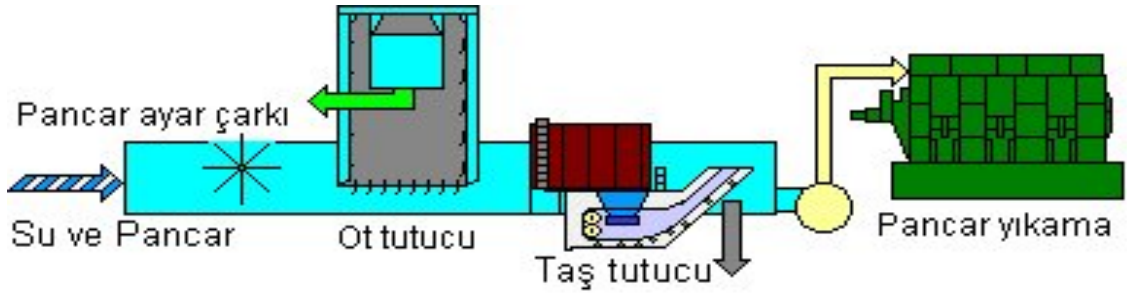
Şeker fabrikasına gelen pancar, fabrika meydanındaki kantarlarda tartılır. Toprak firesi tesbit edilerek silolara boşaltılır. Şekil 2.1’de pancarların silolara boşaltılması görülmektedir.



Şekil 2.1 Pancarların boşaltılması ve silolanması (Anonim, 2011c)

Fabrika sahasında 2-3 günlük pancarı depolayabilecek siloların yanında, genel sökümünden sonraki aylarda işlenecek olan pancarlar tesellüm merkezlerinde veya fabrika sahasından tahsis edilen silolarda depolanır. Silolarda bulunan pancar, yüzdürme kanallarından fabrikaya su ile sevk edilir.

Pancar yüzdürme kanalları vasıtasıyla fabrikaya sevk edilen pancar içindeki otlar, kanallar üzerinde bulunan ot tutucuda, taşlar ise taş tutucuda ayrıştırılır. Şekil 2.22’de pancarların fiziksel işlemlerle ot, taş gibi yabancı maddelerden temizlenmesi görülmektedir.



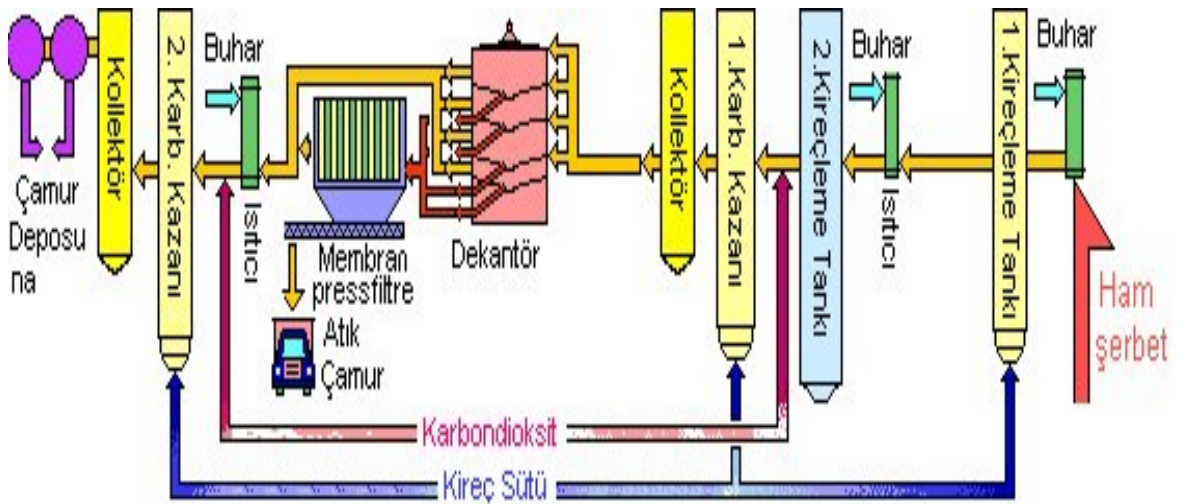
Şekil 2.2 Pancarın temizlenmesi (Anonim, 2011c)

Taşından, kumundan, toprağından kısmen ayrılan pancar; döner kollu yıkama teknesinde 10-15 dakika döndürülerek yıkanır. Yıkama teknesinin tabanındaki süzgeçten toprak, kum, kuyruk ve taşlar ayrılır. Yıkama işleminin amacı pancar ile birlikte fabrikaya gelen taş, çamur ve pancar kuyruğundan pancarı arındırmaktır. Kıyım makinelerinde pancarlar kıyılır. Pancar kıyım makineleri genellikle ekseni üzerinde dikilmiş silindirik bir bunker ve bu eksene dik dönebilen bir pancar kıyım tablasından oluşur. Pancar kıyımları nakil bandında sürekli otomatik kantarda tartılarak haşlama teknesine verilir.

Haşlama teknesi kule difüzöründen çekilen sirkülasyon şerbeti ile kıyımların karıştırıldığı silindirik bir kazandır. Burada amaç hem ısıtıcıdan geçirilen sirkülasyon şerbeti ile kıyımları ısıtarak difüzör kule ortasında sıcaklığını optimal difüzyon sıcaklığı olan 70-72°C ye getirmek ve pancarın hücrelerini denatüre ederek şeker çıkışını sağlamak, hem de şerbetle karıştırarak difüzöre pompalanabilir hale getirmektir. Haşlama teknesine verilen şerbetin bir kısmı kıyım giriş tarafındaki alın süzgecinden ham şerbet olarak çekilerek arıtıma verilir. Kule difüzörü yaklaşık 16 m yüksekliğinde çapı kapasiteye göre 3,30 m ile 5,20 m arasında değişen dikey silindirik bir kazandır.

Haşlama teknesinde pancar kıyımları şerbetle karıştırılarak difüzyon kulesinin alt süzgecinin hemen üzerine basılır. Şekerin ters akım prensibine göre su ile ekstraksiyonu burada gerçekleşir. Difüzöre su üst kısımdan verilir. Dönen kanatlar vasıtasıyla kıyımlar kulenin altında tepesine doğru, ham şerbet ise kulenin alt kısmına doğru ilerler. Kulenin üstünden şekeri alınmış yaş pancar posası helezon vasıtasıyla pancar posası preselerine verilir.

Birinci Kireçlemede amaç, ham şerbetteki şeker dışı maddeleri, kademeli olarak pH 11'e getirerek çöktürmektir. Difüzörden alınan şerbetin kuru maddesi %12-17, şeker yüzdesi 11-15 civarındadır. I. Kireçleme altı bölmeli, U kesitinde tabandan biraz yüksekte olan levhalarla bölünmüştür. Bu levhaların üst kısmında hareket edebilir kanatlar mevcuttur. Bu levhalarla bölümler arasındaki şerbet geçiş hızı artırılıp azaltılabilir. Teknenin bir ucundan ham şerbet verilerek bölmeden bölmeye ilerlerken, diğer ucundan alttan verilen kireç sütü kanatların altından ters yönde ilerleyerek ham şerbete karışır. I. Kireçleme pancara göre % 0,2 CaO içerir ve kireçleme süresi 20 dakika, sıcaklığı 65°C, son bölmenin pH sı ise 11 civarındadır. Şekil 2.23'de kireçleme ve karbonatlama ile çamurunun filtrelenmesi görülmektedir.



Şekil 2.3 Kireçleme ve karbonatlama üniteleri (Anonim, 2011c)

Birinci kireçleme sonunda şeker dışı maddeler pıhtılaşmış ve süzölmeye hazır hale gelmiştir. Sıcaklık 86-88 °C, pH sı 12.6, süre ise 10-15 dakikadır. II. Kireçlemede amaç şerbet içindeki invert şekeri parçalamak ve bakteri faaliyetini durdurmaştır. I.ve II. Kireçlemeden geçen ham şerbet 80-82°C’de I.Karbonatlamaya gelir.

Karbonatlama kazanı silindirik bir kuleye benzemekte olup, ters akım prensibine göre çalışmaktadır. Kireçlenmiş şerbet üstten, karbondioksit gazı ise alt kısımdan verilir. Çökme işlemi tamamlanmış şerbet karbonatlama kazanının alt kısmından alınır. Karbonatlama için gerekli olan CO₂ gazı kireç ocağından kirecin yanması ile elde edilir. I.Karbonatlamaya pH sı 12 olarak gelen kireçli şerbet I.Karbonatlamayı 10,8-11,2 arasındaki pH da terk eder. I.Karbonatlama çamurlu şerbeti dekantörde çöktürölür. Dekantörün üstünde berrak şerbet altında çamur birikir. Dekantör çamuru pompa vasıtasıyla pres filtrelele veya döner filtrelele gönderilerek şerbet çamurundan ayrılır. Dekantörün üstündeki berrak şerbet 1.GP filtrelelerine pompa ile basılır ve süzölür, süzölün bu iki şerbet ısıtıcılara gitmeden birleştirilir. Isıtıcılarda 94-96°C ye kadar ısıtılan şerbet II. Karbonatlamaya basılır. Şerbet içindeki kalan kireci de alabilmek için II. karbonatlamaya tabi tutulur. Şerbet, 2.GP filtrelelerinden süzölerek sulu şerbet elde edilir. Tephirler adı verilen ön buharlaştırma sistemi, 5 üniteden oluşun ve sulu şerbetin koyulaştırıldığı istasyondur. Her bir ön buharlaştırma ünitesinde; buhar kamarası, şerbet kamarası ve şerbet buharı kamarasından oluşun üç bölüm vardır. Şerbet buharlaştırıcıya alttan girer, buhar kamarası içinden geçen boruların dışındaki ısıtma buharının etkisiyle buharlaşarak yükselir ve ısıtma kamarasının tam ortasındaki sirkölasyon borusundan tekrar aşağı inerek diğer buharlaştırıcıya geçer. Bröde olarak adlandırılan şerbet buharı ise, aparatın üstünden alınır ve diğer buharlaştırıcının buhar kamarasına verilir. Beş kademeli buharlaştırıcıların beşinci buharlaştırıcısı üstten kondensere bağıdır. Böylece tüm buharlaştırıcılarda kademeli olarak basınç düşürölümüş ve şerbetin kaynaması kolaylaştırılmış ve buharlaştırıcılardaki yüksek sıcaklık nedeniyle sakaroz parçalanması önlenmiş olur. 5. Ön buharlaştırma ünitesi (5.Tephirden) alınan şerbete koyu şerbet denir. Koyu şerbetin kuru maddesi 60-65, koyu sarı ile açık kahverengi arası, renkli, viskoz bir şeker çözeltisidir. Koyu şerbet pişirime elverişli hale geldiği için artık rafineriye gönderilir.

Rafineride ilk işlem koyu şerbetin süzülmesidir. Bu işlem için basınçlı filtreler kullanılmaktadır. Basınçlı filtre delikli silindirik elemanlar üzerine bez takılmış kapalı silindirik bir aпарattır. Üzerleri bez kaplanmış süzme elemanları süzmeden önce kaplama maddesi perlit ile sıvanır ve daha sonra filtre yardımcı maddesi (perlit) katılmış koyu şerbet bu elemanlardan süzülür.

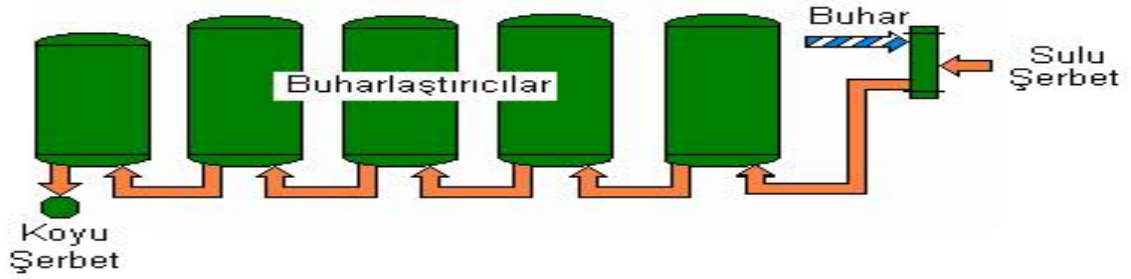
Koyu şerbet, şeker üretim prosesinde kristal şeker istasyonunda pişirilen ve mayalandırılarak kristal şeker elde etmek için kullanılan ana şeker şuruplarından birisidir. Kristalizasyon işlemi; vakum altında çalışan ve bir buhar kamerası aracılığıyla ısıtılan, dikey silindir kazanlarda yapılır. Kazanların ısıtma yüzeyleri 280 m², çapları 4,2 metre ve 60 ton lapa üretimi yapacak şekilde tasarlanmışlardır. Pişirim istasyonu; şurup kamerası, buhar kamerası ve mekanik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Pişirim başlangıcında önce buhar kamerasının üstüne kadar pişirim için gerekli şurup çekilir ve buharlaştırılarak aşırı doymun hale gelinceye kadar koyulaştırılır. Aşırı doymun şuruba pudra şekeri maya olarak verilerek kristal taneleri oluşturulur ve koyulaştırmaya devam edilerek bu taneler büyütülür.

Kristal şeker istasyonunda pişirim süreci tamamlanmış olan lapa, soğutma teknelerinde (refrijerant) karıştırma işlemi uygulanarak soğutulmakta ve kristal tanelerinin büyümesi sağlanmaktadır. Kristal taneleri büyürken pişirilen lapanın tamamı iyi bir kristallenme göstermez ve kristallenemeyen lapa, kristal tanelerini çevreler. Kristal tanelerini çevreleyen film tabaka, hem kristalin nem içeriğinin tamamını hem koku kaynaklarını hapsetmektedir.

Şeker Fabrikaları'nda santrifüj yıkama suyu olarak fabrika proses suları kullanılmaktadır. Bu sular, buharlaştırma ünitelerinde (tephirlerde) buharlaşan ve sonra yoğunlaştırılarak proseste tekrar kullanılan sulardır. Türkiye'de pancardan şeker üretimi yapan özele ve devlete ait fabrikalarda santrifüj yıkama suyu olarak genellikle 2. tephir ayağı kullanılmakta, ikinci tephir ayağının yeterli olmadığı durumlarda 3. tephir ayağı kullanılmakta, bazen diğer tephir sularından takviyeler yapılmakta, bir çoğunda ise

kristal şeker pişirim istasyonunun vakum ayağının suyu da santrifüj yıkama suyuna takviye edilmektedir. Türkiye’de üretim yapan şeker fabrikalarında 5 kademeli ön buharlaştırıcılar (tephirler) bulunmaktadır.

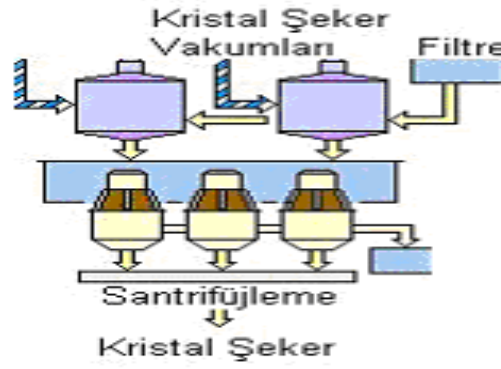
Şekil 2.4’ de ön buharlaştırıcıların (tephirlerin) akış şeması görülmektedir.



Şekil 2.4 Ön Buharlaştırıcılar (Tephirler) (Anonim, 2011c)

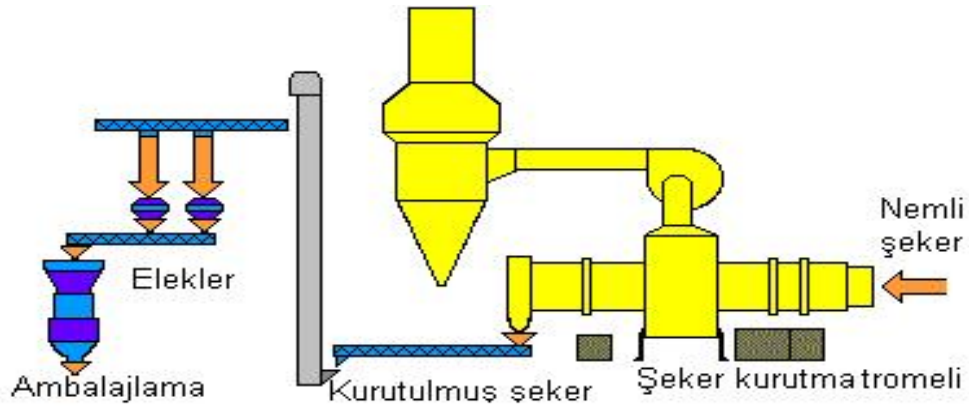
Pişirim süresince lapa sürekli karıştırılır. Lapanın kuru maddesi % 92-94’e gelince pişirime son verilip, aparatın alt kapağı açılarak lapa soğutma teknelerine alınır. Kristal lapa pişirimi için 3. buharlaştırıcının şerbet buharı kullanılır.

Pişirim cihazlarında vakum, çıkan şerbet buharı (brüdenin) kondenser denilen cihazlarda soğuk su ile yoğunlaştırılması ile elde edilir. Soğutma tekneleri, çapları 2,5 metre, boyları 9 metre olan U şeklinde teknelerdir. Soğutma teknelerindeki lapa santrifüjlerin ihtiyacı kadar bir debi ile, santrifüjlere işlenmek üzere sevk edilir. Tekneye alınan lapa donmaması için sürekli karıştırılır. Kristal lapa içindeki sakaroz kristallerinin ayrılması işlemi santrifüjlerde yapılır. Santrifüj üstten bir motorla çevrilen etrafı delikli levhayla kaplı silindirik yapıya sahiptir. Lapa santrifüjlendiğinde kristaller silindirin içinde kalırken şurup dışındaki gövdeye savrulur ve buradan depoya gönderilir. Şurubu ayrılan şeker kristalleri su ve buhar püskürtülerek yıkanır ve kurutma ünitesine gönderilir. Şekil 2.5’de santrifüjlenme işlemi şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.5 Kristal şekerlerin santrifüjlenmesi (Anonim, 2011c)

Santrifüjlerden çıkan şeker kurutma ünitesine nakledilir. Şekil 2.6’da kurutma ünitesi görülmektedir. Karıştırılarak sıcak hava ile kurutulan şekerler kristal şeker bunkerine gider.



Şekil 2.6 Şeker kurutma ünitesi (Anonim, 2011c)

Şeker fabrikalarında şekerdeki mevcut nemin giderilmesi için santrifüjleme işleminden sonra kurutma işlemi uygulanmaktadır. Türkiye’de üretim yapan şeker fabrikalarının bir çoğunda kurutma işleminde sadece döner karıştırma düzenekleri içeren şeker kurutma tromelleri kullanılmaktadır. Bazı fabrikalarda ise, tromel kurutma dışında dik kurutma tesisleri de bulunmaktadır.

Dik kurutma fırınlarında karıştırma işlemi yapılmadan, şekerler birbirine paralel tepsiler üzerinde kurutulmaktadır. Alpullu, Ankara, Burdur, Elazığ, Erzincan, Konya, Malatya ve Uşak Şeker Fabrikaları'nda tromel kurutma tesisi yanında dik kurutma tesisi de bulunmaktadır.

2.2 Şekerde Koku Oluşumuna Sebep Olan Bileşikler

Beyaz pancar şekerlerinden yayılan kokulara 50 farklı uçucu bileşen (organik yağ asitleri, pirazinler, aldehitler, geosmin, MIB) neden olmaktadır (Duffault vd. 2004).

2.2.1 Organik yağ asitleri

Organik yağ asitleri, yapıları karbon iskeletine dayalı asitlerdir. Doğada saf olarak bitkisel ve hayvansal organizmada bulunabilmektedirler ve ayrıca doğal yollardan elde edilebilmektedirler. Şeker sanayinde, mikrobiyolojik enfeksiyon ile oluşmaktadırlar. Şeker üretim prosesinde arıtım yeterince yapılamazsa, enfeksiyon önlenemez ve mikrobiyolojik faaliyetler de başlar.

Şeker pancarı fabrika sahasına geldiğinde üzerinde bir miktar toprak ve yaprak mevcuttur. Her ne kadar çiftçilerin, fabrikalara yaprakları kesilmiş ve temizlenmiş pancarlar getirmeleri gerekirse de bazen iklim şartları, toprağın ve pancarın durumu nedeniyle fabrikalara çok çamurlu ve otlulu pancarlar gelebilmektedir. Bu toprak ve yaprak içinde bulunan mikroorganizmalar da şeker prosesine dahil olmaktadır. Şeker fabrikalarının meydan tesislerinde bulunan mekanik aksamli toprak ayırıcı, ot tutucu ve taş tutucu ünitelerinden geçirilerek pancarla gelen mikroorganizmaların bir kısmı ayrılmaktadır. Pancar yıkama teknesinde basınçlı suyla yıkanan pancarların üzerinde kalan toprak vb. şeker dışı maddeler (ŞDM) temizlenmektedir. Temizleme işleminin iyi yapılabilmesi için pancar/su oranı ve yıkama süresi ile yıkama suyunun kalitesi önem arz etmektedir.

Mekaniksel arıtmadan sonra pancara kimyasal arıtmalar (kireçleme, karbonatlama) uygulanarak şeker dışı yabancı maddeler uzaklaştırılmaktadır. Bu arıtmalar sırasında

kimyasallar yeterince kullanılamazsa ya da sıcaklık, pH ve alkalite sağlanamazsa mikrobiyolojik faaliyetler başlar. Mikroorganizmalar sulu seyreltik şeker şuruplarında ve düşük sıcaklıklarda daha rahat gelişim göstererek çoğalırlar. Şeker şurubu koyulaştıkça yani briksi arttıkça ve sıcaklığı yükseldikçe, mikroorganizmalar gelişim gösterememektedirler.

Mikrobiyolojik faaliyetler sonunda pH düşmekte ve şeker parçalanmaya başlamaktadır. Şeker kaybı olması proste istenmeyen bir durumdur ve her aşamada parametre kontrolleri yapılmaktadır. Bu nedenle difüzyon ünitesinde pH düşmesi gerçekleştiğinde formaldehit verilmektedir. Formaldehit, mikroorganizmaların faaliyetlerini durdurmak amacıyla verilmektedir. Ancak, insan sağlığına olan etkileri nedeniyle belli bir ölçünün üstünde verilememektedir. Difüzyon ünitesinde verilen formaldehit yüksek sıcaklığın etkisiyle genellikle tephirlerde buharlaşmaktadır.

Organik yağ asitleri, şekerde istenmeyen kokmuş ve ekşimiş kokudan sorumludurlar. Şeker üretiminde, mikrobiyolojik enfeksiyon sırasında ve şekerin parçalanmasıyla oluşan bileşiklerdir. Pancar şekerinde, pancar melasında ve fabrika proses buharlarında bulunmaktadır (Moore vd. 2003). Şekerde koku oluşturan organik yağ asitleri aşağıda verilmektedir.

✓ Asetik Asit	CH_3COOH
✓ Propiyonik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$
✓ Bütirik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
✓ İzovalerik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
✓ Heptanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
✓ Hekzanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
✓ Oktanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
✓ Nanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Organik yağ asitleri, çok düşük derişimlerde bile şekerde güçlü kokular vererek şekerdeki kokmuş, ekşimiş kokudan sorumlu olmaktadır. Organik yağ asitleri içinde bu kokudan en çok sorumlu olan bileşikler; bütirik asit, izovalerik asit ve asetik asittir.

Çizelge 2.1’de, organik yağ asitleri ve koku tipleri görülmektedir (Anonymous, 1975, Anonymous, 2003). Koku kaynağı bileşiklerden bazılarının verdiği koku, bileşiğin derişimi ile ilişkilidir.

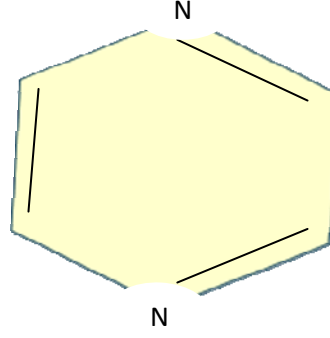
Çizelge 2.1 Pancar şekerinde belirlenen organik yağ asitleri ve koku tipleri

Bileşik	Koku Tipi
Asetik asit	Sirkemsi, ekşi, asidik
Pentanoik asit	Küflü, kokmuş
İzovalerik asit	Kokmuş, peynirimsi, küflü
Bütirik asit	Kokmuş, ekşi, tereyağımsı
Heptanoik asit	Hoş olmayan, kokmuş, don yağı gibi
Hekzanoik asit	Küflü, kokmuş, ekşi, peynirimsi, yağimsı
Oktanoik asit	Az acımış hoş olmayan, meyve asidi, yağlı
Nanoik asit	Yağımsı, peynirimsi, balmumu gibi

2.2.2 Pirazinler

Pirazinlerin fındıksı, yanık, keskin kokuları vardır. Şeker prosesinde ısı işlemler sırasında Strecher bozunması ile oluşturmaktadırlar. Şekerde ve santrifüj yıkama suyunda (2-metil-, 2/5 dimetil-, 2/6 dimetil-, 2,3-dimetil-, 2,3,5-trimetil ve 2,3,5,6-tetrametil) pirazin tespit edilmiştir (Colonna vd. 1996). Strecher bozunması ile pirazin ve pirol oluşumu, Bölüm 2.3.3.’de ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

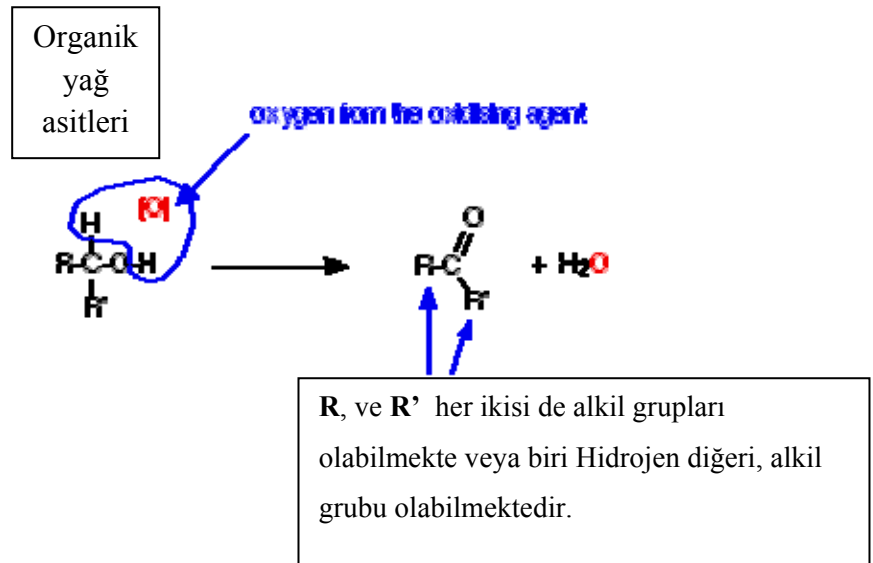
Pirazinler, mikrobiyolojik organizmaların (*Bacillus subtilis*) faaliyetleri sonucunda da oluşabilmektedirler. Pirazin yapısı, şekil 2.7’de görülmektedir (Bayrak 2006).



Şekil 2.7 Pirazinin kimyasal yapısı (Bayrak 2006)

2.2.3 Aldehitler

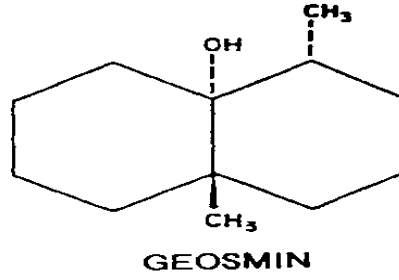
Otsu kokuları vardır. Yağ asitlerinin enzimatik oksidasyonu sonucunda oluşmaktadır. Aldehit oluşum reaksiyonu şekil 2.8’de görülmektedir. Şeker kokusunun iyileştirmek için ozonlama yapıldığında oksidasyon sonucunda; nanonal, dekonol, dodekonol oluşmaktadır (Duffault vd. 2004).



Şekil 2.8 Aldehit oluşumu (Duffault vd. 2004)

2.2.4 Geosmin

Geosmin ismi, ingilizce iki kelimeden oluşmaktadır. Geo: toprak, Smin: koku demektir. Tipik topraksı kokusundan dolayı bu isim ile bilinmektedir. Geosmin, hidratlı (sulu) aromatik bir bileşiktir (trans-1, 10-dimetil-trans-9-deka-1-ol). Kimyasal yapısı, şekil 2.9’da görülmektedir (Tjebbes vd. 1988).



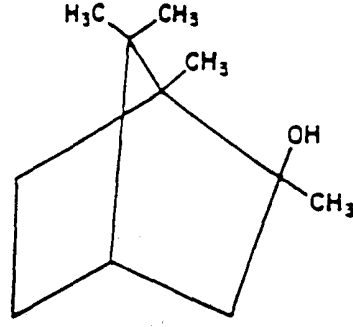
Şekil 2.9 Geosminin kimyasal yapısı (Tjebbes vd. 1988)

Geosmin; şeker pancarı, şeker kamışı, kırmızı pancar, kuru fasülye gibi bitkilerde bulunmaktadır. Mavi-yeşil bakteriler ve bazı küfler tarafından üretilen bir seskiterpen türevidir. 10-20 ppt kadar az miktarda insan burnu tarafından algılanmaktadır.

Şeker pancarı, pancar şekeri ve pancar şekeri fabrikasyonu ara ürünlerinin tipik topraksı tat ve kokusu pek çok bileşenden kaynaklanmakla beraber özellikle geosmin adlı maddenin büyük rol aldığından bahsedilmektedir. Geosmin, kamış şekerinde 3 mg/kg ve pancar şekerinde 15 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

2.2.5 MIB

MIB, metil-izo borneol isminin kısaltmasıdır. Çamurlu, küflü kokusu vardır. Kimyasal yapısı şekil 2.10’da görülmektedir (Colonna vd. 1996).



Şekil 2.10 MIB kimyasal yapısı (Colonna vd. 1996)

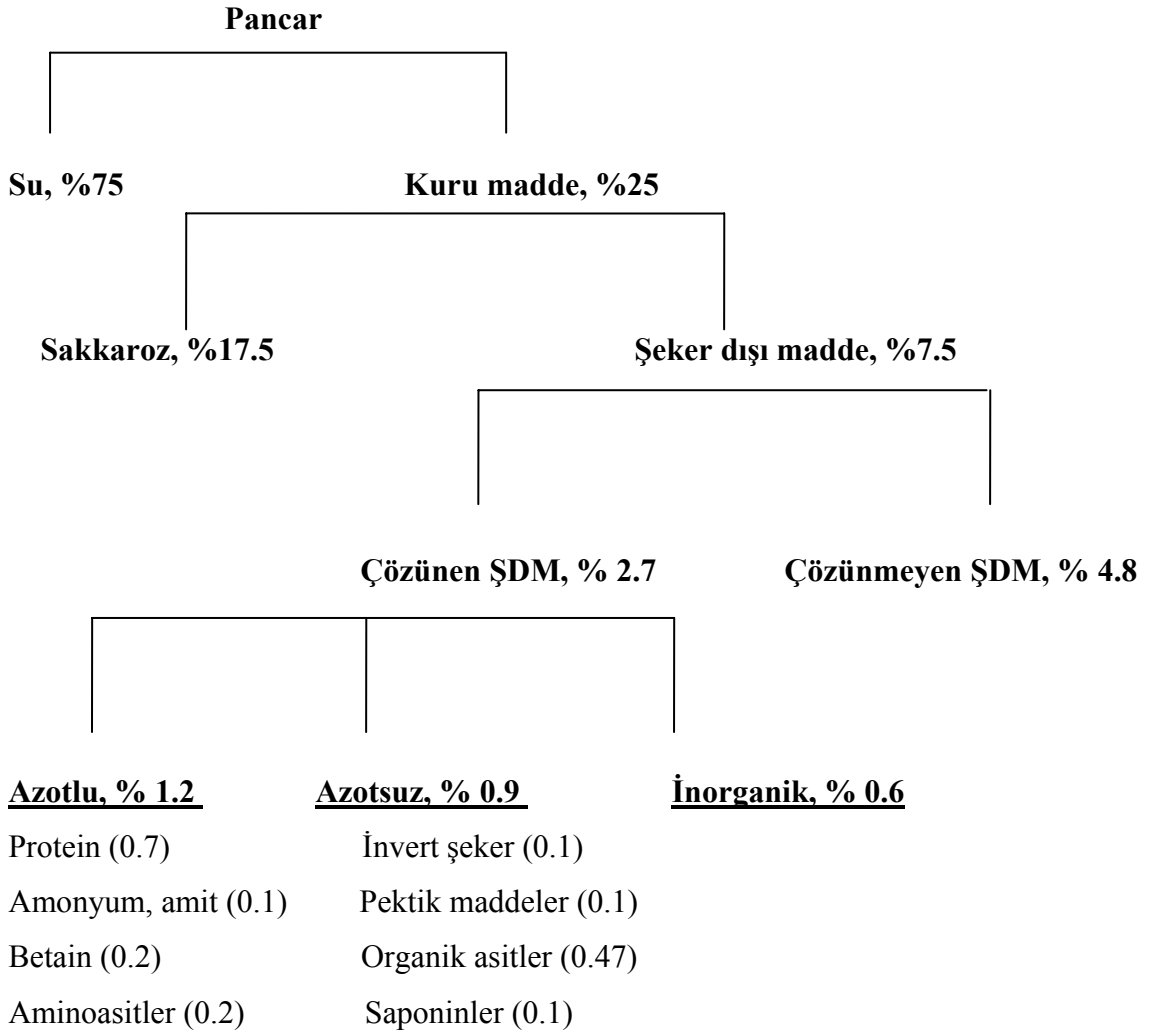
Göller, akarsular ve su tahliyelerinde çok sık rastlanmaktadır. Şeker fabrikası proses suyunda ve proses buharında bulunmaktadır. Bakteriler tarafından üretilen MIB, 30 ppt’de insan burnu tarafından algılanmaktadır.

2.3 Şeker Prosesinde Kötü Kokuya Neden Olan Etmenler

Şeker prosesinde kokuya neden olan birçok etmen vardır. Bunlar; düşük pancar kalitesi, mikrobiyolojik enfeksiyon, arıtımın yeterli olmaması, pişirimde yakma, kristallerden lapanın ayrılamaması, kötü kurutma koşulları, kötü silolama koşulları gibi sıralanabilir. Ayrıca, şeker prosesinde oluşan ve istenmeyen bazı reaksiyonlardan (maillard reaksiyonları, karamelizasyon reaksiyonları ve strecher bozunması) kaynaklı kokular da oluşturmaktadır (Poel vd. 1998).

Pancarın şekerde koku kalitesine etkilerini açıklamak için şekil 2.11’de şeker proses hammaddesi olan pancarın bileşimi verilmektedir (Kavas vd. 2004).

Şekil 2.11 Şeker pancarının bileşimi (Kavas vd. 2004)



Pancarın bileşim değerleri bölgeden bölgeye çok farklılık göstermektedir. Karasal iklimin görüldüğü, yani gece ve gündüz sıcaklık farkının yüksek olduğu bölgelerde yetişen şeker pancarlarının da sakkaroz yüzdesi yüksekken, bu şartların sağlanamadığı bölgelerde bu yüzde düşüktür. Örneğin; Erzurum'da yetişen pancarların şeker yüzdesi %18-19 iken, Alpullu'da yetişen pancarların şeker yüzdesi % 12-13 olabilmektedir. Pancar bileşim değerleri, yıldan yıla ve ayrıca iklim koşullarına göre değişkenlik gösterebilmektedir. Pancarın sakkaroz yüzdesi düşük ve şeker dışı organik bileşen yüzdesi yüksekse, şeker prosesinde şekerin parçalanması ve aminoasitlerle reaksiyona girmesi kolaylaşmakta ve koku yapıcı bileşenler çoğalabilmektedir.

Pancarların gelişim seyrine göre belli bir termin programında çiftçiler tarafından fabrikalara getirilmektedir. Termin programı uygulanamaz ve sahaya gelen günlük pancar miktarı fabrikanın 3-4 günlük işletme miktarından fazla olursa, pancar yanmaya başlar. Pancar organik bir malzemedir ve siloda beklerken oksitlenerek bozunmaya başlamaktadır. Pancar henüz sahadayken şeker kaybı, parçalanmış azotlu bileşikler ve mikroorganizmal faaliyetler başlar ki bu tür siloda beklemiş pancarların üretimde işletilmesi çok güçtür ve birçok kokulu bileşen oluşarak son ürün olan şekere kadar gitmektedirler.

Pancarların yetiştiği bölgenin toprak yapısı da çok önemlidir. Uşak ve civarında pancar toprağa ve pancara sıvanmadan çıkarılırken, Muş, Ağrı gibi doğu fabrikalarının bir çoğunda yağışlı havanın da etkisiyle pancarlar çamurla sıvanmış bir şekilde fabrikaya gelmektedirler. Toprakla beraber bir çok mikroorganizma da prosese dahil olmaktadır. Gelen pancarlar toprak ayırıcı, ot tutucu, taş tutucu gibi ön mekanik arıtım işlemlerinden geçerler. Ancak çok topraklı ve çamurlu gelen pancar, meydan sahasında yeterince temizlenememekte ve ileride prosesin arıtımını güçleştirmektedir.

Pancar yıkama teknesinde pancarların yıkanması işlemi sırasında pancarla beraber prosese giren çamur, toprak gibi yabancı cisimler pancardan ayrılmaktadır. Bu ünite de kullanılan yıkama suyunun kalitesi de önemlidir. Suyun kendisinde koku yapan bileşikler varsa bunlar prosese dahil olmaktadır. Ayrıca pancar/su oranı, yıkama suyunun akış hızı, miktarı ve süresi ön arıtımın iyi olması için büyük önem taşımaktadır.

Soğuk hava nedeniyle pancarlar tarlada iken donabilmektedirler. Donmuş pancarlardan şeker üretim prosesi iyi pancarlardan şeker üretim prosesinden daha farklı işlemektedir. Çünkü donan pancarların kıyımı daha kalın ve ekstraksiyon sıcaklığı daha düşüktür. Bu nedenle enfeksiyon gözlenmektedir. Difüzyona verilen formaldehit enfeksiyonu yeterince azaltamaz. Difüzyonda, ham şerbete yeterince şeker geçişi sağlanamaz. Çünkü donan pancarlar elastiktir ve ekstraksiyon verimi düşüktür. Daha seyreltik olan şurupta mikroorganizmaların faaliyetleri artar. Şeker parçalanır ve pancarın yapısında doğal olarak bulunan azotlu bileşiklerle tepkimeye girerek yeni kokulu bileşikler

oluştururlar. Şeker üretim prosesinde ekstraksiyon işleminden sonra ham şerbete iki kez kademeli olarak kireçleme yapılmaktadır. Kireçleme ünitesinde kireç ocağında üretilen kireçsütü verilerek şeker dışındaki yabancı maddeler çöktürülmektedir. Birinci kireçlemede amaç kireç ile çözünmeyen tuzlar oluşturan şeker dışı maddelerin olabildiğince fazla çökelti oluşturmalarını sağlamaktır.

İkinci kireçlemede invert şeker parçalanması ve amidlerin sabunlaşması gerçekleşmektedir. Eğer yeterince kireçsütü verilmezse, bu maddeler çöktürülemezler. Kireçlemeden sonra, şerbet saturasyon ünitesine gelmektedir. Burada kireç ocağından gelen karbon dioksit gazı şerbetten geçirilerek, kireç sütünün fazlası çöktürülerek pH dengesi sağlanmaktadır. Çökeltile kalsiyum karbonat kristalleri tarafından adsorplanan şeker dışı maddeler şerbetten filtrasyon ile uzaklaştırılmaktadır.

Karbonatlama ünitesinden çıkan şerbet sulu şerbettir. Sulu şerbet tephirlerde kademeli olarak pişirilerek (koyulaştırılarak) briksi yükseltilmektedir. Arıtım işlemleri (kireçleme ve karbonatlama) yeterince iyi yapılamaz ise sulu şerbette kalan organik bazlı safsızlıklar şekerin tephirlerde ısıt işlemler sırasında parçalanmasına ve istenmeyen renk koku oluşumuna neden olan bileşiklere dönüşmesine neden olmaktadır.

Sakkaroz parçalanarak monosakkarit olan glikoz ve fruktoza dönüşmektedir. Glikoz ve Fruktoz da Maillard Reaksiyonunun başlatıcısı olan Amodori ve Henys bileşiklerine dönüşmektedirler. Bu başlatıcı bileşikler, amino grubu bileşiklerle tepkimeye girerek sonu Melanoidine kadar ulaşan birçok yeni kokulu ve renkli bileşenin oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle pH, alkalite dengesinin sağlanması ve bu safsızlıkların arıtımda giderilmesi büyük önem arz etmektedir. Maillard reaksiyon mekanizması Bölüm 2.4.1’de ayrıntılarıyla verilmektedir (Poel vd. 1998).

Maillard Reaksiyonun yanında bu ısıt işlemler sırasında, Karamelizasyon Reaksiyonları ve Strecher Bozunması da gerçekleşebilmektedir.

Bu reaksiyonlar sonucunda, hetero halkalı, ali halkalı, hidrojen bağılı bileşikler ile aldehitler, ketonlar, pirazinler ve piroller de oluşabilmektedirler. Karamelizasyon Reaksiyonları ve Strecher Bozunması, Bölüm 2.4.2 ve 2.4.3’de verilmektedir.

Tephirlerde pişirilen koyu şerbet filtrelerden geçirilerek vakum altında kristal pişirim istasyonunda üzerine standart şurup ve orta şeker çekilerek pişirilmektedir. Pişirim esnasında fazla yüksek sıcaklığa maruz kalırsa yada pişirim süresi uzun sürerse şekerler yanarak karamelize olmaktadır. Bölüm 2.4.2’de verilen yeni kokulu bileşenler oluşabilmektedir.

Organik kokulu bileşikler, şeker kristalini çevreleyen konsantre şurubun ince bir filmi içinde topluca sıkışıp, kristalin yüzeyinde kalmaktadırlar. Şeker kristalleri aşırı doymuş şurupta büyümekte, uygun kristal büyüklüğü elde edildiğinde santrifüjlenerek, şuruptan ayrılmaktadır. Şurubun büyük bir çoğunluğu, su veya buhar püskürtme veya yıkama ile kristallerden ayrılmaktadır. Ancak çok ince bir şurup filmi her zaman kristalin yüzeyinde kalmaktadır. Yüzeydeki doymuş şurup, safsızlıkların birçoğunu ve tüm kristalin su içeriğini ve uçucu organik bileşenlerini içermektedir. Santrifüjleme işleminde, bu kaynakların iyi ayrılabilmesi için yıkama süresinin yeterli olması gerekmektedir. Ayrıca santrifüj yıkama suyu olarak kullanılan suyun kalitesi de önemlidir. Çünkü bu suyun kendinde bulunan koku kaynakları şeker kristalleri tarafından adsorplanabilmektedirler. Şeker fabrikalarının bir çoğunda santrifüj yıkama suyu olarak 2.tephir ayağından su alınmaktadır. Bazı fabrikalarda buna ek olarak 3.tephirin ayağından ve kristal vakum ayağından su takviyeleri yapılmaktadır.

Santrifüjlenen şekerler içinde nem ihtiva etmektedir. Şekerlerdeki nemin giderilmesi için şekerler kurutulmaktadır. Şeker fabrikalarında bu işlemi yapan tepsili kurutma fırınları ya da siklonlu tromeller bulunmaktadır. Bazı fabrikalarda her ikisi de mevcuttur. Kurutma için kullanılan hava, şeker prosesinde ısıtılan havadır. Şeker fabrikalarında kullanılan hava genellikle 1.Brüde kullanılarak ısıtılmaktadır. Bazı fabrikalarda ise enerji tasarrufu olması için ortam havası ile karıştırılarak verilmektedir. Örneğin; Ankara Şeker Fabrikasında bir adet dik kurutma bir adet de tromel bulunmaktadır. Kurutmada kullanılacak havayı ısıtmak için 1.Brüde kullanılmaktadır.

Tromelde kullanılacak havayı ısıtmak içinse 1.Brüde ve fabrika ortamının havası karıştırılarak verilmektedir. Dik kurutmada 55 °C'ye ısıtılmış hava verilirken tromelde 40 °C'ye ısıtılmış hava verilmektedir.

Fabrika proses buharlarında pirazinler ve MIB tespit edilmiştir (Colonna vd. 1996). Bu göstermektedir ki; 1. Brüde muhtemelen bünyesinde pirazin ve MIB bulundurmaktadır. Fabrika ortam havasında ise birçok kokulu kaynak bulunmaktadır. Bunlar; gres yağı ile yağlanmış dişliler, tephirlerden yayılan amonyak ve benzeri azotlu uçucu organik bileşikler, eritme şekerini taşıyan arabaların egzoz buharı vb.'dir.

Arıtım çok iyi yapılarak ve uçucuları giderilerek üretilen şekerler ortam havasıyla kurutularak bünyesine uçucu kokulu bileşikler adsorplanmakta ve üretilen şekerler kötü kokmaktadırlar. Bu nedenle, şekerin kurutulma koşulları çok büyük önem arz etmektedir. Kurutma havasının kalitesi, miktarı ve akış hızına dikkat edilmelidir.

Kurutulan şekerler, ambalajlama ünitesinde el değmeden makineler kullanılarak çuvallanmakta ve taşıyıcı bantlar vasıtasıyla ambarlara taşınmaktadırlar. Ancak çapraz istifleme işi, insan gücüyle yapılmaktadır. Eldiven kullanarak çuvalları sırtlarında aktarmaktadırlar. Terli elbiselerden çok iyi bir adsorbent olan şekere ter yoluyla kokulu bileşenler geçebilmektedir. Bu taşıma işini yapanların kıyafetleri de koku yayımına açık olmamalıdır. İstif yapılan ambarlar nemsiz ve temiz olmalıdır. Ayrıca şeker satışı için gelen araçlar ambar dışında ve uzakta bekletilerek ve egzoz dumanı gibi şekerin kokusunu olumsuz etkileyecek koku kaynaklarından uzak tutulmalıdırlar.

Toplu ürün satışlarının yapıldığı alışveriş merkezlerinde şekerin yanına kokulu maddeler yerleştirilmemelidir. Çünkü; şeker çok iyi bir adsorbenttir. Şeker, deterjanın yanına yerleştirildiğinde, deterjan kokmaya başlamaktadır. Ambarlarda bekleyen şekerlerin renklerinde artış gözlenmektedir. Aynı artışın koku için de gözlenmesi muhtemeldir. Çünkü şeker prosesinde, şekerde renk artışına neden olan reaksiyonlar aynı zamanda koku oluşumuna da neden olan reaksiyonlardır. Koku oluşumunun renk artışıyla bağlantısı incelenmeye açık bir diğer konudur (Poel vd. 1998).

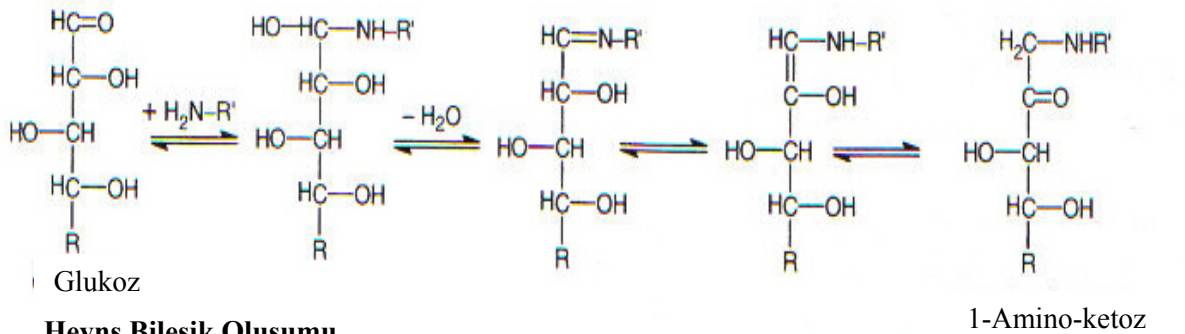
2.4 Şeker Prosesinde Koku Oluşumuna Neden Olan Reaksiyonlar

Şeker prosesinde istenmeyen bazı reaksiyonlar (Maillard, Karamelizasyon ve Strecher Bozunması), şekerde hem renk artışına hem koku oluşumuna neden olmaktadır.

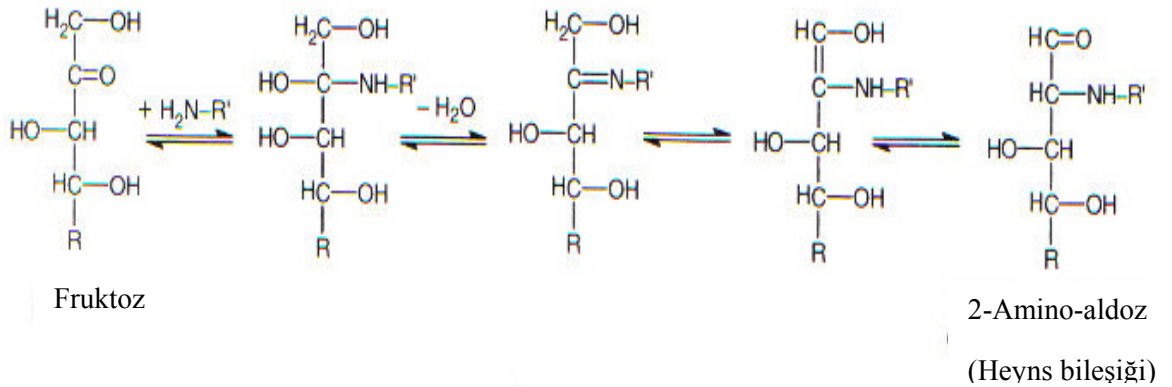
2.4.1 Maillard reaksiyonları

Sakarozun parçalanmasıyla invert şeker olan Glikoz ve Fruktoz oluşmaktadır. İvert şekerler, Şekil 2.12’de Maillard reaksiyonunun başlatıcı bileşikleri olan Amadori ve Heyns bileşiklerini oluşturmaktadırlar (Poel vd. 1998).

Amadori Bileşik Oluşumu

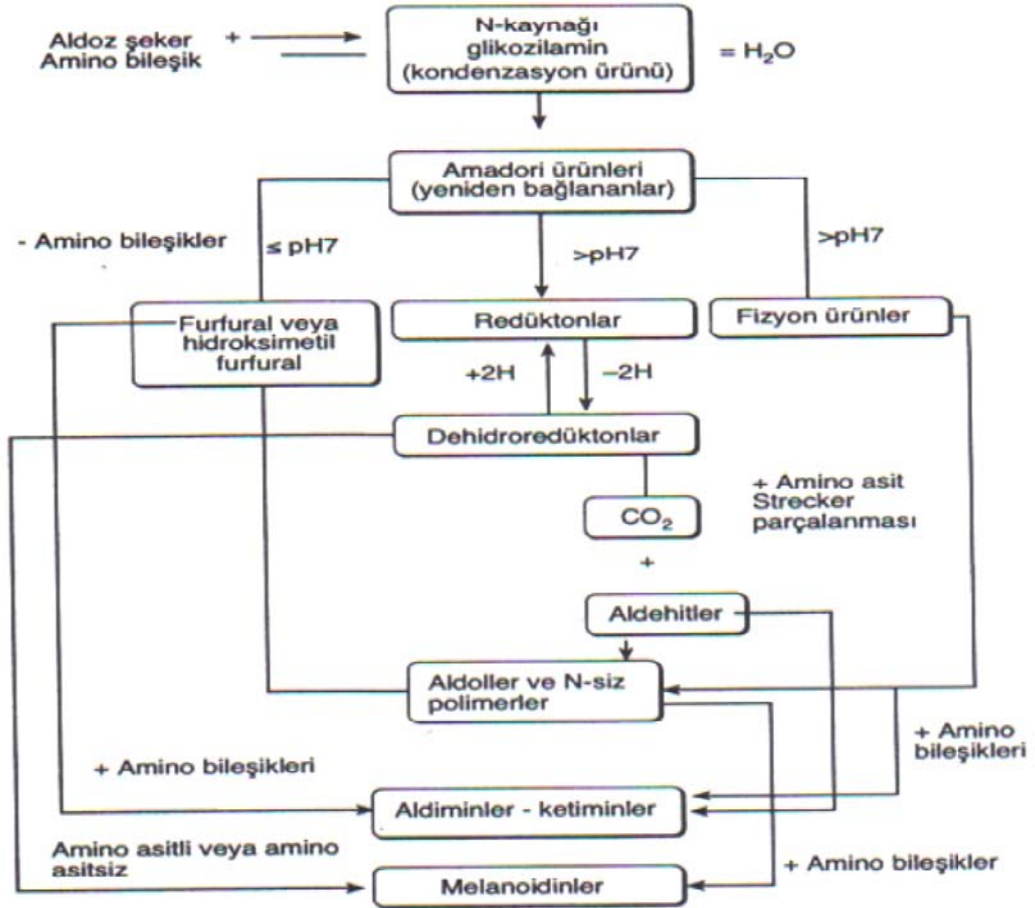


Heyns Bileşik Oluşumu



Şekil 2.12 Amadori ve Heyns bileşiklerinin oluşumu (Poel vd. 1998)

Ortamda bulunan azotlu organik bileşikler (aminoasitler) ve invert (glikoz, fruktoz) şeker varlığında, Maillard Reaksiyonları gerçekleşmektedir. Şekil 2.13’de Maillard reaksiyon mekanizması görülmektedir (Bayrak 2006).

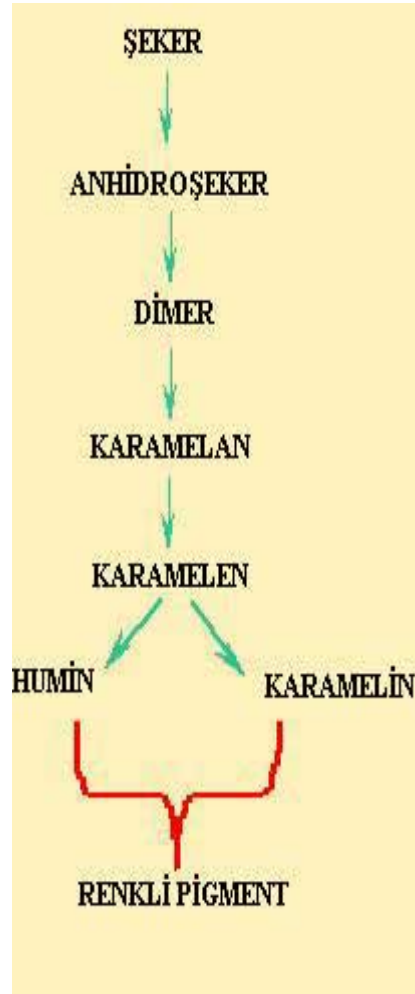


Şekil 2.13 Maillard reaksiyonları (Bayrak 2006)

2.4.2 Karamelizasyon reaksiyonları

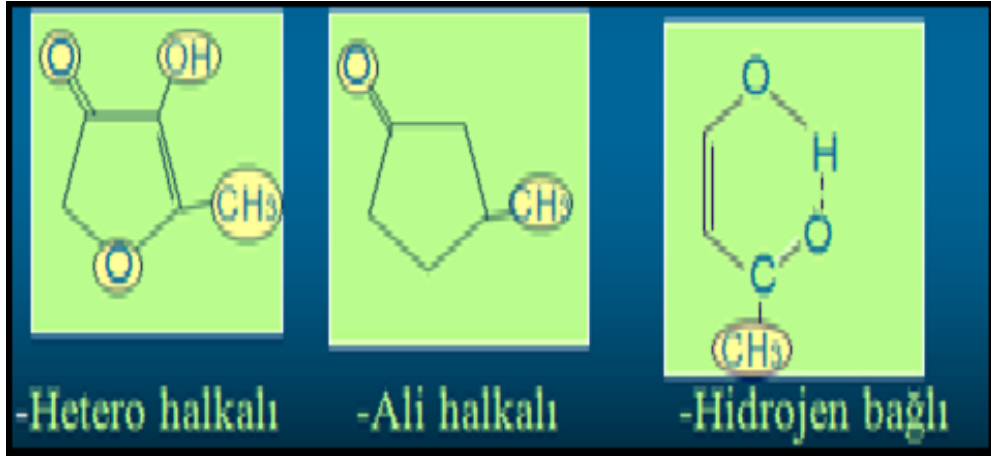
Karamelizasyon reaksiyonları, şekerin parçalanması sonucu oluşan invert şekerlerin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarıdır. Karamelizasyon reaksiyonları, şeker gruplarının serbest amino gruplarının olmadığı ortamlarda ısıtılmasıyla meydana gelmektedir. Isıtmayla şekerler önce erimekte daha sonra asit ya da baz katalizörlüğünde kahverengileşmeye başlamaktadır.

Karamelizasyon reaksiyonu, tamamen susuz ortamda ya da çok konsantre çözeltilerde gerçekleşmektedir. Isıtma şekerlerin halka yapılarında değişikliklere neden olmaktadır. Çift bağlar ve anhidro halkalar oluşmaktadır. Konjuge çift bağlar, ışığı ve koku yapıcı bileşenleri absorbe ederek ve koku oluşumu ile renk değişimlerine neden olmaktadır. Karamelizasyon reaksiyonu, şekil 2.14’de görülmektedir.



Şekil 2.14 Karamelizasyon reaksiyon şeması (Anonim, 2011a)

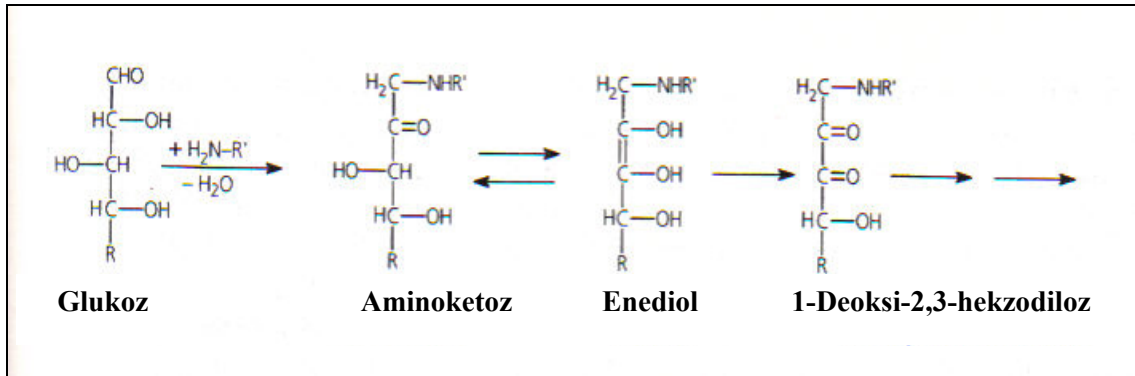
Karamelizasyon reaksiyonları sonucunda, şekil 2.15’deki bileşikler oluşmaktadır (Poel vd. 1998).



Şekil 2.15 Karamelizasyon ürünleri (Poel vd. 1998)

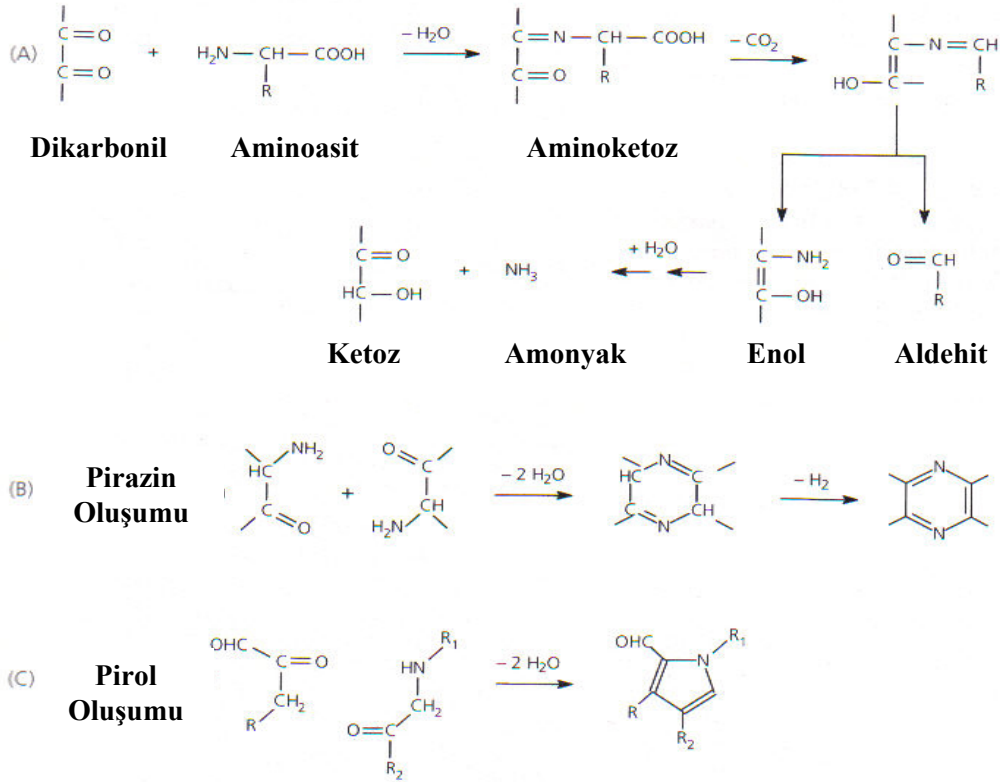
2.4.3 Strecher bozunması

Maillard reaksiyonlarının ilk aşamasında oluşan dikarbonil grubu bileşikler (Şekil 2.16), amino asit varlığında strecher bozunmasını başlatarak aldehitleri, enolleri ve ketozları oluşturmaktadırlar.



Şekil 2.16 Maillard reaksiyonu ilk kademesi (Poel vd. 1998)

Enollerin zincirleme reaksiyonları ve dehidrojenasyonlarıyla pirazinler; ketozların zincirleme reaksiyonları ve dehidrojenasyonlarıyla pirollar oluşmaktadır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Strecher bozunması (Poel vd. 1998)

2.5 Koku Yapıcı Bileşenleri Analiz Yöntemleri

Koku yapıcı bileşenlerin analizi iki aşamadan oluşmaktadır. Birincisi, koku kaynağının izole edilerek numunenin hazırlanması ve ikincisi; numunenin içindeki koku yapıcı bileşenlerin analiz edilerek belirlenmesidir. Bu bölümde, numunenin analize hazır hale getirilmesi için kullanılan teknikler ile bileşenlerin belirlenmesi için uygulanan analiz teknikleri açıklanmaktadır.

2.5.1 Numune hazırlama teknikleri

Koku yapıcı bileşenlerin analiz edilebilmesi için öncelikle ortamdan izole edilmesi gerekmektedir. Koku kaynağı bileşiklerini ayırmak için çok çeşitli numune hazırlama teknikleri kullanılmaktadır. Damıtma, sıvı-sıvı ekstraksiyon, süper kritik akışkan ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, katı faz mikro ekstraksiyon ve tepe boşluğu ekstraksiyonu kullanılan başlıca tekniklerdir.

Damıtma, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyonu gibi teknikler, 1-3 gün kadar sürebilen, uzun zaman alan ve uçucuların kaçışına neden olabilen tekniklerdir. Ayrıca, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu çözücü kullanımından dolayı atık oluşturmaktadırlar. Bu nedenle çevreyi kirletmektedirler.

Katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) ve tepe boşluğu ekstraksiyonu (HS) teknikleri; pratik, hızlı, çözücü kullanımı gerektirmeyen, çevre dostu tekniklerdir. HS'nin kromatogramları, SPME'ye göre daha kirli görüntüler vermekte ve bazı bileşenler gözlenememektedir. SPME'de fiberde kullanılan elyafın cinsi önemlidir. Koku kaynağı uçucu bileşenler, elyafın ince filmi üzerine elyafın emme kapasitesine bağlı olarak adsorplanmaktadırlar. SPME' nin geri kazanımı genellikle HS'den daha yüksektir. Şekerde yapılan analizler göstermektedir ki; SPME tekniği, şekerdeki koku yapıcı kaynak bileşenleri ayırmak için en iyi tekniktir (Moore vd. 2003).

2.5.2 Analiz teknikleri

Koku ve koku kaynağı bileşenlerin belirlenmesi için çok çeşitli analiz teknikleri mevcuttur. Bunlar; duyuşal, elektronik burun, olfaktometri ve enstrümental analiz teknikleridir (Bayrak vd. 2006).

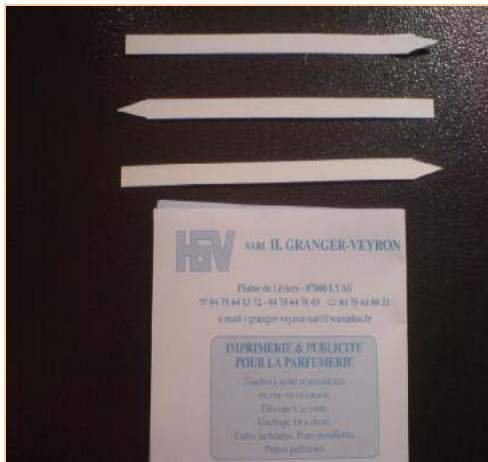
2.5.2.1 Duyusal analiz

Özel eğitimli panelistler, tek kişilik koku kabinlerinde, genellikle gıda ürünlerini, koklayarak ve/veya tadarak, ürün içerisindeki bileşenler hakkında, bilgi vermektedir. Bileşenler için sayısal değerler verilebilmekte, ürünün bütünündeki koku rakamsal skorlarla puanlanabilmekte, üründe koku var, koku yok ya da koku sınırda şeklinde sınıflandırılabilir. Bir ürün için birçok sayıda panelist kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de duyusal analizin avantaj ve dezavantajları listelenmektedir. Duyusal analizlerde kullanılan malzemeler ise, şekil 2.18’de görülmektedir (Bayrak vd. 2006).

Çizelge 2.2 Duyusal analizin avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Seri ve hızlıdır	Tekrar edilebilir ölçümler elde edilemez
Ucuzdur	Sonuçlar güvenilir değildir
Sınıflandırmayı mümkün kılar	Sayısal değerler elde etmek güçtür.

(Kağıt koklama çubukları)



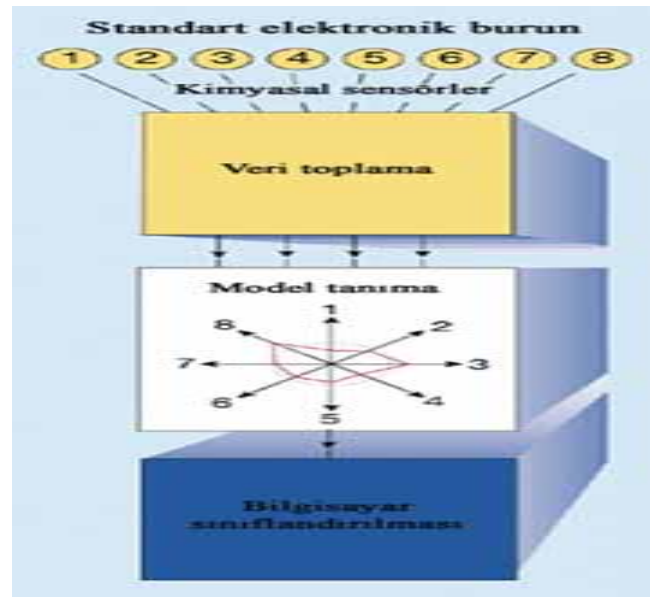
(Numune şişeleri)



Şekil 2.18 Duyusal analizlerde kullanılan malzemeler

2.5.2.2 Elektronik sensörler (burun)

İnsan burnu örnek alınarak geliştirilen cihazlardır. İnsan burnundaki proteinlerden oluşan reseptörlerin yerine, elektronik kimyasal alıcılar kullanılmaktadır. Alıcıların her biri değişik kokuları algılayacak şekilde dizayn edilmektedir. Seçicilik arttıkça üretimleri zorlaşmakta ve maliyet artmaktadır. Şekil 2.19’da elektronik burnun çalışma prensibi görülmektedir. Elektronik sensörlerin avantaj ve dezavantajları, çizelge 2.3’de listelenmektedir.



Şekil 2.19 Elektronik burun çalışma prensibi (Stuetz vd. 1989)

Çizelge 2.3 Elektronik sensörlerin avantaj ve dezavantajları (Stuetz vd. 1989)

Avantaj	Dezavantaj
Hızlı ve seri ölçüm yapılabilir.	Zamanla sensörler kirlenmektedir.
Tekrarlanabilir ölçümler yapılabilir.	Zamanla kalibrasyon hassasiyeti azalmaktadır.
Belli kokular (tek tip koku) için hassasiyet yüksektir.	Farklı kokular için farklı sensörler gerekmektedir.
	Neme karşı çok hassastır.

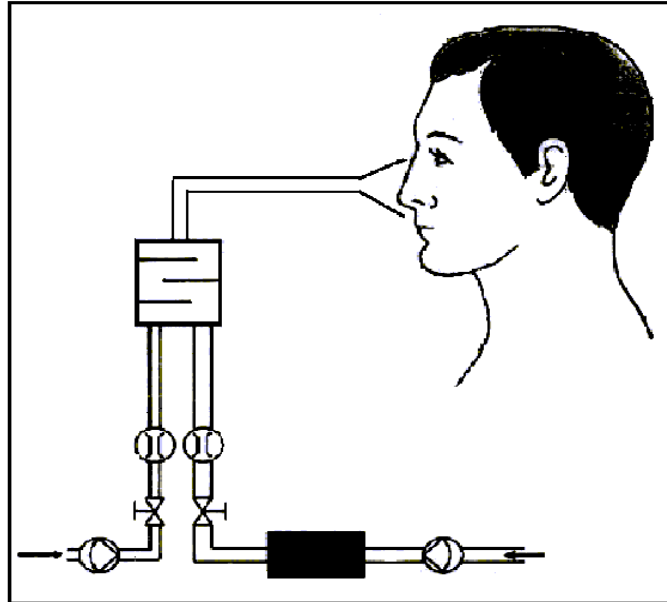
2.5.2.3 Olfaktometre

Olfaktori, koklama; olfaktometre, koku ölçüm cihazı demektir. İnsan burnu sensör olarak kullanılmaktadır. Aynı koku kaynağı farklı panelistlere, aynı zamanda ve aynı derişimde gönderilmektedir. Çizelge 2.4’de olfaktometre kullanımının avantaj ve dezavantajları listelenmektedir (Baumbach 1996).

Çizelge 2.4 Olfaktometrenin avantaj ve dezavantajları

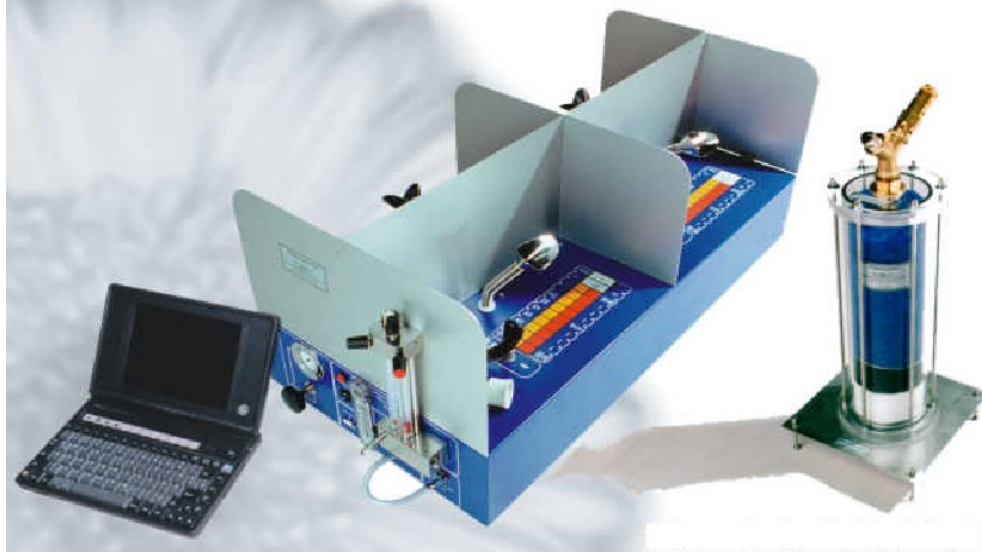
Avantaj	Dezavantaj
Seri ölçüm yapılabilmektedir.	Panelistlere göre sonuçlar değişkenlik göstermektedir.
Ucuzdur.	Seyreltme faktörü sonuçları etkileyen önemli bir faktördür.
	Panelist seçimi önemli bir etkindir.

Olfaktometrede bulunan ekipmanlar (Şekil 2.20), kokulu gaz örneği, nötr hava, pompa, aktif karbon, akış ölçer, karıştırıcı ve koku maskesidir.



Şekil 2.20 Olfaktometre çalışma şeması (Baumbach, 1996)

Şekil 2.21’de, 4 panelistli olfaktometre görülmektedir. Piyasada panelist bölme sayısının artırıldığı olfaktorimetre modelleri de bulunmaktadır.



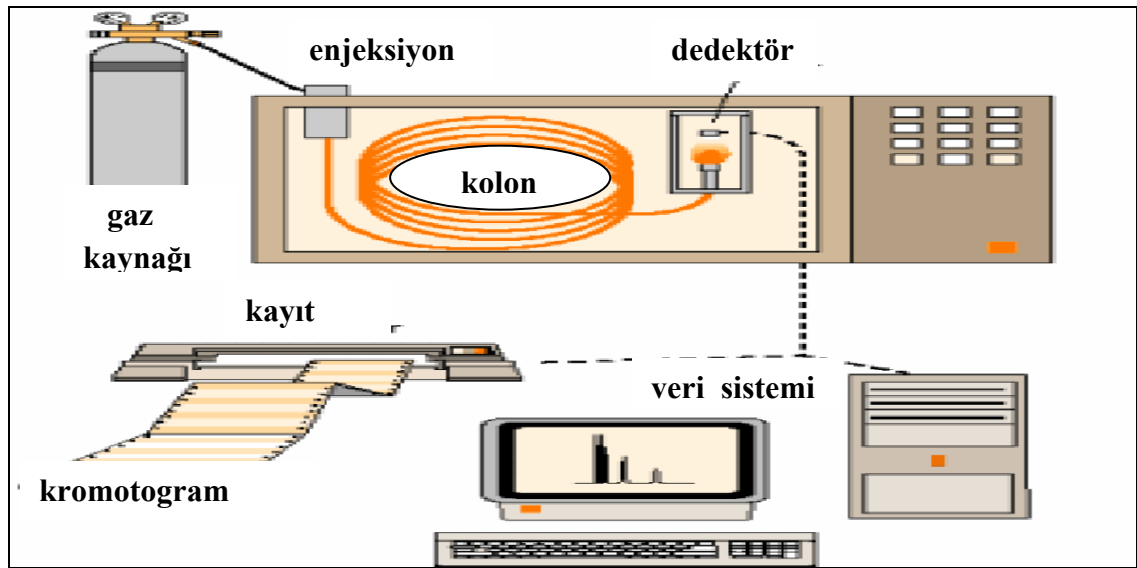
Şekil 2.21 Olfaktometre 4 panelistli (Anonymous, 2001)

2.5.2.4 Enstrümental analizler

Uçucu bileşenlerin tayininde, en çok gaz kromatografisi ve/veya ayrıca sniffer portu olan cihazlar ile kütle spektrofometresi kullanılmaktadır. (GC, GC-MS, GC-O, GC-MS-OD, GC-MS-MS, GC-IC-MS vb...) Şekil 2.22’de GC-MS sistemi görülmektedir. Gaz kromatografide kapiler kolonlar, koku kaynağı uçucuların belirlenmesi için son derece başarılı sonuçlar vermektedirler. Bu tekniğin duyarlılığı ve ayırma gücünün günden güne gelişmesi nedeniyle önemi de devamlı artmaktadır. Enstrümental analizin avantaj ve dezavantajları çizelge 2.5’de listelenmektedir (Bayrak 2006).

Çizelge 2.5 Enstrümental analizin avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Seri ölçüm yapılabilir.	Maliyetlidir.
Sonuçlar güvenilir.	Uzun zaman almaktadır.
Çok farklı bileşen grupları analizlenebilir.	Kolon seçimi önemlidir.



Şekil 2.22 GC-MS sistemi (Anonim, 2011d)

2.6 Koku Yapıcı Bileşikler Giderme ve Kokuyu İyileştirme Teknikleri

Birçok endüstriden yayılan uçucu organik bileşikler ve kokulu bileşenler insan sağlığına ve çevreye zararlıdır. Nüfus artışı, yeni yerleşimler ve endüstriyel gelişmelerle, solunabilir hava artışı sağlamak için koku kontrol sistemlerine talep artmaktadır. Son yıllarda, ülkeler tarafından uygulanan sıkı çevre mevzuatları nedeniyle sanayide koku giderim çalışmaları üzerine çalışmalar yoğunluk kazanmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda kokuyu iyileştirmek için yeni teknikler geliştirilmektedir.

Koku yapıcı bileşikler giderme ve kokuyu iyileştirme yöntemleri üç temel grupta toplanmaktadır. Bunlar; fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojiktir.

2.6.1 Fizikokimyasal iyileştirme teknikleri

Fizikokimyasal iyileştirme teknikleri genellikle fiziksel ayırma yapan ünitelerden oluşmaktadır. Askıda kalan koloidal maddeleri ve iri partikülleri prosesten ayırarak ilerde yapılacak arıtmaya yardımcı olmaktadır. Bu yöntemler şunlardır; ızgara ve elekler, kum tutucular, çökeltme ile berraklaştırma, yüzdürme ve adsorpsiyondur (Şengül vd. 1995).

2.6.1.1 Izgara ve elekler

Genel olarak gidermede ilk rastlanan temel işlem elemedir. Eleme çökebilir katı parçaların engel oluşturularak giderilmesi esasına dayanmaktadır. Bu işlem ile ayrılan organik katı parçacıklar, prosesten uzaklaştırılmadıkları takdirde; ilerde parçalanarak yada mikrobiyolojik faaliyetler oluşturarak yeni koku kaynaklarını oluşturmaktadırlar.

2.6.1.2 Kum tutucular

Kum tutma işlemi; proseste bulunan kum, çakıl, cam, metal gibi maddeleri ayırmakta ve ilerde safsızlık kaynaklı parçalanmaları azaltabilmektedir..

2.6.1.3 Çökeltme ve berraklaştırma

Katı partiküllerin yoğunluk farkından dibe çökerek, berrak sıvı fazdan ayrılması esasına dayanmaktadır. Şeker fabrikalarında pancarları yüzdürmek için kullanılan brütner havuzunun sularındaki koku kaynakları bu yöntemle biraz azaltılmaktadır.

2.6.1.4 Yüzdürme (Flotasyon)

Sudaki hafif batmayan ince veya kaba askıda katı maddelerin (askıda organik, inorganik, yağsı) mikroskobik gaz kabarcıkları (bubbles) sayesinde yüzeye getirilerek sıyrıcılar vasıtasıyla yüzen tabakanın alttaki su tabakasından ayrılması esasına dayanmaktadır.

2.6.1.5 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denilmektedir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir. Bunun yanında sanayide çok sık kullanılan yapay adsorbanlar da mevcuttur. Bunlar; aktif kömür, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksit katalizörleri ve özel seramiklerdir.

Koku iyileştirmede üç çeşit adsorpsiyon uygulanmaktadır. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamamakta, üçü aynı anda veya sırayla görülebilmektedir.

Adsorpsiyonu pH, sıcaklık, yüzey alanı ve çözünen maddenin cinsi ve özellikleri gibi parametreler etkilemektedir (Wu vd.1999).

2.6.1.5.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan zayıf Vander Waals kuvvetleridir. Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin etkisiyle gerçekleşmektedir. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır. Rejenerasyonu kolaydır. Adsorbent, katının kristal örgüsü içine girmemekte veya çözünmemektedir ancak yüzeyi tamamen kaplamaktadır.

2.6.1.5.2 Kimyasal adsorpsiyon

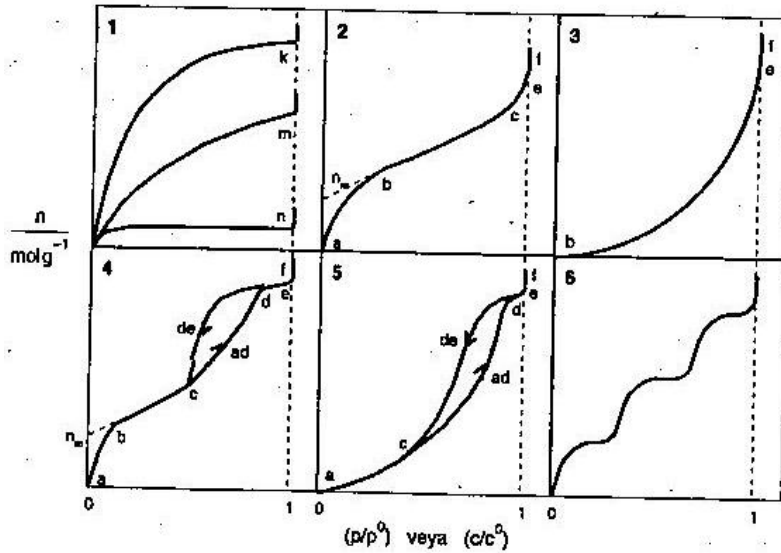
Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ve katı yüzey arasındaki kimyasal bağ oluşumu sonucu gerçekleşmektedir. Aktivasyon enerjisi yüksek, bağlar tersinmez ve güçlüdür. Rejenerasyonu zordur.

2.6.1.5.3 İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbentlerin tutunmasıyla gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyon tipinde, adsorplayan ile adsorplanan maddelerin iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önem arz etmektedir (Wu vd.1999).

2.6.1.5.4 Adsorpsiyon izotermeleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermeleri Şekil 2.23’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir (Sarıkaya 2007). Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doygun buharın basıncını, c^0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermeler p/p^0 yerine p denge basıncı ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir.



Şekil 2.23 Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi (Sarıkaya 2007)

1. tip izoterm: Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi “k” ve “n” eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi “k” eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise “n” eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi “k”, “n” ve “m” eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. tip izoterm: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin “ab” parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, “bc” parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı “ef” boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3. tip izoterm: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

4. tip izoterm: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin “ab” parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, “bc” parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, “cd” parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur

yüzeyler “de” boyunca dolmakta ve “ef” boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

5. tip izoterm: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin “ac” parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra “cd” boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. tip izoterm: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya 2007).

2.6.1.5.5 Adsorpsiyon denklemleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Çokça kullanılan adsorpsiyon denklemleri; Langmuir denklemi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi, Polonyi denklemi, Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) denklemi, De Boer-Lippens (BL) denklemi, Kiselev denklemi, Freundlich denklemi vb.dir. Burada Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denklemleri üzerinde durulacaktır.

Langmuir denklemi: Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir ve bu denklem;

$$q_e = \frac{Q^0 K c_e}{1 + K c_e} \quad (2.1)$$

ifadesi ile verilir.

Langmuir denkleminin lineer bir ifadesi:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 K} + \frac{c_e}{Q^0} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Burada;

c_e : Şerbet çözeltisindeki bileşen denge derişimi (mg/L),

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg bileşen/g katı),

Q^0 : Adsorplayıcının tek tabaka doygunluk kapasitesi (mg bileşen/g katı),

K : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg).

Q^0 ve K değerleri; c_e -(c_e/q_e) grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanabilir (Sarıkaya 2007, Koyuncu 2007, Şener 2008).

Freundlich denklemi: Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki çok tabakalı adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından;

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2.3)$$

eşitliği verilmiştir. Bu denklem, her iki tarafının logaritması alınarak kolayca doğrusallaştırılabilir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.4)$$

Burada;

c_e : Şerbet çözeltisindeki bileşen denge derişimi (mg/L),

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg bileşen/g katı),

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti $(\text{mg})^{(n-1)/n} \cdot (\text{L})^{1/n} \cdot (\text{g})^{-1}$

$1/n$: Adsorpsiyon yoğunluğu (şiddeti) ile ilgili bir sabit

Freundlich sabitleri K_F ve $1/n$ sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon gücü ile ilgilidir. $1/n$ ve K_F değerleri $\log c_e$ - $\log q_e$ grafiğinin eğimi ve kesim noktasından hesaplanabilir (Sarıkaya 2007, Şener 2008).

2.6.1.5.6 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kinetik modellemesinde çeşitli denklemler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları; yalancı-birinci-mertebe hız denklemi, yalancı-ikinci-mertebe hız denklemi ve partikül içi difüzyon modelidir. Bu modellere ait denklemler aşağıda verilmektedir (Şener 2008):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Yalancı-birinci mertebe hız denklemi} \quad (2.5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Yalancı-ikinci mertebe hız denklemi} \quad (2.6)$$

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg bileşen/g katı),

q_t : t zamanında adsorpsiyon kapasitesi (mg bileşen/g katı),

k_1 : Yalancı-birinci mertebe hız denklem sabiti (s^{-1}),

k_2 : Yalancı-ikinci mertebe hız denklem sabiti (g katı).(mg bileşen) $^{-1}.$ (s) $^{-1}$,

2.6.1.5.7 Adsorpsiyon termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) ve entropisindeki (ΔS^0) değişimin belirlenmesi için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır (Sarıkaya 2007, Şener 2008):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.7)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.8)$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \quad (2.9)$$

Burada;

K: Denge sabiti (Langmuir denkleminde)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)

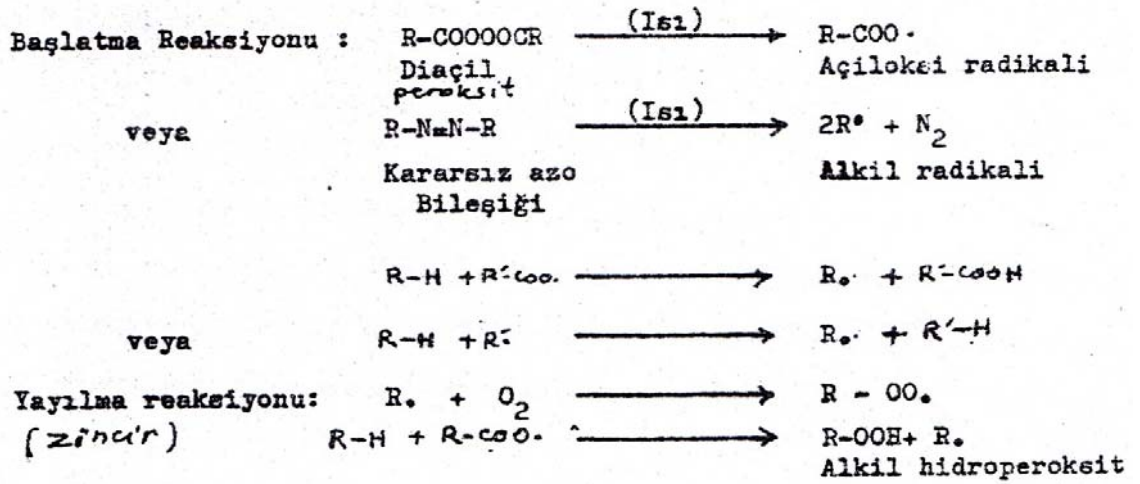
2.6.2 Kimyasal koku iyileştirme teknikleri

Kimyasal iyileştirme teknikleri, koku kaynağı bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek, kokusuz ya da daha az kokulu bileşiklere dönüştürmektedir. Kimyasal koku iyileştirme tekniklerini oksidasyon işlemleri oluşturmaktadır (Tünay 1991).

Oksidasyon, çeşitli nedenlerle (renk, koku, hijyen) istenmeyen zararlı bileşiklerin, zararsız ya da daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesi amacıyla uygulanmaktadır.

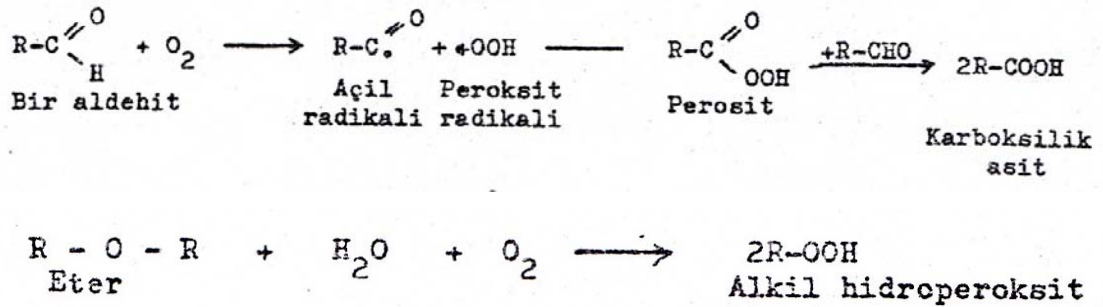
Oksidasyon sanayide çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. En çok kullanıldığı alanlar; organik bileşiklerin giderimi, dezenfeksiyon, renk giderimi, koku giderimi, siyanür giderimi, demir ve mangan giderimi vb.

Oksijenin diradikallik bir özelliği vardır. Kararsız peroksit veya azo-bileşiklerinin başlatıcı etkisi altında hidrokarbonlar ve oksijenden hidroperoksitler meydana gelebilir. Şekil 2.24'de görülen bu reaksiyona otooksidasyon denir (Tüzün 1981).



Şekil 2.24 Otooksidasyon reaksiyonu (Tüzün 1981)

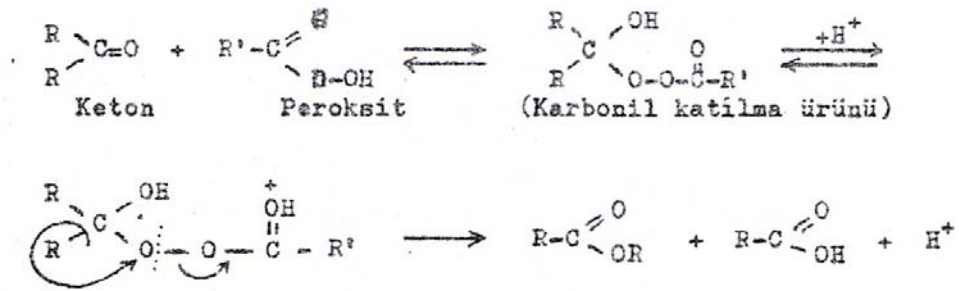
Burada meydana gelen alkil hidroperoksit radikali oksijenden biraz daha etkindir. Aldehitler hava oksijeniyle otooksidasyona uğrayarak karboksilik asitlere dönüşürler. Burada aldehitin bir hidrojen vermesiyle meydana gelen açıl radikalının kararlı oluşu rol oynar. Örneğin bezaldehit havada kolay yükseltgenir, çünkü meydana gelen benzoil radikali aromatik mezomeriye girdiğinden daha kararlıdır. Şekil 2.25'de aldehitlerin ve eterlerin otooksidasyonu görülmektedir.



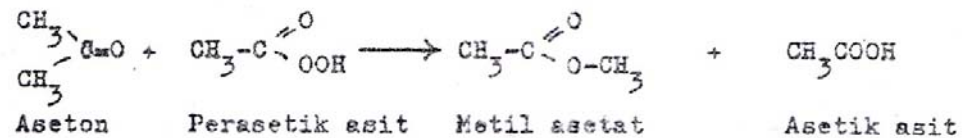
Şekil 2.25 Aldehitlerin ve eterlerin otooksidasyonu (Tüzün 1981)

Nemli eterler havada oksidasyona uğrayarak hidroperoksitlere dönüşürler. Eter içinde az miktarda aldehit varsa, bu reaksiyon çok hızlanır. Çünkü aldehitten meydana gelen açıl radikalının suya etkisiyle meydana gelen OH radikali bu reaksiyonu katalizler.

Bayer-Villiger yükseltgenmesinde, bir perosit bir ketonu bir estere dönüştürür. Bu reaksiyon, ketona perasit katılmasıyla başlar, meydana gelen katılma ürününden bir açıl ayrılmasıyla anyotrop göçme olur. Bayer-Villiger yükseltgenmesi reaksiyon mekanizması ve örnek yükseltgenme şekil 2.26’da görülmektedir.

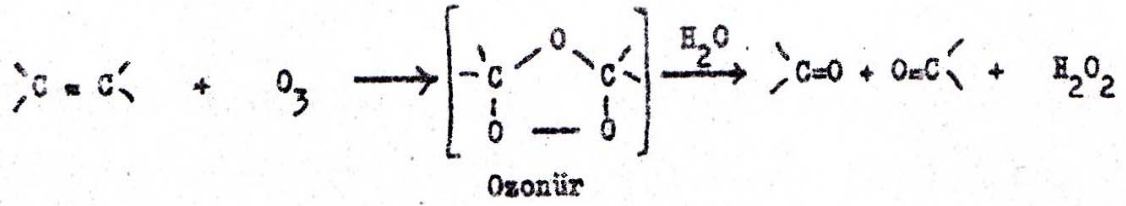


Örnek:



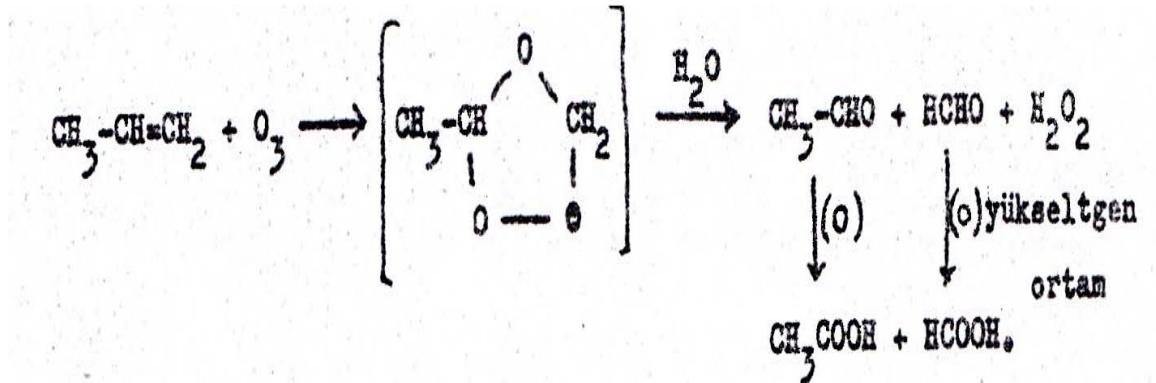
Şekil 2.26 Bayer-Villiger yükseltgenmesi (Tüzün 1981)

Ozon, alkenlere çift bağ parçalayacak şekilde katılır ve beş üyeli halka kapsayan ozonürler meydana gelir. Bu bileşikler kararsız hatta patlayıcıdır, reaksiyon karışımından ayrılıp saflaştırılmasına çalışılmaz ve hemen su ile etkileştirilirler. Bu sırada kararsız halka yapısı parçalanarak karboniller ve hidrojen peroksit meydana gelir. Şekil 2.27’de ozonür oluşumu görülmektedir.



Şekil 2.27 Ozonür oluşumu (Tüzün 1981)

Meydana gelen karbonil bileşikleri aldehit ise hidrojen peroksit bunları yükseltgeyerek karboksilik aside dönüştürebilir. Örneğin propenin ozonlanması ve ürünün hidroliziyle asetaldehit ve formaldehitte birlikte hidrojen peroksit meydana gelir ki bu aldehitleri asitlere yükseltger. Şekil 2.28’de ozonlamayla yükseltgenme görülmektedir.



Şekil 2.28 Ozonlama ile yükseltgenme reaksiyonu (Tüzün 1981)

Son yıllarda, sanayide uygulanan koku giderim proseslerinde oksidasyon işleminin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Oksidasyon işleminde en çok kullanılan oksitleyiciler; ozon, hava, permanganat ve klordur. Gıda sanayinde koku giderimi için ozon ve kuru hava kullanımı popülerleşmektedir.

Literatürde şeker kokusunu gidermek için ozon ve hava kullanarak oksidasyonla iyileştirmeler yapılmıştır. Havayla kokuyu iyileştirmede, koku kaynaklı bileşenler azalmakta, yeni oluşan koku bileşenleri bulunmamaktadır. Ancak ozonda yeni koku

kaynakları oluşmaktadır. Ozon, havaya göre hem daha maliyetli bir oksitleyicidir, hem de oksitleme sonucu oluşan yeni ürünlerin kokusu pek tatmin edici değildir.

Hava ile oksidasyon işleminde, şekerde koku kaynağı olan bileşenleri % 95 gidermek mümkün olmaktadır. Birçok gıda sanayinin tersine şekerde kokunun iyileştirilmesinde hava, ozondan daha iyi sonuçlar vermektedir (Duffault vd. 2004).

2.6.3 Biyolojik koku iyileştirme teknikleri

Biyolojik koku iyileştirme tekniklerinde, biyoreaktörlerden faydalanılmaktadır. Biyoreaktör içindeki mikroorganizmalar, zararlı koku kaynağı kirletici organik bileşikleri parçalayarak zararsız maddelere dönüştürmektedirler. Ancak, biyolojik koku iyileştirme tekniklerinin şeker sanayinde kullanımı pek mümkün görünmemektedir. Çünkü, mikroorganizmalar koku kaynaklarından önce şeker besin kaynağı olarak kullanacaklarından hem şeker kaybına neden olunabilecektir, hem de hijyenik bir ortam oluşturulması güçleşecektir.

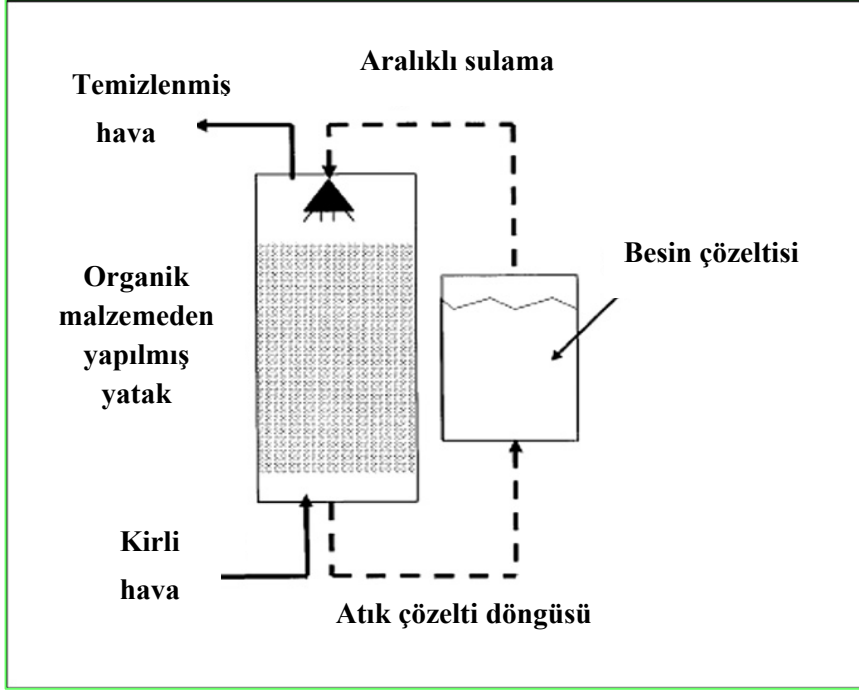
Biyosorpsiyon işleminde kullanılan mikroorganizmalar aerobik, anaerobik ya da fakültatif olabilmektedir. Özellikle sanayi tesislerinin, baca gazları ve atık sularında bulunan kötü kokuyu gidermek için kullanılmaktadırlar.

Biyolojik koku iyileştirme teknikleri, iyileştirilecek koku kaynağı bileşiklerin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak çok çeşitli biyoreaktörlerin kullanımına olanak sağlamaktadır. Koku giderimi için kullanılan biyoreaktör tipinin, iyileştirme prosesinin verimliliği üzerine doğrudan bir etkisi vardır. Sanayide hava kaynaklı koku giderimi için en çok kullanılan biyoreaktör çeşitleri; biyofiltreler, biyodamlatmalı filtreler, biyoyıkayıcılar ve membran filtrelerdir (Mudliar vd. 2010).

2.6.3.1 Biyofiltreler

Biyofiltreler (Şekil 2.29), kirli hava buharının, bağışıklı-kirli-bozunmuş organizma kültür karışımının bulunduğu gözenekli dolgulu yatak üzerinden direk geçirildiği

reaktörlerdir. Genellikle kirli hava, doğrudan gözenekli ortama akar, orada gazlı fazdan mikrobiyal biyofilme (sıvı faz ya da nem) geçer ve biyolojik oksidasyonla koku kaynağı uçucu organik bileşikler giderilmektedir.



Şekil 2.29 Biyofiltre proses şeması (Mudliar vd. 2010)

Biyofiltreler tipik olarak, büyük hacimli hava buharlarının içindeki küçük konsantrasyonlu uçucu organik bileşiklerin ve kokunun gideriminde kullanılmaktadır. Avrupa'da 600'den fazla kimyasal proses sanayinde koku giderimi için biyofiltreler kullanılmaktadır. Biyofiltre kullanımının avantaj ve dezavantajları çizelge 2.6'da listelenmektedir (Mudliar vd. 2010).

Çizelge 2.6 Biyofiltre kullanımının avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Yatırım ve işletme maliyeti ucuz	Partiküller nedeniyle tıkanma
Basınç düşüşü az	Ortam bozulma sorunu
Düşük konsantrasyonlardaki uçucu organik bileşikleri giderebilme	Yüksek konsantrasyonlu kirliliklerde iyileştirme etkinliği oldukça düşük
İkincil atık buhar oluşturmama	Nem ve pH kontrolünde zorluk

Biyofiltre yatağı olarak en sık kullanılan malzemeler; toprak, yer kömürü, çürümüş yaprak ve ağaç yongasıdır. Bu malzemelerin istenmesinde en önemli etken ucuz olmalarından kaynaklanmaktadır. Kullanılan her bir malzemenin kendine göre yararları ve zararları bulunmaktadır.

Toprağın en önemli avantajı çok çeşitli mikroplarca zengin olmasıdır. Ancak, küçük yüzey alanına sahip, yüksek basınçlı damlalar üretmektedirler.

Yer kömürü çok büyük miktarlarda organik malzemeye, büyük yüzey alanına, iyi su tutma kapasitesine ve iyi bir geçirgenliğe sahiptir. Ancak, yer kömürü; toprak ya da çürümüş yaprak gibi ne yüksek seviyede mineral besine ne de sık mikroorganizmaya sahiptir.

Çürümüş yapraklar, biyofiltrasyonda birçok nedenden dolayı en sık kullanılan malzemelerdir. Sık ve çeşitli mikroorganizma, iyi su tutabilme kapasitesi, iyi hava geçirgenliği ve doğal olarak büyük miktarlarda besin içermektedirler. Bundan da ötesi, biyofiltre içinde çürümüş yaprak kullanımı, atık su arıtma tesislerinde, orman ürünlerinde ve evsel atıklarda aktif çamur kullanımı gibi organik madde atığı kullanan geri dönüşümlü ve etkili bir yol oluşturmaktadırlar.

Yatak kırma ve sıkışmayı önlemek için; çoğu araştırmacı tıkanmayı geciktirici yapısı ve kolay bakımı nedeniyle yatak ömrünü arttıran malzemeler önermektedirler.

Örneğin; ahşap yongaları, ağaç kabukları, perlit, vermikülit, cam boncuklar, poliüretan köpük, polistiren, lav taşı, jel boncuklar üzerinde hareketsiz aktif çamur oluşturan yataklar hazırlanmaktadır.

Biyofilme geçmiş kirletici koku kaynakları, mikrobiyal aktivite için en büyük karbon ve enerji kaynağını oluşturmaktadırlar. Gelişim sürecinde hidrojen ve oksijen havadan bulunmakta bazen de uçucu organik bileşiklerden temin edilmektedir. Mikrobiyal büyüme için besinler doğrudan filtre yatağa katı formda ya da en sık kullanılan yöntem olan sulu çözeltileri formunda eklenmektedirler.

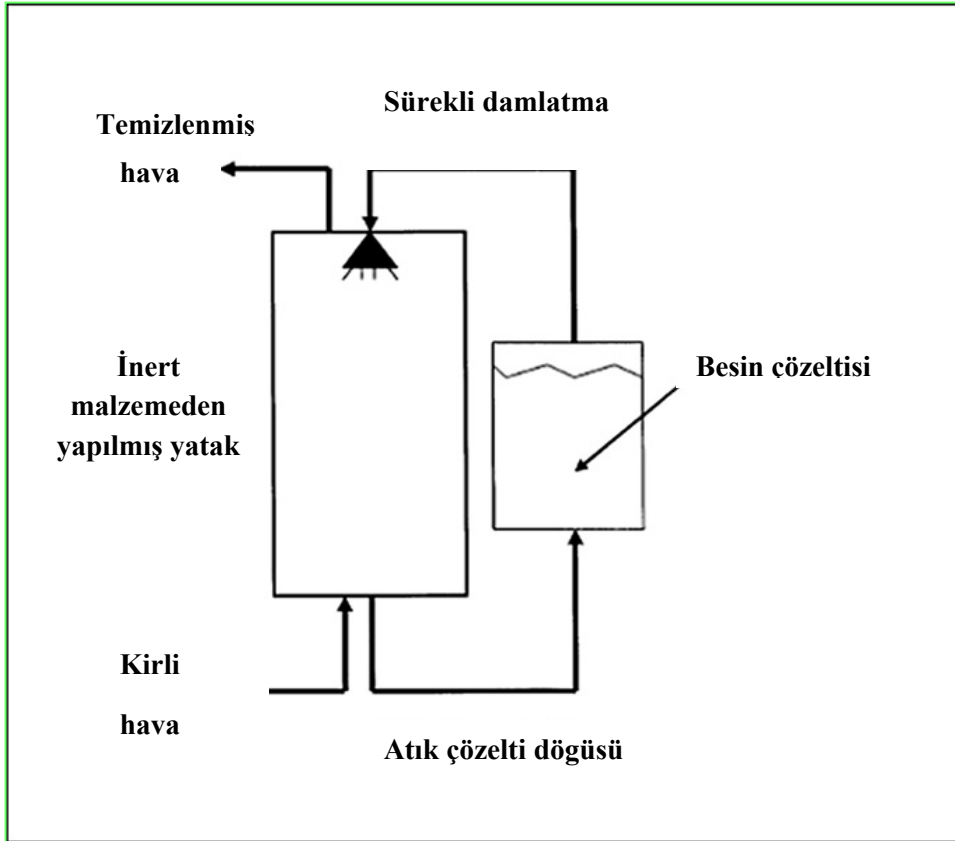
pH, biyofiltrasyon etkinliğini etkileyen önemli bir faktördür. Biyofiltrelerde kullanılan mikroorganizmaların büyük bir çoğunluğu nötrafiliktir ve optimum pH değeri, 7' dir. S, N, O atomlarını içeren hetero halkalı uçucu organik bileşikler, pH'ı düşürerek, mikroorganizmaları etkilemektedirler. Ayrıca, aşağı akış kanallarında korozyona neden olabilmekte ve asidik ürünler haline dönüşmektedirler. pH'ı nötral tutabilmek için bazı araştırmacılar tampon malzemeler rapor etmektedirler. Örneğin; kalsiyum karbonat, dolamit, kalsiyum hidroksit, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat vb.'dir.

Biyofiltre yatağında nem içeriği, biyokritik etmenlerdendir. Çünkü, mikroorganizmalar günlük metabolik aktiviteleri için suya ihtiyaç duymaktadırlar. Mikroorganizmalarda su yoksunluğu, biyobozunma oranında önemli bir azalmaya neden olmaktadır. Çok fazla su olması ise; oksijen eksikliği nedeniyle, geri boşluk hacmi azalması nedeniyle giderek artan bir baskı ile gaz yatağı içinde kanallaşmaya ve kötü koku emisyonunun azalmasına neden olmaktadır. Filtrelerin optimal nem içeriği kullanılan ortama bağlı olarak ağırlıkça % 30-60 arasında değişmektedir.

Mikroorganizmalar, uçucu organik bileşiklerin ve kokunun biyolojik arıtımında katalizör görevi görmektedirler. Özellikle; heterotrofik mikroorganizmalar (bakteriler ve mantarlar) rapor edilmektedir. Biyolojik yapının anlaşılmasının güç olması nedeniyle bir çok başarısız yada optimal dışı koşullarda yapılan çalışmalar rapor edilmektedir. Günümüzde, prensiplerinin daha iyi anlaşılmasıyla daha iyi dizayn edilen ve optimal koşullarda çalıştırılan biyoreaktörler kullanılabilmektedir.

2.6.3.2 Biyodamlatmalı filtreler

Biyodamlatmalı filtrelerde, gaz sürekli olarak, biyolojik sistem için gerekli olan temel besinleri içeren sulu çözelti ile paketlenmiş bir yatağa aktarılmaktadır. Şekil 2.30'da biyodamlatmalı filtre prosesinin tipik şeması görülmektedir.



Şekil 2.30 Biyodamlatmalı filtre proses şeması (Mudliar vd. 2010)

Mikroorganizmaların üzerinde büyüdüğü paketli malzeme, biyofiltredeki biyofilm gibidir. Başlangıçta, giderilecek koku kaynakları, biyofilmi çevreleyen sulu film tarafından emilmekte ve daha sonra biyoarıtım (biyobozunma) biyofilm içinde gerçekleşmektedir. Biyofiltrelerde paketli malzeme olarak; reçineler, seramikler, selit, poliüretan ve köpük kullanılmaktadır. Ancak, bu malzemelerin bir çoğunun spesifik yüzey alanı sınırlıdır.

Biyodamlatmalı filtreler, biyofiltrelere göre, çevre koşullarını daha iyi kontrol edebilmektedirler. Biyodamlatmalı filtrasyon, olgunlaşmaya başlayan bir teknolojidir. ve tam ölçekli biyodamlatmalı filtrelerin sayısı artmaktadır. Geçtiğimiz 2-3 yılda kimyasal yıkayıcı proses ünitelerinden, biyodamlatmalı filtrelere birçok başarılı dönüşümler gerçekleşmiştir. Biyodamlatmalı filtrenin avantaj ve dezavantajları çizelge 2.7’de verilmektedir (Mudliar vd. 2010).

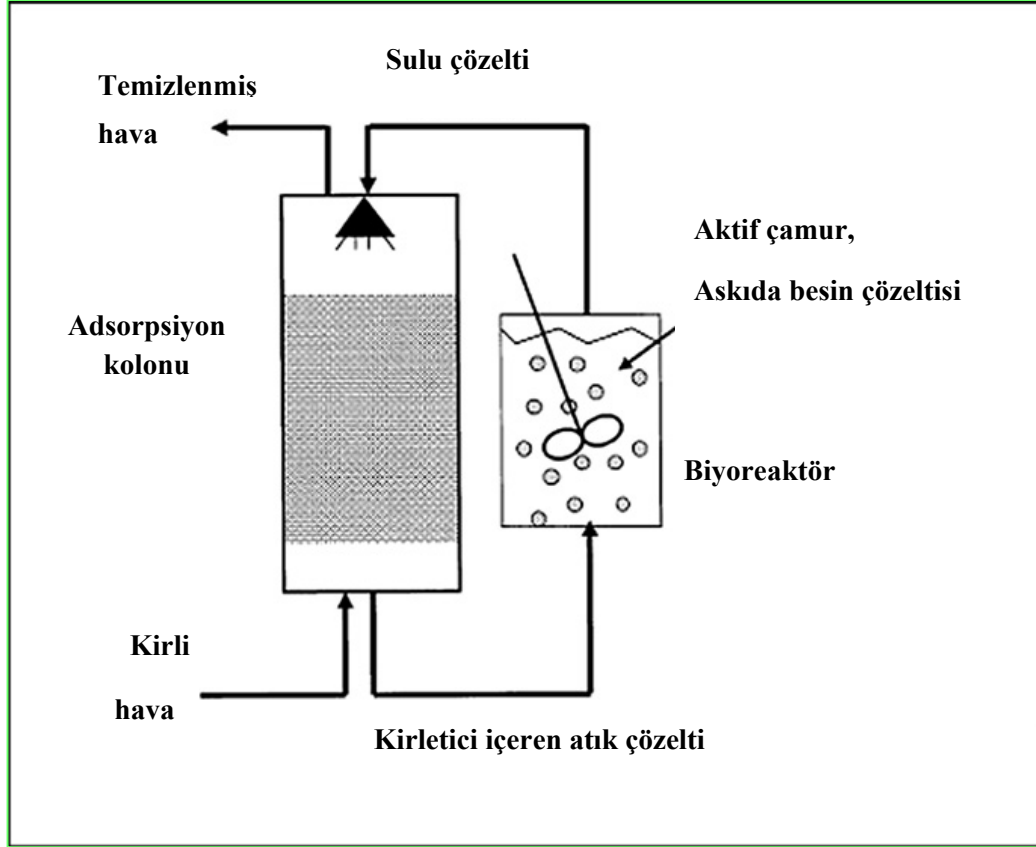
Çizelge 2.7 Biyodamlatmalı filtre kullanımının avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Ucuz işletme ve yatırım maliyeti	Filtre yatağında aşırı biyokütle birikimi.
Az basınç düşüşü	İnşası ve işletmesindeki karmaşıklık.
Uçucu organik bileşenlerin asit bozunma ürünlerini giderebilme yeteneği.	İkincil atık buharlar.

2.6.3.3 Biyoyıkayıcılar

Bir biyoyıkayıcı ünitesi (Şekil 2.31) iki alt birimden oluşmaktadır:

1. Absorpsiyon ünitesi
2. Biyoreaktör ünitesi



Şekil 2.31 Biyoyıkayıcı proses şeması (Mudliar vd. 2010)

Biyoyıkayıcının absorpsiyon ünitesinde, gaz içindeki koku kaynakları, sıvı faza aktarılmaktadırlar. Gaz ve sıvı fazlar ambalaj malzemesi içerebilmekte ve kolon içinde aktarmaktadırlar. Bunun yanında inert ambalaj eklenmesi, uçucu organik bileşikler ve sulu faz arasında aktarım yüzey alanında artış sağlamaktadır.

Yıkılmış gaz fazdan ayrılan kokulu kaynaklarca kirlenmiş sıvı faz, bir biyoreaktöre pompalanmaktadır. Bu reaktör ünitesi, mikroorganizmaların büyümesi ve bakımı için gerekli olan sulu besin çözeltilerini sağlamaktadır. Biyoyıkayıcıların bir çoğu, atık su arıtma tesislerinden elde edilen aktif çamur ile işletilmektedirler. Biyoyıkayıcı kullanımının avantaj ve dezavantajları çizelge 2.8’de listelenmektedir (Mudliar vd. 2010).

Son yıllarda, uçucu organik bileşiklerin giderimi ve kokunun iyileştirilmesi için biyoyıkacılar modifiye edilmektedirler.

Biyoyıkayıcılar, 5 ana grupta toplanmıştır:

- 1- Bulamaç Biyoyıkayıcılar
- 2- Anoksik Biyoyıkayıcılar
- 3- İki Sıvı Faz Biyoyıkayıcılar
- 4- Hava Asansörlü Biyoyıkayıcılar
- 5- Sprey Kolon Biyoyıkayıcılar

Çizelge 2.8 Biyoyıkayıcı kullanımının avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
İşletme kararlılığı ve işletme parametrelerini daha iyi kontrol edebilme (Besin, pH)	Düşük Henry katsayılı bileşenler kolayca çözünür. (Alkoller, ketonlar)
Daha az basınç düşüşü	Gaz-sıvı kütle transferi için özgül alan azdır.
Daha küçük alan gereksinimi	Fazla çamur üretimi
	Sıvı atık üretimi

Biyoyıkayıcılar, genellikle suda çözünebilen kirleticiler içeren atık gazların iyileştirilmesinde kullanılan bir yöntemdir. (Henry Yasası Katsayısı, $H < 0.01$) Biyoyıkayıcılar, küçük alan gereksinimleri, yüksek yükleme hızları, güvenilir işletme, düşük riskli tıkanma ve düşük işletme maliyeti nedeniyle gazdaki koku kaynaklarının giderilmesinde önemli avantajlar sağlamaktadır.

2.6.3.4 Membran biyoreaktörler

Membran reaktörler (Şekil 2.32), gazdaki koku kaynaklarının giderilmesine alternatif olarak dizayn edilen biyoreaktörlerdir.

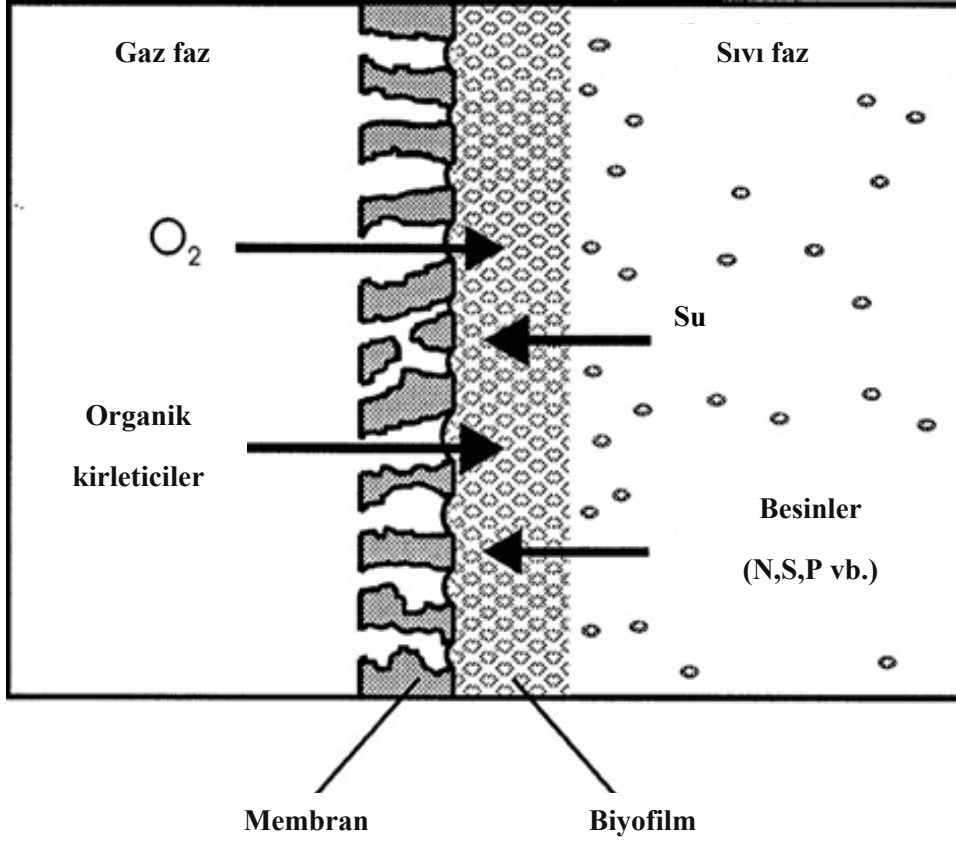
Membran reaktörler, daha önce açıklanan biyoreaktörlerin hiç birinde bulunmayan, kirleticilerin seçici geçirgenliğine izin vermektedirler. Gaz faz ve biyofilm faz arasındaki konsantrasyon farkı, membran difüzyonu için itici güç sağlamaktadır. Herhangi bir basınç farkı uygulanmamaktadır. İtici güç, uçucu bileşenin, hava-su

bölümündeki difüzyon ayırma katsayısına bağlıdır. Difüzyon ayırma katsayısı yüksek olan bileşenlerin, kütle aktarımı için itici gücü küçüktür. Mikrobiyolojik popülasyonun biyolojik yok olma (yıkım) aktivitesine bağlı olan sıvı konsantrasyonu da itici gücü etkilemektedir.

Membran biyoreaktörlerde, diğer biyoreaktörlerin tersine; sıvı faz, biyofilmin karşı tarafında yer almakta ve suda çözünen koku kaynaklarının kütle aktarımı için çok az bariyer oluşturmaktadır. Membran reaktörlerinin avantaj ve dezavantajları çizelge 2.9'da listelenmektedir (Mudliar vd. 2010).

Çizelge 2.9 Membran biyoreaktör kullanımının avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Hareketli bir aksam yoktur.	İnşaatı çok maliyetlidir
Büyütülmesi kolay bir proses.	Proses çalışmalarına ihtiyaç vardır.
Gaz ve sıvı akış hızı bağımsız değiştirilebilmektedir. (Sel, yükleme, köpük sorunu yoktur)	



Şekil 2.32 Membran biyoreaktör proses şeması (Mudliar vd. 2010)

Membran biyoreaktörlerde koku giderim hızı, mikrobiyal popülasyonun aktivitelerine büyük ölçüde bağlı olmaktadır. Membran biyoreaktörler, mikro gözenekli membranlar ve yoğun membranlar olmak üzere iki çeşitten oluşmaktadır.

Mikro gözenekli membranlar, polipropilen ya da teflon karışımı polimerlerdir ve gözenek çapı, 0,01-1,0 μm aralığındadır. Membran malzemesi hidrofobik olduğundan, gözenekler gazla dolmaktadır. Sıvı fazındaki kritik basınç geçilmedikçe, su gözeneklere giremez. Gözenek alanı, membran alanının % 30-85 arasındadır. Eğer gözenek dağılımı başarılı bir şekilde kontrol edilemezse ya da çok büyük gözenekler varsa; organik sızma meydana gelmekte, kütle aktarımı azalmakta ve gaz faz tıkanmaktadır.

Yoğun membranlarda, gözenek yoktur. Koku kaynağı kirleticiler, direk membrana çözünmekte ve zarda difüze olmaktadır. Difüze edilen organik bileşikler, membran

malzemesine adsorplanmakta ve difüzyon yoğun polimer üzerinde gerçekleşmektedir. Yoğun membranın kütle aktarım katsayısı, karışım içindeki uçucu bileşenlerin hem difüzyonluğuna hem de çözünürlüğüne bağlı olmaktadır. Her bir uçucu bileşen için çözünürlük ve difüzyon farklılık göstermektedir. Yoğun membranlar, genellikle tüp (silikon tüpler) şeklinde olabilmektedirler. Kompozit membranlar, spiral, plaka, çerçeve ve boş fiber şeklinde olabilmektedirler. Hem mikro gözenekli hem de yoğun membranlara gaz-sıvı bağlantıları yapılabilmektedir.

Biyofilmin kalınlaşması ya da sıvı kanalların tıkanması, membran biyoreaktörlerin performansını büyük ölçüde düşürmektedir. Membran biyoreaktörler üzerine yapılan bütün çalışmalar laboratuvar ölçeklidir. Membran malzemeler üzerine biyokütlenin etkisiyle ilgili uzun süren araştırmalar mevcut değildir. Bu nedenle, biyofilmi gözlemleyen, yeni stratejilere ve mikrobiyal aktiviteyi karalı hale getirecek çalışmalara ihtiyaç vardır. Çizelge 2.10'da biyoreaktör tiplerinin kritik proses parametreleri kıyaslanmaktadır (Mudliar vd. 2010).

Çizelge 2.10 Biyoreaktörlerin biyokritik proses parametrelerinin karşılaştırılması

Bioreaktör Tipi	Nem	Besin/ pH	Tıkanma	Aktarım gereksinimi	Hava akışında kanallaşma
Biyofiltre	Yüksek Duyarlı	Yüksek Duyarlı	Duyarlı	Duyarlı	Yüksek Duyarlı
Biyodamlatmalı filtre	Duyarsız	Duyarsız	Yüksek Duyarlı	Yüksek Duyarlı	Duyarlı
Biyoyıkayıcılar	Duyarsız	Duyarsız	Duyarsız	Duyarlı	Duyarsız
Membran reaktörler	Duyarsız	Duyarsız	Yüksek Duyarlı	Duyarlı	Duyarsız

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Araştırılan kaynak çalışmaları üç bölüm halinde gruplanmaktadır:

- Şeker Sanayinde Kokuya Neden Olan Bileşenleri Belirleme Çalışmaları
- Şeker Sanayinde Kokuyu Giderme Çalışmaları
- Şeker Dışındaki Endüstri Kuruluşlarında Koku Giderme Çalışmaları

3.1 Şeker Sanayinde Kokuya Neden Olan Bileşenleri Belirleme Çalışmaları

Pancar kokusu üzerinde yapılan çalışmalar 1921 yılında başlamaktadır. Andrlik tarafından yapılan ilk çalışmalarda damıtma ile pancardan ekstrakte edilen uçucu maddeler, ‘pirol türevleri’ olarak sınıflandırılmaktadır (Andrlik vd.1921).

Modern yeni analitik yöntemler, bu alanda yeni görüşler ortaya çıkmasına olanak sağlamaktadır. Tat ve koku algılarının etkileşimi, lezzet (rayiha) olarak tanımlanmaktadır. 1976 yılında pancar melasında rayiha üzerine çeşitli çalışmalar yapan Tress, pancar melasında 50’den fazla uçucu madde tespit etmiştir. Tress çalışmalarında, pancar melasının, asetik asit ve formik asite ek olarak alifatik, aromatik asitler, furan ve fenol gibi azot içeren hetero halkalı bileşenler de içerdiğini rapor etmektedir (Poel vd.1998).

Monte vd. (1981) çalışmalarında, şeker pancarı ve şeker fabrikası ürünlerinde tat ve koku üzerine literatür araştırmaları yapmışlardır. Bu çalışmalarda, kamış ve pancardan elde edilen melas ve şurupların koku ve tatlarının birbirlerinden belirgin şekilde farklı olduğu görülmektedir. Pancar veya kamıştan elde edilen katı ve sıvı haldeki beyaz şekerlerin kokularının birbirinden farklı olduğu gözlemlenmektedir. Bu farklılık, 35 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda ve %1’in üzerindeki derişimlerde daha belirgin hale gelmektedir. Geosmin adı verilen bir maddenin beyaz şekerde kokuya neden olan madde olduğu düşünülmektedir. Bu madde, kamış şekerinde 3 mg/kg ve pancar şekerinde 15 mg/kg olarak tespit edilmektedir.

Pancar şekeri teknolojisinde koku maddesi olan geosminden bahseden bir diğer araştırmacı da Tjebbes vd.'dir (1988). Şeker pancarı, pancar şekeri ve pancar şekeri fabrikasyonu ara ürünlerinin tipik topraksı tat ve kokusu pek çok bileşenden kaynaklanmakla beraber bu olayda özellikle geosmin adlı maddenin rol aldığından bahsedilmektedir. Tjebbes. vd. (1988)' in çalışmalarına göre; şeker pancarı, pancar şekeri ve pancar şekeri fabrikasyonu ara ürünlerinde tat ve koku oluşumuna etki eden diğer bileşenler; saponinler, pirazinler, aldehitler ve üretimde istenmeyen şeker parçalanma reaksiyonları sonucu ortaya çıkan bileşiklerdir.

Marsili vd. (1994) çalışmalarında, pancar şekerinde kokuya neden olan bileşenleri incelemişlerdir. Bu çalışmada, GC-MS-OD (gaz kromatografi-kütle spektrofotometresi-koku dedektörü) analiz tekniklerini kullanmışlardır. İki farklı yöntemden faydalanarak pancar şekerine koku veren maddeleri tespit edilmektedir. Bu yöntemlerden birincisi CLSA (closed-loop stripping analysis)'dir. Bu yöntem kapalı çevrim sıyırma analiz prensibine dayanmaktadır. İkincisi; DTD (direct thermal desorption)' dir. Bu yöntem ise doğrudan ısı salınım prensibine dayanmaktadır.

Marsili vd. (1994) çalışmalarında, tespit edilen ve kötü kokuya sebep olan kimyasal maddeler çizelge 3.1'de listelenmektedir.

Çizelge 3.1 Pancar şekerinde kötü koku oluşturan maddeler (Marsili vd. 1994)

CLSA ile tespit edilenler

- Kloroform
- Pentan
- 3-Metilbütanol
- Asetik asit
- Tetrahidro-2,3,-dimetil-2-furanol*
- Bütil asetat
- Furfural
- Furfuril alkol
- 5-Metil-2(3H)-furan
- Benzaldehit
- 1-Oktan-3-ol
- 2-Oktanol
- 2-Etilhekzan-1-ol
- Karvon¹
- 2-Metilhekzilproponat*

*: kütle spektrofotometresinde deneme amaçlı çalışılanlar

¹: terpenoid grubu kimyasal

DTD ile tespit edilenler

- 2,5-Dimetilpirazin
- Diklorobenzen
- Asetik asit
- 3-Metil-2-bütanol
- Propiyonik asit
- 2-Pentanol
- 2-Bütanol
- Bütirik asit
- İzovalerik asit
- 2-Pirolidin

Çizelge 3.1’de listelenen koku kaynaklarından miktarı tespit edilebilenler çizelge 3.2’de görülmektedir. Kokuya sebep olabilen kimyasal maddelerin miktarı $\mu\text{g/kg}$ olarak verilmektedir. Ayrıca, yem ve küf kokusuna sahip beyaz şeker numunelerinin duyu analizi puanlaması en kötü koku 10 puan ve en iyi koku 1 puan olacak şekilde puanlanmaktadır (Marsili vd. 1994).

Çizelge 3.2 Yem ve küf kokulu şekerlerin koku kaynakları ve duyu puanları

Numune	Geosmin ($\mu\text{g/kg}$)	Furfural ($\mu\text{g/kg}$)	2,5-Dimetil-pirazin ($\mu\text{g/kg}$)	Bütirik asit ($\mu\text{g/kg}$)	İzovalerik asit ($\mu\text{g/kg}$)	Duyu koku puanı
1	<0.025	<10	2.3 ± 0.5	43.4 ± 0.7	19.7 ± 0.9	4.63 ± 0.75
2	<0.025	<10	4.9 ± 1.4	63.6 ± 4.0	78.7 ± 4.8	3.88 ± 0.63
3	<0.025	<10	15.4 ± 1.9	197 ± 8.0	105 ± 6.0	7.50 ± 0.41
4	<0.025	<10	3.4 ± 1.3	247 ± 15	60.2 ± 3.1	8.63 ± 0.48
5	<0.025	<10	4.9 ± 1.1	47.2 ± 2.6	61.0 ± 0.5	6.88 ± 1.18
6	<0.025	<10	1.7 ± 0.5	990 ± 20	88.2 ± 3.2	7.25 ± 0.5
7	<0.025	<10	2.1 ± 0.4	55.9 ± 2.2	32.0 ± 1.7	1.50 ± 0.5

Bu koku yapan maddelerin bazıları pancarın silolanması ve/veya ekstraksiyonu sırasında mikrobiyolojik faaliyetler nedeniyle daha yüksek konsantrasyonlarda oluşabilmektedir. Bu kokuyu oluşturan maddeler şekerin depolanması sırasında yeterli bir havalandırma sistemi uygulanarak kısmen uzaklaştırılabilmektedir.

Benzer çalışmaları yapan Godshall vd. (1995) çalışmalarında, en çok 5 mg/kg asetik asit, 2 mg/kg propiyonik asit, 0.05 mg/kg bütirik asit ihtiva eden beyaz şekerlerde anormal kokular tespit etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmalar sonucunda; Godshall ve arkadaşları pancar şekerinde koku veren farklı bileşenlerin koku karakteristiklerini belirlemişlerdir (Çizelge 3.3). Marsili ve Godshall tarafından beyaz şekerde tespit edilen bu koku verici maddelerin bazıları daha önce de bahsedildiği gibi 1976 yılında Tress’in melasta yapmış olduğu çalışmalarda da tespit edilmektedir.

Çizelge 3.3 Pancar şekerinde koku oluşturan maddelerin koku karakteristikleri

Bileşik	Koku Tipi*
Diasetil	Karamela
3-Metil bütanol	Çikolata
Asetik asit	Asidik
Propiyonik asit	Asidik
Bütirik asit	Bozulmuş tereyağı
İzovalerik asit	Bozulmuş peynir
Oktanal	Otsu , genzi yakan tat , narenciye
Nonanal*	Narenciye, otsu
Dekanal	Çiçeksi , narenciye , sardunya
2-Andekanal	Gül , narenciye
Furfural	Karamel
Benzaldehit	Badem,
Asetofon	Çiçeksi, badem
5-HMF	Koku yok, genzi yakan tat
2-Deken-1-ol	-

*Bu bileşiklerden bazılarının verdiği koku, bileşiğin derişimi ile doğrudan ilişkilidir. Örneğin; nonanal bileşiğı, şişeden koklanırken yağimsı, tanımlanamayan bir kokuya sahipken, kağıt gibi bir yüzey üzerinde buharlaştığında ise narenciye gibi kuvvetli keskin bir koku vermektedir.

Colonna vd. (1996) çalışmalarında, Amerika’da üretilen pancar şekerinde ve şeker üretim prosesinde farklı noktalardan alınan numunelerde koku kaynağı olan bileşenleri araştırmışlardır. Bu çalışmada 7 yerel farklı fabrikadan numuneler alınmaktadır. Koku oluşturan bileşikler, sıvı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyon çözücüler kullanılarak numunelerden ayrıldıktan sonra GC, IC, MS ve duyuşal analizlerle karakterize edilmişlerdir. Ekstraksiyon en az 2 gün sürmektedir. Ayrıca, birçok dış kuruluş laboratuvarının analitik servislerinden faydalanılmıştır. (Minnesota Üniversitesi Gıda Bölümü, Montgomery-Watson Laboratuvarları ve Philadelphia Suburban Water firmasıdır.

Colonna vd. (1996) çalışmalarında, şeker, şuruplar ve yıkama suyunda 40'ın üzerinde bileşen tespit etmişlerdir. Bunları; uçucu yağ asitleri, hekzanal, vanilin, a-terpinoleol, pirazinler ve diğer bileşikler oluşturmaktadır. Santrifüj yıkama suyu ve tephir kondensatlarında; Geosmin ve MIB bulunmaktadır. Santrifüj yıkama suyunda pirazinler (2-metil-, 2/5, 2/6 dimetil-, 2,3-dimetil-, 2,3,5-trimetil ve 2,3,5-tetrametil pirazin) ve uçucu organik yağ asitleri (asetik, propiyonik, izobütirik, bütirik, izovalerik, valerik) bulunmaktadır. Pancar şekerinde asetik asit ve izobütirik asit tespit edilmiştir. Fabrikanın hava numunelerinde de koku yapıcı bileşenler tespit edilmiştir.

MIB, numunelerin sadece altısında bulunmuştur ve miktarları eşik altındadır, olfaktorimetrede tespit edilememektedirler. Diğer bir yanda Geosmin, numunelerin çoğunda bulunmaktadır ve olfaktometrede insan koku eşiğini aşacak şekilde mevcuttur. Geosmin miktarı özellikle ikinci kondensatta yüksektir. Geosmin ve MIB miktarı, fabrikadan fabrikaya ve aynı fabrikada kampanya boyunca değişkenlik göstermektedir. Santrifüj yıkama suyunda tespit edilmeleri, beyaz şekerde de olabileceği tahminini doğurdu ve şeker numuneleri, MIB ve Geosmin taraması için Montgomery-Watson Laboratuvarlarına gönderilmiştir. Hiçbir şekerde MIB ve Geosmin tespit edilmemiştir. Ancak, 1996'dan önce küflü kokusu nedeniyle iade edilen şekerde 300 ppt MIB tespit edilmektedir.

Philsgard vd. (1998,1999, 2000) çalışmalarında, farklı saflıktaki sıvı pancar şekerlerinde prosesteki uçucuları gözlemlemek için duyu analizi ve tepe boşluğu ekstraksiyonu (HS) tekniğini kullanarak ve bileşenleri GC'de belirlemektedirler. Sıvı pancar şekerlerinde koku kaynağı maddeleri, pirazinler, aldehitler ve furanlar olarak belirlenmişlerdir. Bu bileşenler sadece kalitatif olarak tespit edilmişlerdir.

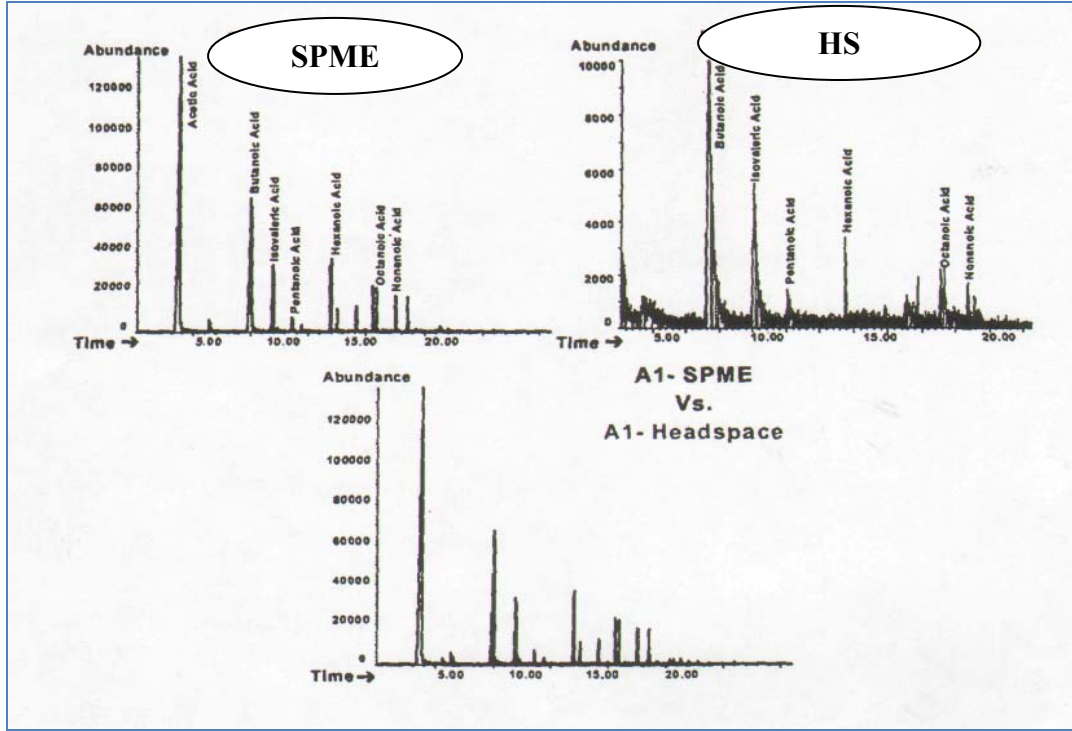
Batista vd. (2002) çalışmalarında, katı faz mikro ekstraksiyon tekniğini kullanarak, kamış ve pancar şekerlerindeki yarı kantitatif uçucu analizlerinden bütirik asit analizinin optimizasyonunu rapor etmektedirler.

Moore vd. (2003) çalışmalarında, kötü kokuya neden olan bileşenleri tespit etmek için, Amerika'da yedi yerel bölgeden alınan pancar şekerlerinde incelemeler yapmaktadırlar.

Şeker numunelerine, SPRI duyuşal panelistleri tarafından duyuşal sınıflama yapılmaktadır. Pancar şeker numuneleri, kabul edilir (iyi kokulu), sınırda ve retlik (kötü kokulu) olmak üzere 3 grupta sınıflandırılmaktadırlar. Şekerdeki uçucuların ayrılması için 2 teknik kullanılmıştır. Bunlar; Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) ve Tepe Boşluğu Ekstraksiyonu (HS)'dir. Uçucuların belirlenmesi için GC-MS kullanılmıştır. Daha önceki literatür çalışmalarında özellikle ekstraksiyon süresinin 2-3 gün kadar uzun sürmesinden şikayet edilmekteydi. Bu nedenle bu çalışmada hem çözücü gerektirmeyen hem de analiz süresi 15-30 dakika kadar süren pratik SPME ve HS teknikleri kullanılmıştır.

SPME analizi için; 2 ml şişe içine 0.75 gram şeker tartılarak, 15 dakika 65°C'de ön ısıtma yapılmaktadır. 50 µm film DVB/CAR/PDMS elyaf içeren fiberin şırıngası numune şişesinin septumunu delerek numunenin tepe boşluğuna konumlandırılmaktadır. Sonra, şırınga içindeki elyaf indirilerek, numunenin tepe boşluğunda 15 dakika bekletilmektedir. Sürenin sonunda elyaf tekrar şırınganın içine çekildikten sonra, şırınga GC'nin enjeksiyon portuna 2dakikada enjekte edilmektedir. Elyafın üzerine adsorplanan uçucu bileşikler, GC'ye desorplanmaktadırlar. Kalitatif çalışmadan elde edilen bileşenlerin pik alanları şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'de kıyaslanmaktadır (Moore vd. 2003).

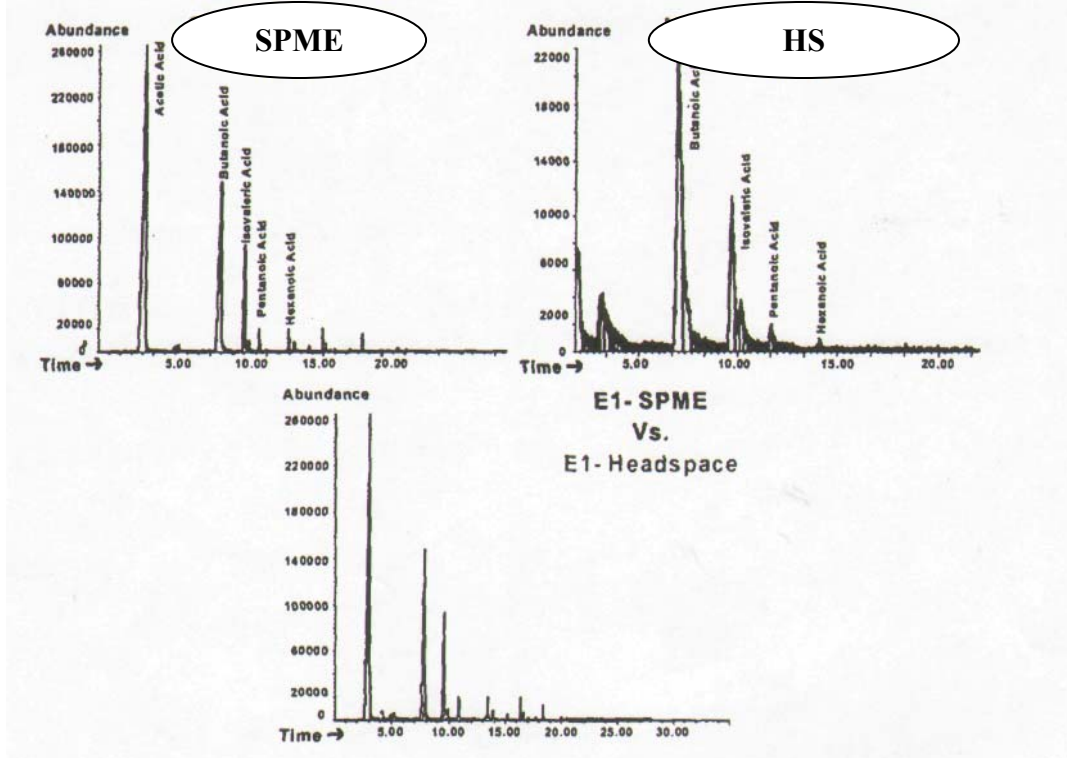
HS analizi için; 10 ml şişe içine 5 gram şeker tartılmakta ve 20 dakika 65 °C'de ön ısıtma yapılmaktadır. Şişeler delinerek, tepe boşluğundaki havadan 2.5 ml alınarak ve direk enjeksiyonla GC'ye aktarılmaktadır. Moore çalışmasında ayrıca şekerde kokuya neden olan uçucu bileşenlerin analizinde kullanılan iki tekniğı (SPME ve HS) de kıyaslamıştır. Şekerde kokuya neden olan uçucu bileşenlerin belirlenmesi için en iyi analiz tekniğı, SPME tekniğıdir.



Şekil 3.1 İyi kokulu şeker A1'in SPME ve HS kromotogramları (Moore vd. 2003)

Şekil 3.1'de, kabul edilir temsili şeker numunesinin (A1), SPME ve HS kromotogram görüntüleri görülmektedir (Moore vd. 2003). Y-ekseninde görülen ölçümler, pik yoğunluğu baz alınarak belirlenen göreceli ölçümlerdir ve sayısal ölçümler değildirler. SPME kromotogramı (yukarıda solda), uçucu yağ asitlerinin pikleri için çok iyi integrasyon göstermekte ve 20000'den 140000'lere kadar çeşitli aralıkta okunmaktadır. Aynı şeker numunesinin HS analizi (sağ üst) ise; 2000'den 10000'e kadar aralıkta okunmaktadır.

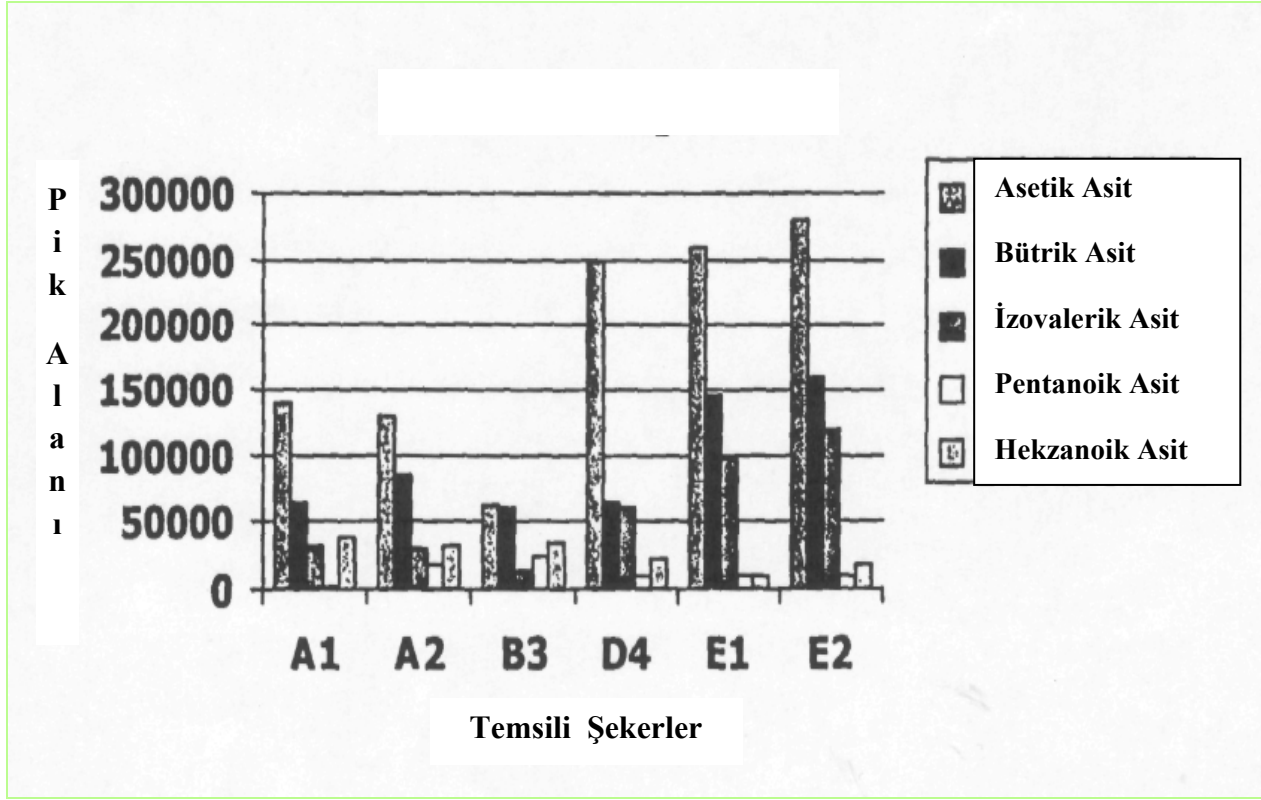
HS analizinde düşük konsantrasyonlu bileşenlerle beraber baz alınan birçok titreşim vardır. Ayrıca, HS kromotogramı üzerinde asetik asit bulunmamaktadır. Çünkü; elüsyon aralığının geniş olması ve HS'den karışan hava piki nedeniyle belirlenememektedir. Şekil 3.2' nin altındaki kromotogram, A1 numunesinin SPME ve HS kromotogramlarını göstermektedir. Kromotogram görüntülerindeki farklılık dramatiktir.



Şekil 3.2 Kötü kokulu şeker E1'in SPME ve HS kromotogramları (Moore vd. 2003)

Şekil 3.2'de sol üst kromotogram, SPME analizlerini göstermektedir. Şekil 3.1'deki A1 ile karşılaştırılırsa; asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit çok daha yüksek seviyelerdedirler ve en yüksek asetik asit 260000 bulunmaktadır. Ret edilen şekerlerde hekzanoik asit ve oktanoik asit gibi yüksek molekül ağırlıklı organik yağ asitleri düşük konsantrasyonlarda görülmektedir. Muhtemelen bu durum, elyafın emme özelliğinin etkisiyle düşük molekül ağırlıklı bileşenleri daha yüksek seviyede emmesinden kaynaklanmaktadır.

Sağ üst kromotogram, HS analizlerini göstermektedir. HS analizinde, E1 numunesinde yüksek seviyede bütirik asit ve izovalerik asit pikleri açık görünmesine karşın, maksimum ölçülebilen yalnızca 22000'dir. Altındaki kromotogram görüntüsü, SPME ve HS' i kapsamaktadır. İki metot arasında yine geniş duyarlılık farkı görülmektedir.



Şekil 3.3 Temsili şekerlerin SPME’ de belirlenen bileşenleri (Moore vd. 2003)

Şekil 3.3’de kabul edilir şeker (A1, A2), sınırda şeker (B3,D4) ve retlik şeker (E1, E2) numunelerinin SPME analizlerinin karşılaştırılması görülmektedir (Moore vd.2003). Kabul edilir temsili şekerlerde hekzanoik asit seviyesi daha yüksektir. Retlik şekerler daha yüksek seviyede asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit içermektedir. Sınırda şeker numunesi (D4), yüksek seviyede asetik asit içermekte ancak düşük seviyede bütirik asit ve izovalerik asit içermektedir. Asetik asit şekeri sınırda kategorisine taşıyan belirteçtir.

3.2 Şeker Sanayiinde Kokuyu Giderme Çalışmaları

Şeker sanayinde koku giderme amaçlı yapılan çalışma ve yayınlanan literatür çalışmaları çok azdır.

Colonna vd. (1996) çalışmalarında, aktif adsorbent kullanımının pancar şekerindeki kötü kokulara etkisini incelemektedir. Bu amaçla UOP firmasının ürettiği Abscents adlı

ürün kullanılmaktadır. Bu ürün, zeolitten yapılan katı fazda ve toz, boncuk ve fayans olmak üzere üç farklı formda bulunmaktadır. Bu ürün, havada ve suda bulunan koku yapıcı bileşenleri ve saturasyon sonrası uçucuları adsorplama kapasiteleri bulunmaktadır ve ısı ile tekrar kullanılabilirler. Kötü kokulu pancar şekeri ile şişelenmiş kavanozların tepe boşluğundaki tüm kokular, Abscents'ler tarafından 1 saatten az sürede yok edilmektedir. Bu çalışma duyusal olarak yapılmasına ve sayısal sonuçlar bulunmamasına karşın sonuçlar cesaret vericidir. Abscentsler gibi aktif adsorbentlerin kullanımı, şeker üretim aşamasında, üretilmiş beyaz şekerlerde kokuyla baş edilmesinde ek bir seçenek oluşturmaktadır. Bu tür adsorbentlerin kullanımının maliyete etkisinin araştırılması tavsiye edilmektedir.

Stiren divinilbenzen reçineler, fruktoz mısır şurubundaki rengi gidermek amaçlı kullanılmaktadırlar. Zamanla bu reçinelerin aynı zamanda istenmeyen tat ve kokuları da giderdiği gözlenmiştir. Colonna vd. (1996) çalışmalarında, ayrıca santrifüj yıkama suyunu laboratuarda optipore reçineden geçirmektedir. Optipore reçine stiren divinilbenzenden yapılmaktadır. Reçineden geçirilmeden önce beyaz şeker santrifüj suyu, keskin haşlanmış mısır kokmakta ve UV-emici malzeme içermekteyken; reçineden geçirildikten sonra, tatlı, mısır şurubu gibi kokmakta ve UV-emiciliği önemsenmeyecek kadar az olmaktadır. Santrifüj yıkama suyunu, reçineden geçirmeden önce ve reçineden geçirdikten sonra örnekler GC'ye verilmektedir. GC'de birçok bileşenle beraber özellikle pirazinlerin miktarında belirgin azalma gözlenmektedir. Miktarında büyük oranda azalma gözlenen bir diğer grup ise, organik yağ asitleridir.

Şeker koku oluşturan kaynakların bazıları (Geosmin, MIB), fabrikaya pancarla girerken; diğerleri (uçucu organik yağ asitleri, pirazinler) ise, şeker üretilirken fabrikasyon sırasında oluşmaktadırlar.

Duffault vd. (2004) çalışmalarında, şeker sanayinde ozonun potansiyel uygulamalarını araştırmışlardır. Modern ozon üretim tesisleri sayesinde yüksek derişimlerde ucuza ozon üretmenin mümkün olduğunu ve ozonun iyi bir reaksiyon kinetiği olduğunu görmüşlerdir.

Ozonun 1982'de ABD'de FDA tarafından, GRAS madde olarak sınıflandırılması, ozonun gıda sanayinde bir çok alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. SPRI, pancar şekerinde kokuların giderilmesi için, ajan olarak havanın ve ozonun kullanılmasını kararlaştırmıştır.

Duffault vd. (2004) çalışmalarında, SPME, GC-MS tekniklerini kullanmaktadırlar. Ozon, hava kaynağı kullanılarak saatte 0.45 gram ozon üreten bir jeneratör kaynağı ile temin edilmektedir. Kokunun iyileştirilmesi aşamasında şekeri ısıtmak için şeker örnekleri bir su banyosuna bağlı, dikey çift ceketli bir cam kolona yerleştirilmektedirler. Her deneyde iyileştirme 50 gram şeker numunesinde yapılmaktadır. İyileştirmeden sonra şekerler bir saat camı üzerine yayılmakta ve cam kaplarda saklanmaktadırlar.

Deneyisel çalışmalarda, 5 farklı Kuzey Amerika bölgesinden alınan set halinde pancar şekeri numuneleri kullanılmaktadır. Her şekere duyusal puanlar verilmektedir.(kabul edilebilir, sınırda ve retlik). 10 ml'lik şişelere 5 gram şeker numuneleri yerleştirilerek SPME analizleri yapılmaktadır. GC-MS koşulları, Moore vd. (2003) çalışmalarında daha önce bahsettiği gibidir.

Çalışmada kullanılan tüm iyileştirme yapılmamış şekerlerde saptanan uçucular benzer kromatografik görüntüler vermektedir. Kromatogram görüntüleri iki ana grupta toplanmaktadır. İlk grup, oldukça düşük derişimli, kısa zincirli ve alıkonma süreleri 1-7 dakika olan uçucu yağ asitlerini içermektedir. İkinci grup, daha büyük molekül ağırlığı olan ve alıkonma süreleri 22-30 dakika olan uçucu yağ asitlerini içermektedir. Bu iki grup arasında anlamlı derişimi olan sadece birkaç ara bileşik bulunmaktadır. Pikler, SPME fiberden ya da kolondan kaynaklanan kirleticiler olarak belirtilmektedirler.

Bütün şekerlerde görülen 4 temel uçucu yağ asitleri; asetik, bütirik, izovalerik ve pentanoik asittir. Bu uçucu yağ asitleri, pancar şekerindeki birçok temel kokunun sorumlusudurlar ve güçlü kokulara sahiptirler. Sınırda kokulu şekerlerde, heptanoik, hekzanoik, oktanoik ve nanoik asit bulunmaktadır. Bunlar da koku yapan ajanlardır ancak kokuları diğer uçucu yağ asitlerinden zayıftır.

İkinci grupta bulunan uçucular, çoğunlukla alkenler ve doğal çeşitli bir çok bileşenden kaynaklanmaktadır. Ancak bugüne kadar yapılan çalışmalarda, bileşenler tam olarak belirlenememiştir.

Ozon jeneratöre, pompa ile 0.8 lt/dk akış hızında hava sağlanmaktadır. Böylece saatte 0.074 gram ozon üretilmektedir. Oda sıcaklığında, 240 ppm (10 dakika), 480 ppm (20 dakika) ve 960 ppm (40 dakika) ozon derişimlerinde çalışılmaktadır. 240 ppm ozonla yapılan analizler neticesinde uçucu bileşenlerde belirgin bir değişim gözlenmemektedir. 480 ppm ve 960 ppm ozonla iyileştirme sonunda, kokusu güçlü olan asetik, bütirik, izovalerik asit miktarları azalırken, kokusu zayıf olan hekzanoik, heptanoik, oktanoik ve nanoik asit miktarı artmaktadır. Ayrıca, oksidasyon sonucu kokusu güçlü olan yeni aldehit grupları oluşmaktadır. Bunlar; nanonal, dekonal ve dodekonaldır. Ozonlama dozajı arttıkça etkisi de artmaktadır. Ozonlama ile kokusu iyileştirilen şeker numunelerinde koku yapıcı bileşenlerin değişimi çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Ozon ile iyileştirilen şekerlerde bileşenlerin % değişimi (80 °C ve 960 ppm)

Bileşen	A	B	C	D	E
Asetik asit	69.5	50.2	54.1	59.3	51.5
Bütirik asit	10.1	48.1	35.4	7.4	36.5
İzovalerik asit	54.4	72.1	82.3	64.5	65.0
Pentanoik asit	19.4	51.6	73.9	43.5	48.3
Hekzanoik asit	22.3	58.1	84.0	62.6	100
Heptanoik asit	100	100	100	100	100
Oktanoik asit	100	100	100	100	100
Nanoik asit	100	100	100	100	100

% Artma

% Azalma

Ozonla iyileştirmeye sıcaklığın etkisini incelemek için aynı numuneler, 80°C’de ve 960 ppm (40dakika) ozonlanmaktadır. Burada amaç, şeker sıcaklığını arttırarak, şeker kristallerini çevreleyen şurup tabakasının viskozitesini azaltmaktır. Böylece, ozon daha geniş bir alana sirküle edilmektedir. Bütün yüksek molekül ağırlıklı bileşenler yok olmaktadır. Asetik asit dışındaki bütün uçucu bileşiklerin büyük bir kısmı uzaklaştırılmaktadır. Ancak, asetik asit en az yarısı kadar artmaktadır. Bu durum, asetik asidin, yüksek molekül ağırlıklı uçucuların ozonlanmasından kaynaklanan son

oksidasyon ürünü olduğunu göstermektedir. Ozon, öncelikle asetik asit molekülü üzerinde var olmayan; fenol halkalarını, aminleri ve karbon zinciri üzerindeki çift bağları kırmaktadır.

Hava ile iyileştirmede, 25 ve 80°C’de çalışılmaktadır. Hava, oda sıcaklığında, uçucu yağ asitlerinin giderilmesinde az etkilidir ancak sıcaklık 80°C’ye çıkarıldığında, tüm uçucular belirgin bir şekilde azalmaktadır. Özellikle uçucu yağ asitleri ile asetik asitin büyük bir kısmı uzaklaştırılmaktadır. Havayla yapılan 20 dk iyileştirme çalışmalarında, uçucu yağ asitlerinin % 80’den fazlası yok edilmektedir. İyileştirmenin 40 dakikaya çıkarılması, 20 dakikalık iyileştirmede elde edilen sonuçlardan çok az daha iyidir. Çizelge 3.5’de 80°C’de hava ve ozonla yapılan koku iyileştirme çalışmaları kıyaslanmaktadır.

Çizelge 3.5 Hava ve ozonla yapılan iyileştirme sonuçları (80°C)

	Hava (2.dk)	Hava (40dk)	Ozon (20dk)	Ozon (40dk)	
Asetik asit	% 80.7	% 86.9	% 43.5	% 56.1	% Artma
Bütirik asit	% 87.5	% 90.6	% 10.4	% 11.0	
İzovalerik asit	% 91.8	% 91.8	% 41.8	% 34.6	% Azalma
Pentanoik asit	% 90.6	% 92.5	% 7.3	% 7.3	

Akış hızının etkisini incelemek için, 80°C’de ve 40 dakika iyileştirmede, kolon giriş basıncı 5, 15 ve 25 inç su olarak çalıştırılmaktadır. Yüksek hava akış hızıyla çalışıldığında, hava şekerlerle tekdüze temas edememekte ve tercihlili geçiş yolları oluşturmaktadır. Akış hızı üç katına çıkarıldığında koku yapıcı bileşen giderimi %10 daha azalmaktadır.

Ozon ve havayla yapılan iyileşmeler yüzeysel giderimler olduğundan, kristali çevreleyen şurup filminin derinliklerinde bulunan uçucular yada kristalin içinde bulunan uçucular yüzeye difüzlenip şekerin tekrar kokmasına neden olabilmektedirler. Bunu test etmek için; 25 inç su basınç altında, 80°C’de 40 dakika kokusu havayla ve ozonla iyileştirilen şekerler, saklandıktan sonra, 1., 5., 12. ve 20. günlerinde koklama testleri

yapılmaktadır. Ozonla iyileştirilen şekerler 20. günden önce belirgin kokular yaymaya başlarken; havayla iyileştirilen şekerler, 20. günde belirgin olmayan çok hafif kokular vermektedirler

Pancar şekerinden uçucu kokuların giderilmesinde her aşamada hava ozona göre daha iyi sonuçlar göstermektedir. Ozonla iyileştirme, oksidasyon ürünlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Hava kullanımı, ozona göre daha ekonomiktir. Laboratuvar ölçekli yapılan bu çalışmanın, gelecek çalışmalarda yüksek miktarlarda şekerin hava ile ısıtılmasının daha ekonomik olacağı fabrika koşullarında yapılması tavsiye edilmektedir. Havayla yapılan iyileştirme, şeker fabrikalarında santrifüjlerden şekerin çıktığı ve şekerin yaklaşık 65-70°C olduğu noktada uygulanabilirse, ısıtma enerjisinin korunabileceği ve enerji kaybı olmayacağı vurgulanmaktadır.

3.3 Gaz Karışımlarında Koku İyileştirme Çalışmaları

Şeker sanayinde koku giderimi üzerine yapılan çalışmaların az olması nedeniyle, bu bölümde diğer alanlarda koku giderimi için yapılan literatür çalışmaları incelenmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunu endüstriyel bacalardan yayılan kokuları gidermek amacıyla gaz karışımlarında yapılan çalışmalar oluşturmaktadır.

Raymundo vd. (2000) çalışmalarında, endüstriyel havadaki koku kaynağı olan kükürt dioksiti, aktif karbon adsorpsiyonu ve oksidasyon yöntemlerini kullanarak gidermektedir.

Agronowski vd. (2004) çalışmalarında, kendi hazırladığı standart bir gaz karışımında, filtreleme ile hem partikülleri hem de koku kaynağını (toluen) gidermektedir. Filtrelere aktif karbon yükleyerek, aktif karbonun etkisini de incelemektedirler. Aktif karbon yüklü filtreler, yüksüzlere oranla 2-3 kat koku kaynağını gidermektedirler. Ayrıca, filtre kalınlığı arttırılarak ve akış hızı azaltılarak kokunun ve partiküllerin giderilmesinin verimi de arttırılmaktadır.

Zhang vd. (2008) çalışmalarında, yine standart gaz karışımında koku kaynağı olan toluen ve 1,2 dikloretanı gidermektedirler. Koku giderimi için iyi bir adsorbent olan silika jel kullanılmaktadır.

Demirel vd. (2010) çalışmalarında, doğal zeolit çeşitlerinin özellikle hayvancılıkta koku gideriminin yanı sıra, performans artırma, yumurta kabuk kalitesini iyileştirme gibi çok amaçlı kullanıldıklarına yer vermektedirler.

David vd. (2010) çalışmalarında, kendi hazırladığı standart gaz karışımında uçucu organik yağ asitlerini gidermektedirler. İyileştirilen koku kaynakları, asetik, bütirik, izovalerik, pentanoik, hekzanoik, heptanoik, oktanoik, nanoik asitten oluşmaktadır. Kokuyu gidermek için ticari adı Tedlar olan polivinilflorür film kullanılmaktadır.

Parker vd. (2003) çalışmalarında, çiftlik havasındaki koku kaynağı olan amonyak ve hidrojen sülfürü gidermektedir. Kokuyu gidermek için Tedlar marka polivinilfluorid kullanılmaktadır.

Harreveld vd. (2003) çalışmalarında, standart gaz karışımında uçucu organik bileşikleri gidermektedir. Kokulu bileşiklerin giderimi için, ticari adı Melinex olan polietilen tetraftalat malzemeden yapılmış malzeme kullanılmaktadır.

Yamanaka vd. (2009) çalışmalarında, yerel havadaki uçucu organik bileşikleri gidermek için Nalophan marka olan polietilen tetraftalatı kullanmaktadırlar.

Koziel vd. (2006) çalışmalarında, standart gaz karışımındaki uçucu yağ asitlerinin gidermektedir. Kokuyu gidermek için, Melinex, Teflon, Tedlar ve foil marka farklı polimerlerden yararlanmaktadırlar. Ayrıca performansları incelenmektedir. En iyi performans sıralamaları; Melinex, Teflon, Tedlar ve foil olarak belirlenmektedir.

Mochalski vd. (2009) çalışmalarında, yerel havadaki sülfür bileşiklerini gidermektedir. Nalophon, Tedlar, Teflon ve Flexoil marka polimerleri kokuyu gidermek için

kullanılmaktadırlar. Koku giderim performansları sırasıyla; Nalophon, Tedlar, Teflon ve Flexoil' dir.

Dünya'da şekerlerin kötü kokusundan en çok sorumlu olan bileşikler, uçucu organik yağ asitleridir. Özellikle; asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit. Türk şekerlerinde kokuya neden olan bileşenler bilinmemektedir. Şeker fabrikası proses suyu ve havasında kötü kokulu bileşenler bulunmaktadır. Kokuların giderilmesi için klimalama koşullarının önemi vurgulanmaktadır. Santrifüjleme sırasında kristal tanelerinden ayrılamayan lapa taneleri şekerde kokuya neden olmaktadır. Gelecek çalışmaların; şeker fabrikalarında santrifüjleme biriminde yapılması tavsiye edilmektedir. Zeolitin, şekerle dolu kavanozların içindeki kokuları giderdiği duyuşal analizlerinden bilinmektedir. Zeolit benzeri aktif kimyasal adsorbentler kullanarak şeker kokusunun iyileştirilmesi tavsiye edilmektedir. Şekerdeki kokuyu gidermek için ozon ve hava ile çalışmalar yapılmıştır. Ozonla iyileştirmede, yeni koku kaynakları oluştuğundan iyileştirme tatmin etmemektedir. Havayla iyileştirmede yeni bileşenler oluşmamakta ve kötü koku giderilmektedir. Havayla iyileştirme, kokunun giderilmesi için iyi bir yöntemdir. Şeker kokusunun iyileştirilmesi üzerine yapılan tüm çalışmalar laboratuvar ölçeklidir. Şeker sanayinde yapılan bir çalışma yoktur. Endüstrilerden yayılan kötü kokunun giderimi için biyoreaktörlerin kullanımı popülerliği giderek artan bir iyileştirme tekniğidir. Ancak, mikroorganizmalar koku kaynağı bileşenlerden önce şeker besin kaynağı olarak kullanacaklardır. Bu nedenle; biyoreaktör kullanımı, şeker prosesinde kokunun giderimi için uygun bir iyileştirme tekniği değildir. Koku veren uçucu bileşenlerin şekerden ayrılması için en iyi teknik, katı faz mikro ekstraksiyon tekniğidir. SPME, pratik, kolay, hızlı, çözücü kullanımı gerektirmeyen çevre dostu bir tekniktir.

Bu çalışmada, SPME ve GC kullanılarak şekerde koku oluşumuna neden olan maddeler tespit edilmiştir. Şeker kokusunun iyileştirilmesi için oksidasyon ve adsorpsiyon gibi kimyasal ve fizikokimyasal iyileştirme teknikleri kullanılmıştır.

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1 Analiz Sistemi

Bu çalışmada, Türkiye’de 2011/2012 kampanya döneminde İç Anadolu Bölgesi’nde üretim yapan şeker fabrikalarından seçilmiş üç fabrikadan temin edilen beyaz şeker numuneleri ile üretim prosesinde şekerdeki kokuyu etkilediği düşünülen parametrelerden olan hava ve su numuneleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu numunelerde kokuya neden olan kırkın üzerinde bileşen tespit edilmiş ve yapılan literatür araştırmalarına göre kokuya sebep olan üç temel bileşen üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Bu bileşenler; **asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asittir.**

Koku kaynağı bileşenlerin analizi katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) tekniği ile gaz kromatografide (GC) gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1’de SPME analizinde kullanılan malzemeler ve özellikleri verilmiştir. Şekil 4.1’de ise SPME aparatı görülmektedir.

4.1.1 SPME Analizi ve Gaz Kromatografisi’nde Kullanılan Malzemeler

Çizelge 4.1 SPME Analizinde Kullanılan Malzemeler

SPME Standı	Supelco 57364-U kodlu stand
Fiber	DVB/CAR/PDMS; 50/30 µm; manuel; Supelco 57328-U kodlu
İnlet Liner	SPME’ye (Thermoquest 8000’de) uyumlu; Supelco 2876601-U kodlu
Numune Şişeleri	4 ml’lik SPME şişeleri; Macherey-Nagel 702962 ürün kodlu
Dijital ısıtıcı	5-550 °C çalışabilen; LLG 9197502 kodlu

SPME Analizi için; 4ml’lik SPME şişesine 1 gram şeker numunesi tartılır ve SPME analizine uygun septumlu kapağı kapatılır. Önceden 65°C’ye ısıtılmış manyetik karıştırıcı üzerine konumlandırılan SPME numune standına yerleştirilir. Şeker numunesi, 15 dakika 65°C’de ısıtıldıktan sonra SPME şırıngası, şişe kapağındaki septum delinerek şırınga içindeki fiber şekerin tepe boşluğuna konumlandırılır. 15 dakika boyunca 65°C’de şekerin tepe boşluğundaki uçucuların fibere adsorplanması için

beklenilir, fiber çıkarılarak gaz kromatografinin enjeksiyon portuna daldırılır. GC analiz koşulları çizelge 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1 SPME Aparatı

Çizelge 4.2 GC Çalışma Koşulları

GC	Carlo Erba Marka 8000 Top Model
Kolon	DB-5 Kapiler Kolon (0,25 mm x 0,25 µm x 30 m)
Dedektör	FID
Taşıyıcı Faz	Azot
Ateşleyici Gazlar	Kuru Hava-Hidrojen
Basınç	75 kPA sabit basınçta
Enjeksiyon Sıcaklığı	270 °C
Enjeksiyon Süresi	2 dakika

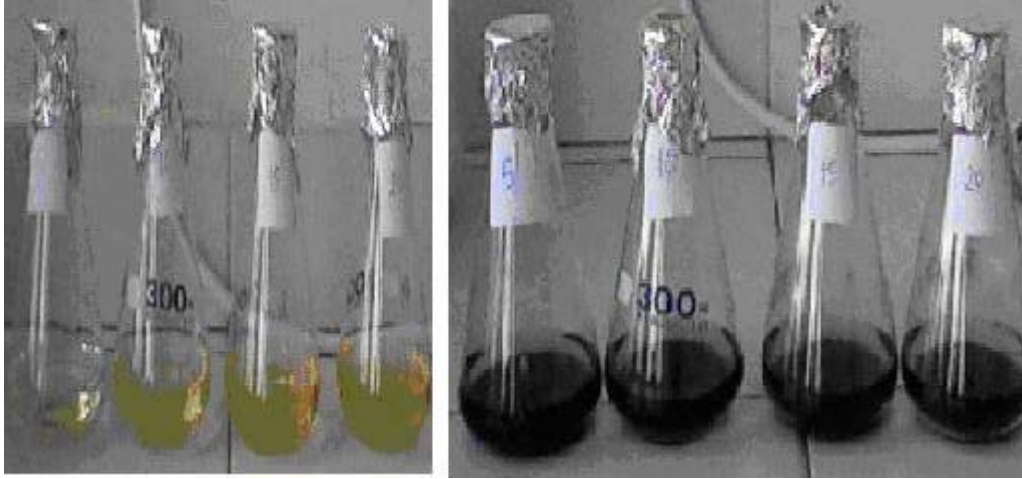
Çizelge 4.3 GC Fırın Sıcaklık Programı

Başlangıç Sıcaklığı	50 °C
Bekleme	1 dakika (50°C)
İlk Sıcaklık Artışı	5 °C/dakika (50-100 °C)
İkinci Sıcaklık Artışı	15 °C/dakika (100-270 °C)
Bekleme	20 dakika (270°C)

4.2 Adsorpsiyonla Koku İyileştirme Çalışmaları

Koku iyileştirme çalışmaları, adsorpsiyon ve oksidasyon teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyonla iyileştirme deneyleri, 250 mL'lik ağzı kapaklı erlenlerde gerçekleştirilmiştir. 25, 30 ve 35 °C'de yapılan adsorpsiyon çalışmalarında “Heidolph Unimax 1010 Incubator 1000 orbital karıştırıcı” kullanılmıştır.

250 mL'lik ağzı kapaklı şişelerde, 2011/2012 kampanya döneminde Şeker Fabrikası A'dan alınan koyu şerbet çözeltisi ve adsorplayıcının belirli sıcaklık ve karıştırma hızında karıştırılması suretiyle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, herhangi bir andaki derişimin belirlenmesi için deney ortamından alınan numuneler, SPME analizleri yapıldıktan sonra gaz kromatografi cihazında ölçülerek belirlenmişlerdir. Şekil 4.2'de farklı derişimlerde erlen içindeki koyu şerbet numunelerinin aktif karbonla iyileştirme öncesi ve sonrasında görüntüleri verilmiştir.



a) İyileştirme sonrası

b) İyileştirme öncesi

Şekil 4.2 Aktif karbon adsorpsiyonu ile iyileştirme öncesi ve sonrası koyu şerbet numuneleri ($C_{\text{koyu şerbet}} = 50; 100; 150; 200 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ C}$ ve $t = 30 \text{ dakika}$)

Koyu şerbet içerisindeki koku bileşenlerinin (asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit) % giderim değerleri Eşitlik 4.1' de verildiği şekilde hesaplanmıştır:

$$\%Giderim = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (4.1)$$

c_0 : Bileşen başlangıç derişimi (mg/L)

c_t : t anındaki bileşen derişimi (mg/L)

% Giderim : % adsorplanan koku bileşeni miktarı

Adsorpsiyon kapasitesi (gram katı başına adsorplanan koku bileşeni miktarı), Eşitlik 4.2' de verildiği gibi hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{w_{katı}} \times V_t \quad (4.2)$$

q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg koku bileşeni/g katı)

V_t : t anındaki çözelti hacmi (L)

$w_{katı}$: Adsorplayıcı miktarı (g)

4.2.1 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi deneyleri

Temas süresi etkisi deneyleri, 50 g aktif karbon ile dört farklı koyu şerbet derişiminde (50-100-150-200 g/L); 4 saat boyunca deney çözeltilerinden 0-10-20-30-45-60-120-180-240 dakikada örnek alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 250 ml'lik erlenlerde 100 ml çalışma hacminde 25°C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında orbital çalkalayıcıda yapılmıştır.

4.2.2 Adsorplayıcı derişiminin adsorpsiyona etkisi deneyleri

Koyu şerbet çözeltilerinden adsorpsiyonla koku giderimine adsorplayıcı derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla; 3 farklı adsorplayıcı derişiminde gerçekleştirilen deneylerde, çözeltilerden başlangıçta ve 30 dakikanın sonunda numuneler alınarak analizlenmiştir. Deney koşulları çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Adsorplayıcı derişiminin etkisi deney koşulları

Koyu şerbet Derişimi	150 g/L
Sıcaklık	25 C
Adsorplayıcı Derişimi	30; 40; 50 g/L
Karıştırma Hızı	100 rpm

4.2.3 Adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi

Koyu şerbetin farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak çizelge 4.5’de verilen deney koşullarında çalışmalar yapılmış ve başlangıçta ve 30 dakika sonunda alınan numuneler analizlenmiştir.

Çizelge 4.5 Adsorpsiyon dengesi deney koşulları

Koyu Şerbet Derişimi	50; 100; 150; 200 g/L
Sıcaklık	25; 30; 35 °C
Adsorplayıcı Derişimi	50 g/L
Karıştırma Hızı	100 rpm

4.2.4 Filtrasyonla Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyonla yapılan çalışmaları, sanayide kullanımı bir adım daha ileriye götürmek amacıyla; Şeker Fabrikaları'nda koyu şerbetteki safsızlıkları süzmede kullanılan BMA filtreleri adsorpsiyonla giderim çalışmalarında kullanılmıştır. Belli derişimdeki koyu şerbet numunesi içine BMA filtre bezi yerleştirilmiş ve peristaltik pompayla sabit basınç uygulanmış süzme aparatından geçirilerek süzölmüştür. Aynı işlem, aynı koyu şerbet numunesine BMA filtre bezine adsorplayıcı eklenerek de yapılmıştır. Deney koşulları çizelge 4.6'da verilmiştir. Deney sistemi ise Şekil 4.3'de görölmektedir.

Çizelge 4.6 Filtrasyonla adsorpsiyon deney koşulları

Koyu Şerbet Derişimi	100 g/L
Adsorplayıcı Miktarı	50 g
Sıcaklık	25°C
Akış Hızı	15 ml/min



Şekil 4.3 Filtrasyonla adsorpsiyon deney düzeneği

4.2.5 Koku Gideriminin Renge Etkisi Çalışmaları

Adsorpsiyonla koku giderimi yapılırken aynı zamanda koyu şerbetin renginde de gözle görülür iyileşmeler saptanmıştır. Bu nedenle koku giderimi yapılan ve izoterm eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan numunelerin aynı zamanda renk ölçümleri de yapılmıştır. Çizelge 4.7’de deneylerde kullanılan ekipmanlar listelenmiştir. Analizlerde kullanılan refraktometre cihazı şekil 4.6’da görülmektedir. ICUMSA (Tekdüzen Şeker Analizleri Uluslararası Komisyonu) tarafından belirlenen ve dünyada şekerlerde çözelti rengi hesaplama kullanılan formül Eşitlik 4.3’de (Kavas vd. 2004) verilmiştir. Spektrofotometrede yapılan adsorbans ölçümleri 420nm dalga boyunda ve 5ml’lik küvetlerde yapılmıştır.

$$\text{Çözelti Rengi (IU)} = \frac{108 \times A_{420}}{S \times d \times b} \quad (4.3)$$

Abs = Numunenin ölçülen adsorpsiyonu

b = Küvet boyu, cm

S = Numunenin refraktometrede ölçülen kuru maddesi, %

d = Numunenin görünür yoğunluğu, kg/m³

(S değerinin karşılığı olarak Kavas vd. 2004'teki tablodan okunan ve Ek-4'de verilen)

Adsorpsiyonla kokusu giderilen ve izoterm eğrilerinin oluşturulmasında yararlanılan numunelerde, % renk giderimi Eşitlik 4.4'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Renk giderimi} = \frac{IU_{a\delta} - IU_{as}}{IU_{a\delta}} \times 100 \quad (4.4)$$

IU_{aδ} = Adsorpsiyon öncesinde çözelti rengi, IU

IU_{as} = Adsorpsiyon sonrasında çözelti rengi, IU

Çizelge 4.7 Renk ölçümlerinde kullanılan malzeme ve ekipmanlar

Koyu Şerbet Derişimi	50; 100; 150; 200 g/L
Adsorplayıcı Derişimi	50 g/L
Sıcaklık	25; 30; 35°C
İyileştirme Süresi	30 dakika
Refraktometre	Index Instruments Automatic Refractometer GPR 11-37 (X) Model
UV-VIS Spektrofotometre	Carl Zeiss Technology Specord 200 Model (double beam)



Şekil 4.4 Refraktometre

4.3 Oksidasyonla Koku İyileştirme Çalışmaları

Oksidasyonla iyileştirme analizlerinde, Şeker Fabrikası A'dan 2011/2012 Kampanya döneminde alınan ve beklerken kokmaya başlayan şeker numunesi analiz edilmiştir. 5 gram şeker numuneleri, belli sıcaklık (25, 50; 75 °C) ve akış hızında verilen kuru hava ile yaklaşık 12 ml hacimli cam kolon içinde okside edilerek, saat camında yarım saat kadar soğutulduktan sonra cam şişelerde muhafaza edilmişlerdir. İyileştirilen numuneler, bekletilmeden 24 saat içinde SPME tekniği kullanılarak gaz kromatografide analiz edilmişlerdir. Aynı numuneler ozonla da oksitlenerek iyileştirme deneyleri yapılmıştır. Deney koşulları çizelge 4.8'de verilmiştir. Hava oksidasyonu iyileştirme düzeneği Şekil 4.5'de ve iyileştirmelerde kullanılan cam kolon şekil 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.8 Oksidasyonla iyileştirmede kullanılan ekipmanlar ve deney koşulları

Oksitleyici Malzeme	Hava ; Ozon
Sıcaklık	25; 50; 75 °C
İyileştirme Süresi	15; 30; 45; 60 dakika
Hava Akış Hızı	5 L/dk; 10 L/min
Ozon Akış Hızı	5.36 ml/min
İyileştirme Kolonu	Cam; yüksekliği = 15 cm; iç çapı = 1 cm ; dış çapı = 2,5 cm (Cam kolonun dış ceketine su ısıtıcılı sirkulasyon pompasından ısıtma yapılırken bir yandan da alttan hava veya ozon verilerek alttan üste doğru gaz akışı sağlanarak akışkan yatak ortamı oluşturulmuştur.
Su Sirkülasyon Sistemi	Wisd Laboratory Instruments, Wise Circu Fuzzy Control Systems
Akvaryum Pompa	HI-TECH&STIL , Rambo EP-8500
Ozon Jeneratörü	Opal marka OG 400 model ozon jeneratörü (0,4 gram/saat)



Şekil 4.5 Hava oksidasyonu iyileştirme düzeneği



Şekil 4.6 Oksidasyon işlemlerinde kullanılan cam kolon

4.4 Kalibrasyon Doğrularının Oluşturulması

Kalibrasyon işlemine başlarken öncelikle analizleri yapılacak olan uçucu bileşenlere ait saf standartlar, gaz kromatografi cihazına ait bir enjektör ile GC'ye enjekte edilmiştir ve standartların alıkonma sürelerinin tespiti yapılmıştır. Daha sonra, tek standartlı stok çözeltileri oluşturulmuştur. Literatürde (Moore 2003, Duffault 2004) ppm miktarlarda uçucu bileşen içerdiği bilinen şeker numuneleri ile çalışılacağından standartların da mümkün olduğunca düşük derişimlerde olması sağlanmıştır. Verilen saf bileşenlere ait kromatogramlarda çok geniş pikler oluştuğundan standartlar seyreltmeye devam etmiştir. Literatürde adı geçen (Moore 2003, Duffault 2004) ve kokuya sebep olduğu bilinen üç temel bileşenin saf standartları kullanılarak (asetik, bütirik ve izovalerik asitin) tekli, ikili ve üçlü standart çözeltileri hazırlanmıştır. Ek1'de derişimleri hakkında bilgi verilen bu çözeltiler, analizleri yapılacak uçucu bileşenlerin gaz kromatografi çalışma koşullarındaki davranış biçimlerini ve alıkonma sürelerini ve miktarlarını belirlemede yararlı olmuştur.

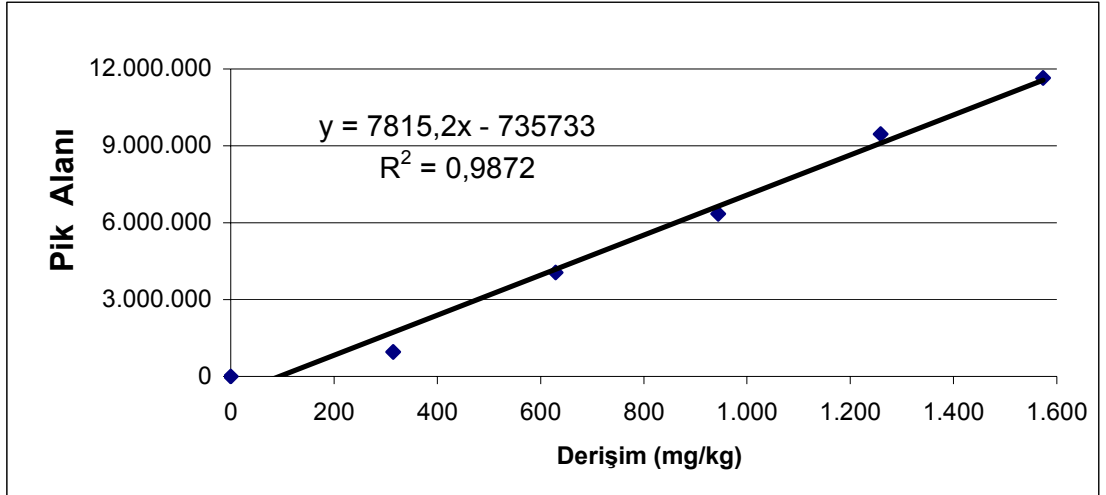
4.4.1 Asetik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulması

Asetik asit kalibrasyon doğrusunun hazırlanmasında Sigma Aldrich Kod No: 71251-5ML-F (saflığı $\geq$ % 99.8) analitik standart kullanılmıştır. Sigma Aldrich'in kimyasal güvenlik bilgi formlarında asetik asit standardı için yoğunluk 1,049 g/ml olarak verilmiştir.

Asetik asit standardıyla birim hacme karşılık miktar hesaplanması aşağıda verilmiştir;

$$1\mu l \times \frac{1ml}{1000\mu l} \times \frac{1,049g}{1ml} \times \frac{1000mg}{1g} = 1,049 mg \text{ asetik asit (1ml'de)} \quad (4.5)$$

Ek1'de asetik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasında kullanılan standart çözelti derişimleri ve kromotogram pik alanları verilmiştir. Şekil 4.7'de asetik asit kalibrasyon doğrusu görülmektedir.



Şekil 4.7 Asetik Asit Kalibrasyon Doğrusu

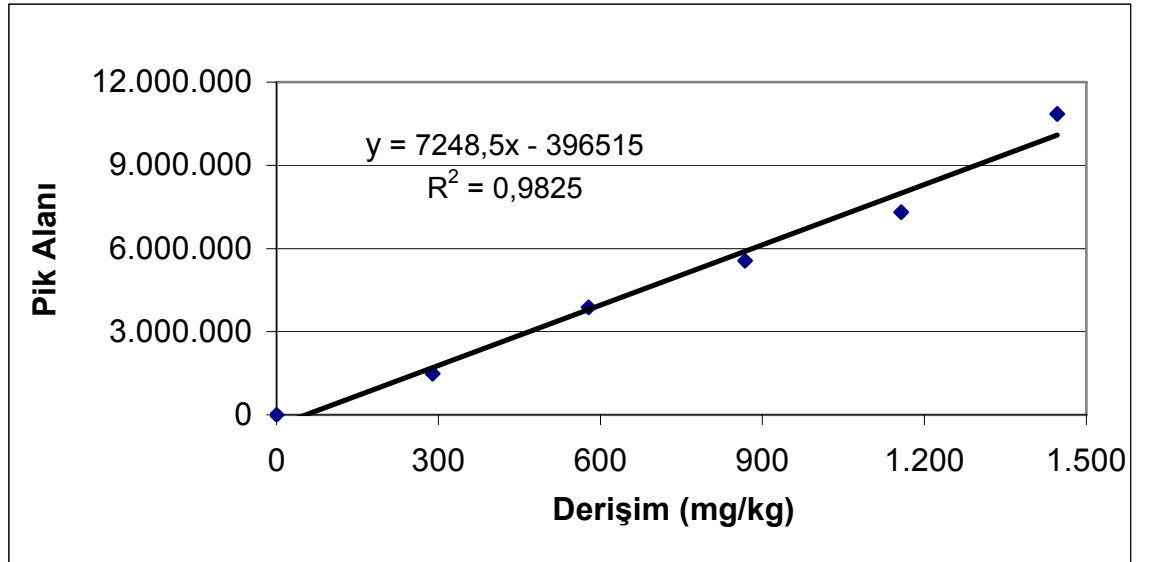
4.4.2 Bütirik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulması

Bütirik asit kalibrasyon doğrusunun hazırlanmasında Sigma Aldrich Kod No: 19215-5ML (saflığı $\geq$ % 99.5) analitik standart kullanılmıştır. Sigma Aldrich'in kimyasal güvenlik bilgi formlarında bütirik asit standardı için yoğunluk 0,964 g/ml olarak verilmiştir.

Bütirik asit standardıyla birim hacme karşılık miktar hesaplanması aşağıda verilmiştir;

$$1\mu l \times \frac{1ml}{1000\mu l} \times \frac{0,964g}{1ml} \times \frac{1000mg}{1g} = 0,964 mg \text{ bütirik asit (1ml'de)} \quad (4.6)$$

Ek1'de bütirik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasında kullanılan standart çözelti derişimleri ve kromotogram pik alanları verilmiştir. Şekil 4.8'de bütirik asit kalibrasyon doğrusu görölmektedir.



Şekil 4.8 Bütirik Asit Kalibrasyon Doğrusu

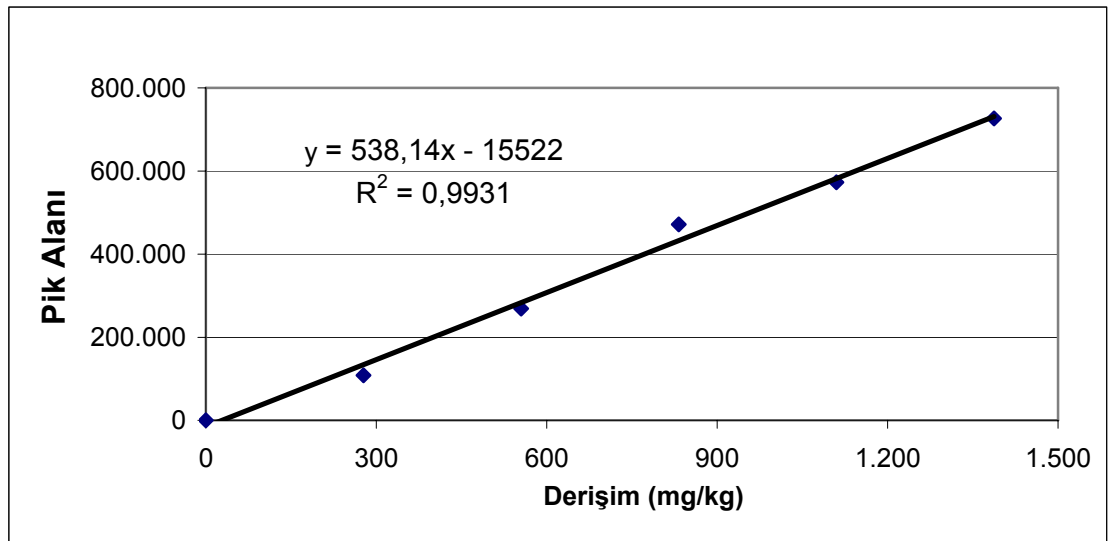
4.4.3 İzovalerik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulması

İzovalerik asit kalibrasyon doğrusunun hazırlanmasında Sigma Aldrich Kod No:129542-100ML (saflığı $\geq$ % 99.0) standart kullanılmıştır. Sigma Aldrich'in kimyasal güvenlik bilgi formlarında izovalerik asit standardı için yoğunluk 0,925 g/ml olarak verilmiştir.

İzovalerik asit standardıyla birim hacme karşılık miktar hesaplanması aşağıda verilmiştir;

$$1\mu l \times \frac{1ml}{1000\mu l} \times \frac{0,925g}{1ml} \times \frac{1000mg}{1g} = 0,925 mg \text{ İzovalerik asit (1ml'de)} \quad (4.7)$$

Ek1'de izovalerik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasında kullanılan standart çözelti derişimleri ve kromotogram pik alanları verilmiştir. Şekil 4.9'da izovalerik asit kalibrasyon doğrusu görölmektedir.



Şekil 4.9 İzovalerik Asit Kalibrasyon Doğrusu

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada amaç; şeker sanayiinde zaman zaman sorun olan ve kötü kokuya neden olan bileşenlerin belirlenmesi ile şekerdeki kötü kokuların giderilmesidir. Şeker Üretim Prosesi'nde Kötü Kokuya Neden Olan Etmenler daha önce (Bölüm 2.2) açıklandığı gibi şeker üretim prosesinin pek çok aşamasında, son ürün olan beyaz şekerde koku oluşumuna sebep olabilecek çeşitli faktörler bulunmaktadır. Bu faktörler pancarların silolanması ve yıkanması aşamasından başlayarak vakum aparatında pişirilen lapanın santrifüjlenmesinde kullanılan yıkama suyuna kadar çeşitlendirilmektedir (Poel vd.1998, Moore vd. 2003, Duffault vd. 2004).

Bu çalışma üç temel aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, beyaz şekerde kötü kokuya neden olan etmenlerin incelenmesi amacıyla, İç Anadolu Bölgesi'nde şeker pancarından üretim yapan devlete ve özele ait fabrikalardan üç tanesi pilot olarak seçilmiş ve bu fabrikalardan 2011/2012 kampanya döneminde şeker, şerbet, su ve hava gibi çeşitli numuneler alınmıştır. Koku kaynakları tespit edildikten sonra kokunun giderimi için çalışmalar yapılmıştır. İkinci aşamada, şeker üretim hattında kristal şeker pişirimde kullanılan koyu şerbet numunesinde bulunan koku kaynağı bileşenler, adsorpsiyon tekniği kullanılarak giderilmiş ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Üçüncü aşamada ise, son ürün olan kristal şekerdeki koku oksidasyon tekniği uygulanarak hava ve ozon ile giderilmiştir.

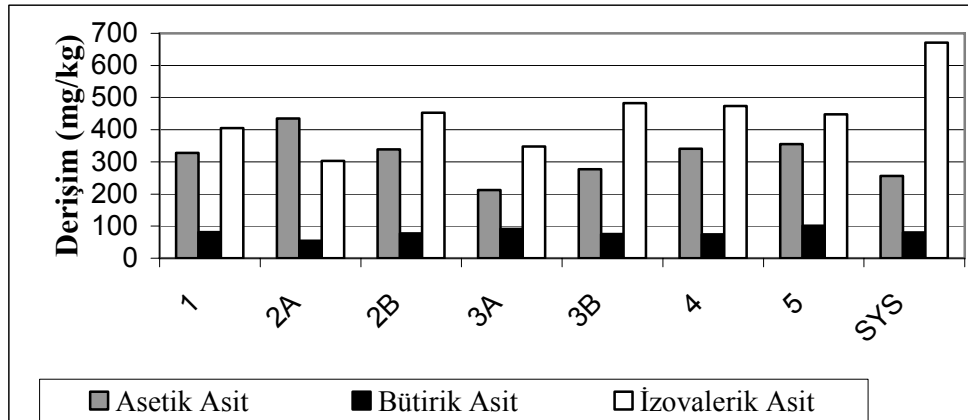
5.1 Şeker Üretim Proses Hatlarında Belirlenen Koku Kaynakları

Koku kaynağı bileşenlerin miktarında fabrikadan fabrikaya ve aynı fabrikada farklı zamanlarda alınan numunelerde değişimler görülmüştür. Hatlarda 40'ın üzerinde koku kaynağı bileşen tespit edilmiştir. Tespit edilen miktarlar, ppm ve ppb seviyesindedir. Numune alınan şeker fabrikaları A, B ve C olarak kodlanmıştır.

5.1.1 Şeker Fabrikası A için proses hattı koku kaynakları

Şeker Fabrikası A'ya 2011/2012 kampanya döneminde gidilerek hatlardan numuneler alınmıştır. Şeker Fabrikası A'da kristal şeker santrifüj yıkama suyu olarak 2.tephir ayağı suyu (2.tephirde buharlaşıp, yoğunlaşan su) kullanılmaktadır. Numunelerin alındığı dönemlerde hem kristal şeker santrifüj yıkama suyu numunesi hem de bütün tephir ayaklarından su numuneleri alınmıştır. Çünkü zaman zaman 2.tephir ayağı tek başına yetmemekte ve ona diğer tephir ayaklarından ya da kristal şeker vakum ayağından takviyeler yapılmaktadır. Alınan bütün su numuneleri analizleri yapılınca kadar koyu renkli, koku geçirmez 250 ml'lik cam şişelerde ve derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Şekil 5.1'de Şeker Fabrikası A'dan 20.12.2011 tarihinde saat 08:30-11:30 arasında şeker üretim hattında bulunan bütün tephirlerden ve kristal şeker santrifüj yıkama suyundan alınan numunelerde, SPME tekniği ile elde edilen ve GC'de belirlenen koku kaynağı bileşenleri ve miktarları görülmektedir. Ek 3'de, tephir suları ve santrifüj yıkama suyunda (SYS) belirlenen koku kaynakları ve miktarları çizelgede verilmiştir. Grafiklerde koku yapıcı bileşen miktarları kg örnek başına mg olarak verilmiştir.

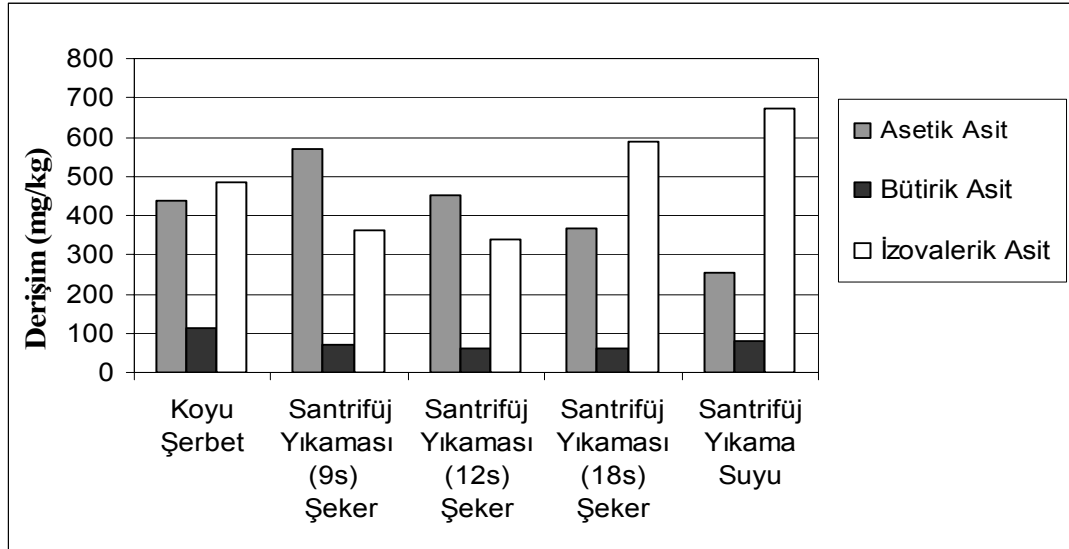


Şekil 5.1 Şeker Fabrikası A tephir ve santrifüj yıkama suyu koku bileşenleri ve miktarları

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi Şeker Fabrikası A’nın bütün tephir ayak sularında ve santrifüj yıkama suyunda ppm mertebesinde asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit tespit edilmiştir. Bütirik asit miktarında çok belirgin bir değişim görülmemektedir. Asetik asit miktarı ise dalgalanmalar göstermektedir. İzovalerik asit miktarı ise genellikle ilk tephirden son tephir kademesine doğru artış göstermektedir. Numunelerin alımı sırasında santrifüj yıkama suyu olarak 2B tephir ayağına ve kristal vakum ayağından su takviyesi yapılmıştır. Maalesef kristal vakumu kesikli çalıştığından ve sürekli homojen numune alımını sağlayan bir sistem bulunmadığından kristal vakum ayağından su numunesi alınamamıştır. Ancak santrifüj yıkama suyunda bulunan mevcut koku kaynakları ve miktarlarından anlaşılabileceği gibi kristal vakum ayağından santrifüj yıkama suyuna izovalerik asit geçişi olduğu görülmektedir. Santrifüj yıkama suyuna takviye olarak kullanılan ve kristal vakum ayağından gelen suyun santrifüjleme işleminde kullanılması şekerin kokmasına neden olacağından, kristal vakum ayağından santrifüj yıkama suyuna takviye yapılması tavsiye edilmemektedir.

Fabrikada seri şekilde yaptığımız araştırmalar göstermektedir ki: fabrikalarda santrifüj yıkama suyu olarak kullanılan ve tephirde buharlaşıp tekrar yoğunlaşan bu suyun tercihi sadece iletkenlik külüne bakılarak yapılmaktadır. İletkenlik külü düşük olan tephir ayağından alınan su santrifüj yıkama suyu olarak kullanılmaktadır. Santrifüj yıkama suyu hattı için seçilen tephir ayak suyuna kristal vakum ayağından su takviyesi yapılarak hazırlanan santrifüj yıkama suları santrifüjleme işleminde kullanılmaktadırlar. Bu nedenle aynı çalışma yapılırken bütün tephir ayaklarında ve santrifüj yıkama suyundan da su numuneleri alınarak koku kaynağı bileşenler tespit edilmiştir. İletkenlik külü düşük olmasına rağmen çok fazla miktarda koku bileşeni içeren tephir suları bulunmaktadır. Şekerde bulunan şeker dışı maddeler proste giderilemedikleri takdirde renge neden olduklarından, fabrikalar iletkenlik külü analiz sonucuna bakarak bu kararı vermektedirler. Halbuki renge neden olan maddeler sadece inorganik maddeler değildir ve organik maddeler de şekerde renge neden olmaktadır. Üstelik organik maddelerin büyük bir kısmı aynı zamanda kokuya da neden olmaktadır. Bu nedenle, fabrikaların sadece iletkenlik külüne bakarak santrifüj yıkama suyuna karar vermeleri doğru değildir.

Şeker Fabrikası A'dan 20.12.2011 tarihinde koyu şerbet numunesi de alınmıştır. Aynı kristal şeker vakumunda pişirilen, mayalanan ve aynı refrijerant teknesinde kristallenmesi tamamlanan şeker numuneleri, koku giderimini araştırmak amacıyla Şeker Fabrikası A'da santrifüjleme işleminde kullanılan kesikli santrifüjlerde (EMAF Marka Fz 650 model) 3 farklı yıkama süresinde (9 s, 12 s ve 18 s) santrifüjleme gerçekleştirilmiş ve şeker numuneleri alınmıştır. Santrifüjden alınan şeker numuneleri, kurutma işleminden önce alındığı için nem ihtiva etmektedirler. Bütün numuneler koyu renkli, 250 ml'lik cam şişeler içinde ve derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Koyu şerbette belirlenen koku yapıcı bileşen miktarları, karşılaştırma yapılabilmesi için kuru bazda verilmiştir. İlgili hesaplamalar ve hesapta kullanılan diyagram ve grafikler Ek 3'te verilmiştir. Şekil 5.2'de koyu şerbet, santrifüj yıkama suyu ve farklı yıkama sürelerinde santrifüjlenen şeker numunelerinde bulunan koku kaynakları ve miktarları görülmektedir.



Şekil 5.2 Şeker Fabrikası A' dan alınan koyu şerbet, santrifüjden çıkan şeker numuneleri ve santrifüj yıkama suyunda bulunan koku bileşenleri ve derişimleri (Derişimler kuru temelde verilmiştir.)

Şekil 5.1.2'de görüldüğü gibi, Şeker Fabrikası A'dan alınan numunelerde, santrifüj yıkama süresi arttıkça; şekerdeki asetik asit miktarı azalmakta, bütirik asit miktarında

belirgin bir değişim olmamakla birlikte çok az azalmakta, izovalerik asit miktarı ise artmaktadır. Bu durum, santrifüj yıkama suyunun içerdęi bileşenlerden kaynaklanabilir. Çünkü, santrifüj yıkama suyu, koyu şerbete göre daha az asetik asit içermekte, bütirik asit hemen hemen aynı miktarda iken, izovalerik asit miktarı biraz daha fazladır.

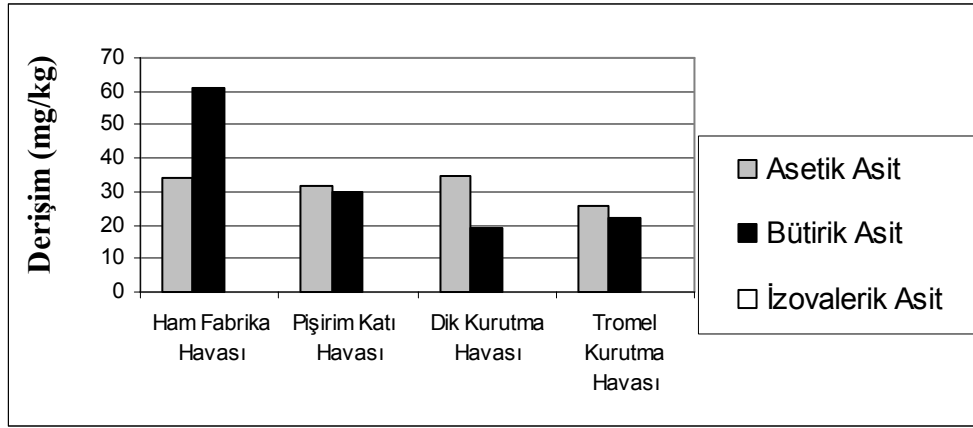
Santrifüj yıkama suyu koku kaynakları içermemiş olsaydı, santrifüj yıkama süresi arttırıldıkça, şekerdeki bütün koku kaynağı bileşenlerin azalması beklenebilirdi. Bu nedenle santrifüj yıkama suyunun kalitesi (içerdęi koku kaynakları ve miktarları) ile santrifüj yıkama süresinin şekerdeki koku kaynaklarını etkileyen çok önemli etkenler olduğu görölmektedir.

Şeker Fabrikası A'dan farklı tarihlerde koyu şerbet numuneleri alınmıştır. Alınan numunelerdeki koku kaynaklarında birkaç bileşende değişiklik olmakla birlikte genellikle aynı bileşenler görölmektedir. Ancak koku kaynağı bileşenlerin miktarlarında büyük farklılıklar gözlenmektedir. Ek 2'de, koyu şerbette bulunan koku kaynağı bileşenlerin alıkonma süreleri ve pik alanları verilmiştir.

Şeker Fabrikası A'da şeker kurutma işlemleri iki ayrı tesiste gerçekleşmektedir. Bunlar dik kurutma fırını ve tromeldir. Eski bir teknoloji ürünü olan dik kurutma fırınında, şeker birbirine paralel tepsiler üzerinde ve karıştırma işlemi yapılmadan kurutulmaktadır. Dik kurutma fırınında kullanılan hava 1. Brüde ile ısıtılmakta ve kurutma işlemi 55°C'de yapılmaktadır. Kurutma tromeli ise döner helezonlardan oluşmakta ve şeker karıştırılarak kurutulmaktadır. Tromel'de kullanılan kurutma havası, 1. Brüde ve ortam havası karıştırılarak ısıtılmakta ve kurutma işlemi 40°C'de yapılmaktadır.

Kurutma işleminde kullanılan hava kalitesini koku bileşenleri yönünden incelemek için; dik kurutma fırını havası, tromel havası, pişirim katı (kristal şeker vakumu yanı)

ortam havası ve ham fabrika (tephir yanı) ortam havasından numuneler alınmıştır. Hava numunelerini alabilmek için, 4 ml hacimli SPME şişeleri hava numunesinin alınacağı yerde 3 saat boyunca ağzı açık olarak tutulmuş ve daha sonra septumlu şişe kapakları kapatılarak analizleri yapılana kadar derin dondurucuda muhafaza edilmişlerdir. Hava numunelerinin derişim hesabında kullanılan yoğunluk değeri, Ek 3'te verilen hava yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi grafiğinden 50°C için 1.080 g/L olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.3'de Şeker Fabrikası A'dan alınan hava numunelerindeki koku kaynakları görülmektedir.

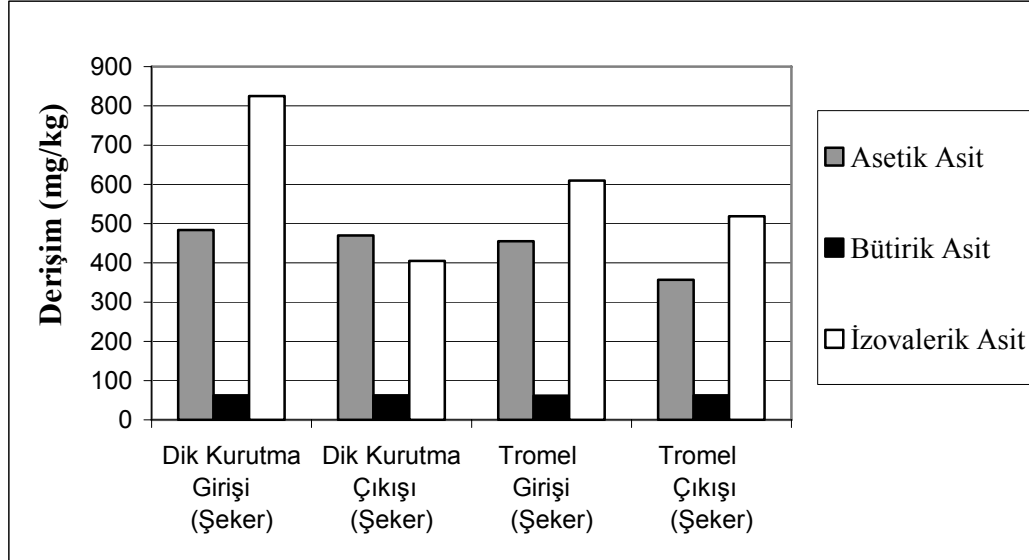


Şekil 5.3 Şeker Fabrikası A'dan alınan hava numunelerindeki koku bileşenleri ve derişimleri

Şekil 5.3'de görüldüğü gibi; Şeker Fabrikası A'dan 20.12.2011 tarihinde alınan hava numunelerinde asetik asit ve bütirik asit miktarlarının çok düşük olduğu, izovalerik asit içermediği tespit edilmiştir. Dik kurutma havası 35 ppm asetik asit, 19 ppm bütirik asit ihtiva ederken; tromel kurutma havası, 26 ppm asetik asit ve 22 ppm bütirik asit ihtiva etmektedir.

Kurutma işleminin şekerdeki koku kaynaklarına etkisini incelemek için 20.12.2011 tarihinde Şeker Fabrikası A'dan dik kurutma girişi ve çıkışı ile tromel girişi ve çıkışından şeker numuneleri alınmıştır. Şeker numuneleri, koyu renkli kokusuz 250 ml'lik cam şişelerde ve derin dondurucuda analizleri yapılincaya kadar muhafaza edilmiştir. Şeker Fabrikası A'dan kurutma öncesi ve sonrasında alınan şeker

numunelerinde bulunan koku bileşenleri ve miktarları Ek 3'te listelenmiştir ve şekil 5.4'de görülmektedir.

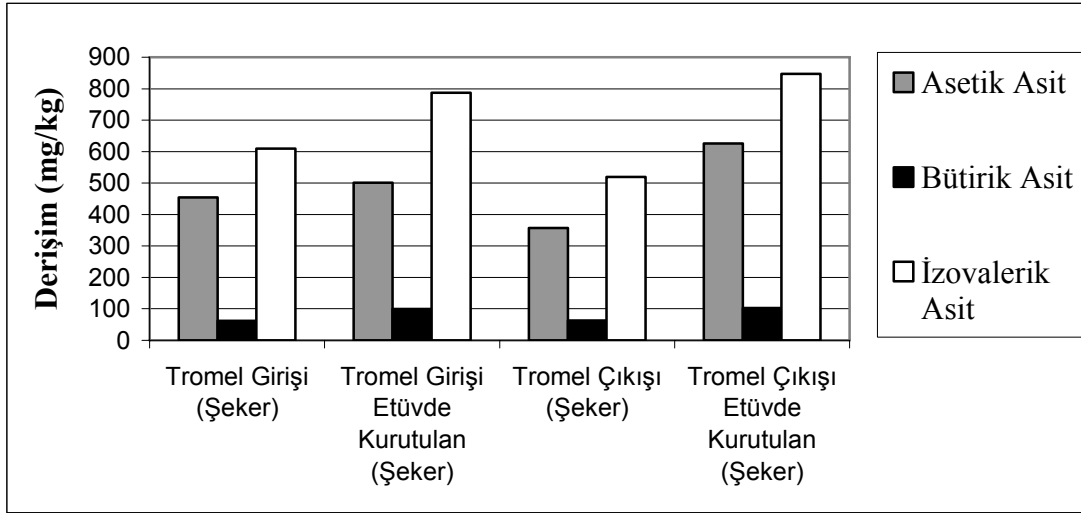


Şekil 5.4 Şeker Fabrikası A'da kurutma öncesi ve sonrasında alınan şeker numunelerinde bulunan koku bileşenleri ve miktarları (Derişim kuru temel başına verilmiştir.)

Şekil 5.4' de görüldüğü gibi, Şeker Fabrikası A'da dik kurutma işlemi uygulanan, asetik asit ve bütirik asit miktarlarında kurutma işlemleri sonrasında önemli bir değişim görülmemektedir. Ancak izovalerik asit miktarı, dik kurutma işleminden sonra ciddi miktarda (yaklaşık % 50 oranında) azalmaktadır. Tromel kurutma işleminden sonra ise bütirik asit miktarında belirgin bir değişim gözlenmezken, asetik asit ve izovalerik asit miktarlarında biraz azalma (yaklaşık % 15) gözlenmektedir. Şekerdeki nemin giderilmesi amacıyla şeker prosesinde uygulanan kurutma işleminin aslında uçucu koku kaynaklarının giderilmesine de yardımcı olduğu görülmektedir.

Şeker kurutma işleminde hava kalitesi dışında kurutma sıcaklığı da önemli etkenlerden biridir. Kurutma sıcaklığı ve nemin etkisini incelemek için, tromel girişi ve tromel çıkışında alınan şeker numunelerinden 50'şer gram tartılarak 105 °C'de etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş ve daha sonra koku kaynaklarını değerlendirmek için

analiz edilmişlerdir. Analizde belirlenen bileşenler ve miktarları ekte verilmiştir ve Şekil 5.5’de görülmektedir.



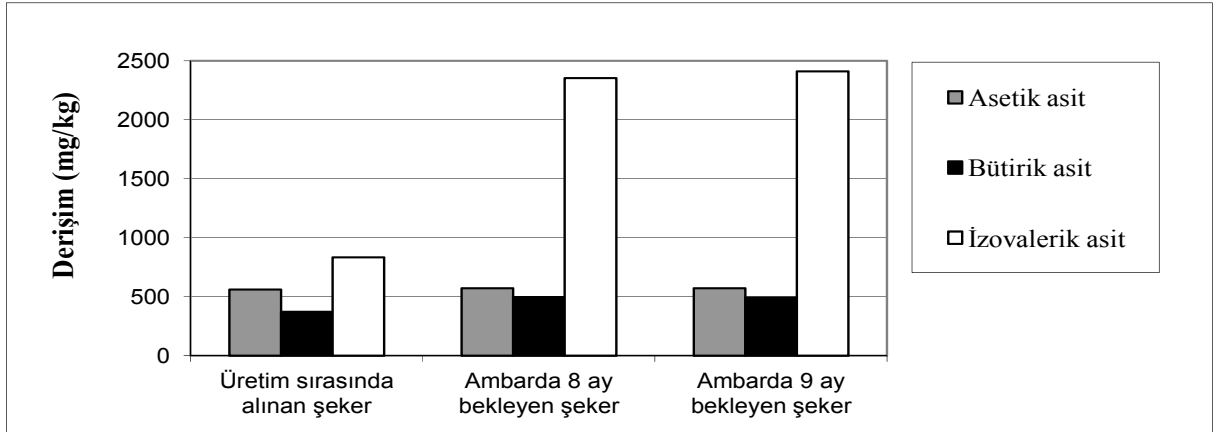
Şekil 5.5 Şeker Fabrikası A’ dan tromel girişi ve çıkından alınan ve etüvde kurutulan şekerler (Derişimler kuru temel başına verilmiştir.)

Beyaz şekerdeki kötü kokunun giderilmesi amacıyla daha önce yapılmış olan çalışmalar (Duffault vd. 2004) incelendiğinde; hava sirkülasyonunun sağlandığı bir sistemde hava sıcaklığı arttıkça, şekerdeki koku kaynaklarının azaldığından bahsedilmektedir. Ancak Şekil 5.5’de etüvde kurutulan (105 °C’de) şekerlerde, koku kaynağı bileşenlerin (asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit) miktarında artış görülmektedir. Bu durum, etüvde hava sirkülasyonunu sağlayacak bir sistem olmamasından kaynaklanıyor olabilir. İyi bir havalandırma ve hava akış hızıyla elde edilecek sonuçlar farklı olabilecektir. Burada şeker içinde bulunan koku yapıcı bileşenlerin yükseltgenme ile, asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit oluşturması muhtemeldir (Tüzün, 1981).

Şeker Fabrikası A’da kurutma işleminde kullanılan dik kurutma fırını ve tromelde hava akış hızı 25000m³/saat’tir. Fan devri 900 devir/min, motor devri 1500 devir/min ve motor gücü 30kW’tır. Dik kurutmada şeker kapasitesi 1600 ton, tromel kurutmada ise 1800 tondur. Kurutma işlemi 10-15 dakika kadar sürmektedir.

Koku tayini yapılacak numuneleri almak için Şeker Fabrikası A’da bulunan süre içinde, şeker üretim prosesini olumsuz etkilememek için hava akış hızlarında herhangi bir değişiklik yapılamamıştır. Hava akış hızının şekerdeki kokuyu gidermede çok önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, fabrika koşullarında incelenemeyen bu parametre, daha sonra yapılan laboratuvar ölçekli koku iyileştirme çalışmalarında (Bölüm 5.3’de) incelenmiştir.

Şeker Fabrikası A’dan farklı tarihlerde numuneler alınmıştır ve şeker üretim prosesindeki koku kaynaklarının miktarlarında büyük değişimler olmasına karşın; bileşenler genellikle aynıdır. Ek 3’te ambalajlama ünitesinden 28.09.2011 tarihinde saat 15:30’da alınan kristal şeker numunesinde bulunan koku kaynağı bileşenler miktarları ile alıkonma süreleri ve pik alanları listelenmiştir. Aynı şeker numunesi çuvalı şeker ambarında, ambar koşullarında bekletilmiş ve farklı zamanlarda numuneler alınmıştır. Şekil 5.6’da ambarda bekleyen şekerin koku bileşenleri açısından değişimi görülmektedir.



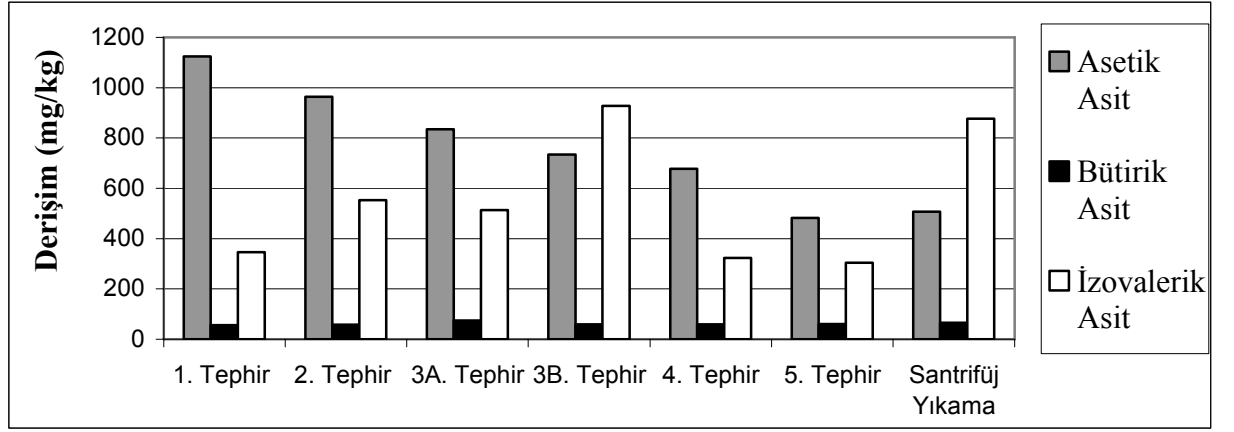
Şekil 5.6 Ambarda bekleyen şekerde koku bileşen miktarlarının değişimi

Şekil 5.6’da görüldüğü gibi ambar koşullarında bekleyen şekerde koku kaynakları açısından değişimi olumsuzdur. Ambarda bekleyen şekerlerin, asetik asit miktarında belirgin bir değişim görülüyor. Üretim esnasında alınan şeker 560 ppm asetik asit içerirken, ambarda 8 ay bekletildiğinde 572 ppm ve 9 ay bekletildiğinde 571 ppm asetik

asit içermektedir. Bütirik asit miktarında biraz artış görülüyor. Üretim esnasında alınan şeker 370 ppm bütirik asit içerirken, ambarda 8 ay bekletildiğinde 495 ppm ve 9 ay bekletildiğinde 492 ppm bütirik asit içermektedir. İzovalerik asit miktarında ise çok belirgin bir artış görülmektedir. Üretim esnasında alınan şeker 833 ppm izovalerik asit içerirken, ambarda 8 ay bekletildiğinde 2353 ppm ve 9 ay bekletildiğinde 2411 ppm izovalerik asit içermektedir. Bu durum, kapalı ortamlarda uzun süre bekleyen organik yağ asitlerinin polimerleşme sonucu yeni organik yağ asitleri oluşturmamasından kaynaklanabilir. Ambar koşullarının bu tür polimerleşme reaksiyonlara izin vermeyecek uygun koşulları sağlaması gerekir. Yapılan inceleme sonunda şeker çuvallarının istifinin çok yoğun bir şekilde yapıldığı ve çuvalların ortamda nemlendikleri gözlenmiştir. Ayrıca, ambarda iyi bir havalandırma yoktur. Literatürde (Godshall vd. 2003), özellikle hava geçirmez ortamlarda uzun süre bekleyen şekerlerde koku oluştuğuna değinilmektedir.

5.1.2 Şeker Fabrikası B için proses hattı koku kaynakları

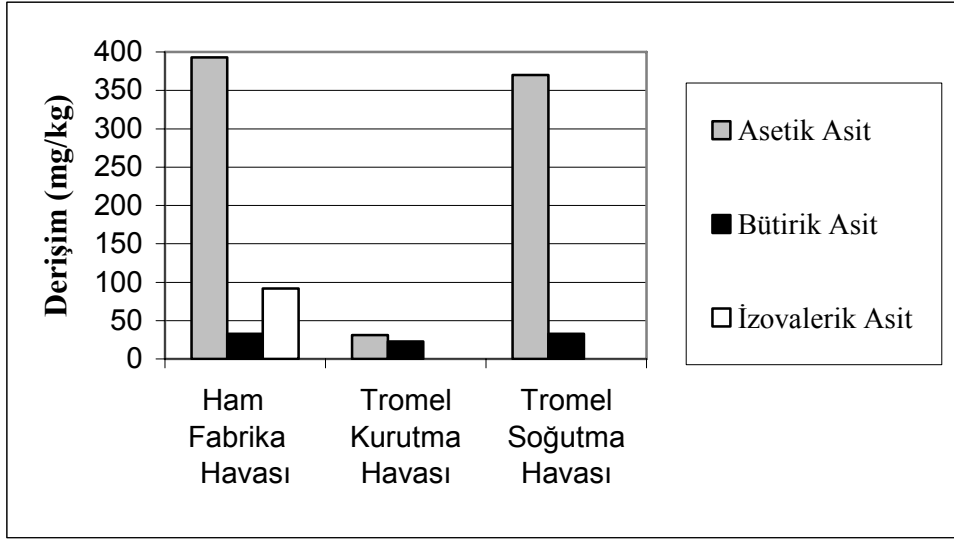
Şeker Fabrikası A için uygulanan çalışmanın bir benzeri, Şeker Fabrikası B'den temin edilen numunelerde de uygulanmıştır. Numuneler için 4 ml'lik SPME şişeleri kargo ile bu fabrikaya gönderilmiştir. Fabrika personeli tarafından proseste santrifüj yıkama suyu olarak kullanılan tephir ayağı su numunelerinden, proses havasından ve şekerden 27.12.2011 tarihinde alınan numuneler, 29.12.2011 tarihinde Enstitümüze ulaşmıştır. Ek 3'te, Şeker Fabrikası B'ye ait analiz sonuçları listelenen numunelerin şekil 5.7'de değerleri görülmektedir.



Şekil 5.7 Şeker Fabrikası B tephir suları ve santrifüj yıkama suyu koku bileşenleri ve miktarları

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi birinci tephirden beşinci tephire doğru gittikçe; asetik asit miktarı azalırken, bütirik asit miktarında çok belirgin bir değişim olmamakta, izovalerik asit miktarı ise dalgalanma göstermektedir. Şeker Fabrikası B’de, santrifüj yıkama suyu olarak genellikle 3.tephir ayak suyu kullanılmaktadır. Santrifüj yıkama suyu olarak 5.tephir ayak suyu yada 4.tephir ayak suyu kullanılmış olsa daha az koku kaynağı içeren bir santrifüj yıkama suyu kullanılmış olacaktır.

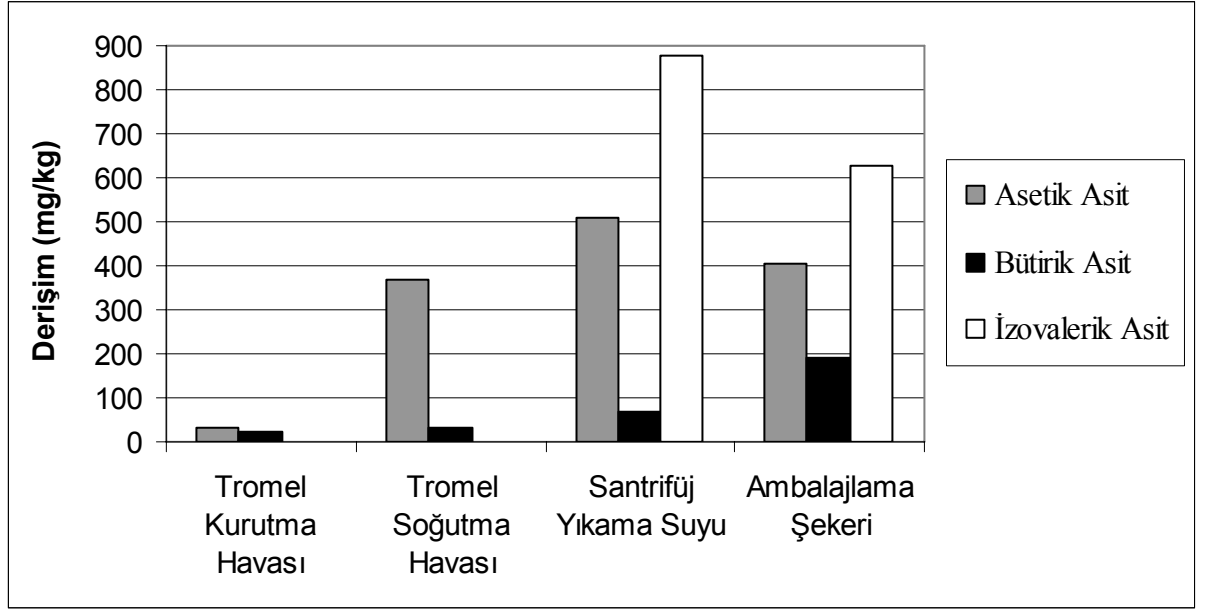
Kurutma işleminde kullanılan hava kalitesini (kurutma havasındaki koku kaynakları) incelemek için; tromel kurutma havası, tromel soğutma havası ve ham fabrika ortam havasından numuneler alınmıştır. Hava numuneleri, 4 ml hacimli SPME şişelerine alınmıştır. Ek 3’te listelenen ve Şeker Fabrikası B’den 27.12.2011 tarihinde alınan hava numunelerinin analiz sonuçları şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.8 Şeker Fabrikası B hava numuneleri koku bileşenleri ve miktarları

Şekil 5.8’de görüldüğü gibi, tephir yanından alınan ham fabrika havasında ciddi koku kaynakları bulunmaktadır. Tromel kurutma havası, fabrikanın 2-3 metre üzerinden (atmosfere doğru) polimer filtreden geçirilerek sisteme verilmektedir ve tespit edilen koku bileşen miktarı oldukça azdır ancak son aşamada şekerin soğutulması için şekere verilen hava, fabrikaya çok yakın bir noktadan verildiğinden koku kaynakları içermekte ve son aşamada şeker soğutulurken koku yapıcı kaynaklarla temas etmektedir. Fabrikanın tromel kurutma havası için alınan tedbirlerin soğutma havası için de alınması büyük önem arz etmektedir.

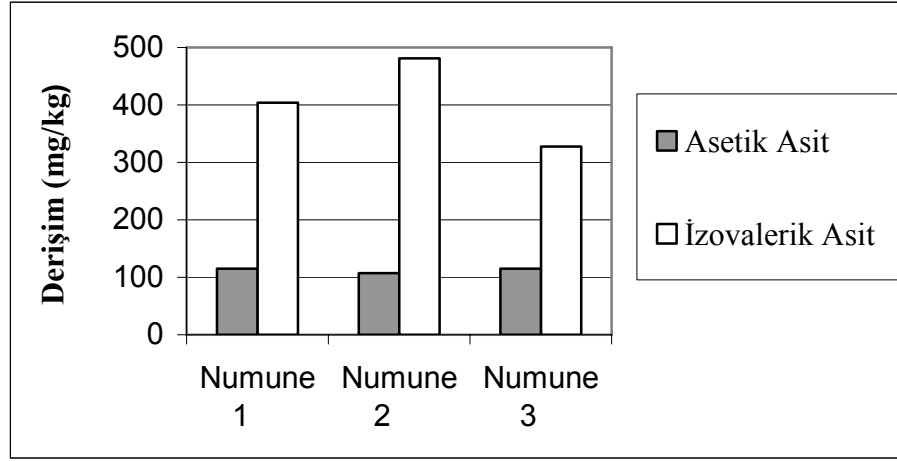
Şekil 5.9’da, Ek 3’te verilen ve Şeker Fabrikası B’den 27.12.2011 tarihinde alınan ambalajlama şekeri, santrifüj yıkama suyu ve tromel havasında bulunan koku kaynakları kıyaslanmaktadır.



Şekil 5.9 Şeker Fabrikası B ambalajlama şekeri, santrifüj yıkama suyu ve tromel havasında bulunan koku bileşenleri ve miktarları

Şekil 5.9’da görüldüğü gibi Şeker Fabrikası B’nin santrifüj yıkama suyu ve tromel soğutma havası koku kaynakları içermektedir. Tromel soğutma havası olarak fabrika ortam havasından faydalandığı görülmektedir. Özellikle, santrifüj yıkama suyunda koku kaynakları oldukça fazladır. Şekerdeki bir çok koku kaynağının temel etkeni olması muhtemeldir.

Sıvı şekerde bulunan mevcut koku kaynaklarını incelemek amacıyla Şeker Fabrikası B’nin sıvı şeker üretim hattından 02.04.2012 tarihinde sıvı şeker numuneleri alınmıştır. Sıvı şekerlerde tespit edilebilen koku kaynakları şekil 5.10’da görülmektedir.

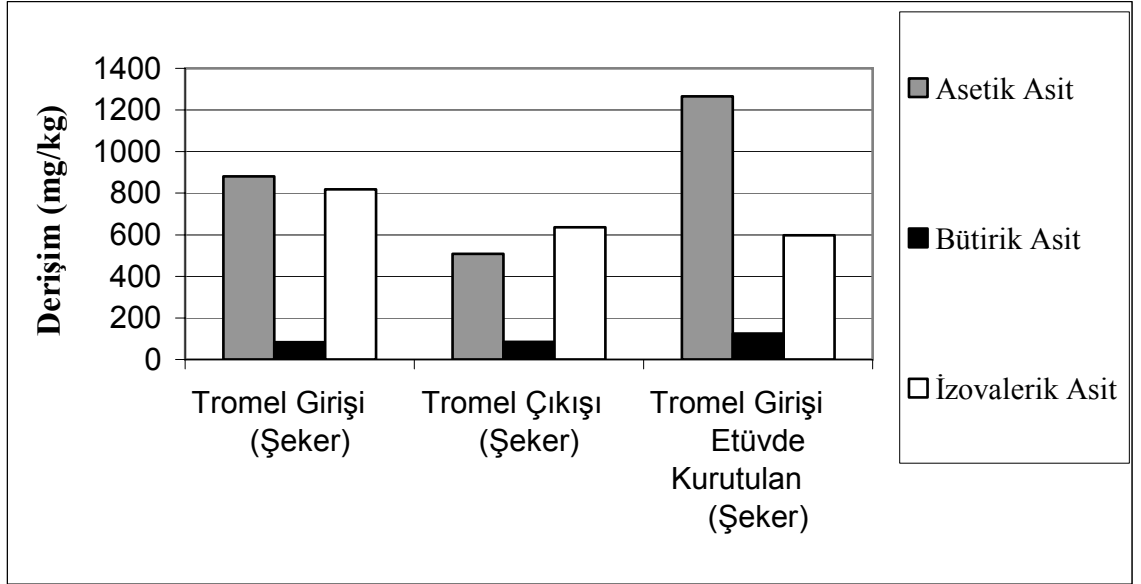


Şekil 5.10 Şeker Fabrikası B üretim prosesinden alınan sıvı şeker numunelerinde bulunan koku bileşenleri ve miktarları

Şeker Fabrikası B’den alınan sıvı şeker numunelerine, Şeker Enstitüsü’nde 6 kişilik bir ekip tarafından duyu analizi yapılmıştır. Numune 1’de hafif sirkemsi (6/6), Numune 3’de belli belirsiz asitsi (3/6) koku alınırken, Numune 2’de ekşimiş, kokmuş tereyağımsı, topraksı ve yağsı kokular (6/6) algılanmıştır. Bu durum, Numune 2’de bu kokulara neden olabilecek bileşenin, asetik asit ve izovalerik asit dışında başka bir bileşenden kaynaklandığını düşündürmektedir. Ek 2’de sıvı şeker numunelerinin GC’de belirlenen alıkonma süreleri ve pik alanları verilmiştir. Ek 2’de listelenen Numune 2’nin kromatogram verilerinde 4.sırada yer alan ve alıkonma süresi 3,94 dakika bileşenin alanında Numune 1 ve Numune 3’e kıyasla belirgin bir artış görülmektedir. Hatta bu belirlenen bileşenin Numune 2’de yoğun olarak bulunması nedeniyle 3,73 dakika olan alıkonma süresinde kayma gerçekleşmiştir. Bu bileşenin, Numune 2’deki kokulardan sorumlu olması muhtemeldir. Böylece, sıvı şekerlerin katı kristal şekerlerde kokuya neden olan bileşenlerin yanında başka bileşenlerden kaynaklı kokulara sahip olabileceği açıkça görülmektedir. Ayrıca bu bileşenin hangi bileşen olabileceği belirlemek için elimizde bulunan başka organik yağ asitlerine ait standartlar verilmiştir. Propiyonik asit standardı da verilen standartlar arasındadır ve alıkonma süresine baktığımızda bu bileşenin propiyonik asit olma olasılığı yüksektir. Çünkü farklı derişimlerde (0,3 µL/ml; 0,9 µL/ml; 1,5 µL/ml; 3µL/ml) hazırlanan propiyonik asit standartlarının alıkonma süreleri 3,7 ile 4,3 arasında değişim göstermektedir.

5.1.3 Şeker Fabrikası C için proses hattı koku kaynakları

Şeker Fabrikaları A ve B’ de olduğu gibi Şeker Fabrikası C’den de 2011/2012 kampanya döneminde 16.11.2011 tarihinde şeker üretim proses hattında tromel girişi ve tromel çıkışı şeker numuneleri alınmıştır. Şeker Fabrikası C’de tromel kurutma sıcaklığı 50°C’dir. Tromel girişinden alınan numuneden 50 gram ayrılarak 105°C’de havalandırmasız etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Şekil 5.11’de kurutma öncesi ve sonrasında şekerlerde bulunan koku kaynakları görülmektedir (Ek 3’te analiz sonuçları verilmiştir).

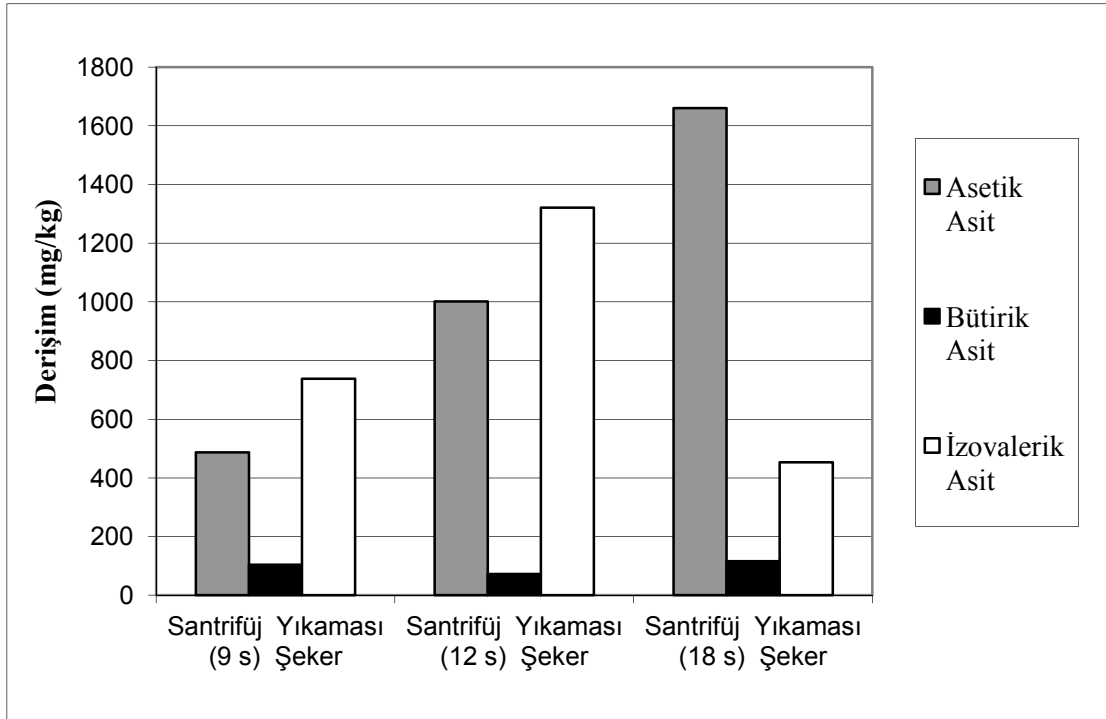


Şekil 5.11 Şeker Fabrikası C kurutma öncesi ve sonrası koku bileşenleri ve miktarları

Şekil 5.11’de görüldüğü gibi, kurutma sonrasında bütirik asit miktarında belirgin bir değişim gözlenemezken, asetik asit ve izovalerik asit miktarlarında azalma görülmektedir. Ancak tromel girişinden alınarak etüvde kurutulan şekerlerde; asetik asit ve bütirik asit artarken, izovalerik asit azalmaktadır. Bu durum, kristalin içinde bulunan uçuculardan öncelikle kaynama noktası daha düşük olan asetik asitin daha sonra da bütirik asitin sıcaklığın etkisiyle kristal yüzeyine çıkması ancak havalandırma olmaması

nedeniyle havayla sürüklenerek sistemden uzaklaştırılamayan asetik asit ve bütirik asitin miktarlarında artış olduğunu düşündürmektedir.

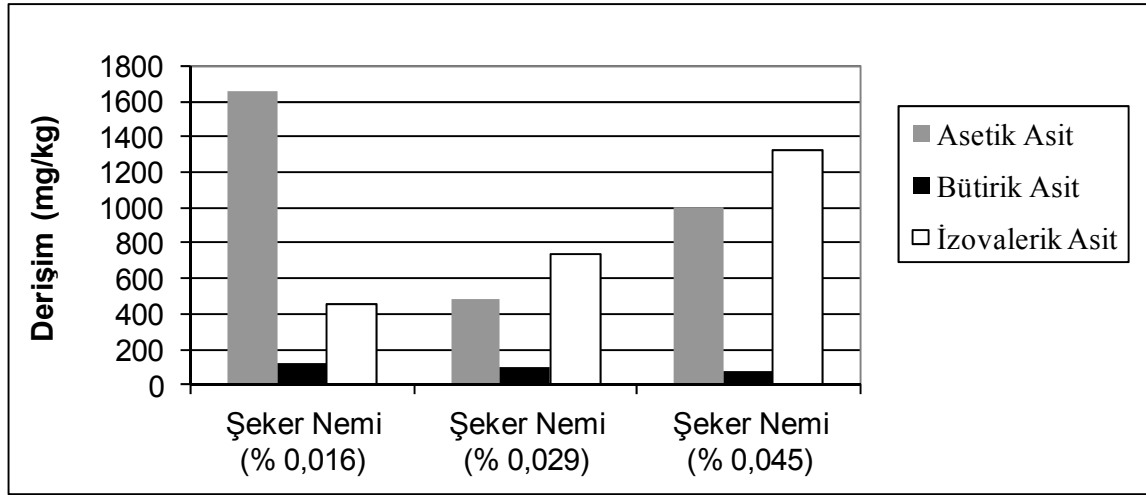
Şeker Fabrikası C'den 16.11.2011 tarihinde; aynı anda aynı kristal şeker vakumunda pişirilmiş ve mayalanmış şeker, aynı santrifüj ünitesinde, santrifüjleme işleminin koku bileşenlerine etkisini incelemek amacıyla, üç farklı yıkama süresinde (9 s, 12 s, 18 s) santrifüjlenmesi sonrasında şeker numuneleri alınmıştır. Ek 3'te analiz verileri listelenen şeker numunelerinin analiz sonuçları şekil 5.12'de görülmektedir.



Şekil 5.12 Şeker Fabrikası C'de santrifüjden alınan şeker numunelerinde koku bileşenleri ve derişimleri (Derişimler kuru temel üzerinden verilmiştir.)

Şekil 5.12'de görüldüğü gibi, santrifüj yıkama süresi arttıkça asetik asit miktarı artmaktadır. Bütirik asit miktarında santrifüj yıkama süresiyle belirgin bir değişim olmamaktadır. İzovalerik asit miktarı ise santrifüj yıkama süresi arttıkça önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Bunun, santrifüj yıkama suyunda bulunan koku kaynaklarının

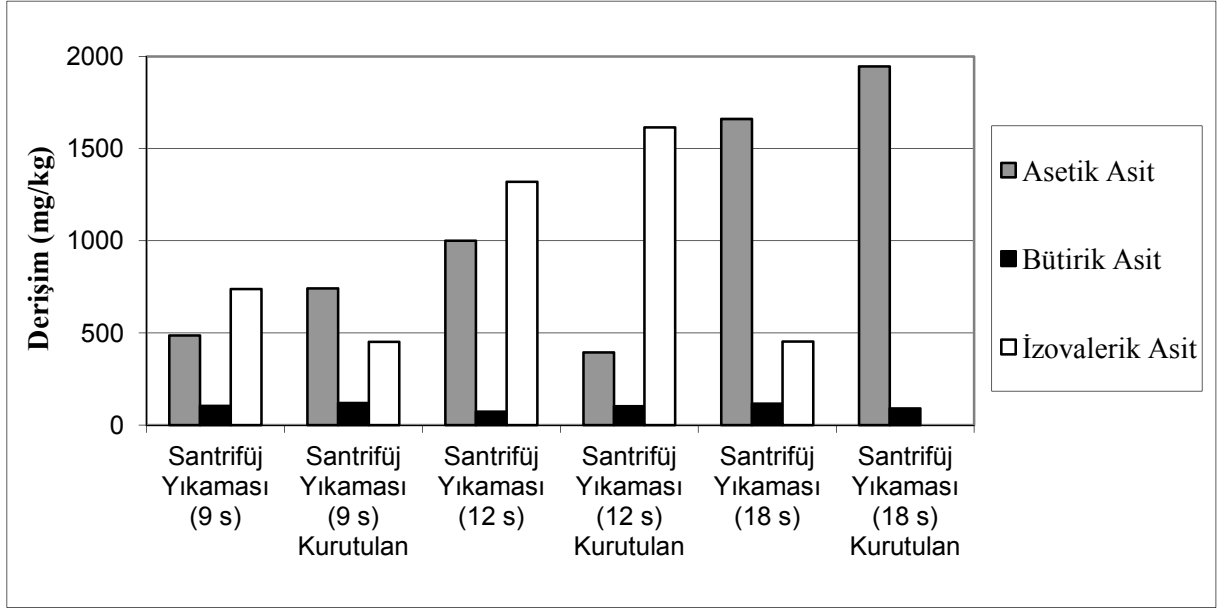
bir kısmının şekere geçmesinden ve şekerde bulunan bazı koku kaynaklarının ise şekerden uzaklaşmasından kaynaklanması muhtemeldir. Bu durum, santrifüj yıkamasında kullanılan suda, kristal vakumundan inen şekere oranla daha fazla asetik asit bulunduğu, bütirik asitin ise hemen hemen aynı miktarda olduğunu düşündürmektedir. Ancak, numunelerin alındığı tarihte santrifüj yıkama suyundan numune alınamadığı için bu düşüncemizi destekleyecek bir analiz Şeker Fabrikası C için yapılamamıştır. Şekil 5.13’de santrifüjlenen şeker numunelerinin nem içeriklerine göre koku kaynakları kıyaslanmaktadır.



Şekil 5.13 Şeker Fabrikası C’de nemli şeker numunelerinde koku bileşenleri ve miktarları

Şekil 5.13’de, 9 s yıkama uygulanan şekerin nemi % 0,029; 12 s yıkama uygulanan şekerin nemi % 0,045; 18 s yıkama uygulanan şekerin nemi % 0,016’dır. Görüldüğü gibi Şeker Fabrikası C’den alınan şeker numuneleri için; şekerdeki nem miktarı arttıkça, bütirik asit miktarının azaldığı, izovalerik asit miktarının ise arttığı görülmektedir. Asetik asit miktarının ise önce azaldığı daha sonra ise arttığı görülmektedir. Bu durum santrifüj yıkama süresinden ve santrifüj yıkama suyunda bulunan koku kaynaklarından kaynaklandığı öngörülmektedir. Sonuç olarak; şekerin nem yüzdesine bakarak koku ile bir bağlantı kurulamamıştır. Çünkü; nem içeriğine bağlı olarak koku kaynakları değişmektedir. Ek 3’te analiz sonuçları verilen ve şekil 5.14’de santrifüjlenen şeker

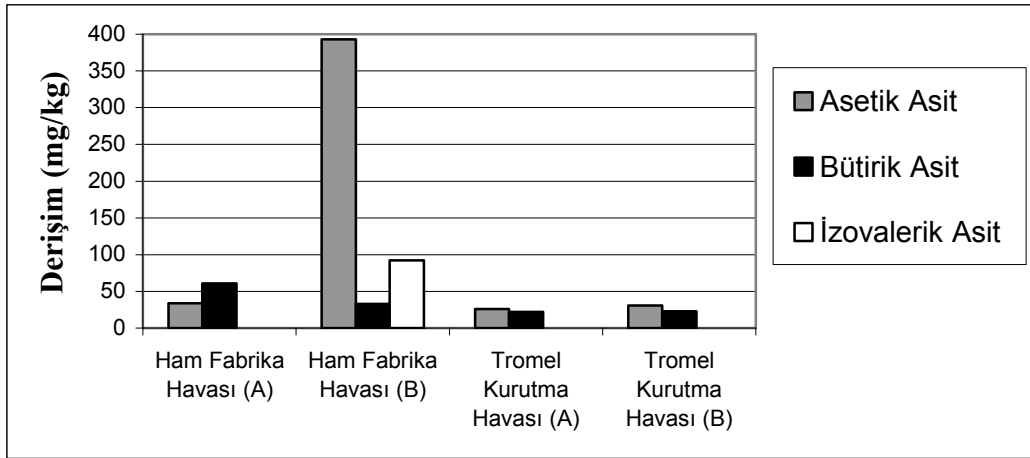
numunelerinin etüvde kurutma öncesi ve sonrasında koku kaynaklarındaki değişim görülmektedir.



Şekil 5.14 Şeker Fabrikası C’ de farklı yıkama sürelerinde santrifüjlenen ve etüvde kurutulan şekerlerde koku bileşenleri ve miktarları (Derişimler kuru temel üzerinden verilmiştir.)

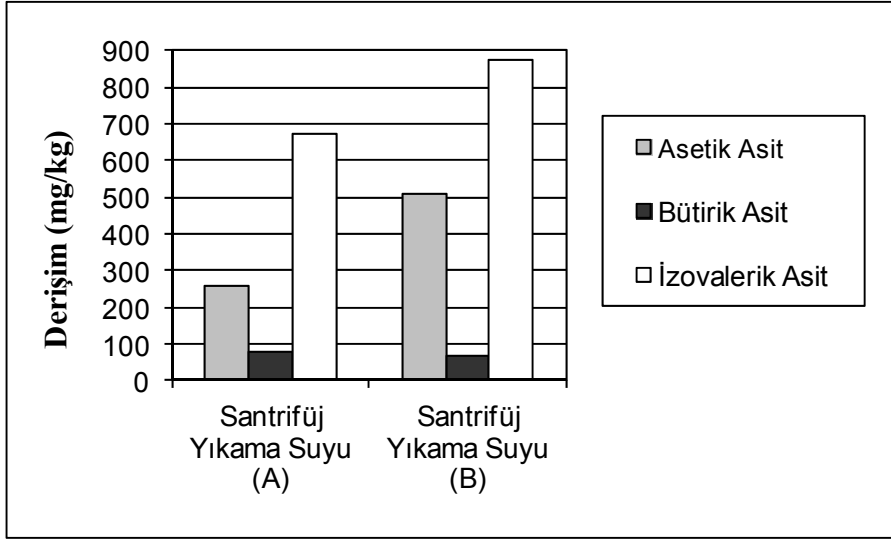
Şekil 5.14’de görüldüğü gibi, farklı yıkama sürelerinde santrifüjlenen şekerler 105°C’de havalandırmasız etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuşlardır. Kurutulan şekerlerin koku kaynakları, nemli şekerlerdeki koku kaynaklarına göre değişim göstermektedir. Bazı bileşenler artarken bazıları ise azalmaktadır. Kurutma işlemi ile bütirik asit miktarında fazla bir değişim gözlenmezken asetik asit ve izovaleik asit miktarlarında oldukça fazla değişimler gözlenmektedir. Sonuç olarak; kurutma işlemi tek başına koku giderimini sağlamamakta, hatta bazen koku artışına neden olabilmektedir. Kokunun giderimi için kurutma işlemi yanında iyi bir havalandırmanın yapılabilmesi (hava akış hızının sağlanması) önemlidir. Daha sonra yapılan iyileştirme çalışmalarında (Bölüm 5.3), hava akış hızının etkisine ilişkin deneyler yapılmıştır.

2001/2012 kampanya döneminde Şeker Fabrikası A ve B'den hava, su ve şeker numuneleri alınabilmişken, Şeker Fabrikası C'den sadece şeker numuneleri alınabilmiştir. İç Anadolu Bölgesi'nde yetişen şeker pancarından şeker üretimi yapan üç fabrikanın analiz sonuçlarından elde edilen veriler şekil 5.15, şekil 5.16 ve şekil 5.17'de kıyaslanmaktadır.



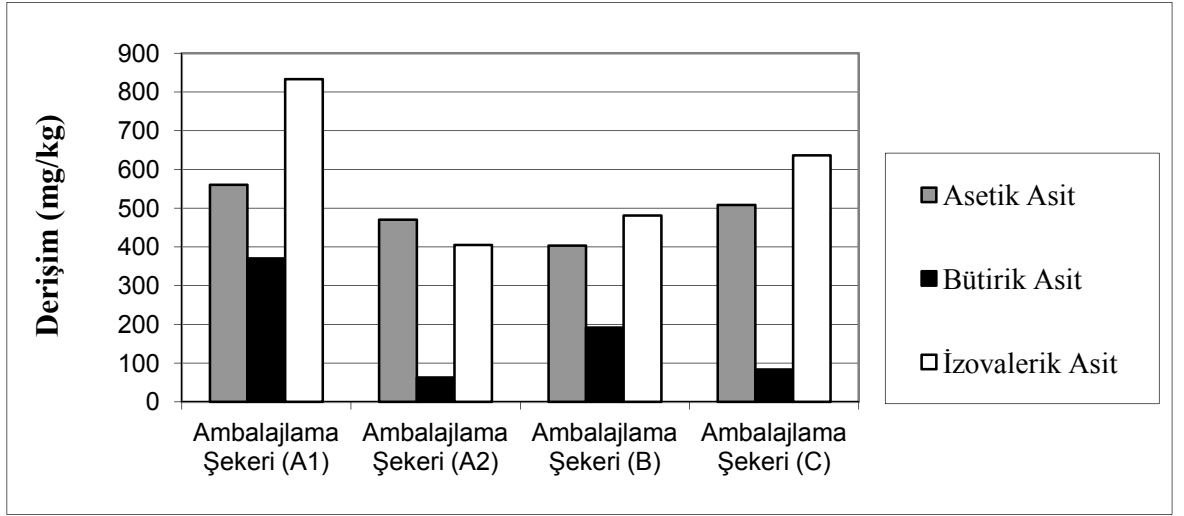
Şekil 5.15 Şeker Fabrikası A ve B'den alınan hava numunelerinde belirlenen koku yapıcı bileşenlerin ve miktarlarının karşılaştırılması

Şeker Fabrikası A ve B'nin ham fabrika kısmından (tephir yanından) alınan hava numuneleri karşılaştırıldığında; Şeker Fabrikası B'de ham fabrika havasında koku kaynaklarının ciddi miktarda (asetik asit: 393 ppm, bütirik asit: 33 ppm ve izovalerik asit: 92 ppm) olduğu görülmektedir. Ayrıca, Şeker Fabrikası B'nin ham fabrika havasında diğer hava numunelerinde bulunmayan izovalerik asit de tespit edilmiştir. Şekerlerdeki nemin giderilmesi amacıyla yapılan kurutma işleminde kullanılan hava numunelerine baktığımızda ise Şeker Fabrikası A ve B'nin benzer şekilde çok düşük miktarlarda asetik asit ve bütirik asit ihtiva ettiği görülmektedir.



Şekil 5.16 Şeker Fabrikası A ve B’den alınan santrifüj yıkama suyu numunelerinde belirlenen koku yapıcı bileşenlerin ve miktarlarının karşılaştırılması

Şeker Fabrikası A ve B’nin santrifüjleme ünitesinden alınan ve santrifüj yıkamasında kullanılan su numuneleri karşılaştırıldığında; Şeker Fabrikası A ve B’nin her ikisinde de santrifüj yıkama suyunda belirlenen koku kaynaklarının ciddi miktarlarda olduğu görülmekle birlikte, Şeker Fabrikası B’de belirlenen asetik asit ve izovalerik asit miktarları Şeker Fabrikası A’da belirlenen miktarlara göre çok daha fazladır. Görüldüğü gibi her iki fabrikada santrifüjleme ünitesinde koku oluşumuna neden olan bileşenleri ciddi miktarlarda ihtiva eden santrifüj yıkama sularını kullanarak santrifüjleme sırasında şekerin koku yapıcı bileşenleri adsorplamasına neden olmaktadır.



Şekil 5.17 Şeker Fabrikası A, B ve C’den alınan ambalajlama şekeri numunelerinde belirlenen koku yapıcı bileşenlerin ve miktarlarının karşılaştırılması

Şeker Fabrikası A, B ve C’nin ambalajlama ünitesinden alınan şeker numuneleri karşılaştırıldığında; farklı fabrikaların şekerlerinde koku yapıcı bileşenlerin miktarlarının değiştiğini ayrıca aynı fabrikadan farklı zamanlarda alınan şekerlerdeki (A1, A2) koku yapıcı bileşenlerin miktarlarının değiştiği görülmektedir. Şeker fabrikasında üretilir üretilmez ambalajlama ünitesinden alınan beyaz şekerlerde tespit edilen asetik asit miktarı 400-600 ppm, bütirik asit miktarı 60-400 ppm ve izovalerik asit miktarı 400-900 ppm arasında değişim göstermektedir.

5.2 Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Koku Giderimi

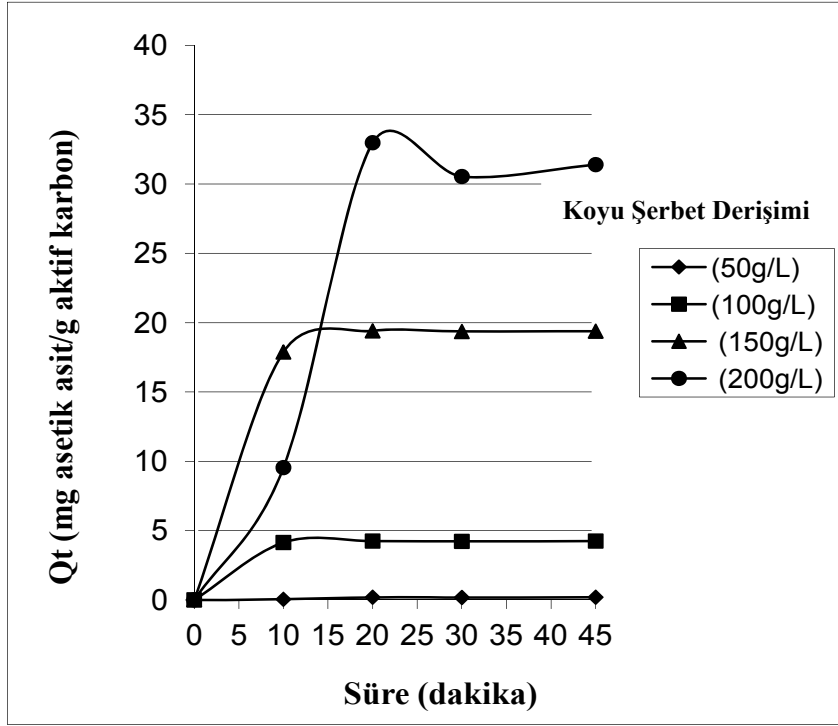
Kristal şeker pişiminde kullanılan ana lapa olan koyu şerbette bulunan koku kaynağı bileşenlerin ve kokunun adsorpsiyonla giderimi için dört farklı derişimde şerbet kullanılarak, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi tespit edilmiştir. Deneylerde, adsorpsiyona etki eden temas süresi, sıcaklık, şerbet derişimi ve adsorplayıcı derişimi parametreleri incelenmiştir.

Ayrıca bu parametrelerin etkisinin incelenmesinin yanı sıra koku bileşenlerinin (asetik asit-aktif karbon, bütirik asit-aktif karbon ve izovalerik asit-aktif karbon ikililerine ait) adsorpsiyon izotermi çizilmiş, en uygun adsorpsiyon denklemleri belirlenmiştir.

5.2.1 Adsorpsiyonla giderime temas süresi etkisi

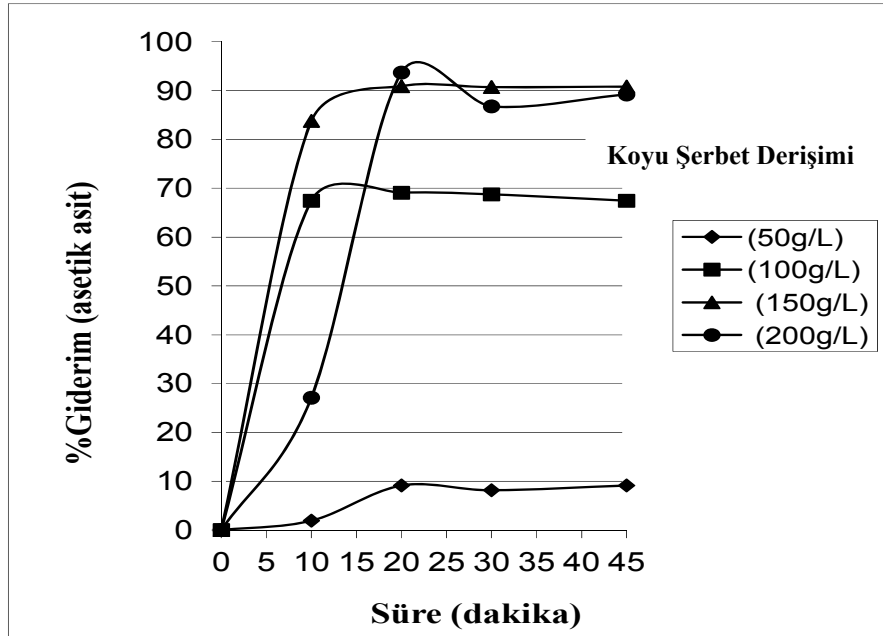
Adsorpsiyon dengesine ulaşma sürelerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen temas süresi etkisi deneyleri, dört farklı koyu şerbet derişiminde; 4 saat boyunca deney çözeltilerinde (0-10-20-30-45-60-120-180-240) dakikalarda örnek alınarak gerçekleştirilmiştir.

Koyu şerbetten asetik asitin adsorpsiyonla giderimin deney verileri Ek 4’de sunulmuştur. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri karşılaştırılarak dengeye ulaşma süreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çizilen adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi grafiğı şekil 5.18’de ve % koku gideriminin zamanla değişimi grafiğı şekil 5.19’da verilmiştir.



Şekil 5.18 Asetik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değışimi

($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 100\text{ rpm}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 50\text{ g/L}$)

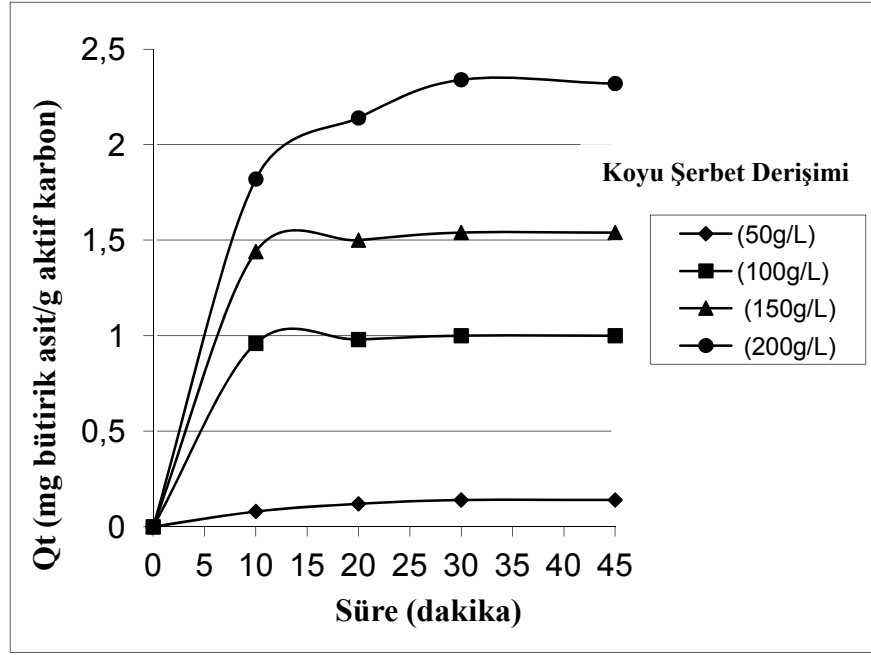


Şekil 5.19 Asetik asit-aktif karbon ikilisinin % gideriminin zamanla değışimi

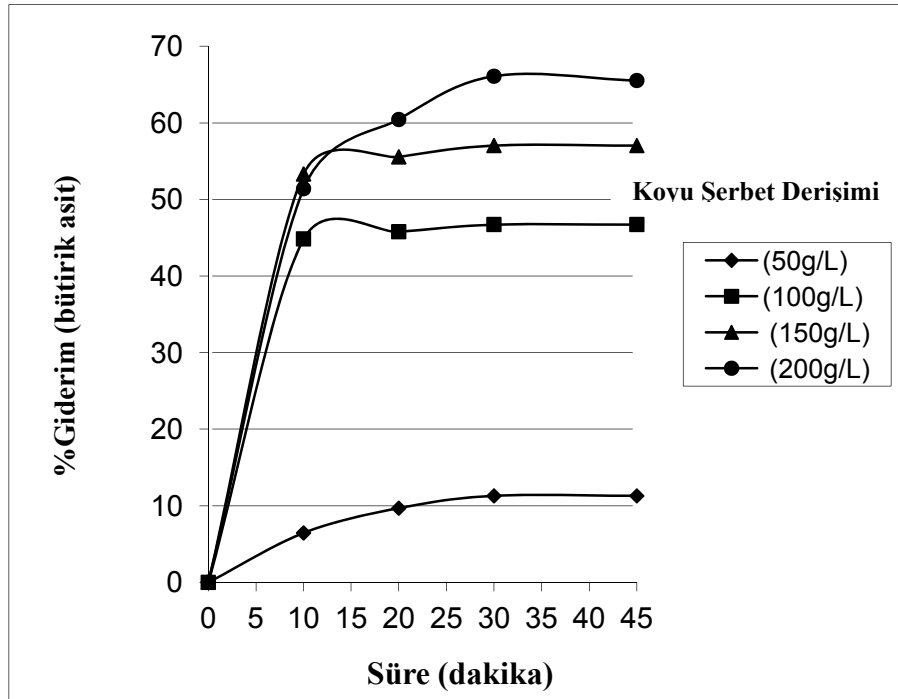
($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 100\text{ rpm}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 50\text{ g/L}$)

Şekil 5.18 ve 5.19'dan anlaşılacağı gibi, derişimleri farklı koyu şerbet numuneleri, aktif karbon adsorpsiyonu ile iyileştirildiklerinde koku kaynaklarından olan asetik asit derişimi 20 dakika gibi kısa bir sürede dengeye ulaşmaktadır. Üstelik dengeye gelme süresi, koku giderimi için de yeterli bir süredir. Çünkü, iyileştirme sırasında zamanla alınan numunelere aynı zamanda koklama testleri de yapılmıştır. Numunelerin duysal analizlerinde, iyileştirmenin 20. dakikasından 120. dakikasına kadar alınan numunelerde duysal olarak koku alınamamıştır. Yapılan ilk çalışmalarda iyileştirme süresi 2 saatin üzerinde tutulduğunda asetik asit miktarının arttığı görülmüştür. 2 saat iyileştirme sonrasında süre arttıkça asitsi ve alkolsü kokuların oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, koku yanında rengi de iyileşen şerbet numuneleri saf su rengini almışken, iyileşme süresi 2 saatin üstüne çıktığında rakı beyazı rengine dönmektedir. Bu durumun; ağzı kapalı erlenlerin havasız ortam sağlaması ve iyi bir besin kaynağı olan şekerin, mikrobiyolojik faaliyetler için uygun bir ortam oluşturması nedeniyle mikrobiyolojik faaliyetler neticesinde asetik asit oluşması ile oluşan asetik asitin de alkol oluşumuna neden olan reaksiyonları gerçekleştirmesinden kaynaklanması muhtemeldir. Bu nedenle, şekerin mikroorganizmal faaliyetler oluşturmasının muhtemel olması nedeniyle iyileştirme süresinin dengeye gelme süresinden daha uzun süre tutulması hem koku giderimini olumsuz etkileyebilecek hem şeker kaybına hem de enerji kaybına neden olabilecektir. Bu nedenle iyileştirme süresi mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır. Ancak, diğer koku kaynaklarından olan bütirik asit ve izovalerik asitin dengeye gelme sürelerinin saptanması da optimal iyileştirme süresinin saptanması açısından önemlidir. Bu nedenle; bütirik asit ve izovalerik asitin de adsorpsiyonla giderimine temas sürelerinin etkileri incelenmiştir.

Koyu şerbetten bütirik asitin adsorpsiyonla giderim deney verileri Ek 4'de sunulmuştur. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri karşılaştırılarak dengeye ulaşma süreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çizilen zaman - adsorpsiyon kapasitesi grafiği şekil 5.20'de ve zaman - % giderim grafiği şekil 5.21'de verilmiştir.



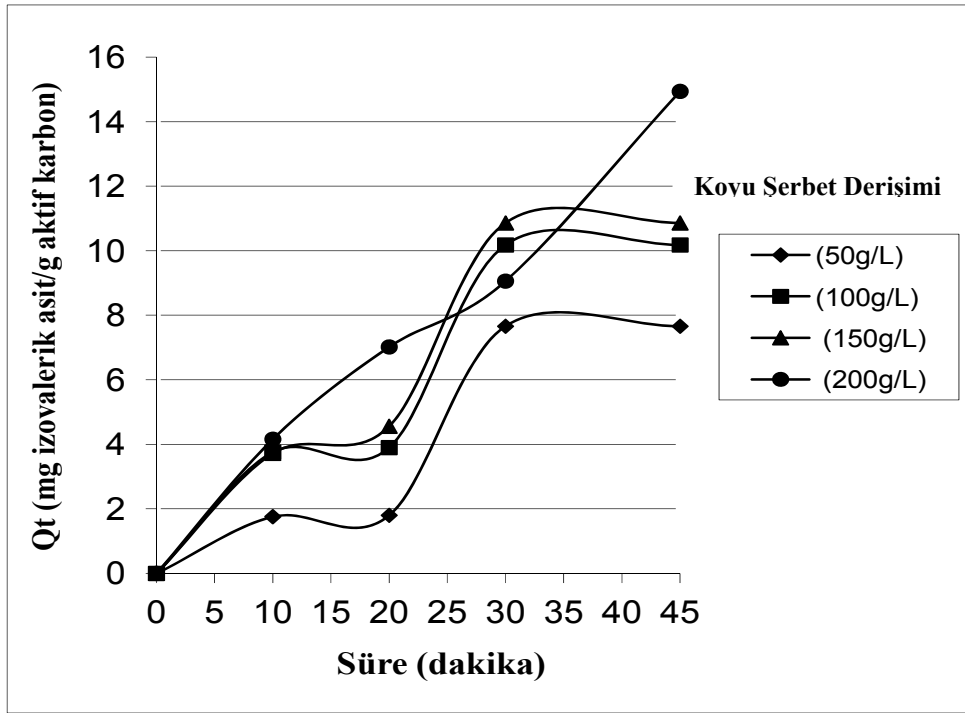
Şekil 5.20 Bütirik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 100\text{ rpm}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 50\text{ g/L}$)



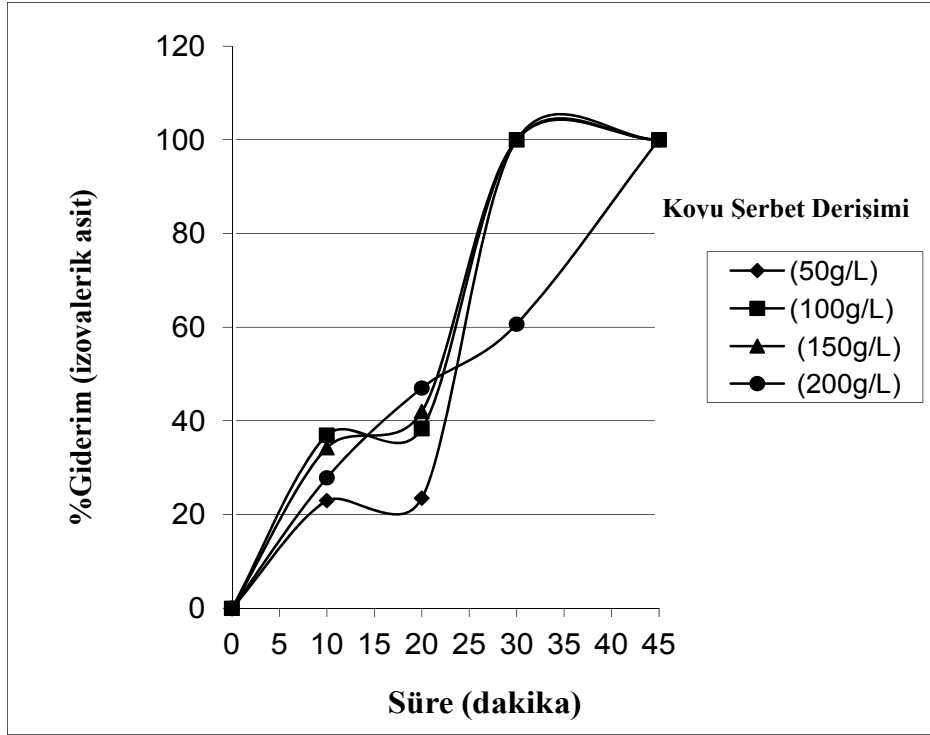
Şekil 5.21 Bütirik asit-aktif karbon ikilisinin % giderim- zaman grafiği ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 100\text{ rpm}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 50\text{ g/L}$)

Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’den anlaşıldığı gibi, aktif karbonla koyu şerbetten koku gideriminde koku kaynaklarından olan bütirik asitin giderimi 30 dakikada dengeye ulaşmaktadır.

Koyu şerbetten izovalerik asitin adsorpsiyonla giderimi deney verileri Ek 4’te sunulmuştur. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri karşılaştırılarak dengeye ulaşma süreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çizilen zaman - adsorpsiyon kapasitesi grafiği şekil 5.22’de ve zaman - % giderim grafiği şekil 5.23’de verilmiştir.



Şekil 5.22 İzovalerik asit-aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (T = 25 °C, N = 100 rpm, C_{aktif karbon} = 50 g/L)



Şekil 5.23 İzovalerik asit-aktif karbon ikilisinin % giderim- zaman grafiği

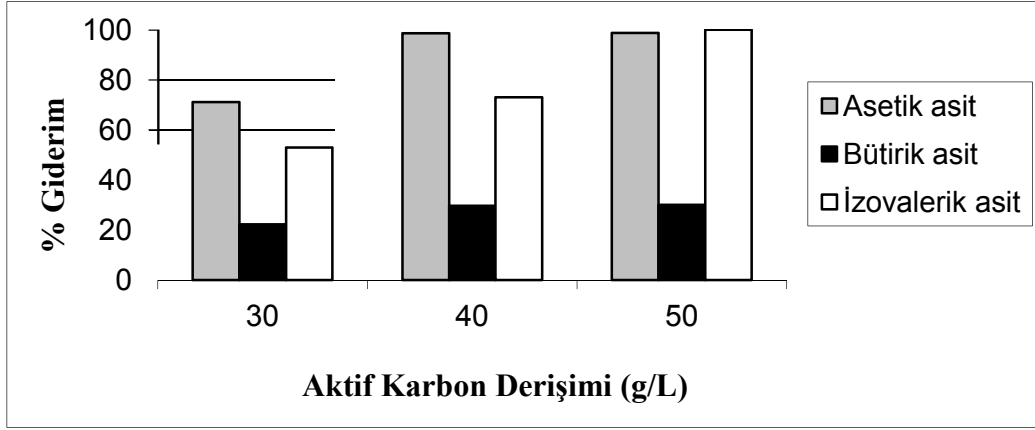
($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 100\text{ rpm}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 50\text{ g/L}$)

Şekil 5.22-5.23'den anlaşıldığı gibi, 200 g/L dışındaki şerbet derişimlerinde izovalerik asit derişimi 30 dakikada dengeye gelmektedir. 200g/L derişimdeki koyu şerbet ise 45 dakikada dengeye gelmekte % 100 izovalerik asit giderimi sağlanmaktadır. Ayrıca, Şekil 5.22 ve 5.23'den aktif karbon ile izovalerik asit adsorpsiyonunun çok (çift) tabakalı adsorpsiyon olduğu görülmektedir.

5.2.2 Adsorpsiyonla giderime adsorplayıcı derişimi etkisi

Belli derişimdeki koyu şerbet çözeltisinden (150g/L) adsorpsiyonla koku giderimine adsorplayıcı derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla; 25°C 'de ve üç farklı adsorplayıcı derişiminde (30; 40; 50 g/L) gerçekleştirilen deneylerde, karıştırma hızı 100 rpm'de sabit tutulmuştur. Çözeltilerden başlangıçta ve 30 dakika sonunda numune

alınarak analizlenmiştir. Deneylerin sonlandırılması ile ulaşılan % giderim değerleri şekil 5.24’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Deney verileri Ek 4’de sunulmuştur.



Şekil 5.24 Adsorpsiyonla koku bileşeni giderimine adsorplayıcı derişiminin etkisi

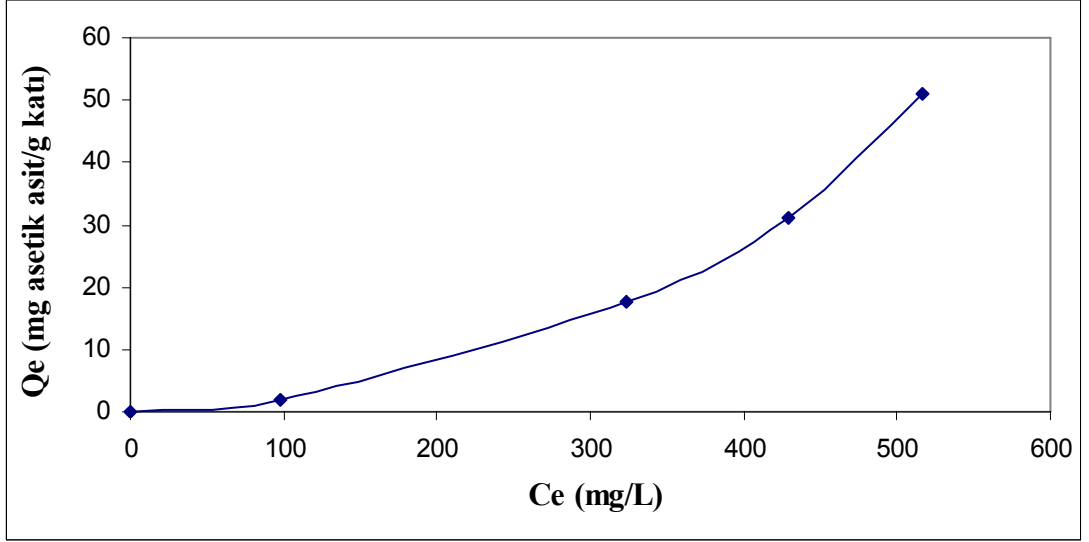
(T = 25 °C, N = 100 rpm, C_{koyu şerbet} = 150 g/L)

Çözeltideki aktif karbon miktarı arttırıldıkça, uçucu bileşenlerin giderimi artmaktadır. En iyi giderim 50g/L derişimde aktif karbon kullanıldığında sağlanmaktadır.

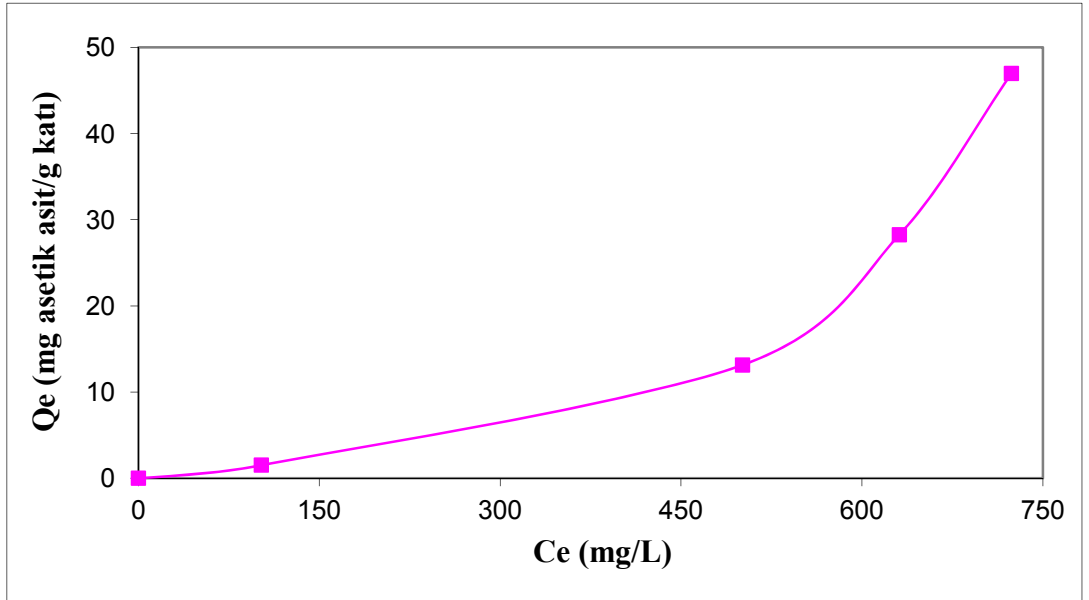
5.2.3 Adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi

Adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi ve bu izotermilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denklemlerinden hangisine daha fazla uyduğunun belirlenmesi amacıyla; 4 farklı derişimde (50; 100; 150; 200 g/L) hazırlanan koyu şerbet çözeltileri ile 25, 30 ve 35°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorplayıcı derişimi 50g/L’de ve karıştırma hızı 100 rpm’de sabit tutulmuştur.

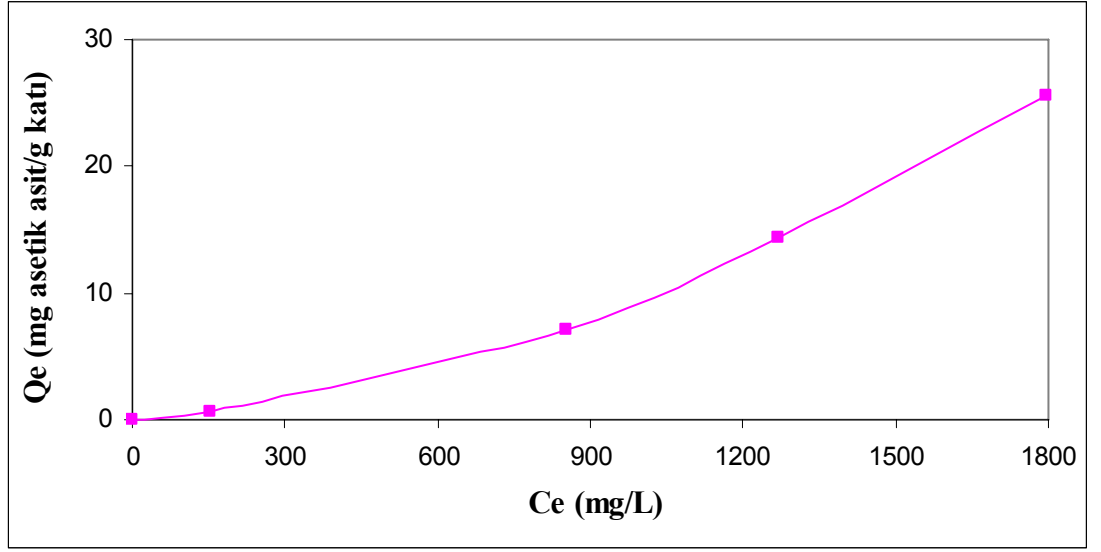
Asetik asit adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi ile ilgili ait veriler ve hesaplamalar Ek 4’de verilmiştir. Asetik asit-aktif karbon ikilisine ait adsorpsiyon izotermi şekil 5.25-5.27’de verilmiştir.



Şekil 5.25 Asetik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T = 25°C)

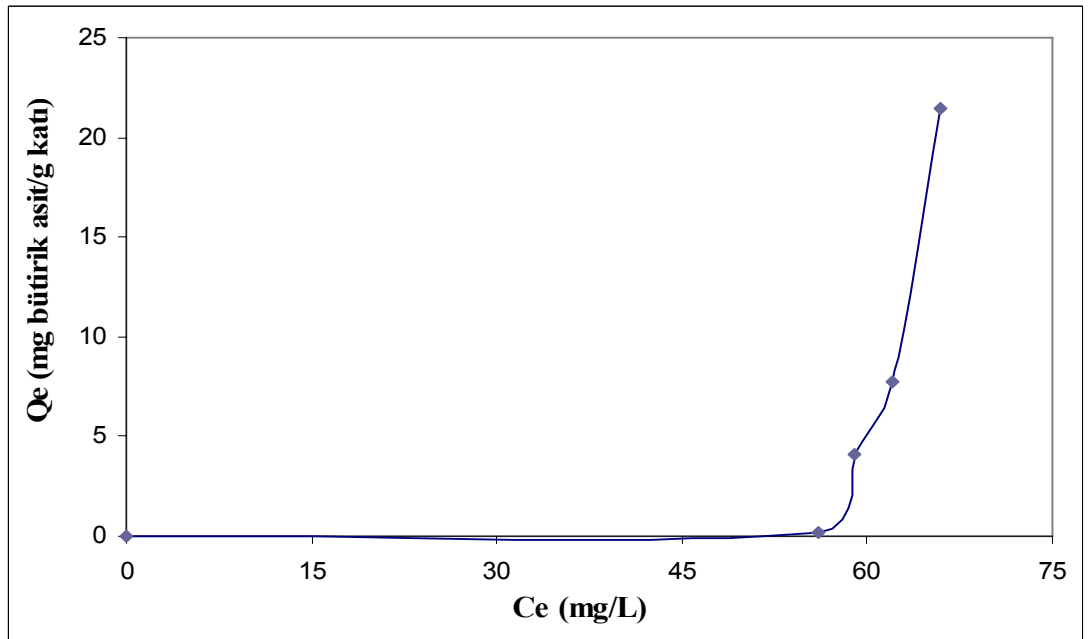


Şekil 5.26 Asetik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T = 30°C)

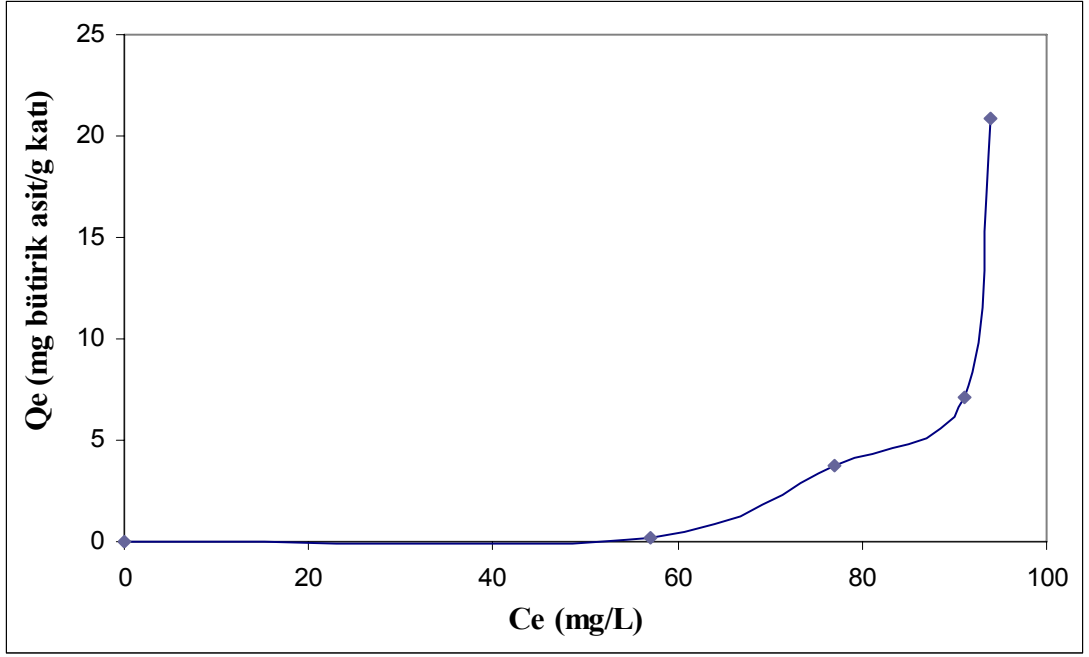


Şekil 5.27 Asetik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T = 35°C)

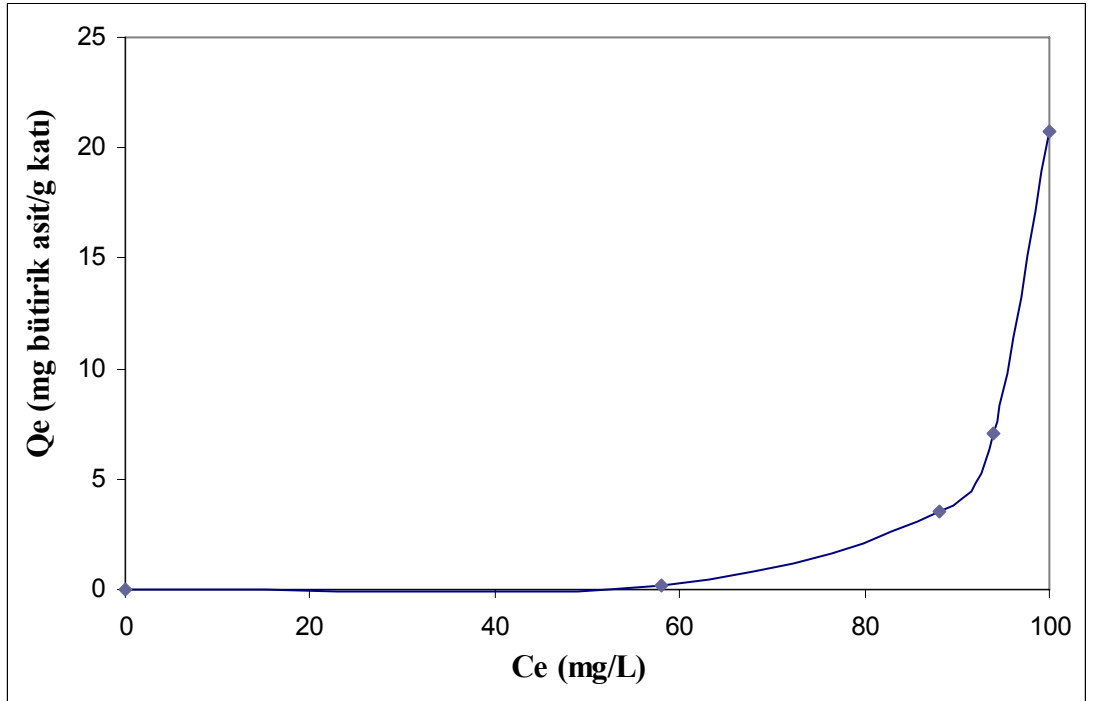
Bütirik asit adsorpsiyon izotermi çizilmesi ile ilgili veriler ve hesaplamalar Ek 4’de verilmiştir. Bütirik asit-aktif karbon ikilisine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 5.28-5.30’da verilmiştir.



Şekil 5.28 Bütirik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T = 25°C)

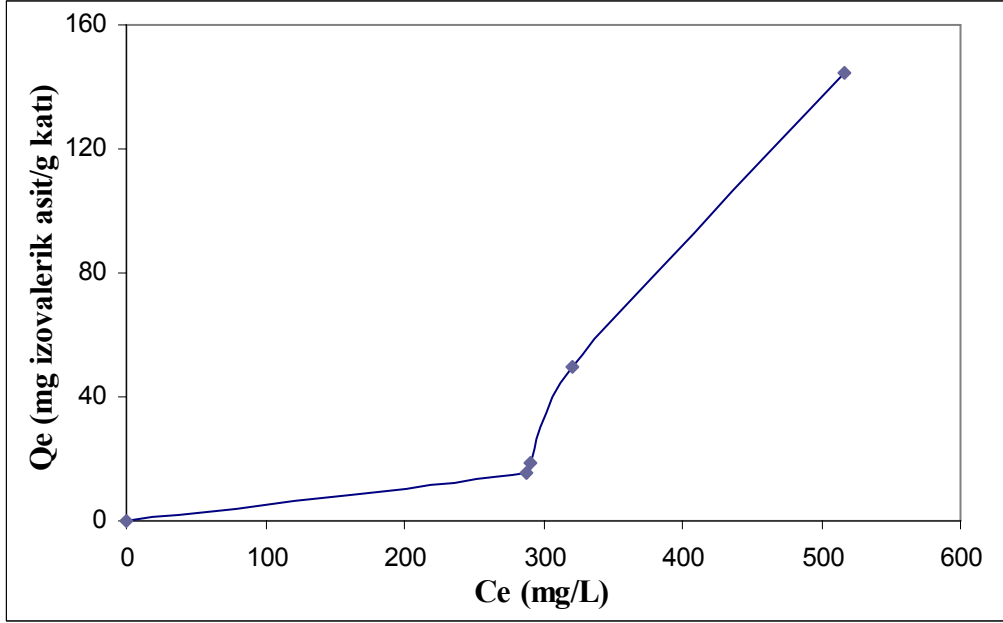


Şekil 5.29 Bütirik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T = 30°C)

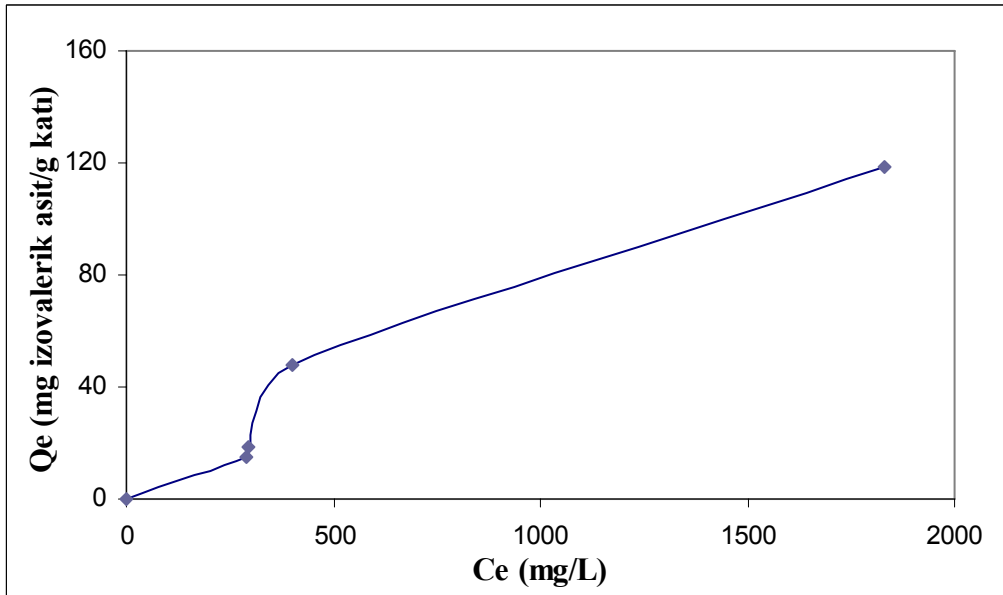


Şekil 5.30 Bütirik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T = 35°C)

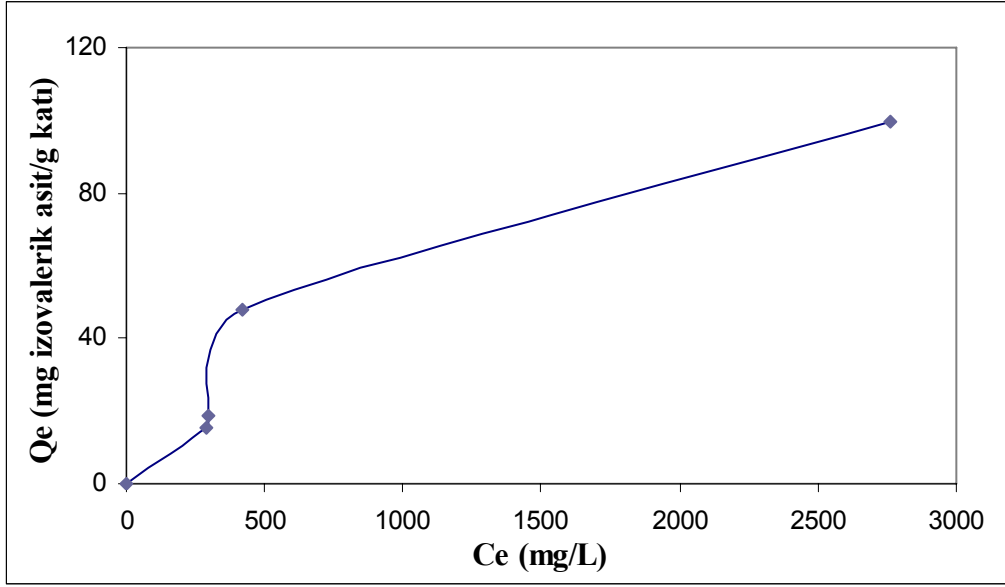
İzoverik asit adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi ile ilgili deneylere ait veriler ve hesaplamalar Ek 4’de verilmiştir. İzoverik asit-aktif karbon ikilisine ait adsorpsiyon izotermeleri şekil 5.31-5.33’de verilmiştir.



Şekil 5.31 İzoverik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermeleri (T = 25 °C)



Şekil 5.32 İzoverik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermeleri (T = 30 °C)



Şekil 5.33 İzovalerik asit – aktif karbon ikilisinin adsorpsiyon izotermi (T = 35 °C)

Farklı sıcaklıklarda çizilen adsorpsiyon izotermelerinde görüldüğü gibi, sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bu da prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artması, moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasına neden olacağından adsorpsiyonu zorlaştırabilir.

Asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit için 3 farklı sıcaklıkta ayrı ayrı çizilen izotermelerin tiplerinden görüldüğü gibi koku bileşenlerinin aktif karbonla adsorpsiyonuna ait izotermeler Langmuir izoterm tipine uymamaktadır. Ayrıca; Ek 4’de verilen Langmuir izotermelerine bakıldığında korelasyon katsayılarının da Langmuir izotermine uyumsuzluğu gösterdiği görülmektedir. Langmuir sabitleri hesaplanmaya çalışıldığında değerler negatif çıkmaktadır. Tek tabaka kapasitesi (Q^0) ve adsorpsiyon denge sabiti (K) hiçbir zaman negatif değerlikli olamayacağından koku bileşenlerinin aktif karbon ile adsorpsiyonuna ait izotermeler Langmuir izoterm tipine uymamaktadır. Fakat Freundlich denkleminde yüksek korelasyon sabiti ile uyum göstermektedir. Freundlich izotermeleri fonksiyonel grupları spesifik olmayan, enerjik bakımdan homojen olmayan heterojen yüzeylerdeki çok tabakalı adsorpsiyonu açıklar (Şener

2008). Asetik asit-aktif karbon, bütirik asit-aktif karbon ve izovalerik asit-aktif karbon ikililerine ait Freundlich denklemleri sabitleri çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Koku bileşenlerinin aktif karbon ile adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitleri

Koku Bileşeni	Sıcaklık (°C)	Freundlich Denklemi Sabitleri			
		K_F	$1/n$	N	R^2
Asetik asit	25	1.072	0.459	2.179	0.8576
	30	0.803	0.480	2.083	0.8902
	35	0.354	0.505	1.980	0.8828
Bütirik asit	25	0.088	0.636	1.572	0.8830
	30	0.076	0.648	1.543	0.8882
	35	0.065	0.666	1.502	0.8922
İzovalerik asit	25	5.563	0.334	2.994	0.9312
	30	6.031	0.308	3.247	0.9437
	35	6.612	0.284	3.521	0.9507

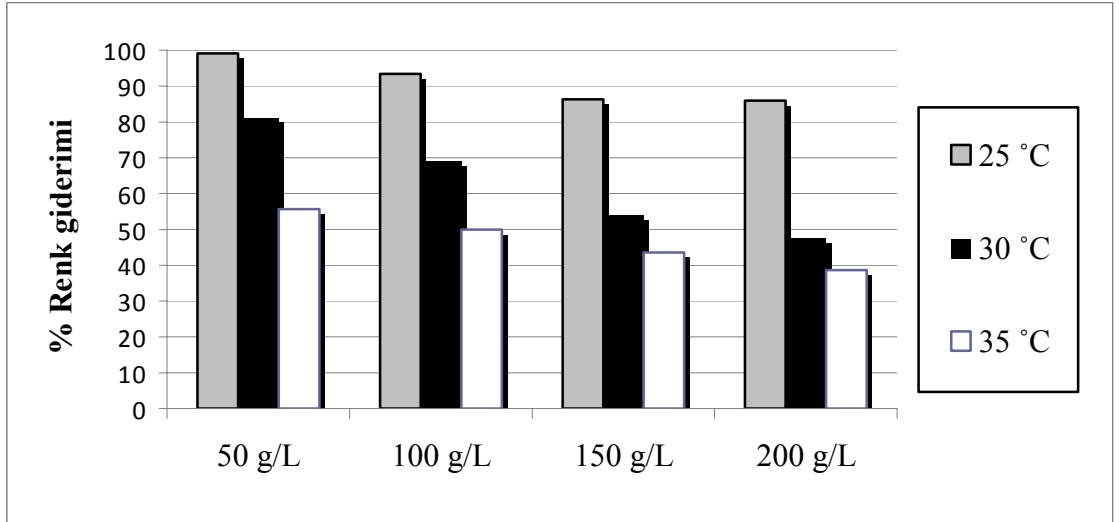
Freundlich sabiti n ’nin düşük oluşu adsorplayıcının kapasitesinin koku bileşeni derişimindeki değışime karşı çok hassas olduğunu göstermektedir (Netpradit vd. 2004). Bu durumda, aktif karbonun bütirik asit adsorplama kapasitesi, derişimdeki değışime karşı daha hassastır.

Şekil 5.25-5.33’den de görüldüğü gibi beklenen izoterm elde edilememiştir. Bunun nedeni olarak, bileşenlerin uçucu olması nedeniyle gaz faza geçmesi, sıvıdan alınan örneklerdeki uçucuların azalmasının sadece adsorpsiyondan kaynaklanmadığı

düşünülebilir. Ayrıca, prosten alınan doğal (sentetik olarak hazırlanmamış) şerbet numunelerinin içinde renge neden olan başka bileşenlerin aktif karbonun yüzeyinde adsorplanmasının izotermilerin beklenen şekilde elde edilmemesine yol açtığı düşünülmektedir.

5.2.4 Adsorpsiyonla renk giderimi

İzoterm eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan deney set numunelerinde aynı zamanda çözelti rengine de bakılarak renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır. Ek 4'te analiz sonuçları ve hesaplamalar verilmiştir. Şekil 5.34'de renk gideriminin koyu şerbet derişimi ve sıcaklıkla değişimi görülmektedir.

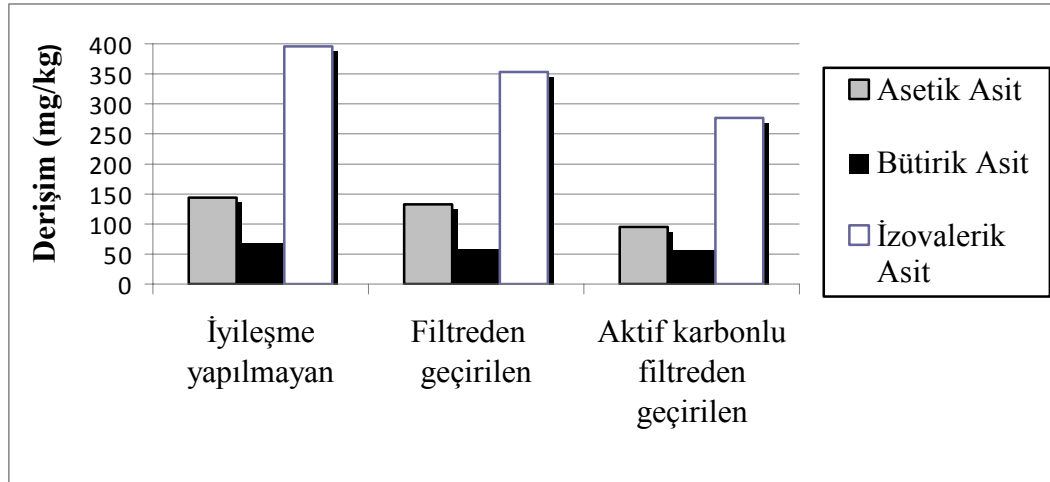


Şekil 5.34 Adsopsiyonla renk giderimine şerbet derişimi ve sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyonla renk giderimini, sıcaklık artışı olumsuz etkilemektedir. Bu durum, şerbete renk veren bileşenlerin aktif karbonla adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, düşük derişimli şerbetlerde renk gideriminin daha iyi olduğu anlaşılmaktadır.

5.2.5 Filtrasyonla adsorpsiyon

Koku bileşenlerinin adsorpsiyonla giderilmesi deneylerinde iyi sonuçlar alınması ve aktif karbonun sanayide kullanımı bir adım daha ileriye götürmek amacıyla, filtrasyon ve adsorpsiyon teknikleri bir arada kullanılmıştır. Şeker üretim prosesinde şeker dışı küçük partikül halindeki safsızlıkları gidermek amacıyla koyu şerbet kristal pişirim vakumuna gönderilmeden önce BMA filtrelerinde süzülür. Bu deneylerde, 100 g/L derişimdeki 100 ml koyu şerbet numunesi, vakum uygulanarak şeker fabrikalarında kullanılan BMA filtre bezinden süzümüştür. Süzme işlemi 7 dakikada tamamlanmıştır. Bu işlem aktif karbon yüklenmiş filtre bezleriyle ve aktif karbon yüklenmemiş bezlerle yapıldıktan sonra alınan numuneler analiz edilmiştir. Aktif karbonla filtrasyon yapılan deneylerde aktif karbon miktarı 50 g'da sabit tutulmuştur. Filtrasyona adsorpsiyonun etkisi şekil 5.35'de görülmektedir.



Şekil 5.35 Filtrasyona aktif karbon adsorpsiyonun etkisi

$$(C_{\text{şerbet}} = 100 \text{ g/L}, C_{\text{aktif karbon}} = 50 \text{ g/L}, V_{\text{şerbet}} = 100 \text{ ml}, T = 25^\circ\text{C}, t = 7 \text{ min})$$

Aktif karbon yüklenmeyen filtreden geçirilen şerbette, asetik asit ve bütirik asit miktarında belirgin bir değişim görülmezken, izovaleirik asit miktarında biraz azalma görülmektedir. Bu durumda BMA filtre herhangi bir adsorplayıcı eklenmeden

izovalerik asitin giderimine katkı sağlamaktadır. Aktif karbon eklenen filtreden geçirilen şerbette, asetik asit miktarının yarı yarıya azaldığı, izovalerik asitin ise dörtte bir azaldığı görülmektedir. İyileştirme süresi, uygulanan vakum azaltılarak aktif karbon adsorpsiyonun dengeye gelme süresi olan 30 dakikaya çıkarılabilese, aktif karbon yanında uygulanan filtrasyonla çok daha iyi sonuçlar alınabileceği görülmektedir. Ancak deneylerde kullanılan peristaltik pompadan sağlanan vakum tek hattır ve azaltılamamaktadır.

5.3 Oksidasyon İle Koku Giderimi

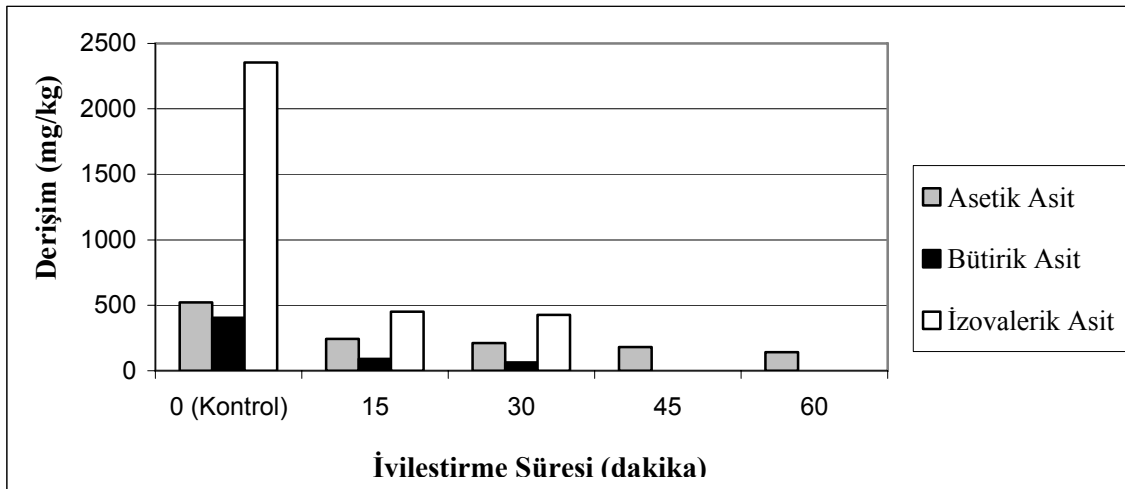
Oksidasyon ile koku giderimi çalışmalarında oksitleyici malzeme olarak hava ve ozon kullanılmıştır. İyileştirme yapılan şeker miktarı, cam kolon seviyesinin 2/3'ünü dolduran miktar olan 5 gram olarak sabit tutulmuştur (Cam kolon yüksekliği 15 cm ve çapı 1 cm'dir).

5.3.1 Hava oksidasyonu ile koku giderimi

Cam kolon içerisine yerleştirilen ve belli sıcaklıklara (25; 50; 75°C) ısıtılan beyaz kristal şeker numunelerine akışkan yatakta belli süre (15; 30; 45; 60 dakika) ve akış hızında (5; 10 L/min) hava verilerek oksidasyon ile koku giderimi gerçekleştirilmiştir. Şeker sıcaklığının, hava akış hızının ve iyileştirme süresinin koku giderimine etkileri incelenmiştir.

5.3.1.1 Hava oksidasyonuna sıcaklığın ve iyileştirme süresinin etkisi

Hava oksidasyonu ile koku giderimi deneyleri; üç farklı sıcaklıkta (25; 50; 75°C) ve dört farklı iyileştirme süresinde (15; 30; 45; 60 dakika) gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.36'da 25°C'de, şekil 5.37'de 50°C'de ve şekil 5.38'de 75°C'de hava ile kokusu giderilen şeker numunelerindeki koku kaynakları görülmektedir.



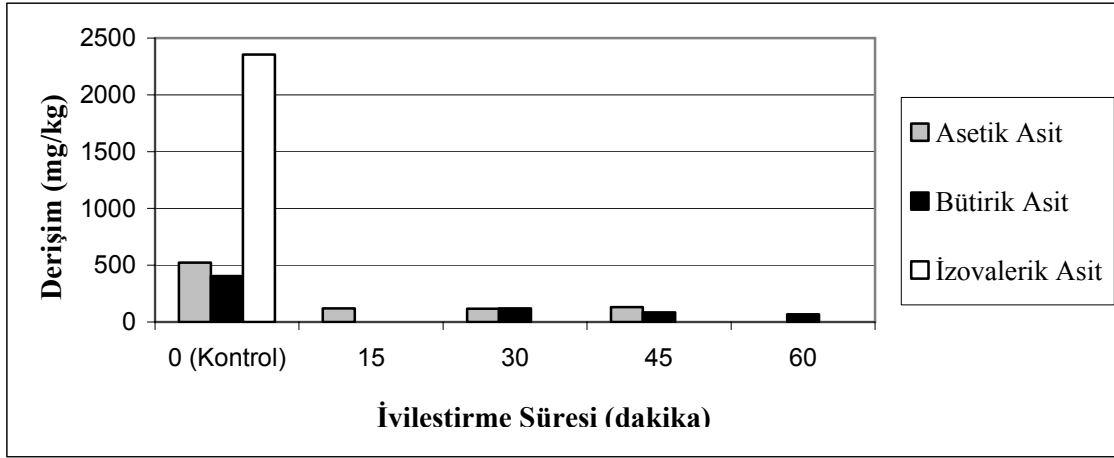
Şekil 5.36 Hava ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi

$$(T_{\text{şeker}} = 25^{\circ}\text{C}, V_{\text{hava}} = 5\text{L/min})$$

İyileştirmeler yapılırken aynı zamanda koklama testleri de yapılmıştır. İyileşme yapılmadan önce şekerde şeker fabrikalarında algılanan karışık (bozulmuş tereyağı, peynir, süt, karamelsi, yanık, asitsi, küflü, topraksı) kokular algılanmıştır.

25°C'de yapılan iyileştirmelerde; 15 dakika yapılan iyileştirme dışındaki iyileştirmelerde şekerdeki kötü kokular duyuşal olarak tamamen giderilmiştir. 15 dakika iyileştirilen şekerde ise belli belirsiz hafif topraksı ve asitsi kokular algılanmıştır. 15 dakika ve 30 dakika iyileştirilen şekerlerde asetik asit, bütirik asit ve izovaleirik asit miktarı açısından çok fazla bir değişim gözlenmezken koku farkı olması iyileştirme

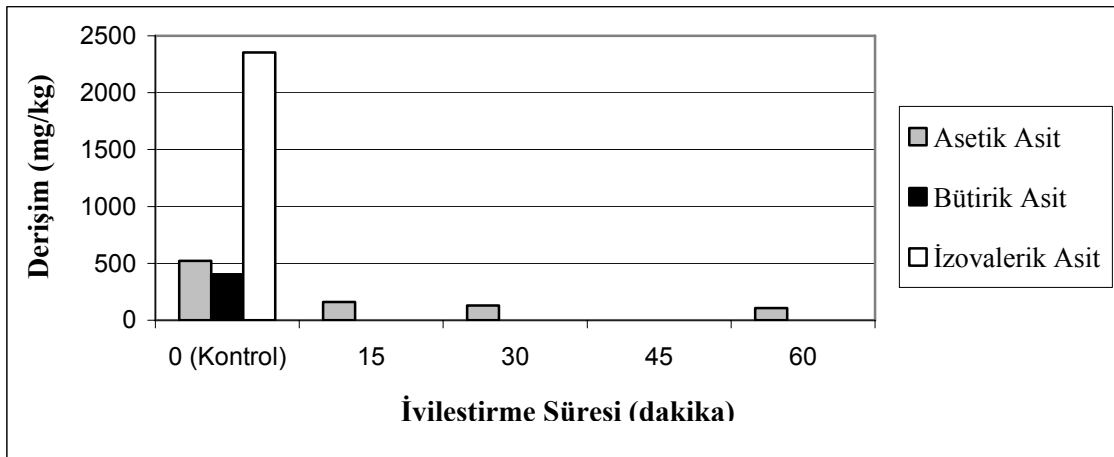
sırasında giderilen diğer koku kaynağı bileşenlerden kaynaklanabilecektir. Şekil 5.37’de şekerlerdeki koku kaynağı bütün bileşenlerin % olarak giderimi görülmektedir.



Şekil 5.37 Hava ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi

($T_{\text{şeker}}=50^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}}=5\text{L/min}$)

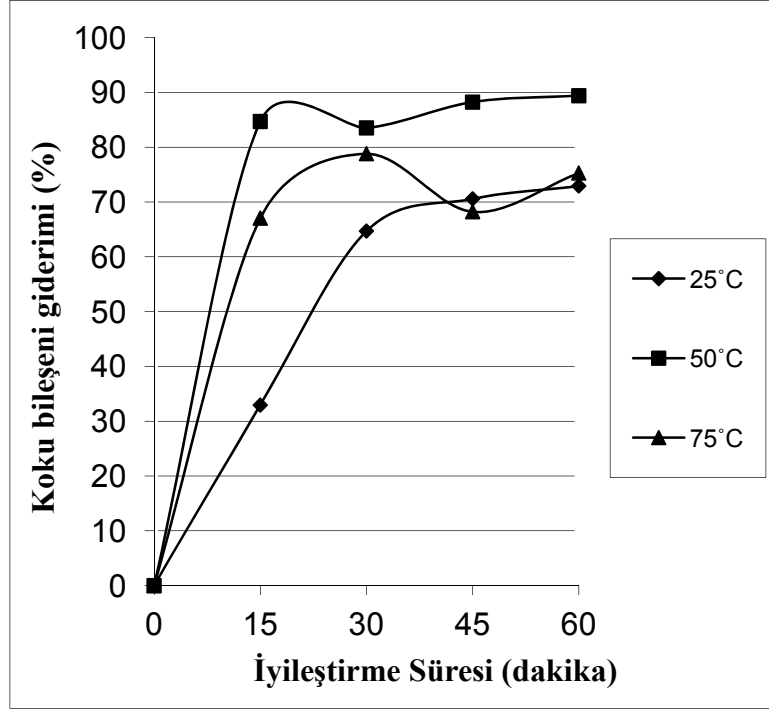
Şekil 5.37’den anlaşılabacağı gibi, 50°C için 15 dakikalık iyileştirme süresi yeterlidir. Ayrıca koklama testlerinde 50°C’de yapılan bütün iyileştirmelerde şekerlerdeki kötü kokunun tamamen giderildiği görülmüştür.



Şekil 5.38 Hava ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi

($T_{\text{şeker}}=75^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}}=5\text{L/min}$)

Şekil 5.38'den anlaşılacağı gibi, 75°C için 15 dakikalık iyileştirme süresi yeterlidir. Ayrıca koklama testlerinde, 75°C'de yapılan iyileştirmelerde şekerlerdeki kötü kokunun tamamen giderildiği görülmüştür.

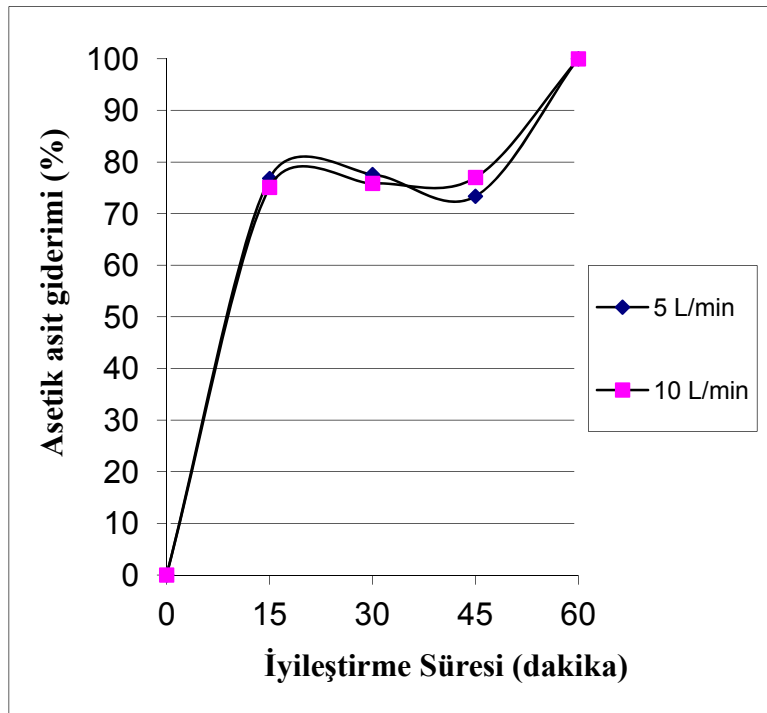


Şekil 5.39 Hava ile toplam koku bileşeni giderim yüzdesinin sıcaklık ve süreyle değişimi

Şekil 5.39, kromotografideki bileşen sayısındaki azalmalar dikkate alınarak hazırlanmıştır. Hava oksidasyonu ile iyileştirmede en iyi sonuçların 50°C'de yapılan iyileştirme olduğu görülmektedir. Üstelik 15 dakika gibi kısa bir sürede sonuç alınmaktadır.

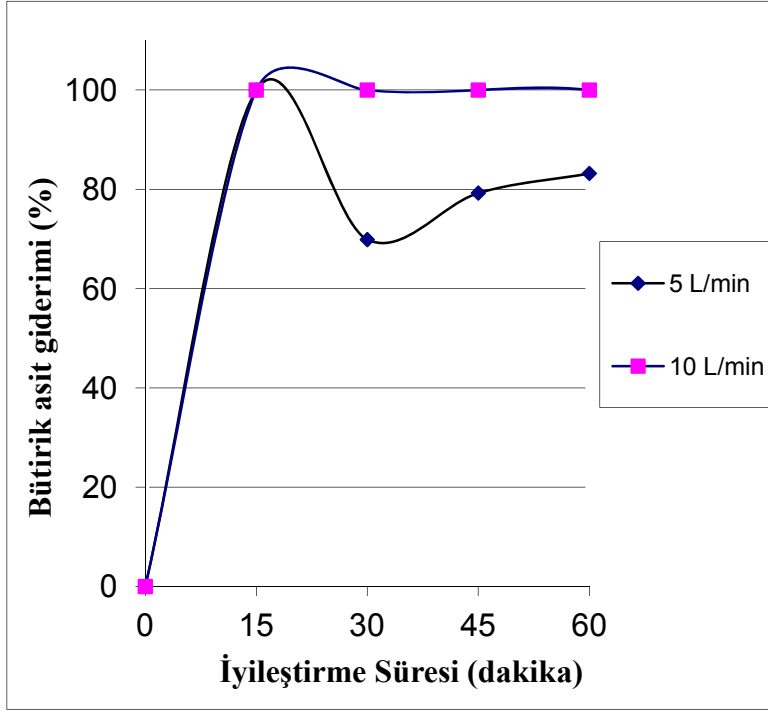
5.3.1.2 Hava akış hızının oksidasyona etkisi

Hava oksidasyonunda en iyi sonuçların alındığı analizler, akvaryum pompasının ikinci hattından da hava verilerek ve akış hızı iki katına çıkarılarak tekrarlanmıştır. 50 °C’de farklı iki akış hızında iyileştirilen şekerlerdeki % asetik asit giderimi şekil 5.40’da, % bütirik asit giderimi şekil 5.41’de, % izovalerik asit giderimi şekil 5.42’de ve % toplam koku bileşeni giderimi şekil 5.43’de görülmektedir.



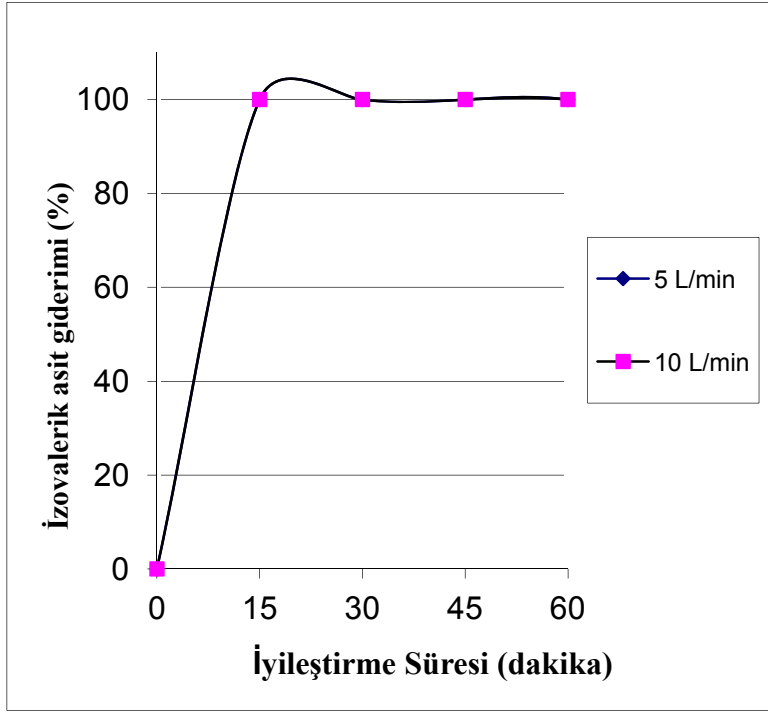
Şekil 5.40 Asetik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}} = 50\text{ °C}$)

50°C’de hava ile yapılan iyileştirmelerde hava akış hızının asetik asit giderimine etkili olmadığı şekil 5.40’dan anlaşılmaktadır.



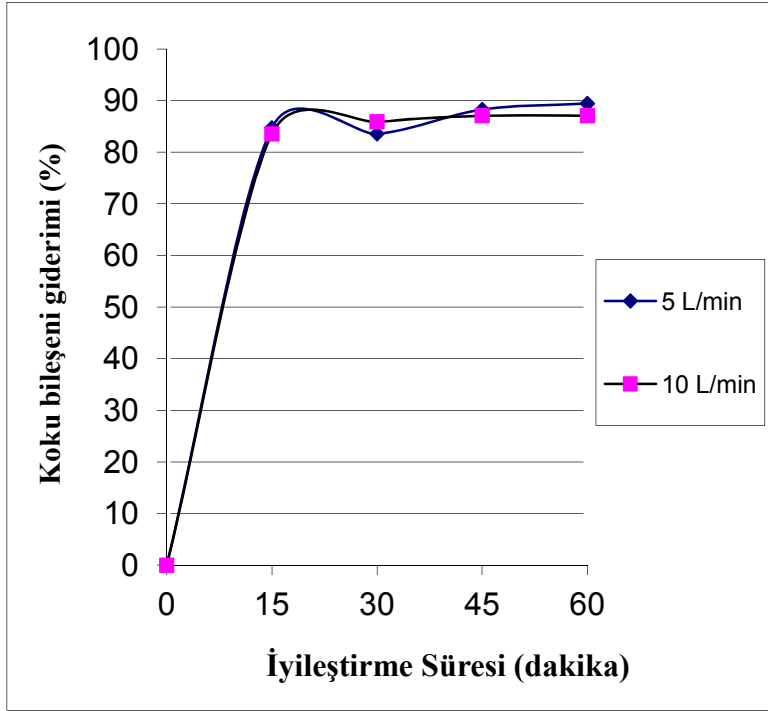
Şekil 5.41 Bütirik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)

50°C’de hava ile yapılan iyileştirmelerde hava akış hızının bütirik asit giderimde etkili olduğu şekil 5.41’den anlaşılmaktadır. 15 dakikalık iyileştirmede her iki akış hızında da en iyi sonuç olan % 100’lük giderim sağlanırken; İyileştirme süresi arttırıldığında, daha düşük akış hızında bütirik asit gideriminin azaldığı görülmektedir. Kısaca, iyileştirme süresi arttırıldığında ve hava akış hızının arttırıldığında bütirik asit giderimini arttırmaktadır.



Şekil 5.42 İzovalerik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)

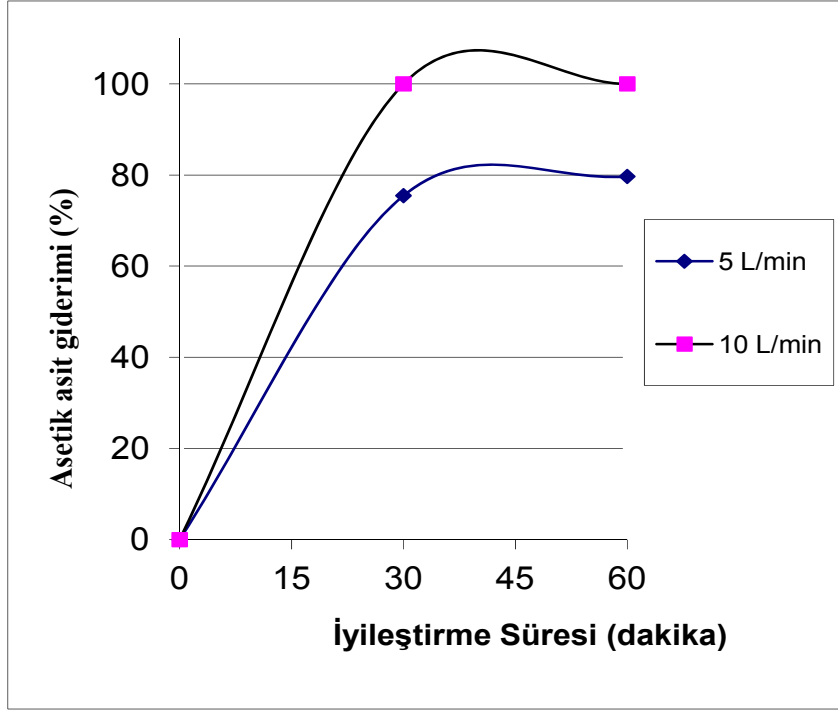
50°C’de hava ile yapılan iyileştirmelerde hava akış hızının izovalerik asit giderimine etkili olmadığı şekil 5.42’den anlaşılmaktadır. Her iki akış hızında da en iyi giderim olan % 100’ lük izovalerik asit giderimi 15, 30, 45 ve 60 dakika yapılan iyileştirmelerde sağlanmıştır.



Şekil 5.43 Toplam koku bileşeni giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)

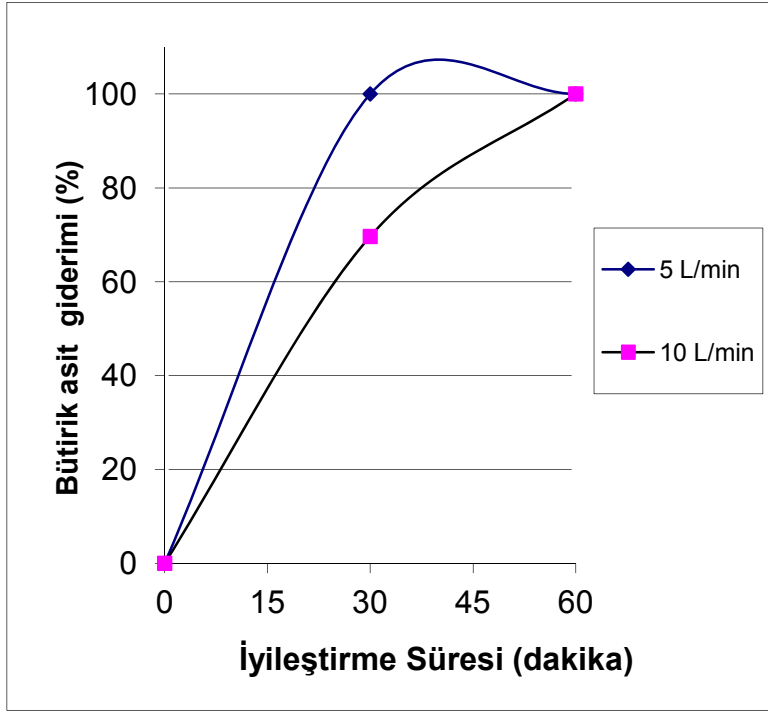
50°C’de hava ile yapılan iyileştirmelerde hava akış hızının toplam bileşen giderimine pek etkili olmadığı şekil 5.43’den anlaşılmaktadır. Hava akış hızının etkisi sadece bütirik asit gibi birkaç bileşende olmaktadır. Ek 5’de verilen duyusal analizler de sonucu doğrulamaktadır. 50°C’de yapılan bütün koklama testlerinde hava akış hızının 5L/min ya da 10 L/min olması sonucu değiştirmemiştir. Hepsinde koku duyusal olarak algılanamayacak kadar giderilmiştir.

50°C’de akış hızının etkisi belirlendikten sonra, 75°C’de de akış hızının etkisini incelemek için farklı akış hızında çalışılmıştır. 75°C’de farklı iki akış hızında iyileştirilen şekerlerdeki % asetik asit giderimi şekil 5.44’de, % bütirik asit giderimi şekil 5.45’de, % izovalerik asit giderimi şekil 5.46’da ve % toplam koku bileşeni giderimi şekil 5.46’da görülmektedir.



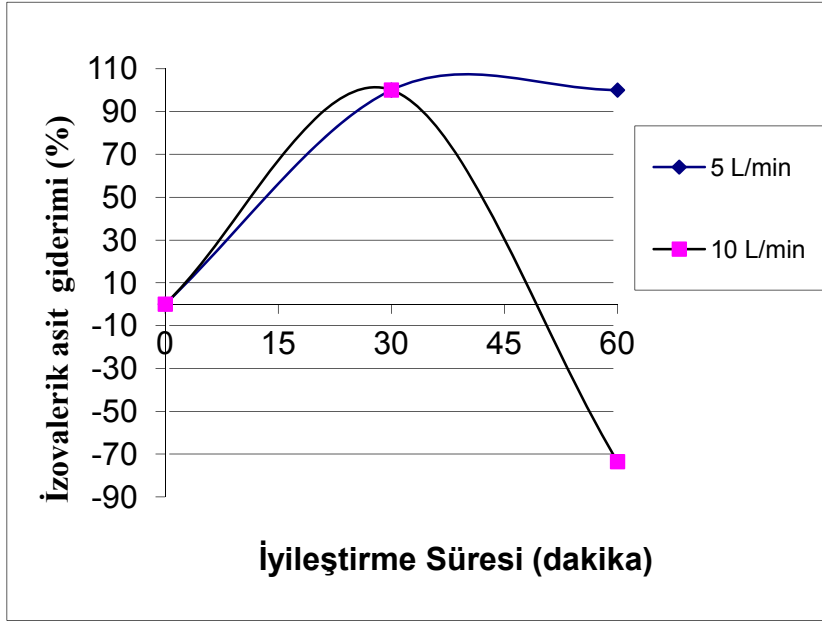
Şekil 5.44 Asetik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$)

75°C’de hava ile yapılan iyileştirme çalışmalarında asetik asit giderimine hava akış hızının etkisi şekil 5.44’de görülmektedir. Hava akış hızı arttıkça asetik asit giderimi de artmaktadır.



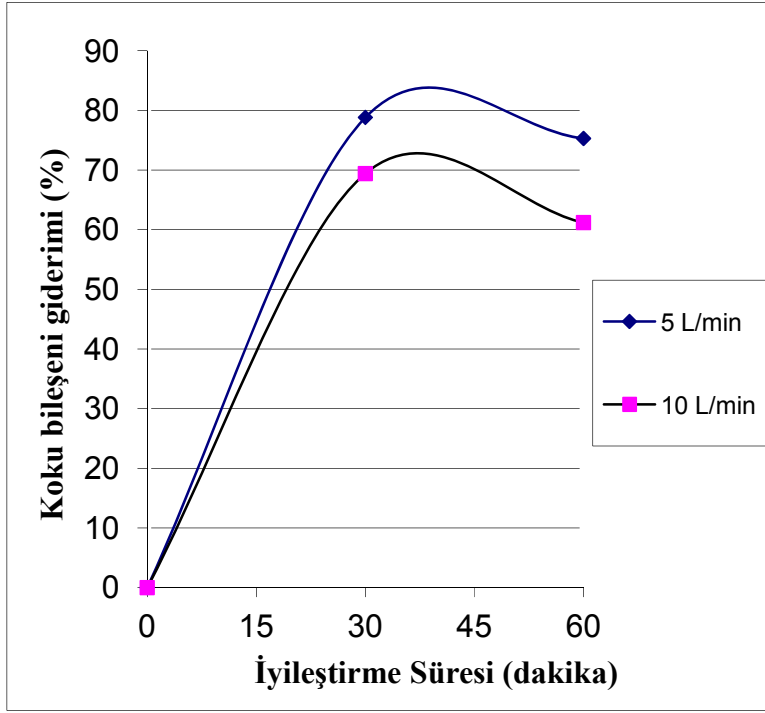
Şekil 5.45 Bütirik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$)

75°C’de hava ile yapılan iyileştirme çalışmalarında bütirik asit giderimine hava akış hızının etkisi şekil 5.45’de görülmektedir. Hava akış hızı arttıkça bütirik asit giderimi azalmaktadır.



Şekil 5.46 İzovalerik asit giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$)

75°C’de hava ile yapılan iyileştirme çalışmalarında izovalerik asit giderimine hava akış hızının etkisi Şekil 5.46’da görülmektedir. Hava akış hızı arttıkça izovalerik asit giderimi azalmaktadır. Hatta 60 dk iyileştirme yapılan numunede yeniden izovalerik asit oluşumu görülmekte ve izovalerik asit % 73.6 artmaktadır. Ek 5’te verilen duyusal analiz sonuçlarında; 10 L/min hava akış hızında 60 dakikalık iyileştirme uygulanan şekerde hafif koku oluşumu belirlenmiştir.



Şekil 5.47 Toplam koku bileşeni giderimine akış hızının etkisi ($T_{\text{şeker}}=75^{\circ}\text{C}$)

75°C 'de hava ile yapılan iyileştirme çalışmalarında, kromotografideki bileşen sayısındaki azalmalar dikkate alınarak hazırlanan toplam koku bileşeni giderimine hava akış hızının etkisi şekil 5.47'de görülmektedir. 75°C 'de hava ile yapılan iyileştirmelerde, hava akış hızı arttıkça toplam koku bileşeni giderimi azalmaktadır.

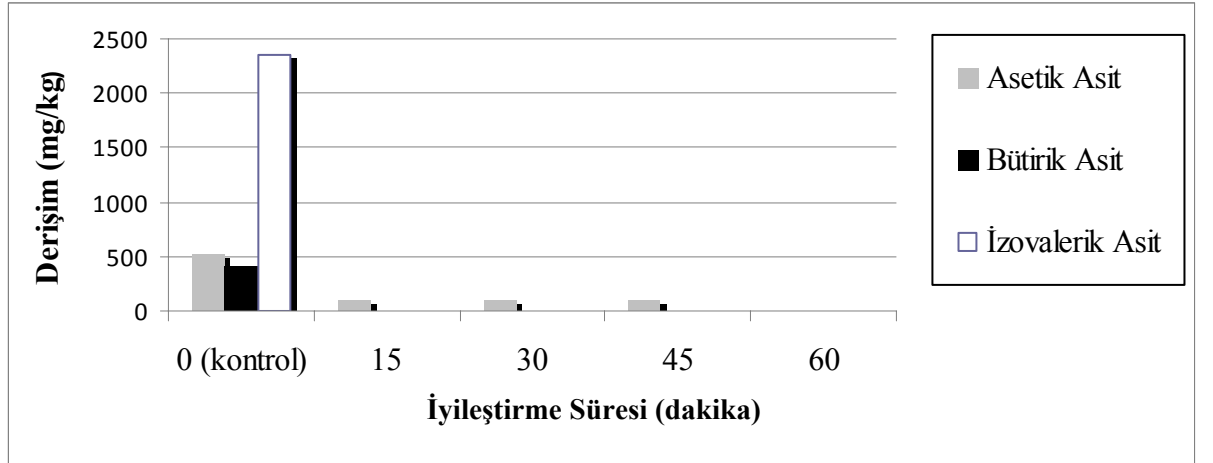
Sonuç olarak; 50°C 'de hava akış hızının değişimi, koku giderimini birkaç istisna hariç çok fazla etkilemezken; 75°C 'de hava akış hızının değişimi, koku giderimini ciddi biçimde etkilemektedir. İyi bir koku gideriminin sağlanabilmesi için yüksek sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda akış hızının düşük olması faydalı olacaktır. Sıcaklığı yüksek olan şekerlerde, yüksek akış hızında hava verildiğinde, şekerin içinde kanal yollarının oluşması ve havanın bütün şeker yüzeyine nüfus edememesi nedeniyle koku gideriminin olumsuz etkilenmesi muhtemeldir (Duffault vd. 2004).

5.3.2 Ozon oksidasyonu ile koku giderimi

Cam kolon içerisine yerleştirilen ve belli sıcaklıklara (25; 50; 75 °C) ısıtılan beyaz kristal şeker numunelerine akışkan yatakta belli süre (15; 30; 45; 60 min) ve tek akış hızında (5,36 ml/min) ozon verilerek oksidasyon ile koku giderimi gerçekleştirilmiştir. Şeker sıcaklığının ve iyileştirme süresinin koku giderimine etkileri incelenmiştir.

5.3.2.1 Ozon oksidasyonuna sıcaklığın ve iyileştirme süresinin etkisi

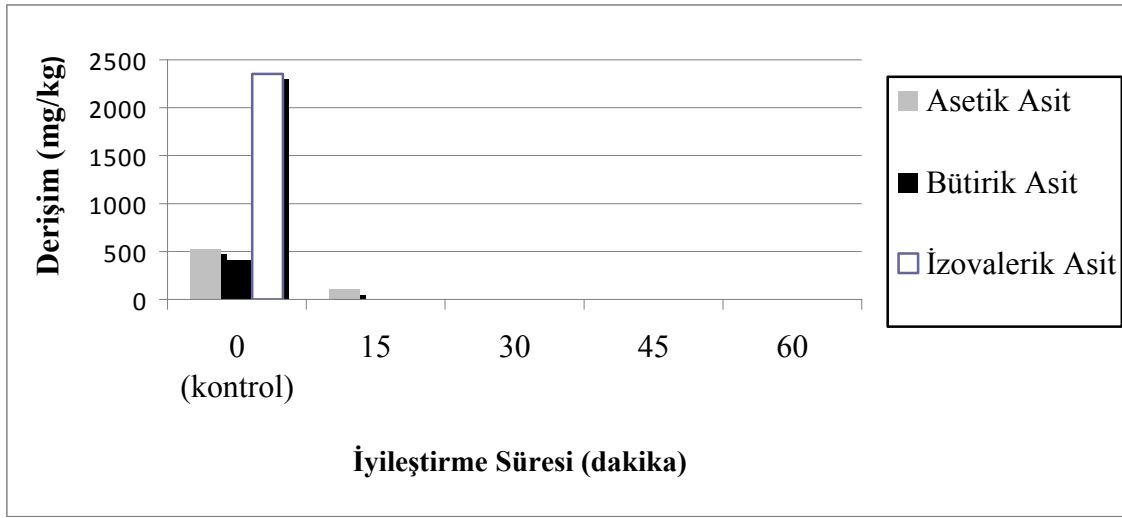
Ozon oksidasyonu ile koku giderimi deneyleri; üç farklı sıcaklıkta (25; 50; 75 °C) ve dört farklı iyileştirme süresinde (15; 30; 45; 60 dk) gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.48'de 25°C'de, şekil 5.49'da 50°C'de ve şekil 5.50'de 75°C'de ozon verilerek kokusu giderilen şeker numunelerindeki koku kaynakları görülmektedir.



Şekil 5.48 Ozon ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi

$$(T_{\text{şeker}} = 25^{\circ}\text{C}, V_{\text{ozon}} = 5.36 \text{ ml/min})$$

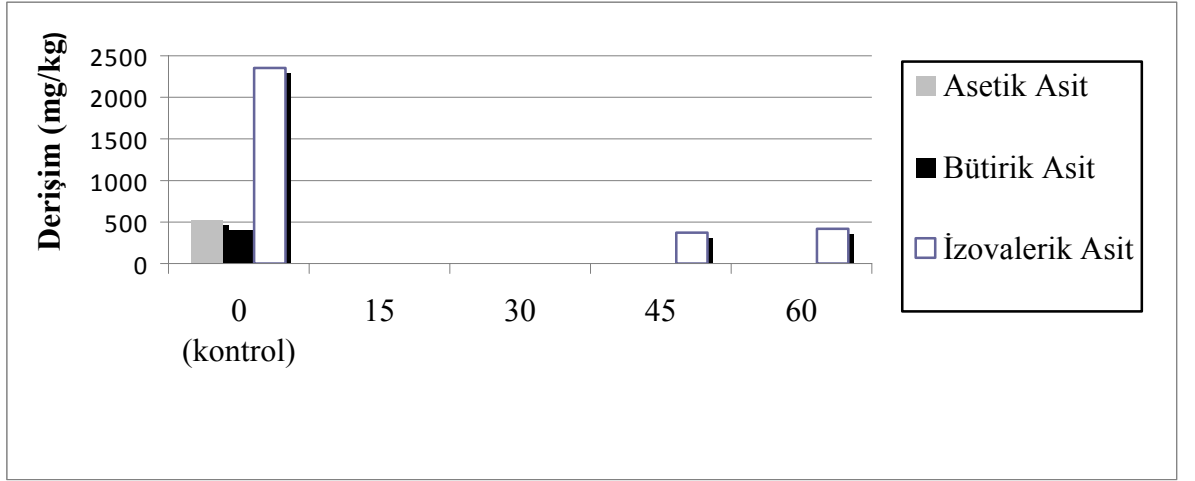
25°C’de ozon verilerek kokusu iyileştirilen şekerlerde, 15 dakikalık iyileştirme süresi yeterli olmaktadır. İyileştirme incelendiğinde; asetik asitin çok az bir kısmının giderilemediği, bütirik asit ve izovalerik asitin tamamının giderildiği görülmektedir. Ayrıca, Ek 5’te verilen duyu analizlerden de anlaşıldığı gibi 25°C’de ozonla yapılan bütün iyileştirmelerde şekerlerdeki kötü koku tamamen giderilmiştir.



Şekil 5.49 Ozon ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi

$$(T_{\text{şeker}} = 50^{\circ}\text{C}, V_{\text{ozon}} = 5.36 \text{ ml/min})$$

50°C’de ozon verilerek kokusu iyileştirilen şekerlerde, 15 dakikalık iyileştirme süresi yeterli olmaktadır. İyileştirme incelendiğinde; asetik asitin çok az bir kısmının giderilemediği, bütirik asit ve izovalerik asitin tamamının giderildiği görülmektedir. Ayrıca Ek-5’te verilen duyu analizlerden de anlaşıldığı gibi 50 °C’de ozonla yapılan 60 dakikalık iyileştirme dışındaki iyileştirmelerde şekerlerdeki kötü koku tamamen giderilmiştir. 60 dakikalık iyileştirmede ise belli belirsiz kokular algılanmıştır. Ayrıca kromatogram görüntülerinde yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin arttığı görülmektedir. Bu durum, ozonun oksidasyonu ile düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin yükseltgenerek yüksek molekül ağırlıklı ve kokusu düşük olan yeni bileşenler oluşturmalarından kaynaklanmaktadır (Duffault vd. 2004). Sonuç olarak; ozonlama işleminde yeni koku kaynağı bileşenlerin oluşmaması için iyileştirme süresi kısa tutulmalıdır.



Şekil 5.50 Ozon ile şekerlerden kokunun giderimine iyileştirme süresinin etkisi

$$(T_{\text{şeker}} = 75^{\circ}\text{C}, V_{\text{ozon}} = 5.36 \text{ ml/min})$$

75°C’de ozon verilerek kokusu iyileştirilen şekerlerde, 15 dakikalık iyileştirme süresi yeterli olmaktadır. İyileştirme incelendiğinde, 15 ve 30 dakikalık iyileştirmelerde; asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asitin tamamının giderildiği görülmektedir. Ancak iyileştirme süresi uzatıldığında yeniden izovalerik asit oluşmaktadır. Ayrıca Ek 5’te verilen duyusal analizlerden de anlaşıldığı gibi 75°C’de ozonla yapılan 60 dakikalık iyileştirme dışındaki iyileştirmelerde şekerlerdeki kötü koku tamamen giderilmiştir. 60 dakikalık iyileştirmede ise belli belirsiz kokular algılanmıştır. Bu durum, ozonun oksidasyonu ile yükseltgenerek yeni oluşan bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak; ozonlama işleminde yeni koku kaynağı bileşenlerin oluşmaması için iyileştirme süresi kısa tutulmalıdır.

Şekil 5.48-5.50’den anlaşıldığı gibi, ozonla yapılan çalışmalarda da havayla yapılan çalışmalarda olduğu gibi en iyi sonuçlar 50°C’de yapılan iyileştirme çalışmalarında alınmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek lisans çalışmasında şekerdeki kötü kokuya neden olan etmenlerin ve bileşenlerin belirlenmesi ve kokunun giderimi amaçlanmaktadır. Bu amaçla 2011/2012 kampanya döneminde pilot olarak İç Anadolu Bölgesi'nden seçilen üç şeker fabrikasında üretim esnasında şekerdeki kokuyu etkileyebileceği düşünülen üretim hattının çeşitli noktalarından hava, su, şerbet ve şeker numuneleri alınmıştır. Koku kaynağı bileşenlerin miktarında fabrikadan fabrikaya ve aynı fabrikada farklı zamanlarda alınan numunelerde değişimler görülmüştür. Proses hattında 40'ın üzerinde koku kaynağı tespit edilmiştir.

Şeker Fabrikalarının hava numunelerindeki koku yapıcı bileşenler incelendiğinde; numunelerin hepsinde asetik asit (26-393 ppm) ve bütirik asit (19-61 ppm) tespit edilmiştir. Ancak Şeker Fabrikası B'nin ham fabrika havasında diğer hava numunelerinde olmayan izovalerik asit (92ppm) de tespit edilmiştir.

Şeker Fabrikalarının santrifüj yıkama suyu numunelerindeki koku yapıcı bileşenler kıyaslandığında; Şeker Fabrikası B'nin santrifüj yıkama suyunda (asetik asit:507 ppm, bütirik asit:66 ppm, izovalerik asit:876 ppm), Şeker Fabrikası A'nın santrifüj yıkama suyuna (asetik asit:256 ppm, bütirik asit:80 ppm, izovalerik asit:671 ppm) göre daha fazla miktarda koku yapıcı bileşen mevcuttur. Her iki fabrikanın santrifüj yıkama suyunda da ciddi miktarda koku kaynakları tespit edilmiştir.

Şeker Fabrikası A'nın ambalajlama şekerinde (asetik asit:560-357 ppm, bütirik asit:370-63 ppm, izovalerik asit:833-519 ppm), Şeker Fabrikası B'nin ambalajlama şekerinde (asetik asit:403 ppm, bütirik asit:192ppm, izovalerik asit:629 ppm) ve Şeker Fabrikası C'nin ambalajlama şekerinde (asetik asit:508 ppm, bütirik asit:84 ppm, izovalerik asit:636 ppm) koku yapıcı bileşenler tespit edilmiştir. Koku yapıcı bileşen miktarları

fabrikadan fabrikaya değiştiği gibi aynı fabrikadan farklı tarihlerde alınan şekerlerde tespit edilen koku yapıcı bileşenlerin miktarı da değişmektedir.

şeker Fabrikası B'den alınan ve farklı kokulara sahip sıvı şeker numunelerinde koku kaynakları araştırıldığında; sıvı şekerlerde asetik asit ve izovalerik asit tespit edilirken bütirik asit tespit edilmemiştir. Ayrıca sıvı şekerlerdeki kokuyu çok etkilediği dűřünűlen yeni bir bileşen tespit edilmiştir. Bu bileşenin propiyonik asit olması muhtemeldir.

Santrifűjleme űnitesinde santrifűj yıkama sűresinin etkisini incelemek için, farklı santrifűj yıkama sűreleri (9 s; 12 s; 18 s) uygulanan řekerlerdeki koku kaynakları incelenmiřtir. Santrifűj yıkama suyu koku kaynakları içermeyen kaliteli bir su ise, řekerdeki kokunun giderimine yardımcı olmaktadır. Fakat, santrifűj yıkama suyu olarak çok fazla miktarda koku kaynakları içeren bir su kullanıldıđında řekerin bünyesinde bulunan koku kaynaklarını daha da arttırarak řekerin kötü kokmasına neden olmaktadır. Bu olumlu ve olumsuz etkiler, santrifűj yıkama sűresi arttırıldıđıça artmaktadır. Bu nedenle, santrifűj yıkama suyunun kalitesi yani içerdđi koku kaynakları ile santrifűj yıkama sűresi řekerdeki kokuyu etkileyen önemli parametrelerdir.

Kurutma biriminin de proseste kokuyu etkileyen bir űnite olduđu dűřünűlerek, fabrikanın bu űnitesinde de űretimi etkilemeyecek řekilde seri çalıřmalar yapılmıřtır. Kurutma sonrasında řekerlerdeki, koku kaynaklarının bazılarında azalma görűlmektedir. Bu azalma fabrikadan fabrikaya deđiřmektedir. űstelik aynı fabrikada farklı tip kurutma tesislerinde de deđiřim göstermektedir. İzovalerik asit miktarı kurutma sonrasında ciddi řekilde (yarı yarıya) azalır. řeker fabrikalarında sadece řekerlerdeki nemi gidermek amacıyla yapılan kurutma iřleminin aslında kokuyu da gidermeye yardımcı olduđu açıkça görűlmektedir.

Kurutma işlemlerinde kullanılan iki tip kurutma tesisi koku giderme açısından kıyaslandığında; tromel kurutma sisteminin, dik kurutma sistemine göre koku yapıcı bileşenleri daha iyi giderdiği belirlenmiştir.

Ambarlarda uzun süre bekleyen şekerlerde koku yapıcı bileşen miktarlarında ve kokuda artış tespit edilmiştir. Üretim esnasında ambalajlama ünitesinden alındığında 833 ppm izovalerik asit içeren şeker, ambarda 9 ay beklediğinde izovalerik asit miktarı 2411 ppm'e çıkmıştır. Ayrıca, şekerin saklandığı ambarda havalandırmanın yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Muhtemelen, uzun süre bekleyen şekerde bozunmalar ve yükseltgenme reaksiyonları sonucu koku kaynakları artmakta ve koku artmaktadır.

Şeker prosesinde kokuya neden olan bileşenler belirlendikten sonra koku giderme çalışmaları iki aşamada yapılmıştır. Birincisi, kristal şeker pişiriminde ana şerbet olan koyu şerbetteki koku yapıcı bileşenlerin giderilmesidir. Koyu şerbetteki koku aktif karbon adsorpsiyonu ile tamamen giderilmiştir. Adsorpsiyona etki eden; temas süresi, adsorplayıcı derişimi ve sıcaklık etkisi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Temas süresi etkisi deneyleri; $C_{\text{şerbet}} = 50; 100; 150; 200 \text{ g/L}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 50 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$ ve $N = 100 \text{ rpm}$ deney koşullarında, deney sisteminden 0-10-20-30-45-60-120-180-240 dakikalarda numuneler alınarak gerçekleştirilmiştir. Asetik asit için denge süresi 20 dakika, bütirik asit ve izovalerik asit için 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Adsorplayıcı derişimi etkisi, $C_{\text{şerbet}} = 150 \text{ g/L}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 30; 40; 50 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$ ve $N = 100 \text{ rpm}$ deney koşullarında, deney sisteminden başlangıçta ve 30 dakika sonra numuneler alınarak gerçekleştirilmiştir. En iyi giderim $C_{\text{aktif karbon}} = 50 \text{ g/L}$ derişiminde, asetik asit için % 98.7; bütirik asit için % 30; izovalerik asit için % 100 olarak elde edilmiştir.

Üç farklı sıcaklıkta (25°C; 30°C; 35°C) ve üç farklı bileşen (asetik asit; bütirik asit; izovalerik asit) için çizilen adsorpsiyon izotermelerinde sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin azalmakta olduğu görülmüştür; bu da proseslerin ekzotermik olduğunu göstermektedir ($C_{\text{şerbet}} = 50; 100; 150; 200 \text{ g/L}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 50 \text{ g/L}$, ve $N = 100 \text{ rpm}$). Asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asitin aktif karbon ile adsorpsiyonu Freundlich denkleminde uymaktadır. Freundlich sabiti n'nin düşük oluşu adsorplayıcı kapasitesinin koku yapıcı bileşen (asetik, bütirik ve izovalerik asit) derişimdeki değışime karşı çok hassas olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyonla koku giderim deneyleri sırasında aktif karbon adsorpsiyonunun şerbetteki rengi de giderdiği görülmüştür. Bu nedenle izoterm eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan deney numunelerinde renk ölçümleri de yapılmıştır ($C_{\text{şerbet}} = 50; 100; 150; 200 \text{ g/L}$, $C_{\text{aktif karbon}} = 50 \text{ g/L}$, $T=25^\circ\text{C} ; 30^\circ\text{C} ; 35^\circ\text{C}$ ve $N = 100 \text{ rpm}$). En iyi renk giderimi, 25°C sıcaklık ve 50 g/L şerbet derişiminde % 99.1 olarak elde edilmiştir. Koyu şerbetten aktif karbon adsorpsiyonu ile hem koku hem de renk giderimi gerçekleşmektedir.

Filtrasyonla adsorpsiyon deneylerinde $C_{\text{şerbet}} = 100 \text{ g/L}$, $m_{\text{aktif karbon}} = 50 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$ ve $t=7\text{dk}$ koşullarında çalışılmıştır. BMA filtreye aktif karbon eklenmeden şerbet süzöldüğünde izovalerik asitin giderimine katkı sağlamaktadır. Aktif karbon eklenen filtreden geçirilen şerbette asetik asit miktarının yarı yarıya azaldığı ve izovalerik asitin dörtte bir azaldığı görölmektedir. İyileştirme süresi, uygulanan vakum azaltılarak aktif karbon adsorpsiyonunun dengeye gelme süresi olan 30 dakikaya çıkarılabilse, aktif karbon yanında uygulanan filtrasyonla çok daha iyi sonuçlar alınabileceği görölmektedir.

Satışa hazır şekerdeki kokuyu gidermek için ozon ve hava kullanılarak oksidasyon tekniğı ile koku giderilmiştir. Oksidasyona etki eden; iyileştirme süresi, sıcaklık ve akış hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Hava oksidasyonuna sıcaklığın ve iyileştirme süresinin etkisi deneyleri; $m_{\text{şeker}} = 5 \text{ g}$, $V_{\text{hava}} = 5 \text{ L/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$; 50°C ; 75°C , ve $t = 15$; 30 ; 45 ; 60 dakika deney koşullarında, gerçekleştirilmiştir. 50°C ve 75°C 'de havayla yapılan iyileştirme çalışmalarında 15 dakika iyileştirme süresi kokuyu gidermek için yeterlidir. Ancak 25°C 'de havayla yapılan iyileştirme çalışmalarında 30 dakikadan önce koku giderilememiştir. En iyi giderim sonuçları, 50°C 'de asetik asit için % 100, bütirik asit için % 83.2, izovalerik asit için % 100 ve toplam koku yapıcı bileşen giderimi % 89.4 olarak elde edilmiştir.

Hava oksidasyonuna akış hızının etkisi deneyleri; $m_{\text{şeker}} = 5 \text{ g}$, $V_{\text{hava}} = 5 \text{ L/min}$; 10 L/min , $T = 50^\circ\text{C}$; 75°C , ve $t = 15$; 30 ; 45 ; 60 dakika deney koşullarında, gerçekleştirilmiştir. 50°C 'de yapılan çalışmalarda hava akış hızının çok etkileyici bir parametre olmadığı görülmüştür. Ancak 75°C 'de yapılan çalışmalarda hava akış hızının çok etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Hava akış hızı ve iyileştirme süresi arttıkça asetik asit giderimi artmakta ve bütirik asit giderimi azalmaktadır. İzovalerik asitte ise 30 dk'lık iyileştirme süresine kadar %100 giderim sağlanırken iyileştirme süresi uzatılıp 60 dakikaya çıkarıldığında tekrar izovalerik asit oluşumu görülmekte ve izovalerik asit miktarı % 73.6 artmaktadır. Toplam koku yapıcı bileşen giderimine bakıldığında 30 dk iyileştirmede 5 L/min akış hızında % 78.8 giderim sağlanırken; 10 L/min akış hızında % 69.4 giderim sağlanmaktadır. Yüksek şeker sıcaklığında (75°C) ve hava akış hızının artırılması (10 L/min) koku giderimi olumsuz etkilemektedir. Duyusal analizlerinde de 60 dk bu koşullarda ($T=75^\circ\text{C}$ ve $V=10 \text{ L/min}$) kokusu iyileştirilen şekerlerde belli belirsiz kokular algılanmıştır.

Ozon oksidasyonuna sıcaklığın ve iyileştirme süresinin etkisi deneyleri; $m_{\text{şeker}} = 5 \text{ g}$, $V_{\text{ozon}} = 5.36 \text{ ml/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$; 50°C ; 75°C , ve $t = 15$; 30 ; 45 ; 60 dakika deney koşullarında, gerçekleştirilmiştir. 25°C , 50°C ve 75°C 'de havayla yapılan iyileştirme çalışmalarında 15 dakika iyileştirme süresi kokuyu gidermek için yeterlidir. 25°C 'de en iyi giderim sonuçları, 60 dakika iyileştirmede, asetik asit için % 100, bütirik asit için % 100, izovalerik asit için % 100 ve toplam koku yapıcı bileşen giderimi % 97.7 olarak elde edilmiştir. 50°C 'de en iyi giderim sonuçları 15 dakika iyileştirmede, asetik asit için

% 80, bütirik asit için % 100, izovalerik asit için % 100 ve toplam koku yapıcı bileşen giderimi % 88.2 olarak elde edilmiştir. 75°C’de en iyi giderim sonuçları 15 dk iyileştirmede, asetik asit için % 100, bütirik asit için % 100, izovalerik asit için % 100 ve toplam koku yapıcı bileşen giderimi % 88.2 olarak elde edilmiştir. Görüldüğü gibi her sıcaklıkta koku giderimi için güzel veriler elde edilmiştir. Ancak burada iyileştirme maliyeti göz önüne alındığında (iyileştirme süresi ve sıcaklık için gerekli ozon ve ısıtma enerjisi) 50°C’de 15 dakika yapılan iyileştirmenin koku giderimi için yeterli olduğu görülmektedir. Zaten şeker fabrikalarında nemi gidermek amacıyla tromel kurutma tesisinde uygulanan sıcaklık yaklaşık 50°C’dir ve sistemde mevcut olan bu tesis aynı zamanda şekerdeki kokunun giderimi de için de kullanılabilecektir. Ancak laboratuvar ölçekli yapılan bu çalışmalar akışkan yatakta yapılmıştır. Şeker kurutma tesislerinde ise dolgulu yataklar vardır. Şeker kurutma tesislerinin akışkan yataklara dönüştürülerek çalıştırılması tavsiye edilmektedir.

Sonuç olarak, şeker prosesindeki mevcut koku kaynakları tespit edilmiştir. Koyu şerbetteki koku ve renk aktif karbon adsorpsiyonu ile giderilmiştir. Beyaz şekerdeki koku hava ve ozon oksidasyonu ile giderilmiştir. Proses su hattının en kaliteli suyunun santrifüj yıkama suyu olarak kullanılması, mevcut proses nedeniyle kullanılmıyorsa, suyun iyileştirilerek santrifüjleme ünitesine gönderilmesi tavsiye edilmektedir. Bu iyileştirmenin, koyu şerbette iyi sonuçların alındığı aktif karbon adsorpsiyonu ve filtrasyon uygulaması ile sağlanabilmesi muhtemeldir. Kurutma işleminde kullanılacak havanın proses ortam havası yerine fabrikaya daha uzak bir noktadan temin edilen ve filtrelenen hava kullanılarak sağlanabilmesi, kurutma işleminde koku kaynaklarının daha iyi giderilmesi için önem arz etmektedir. Ayrıca proseslerinde koku problemi yaşamak istemeyen içecek sanayiine, hammaddeleri olan şekeri, akışkan yatak içinde hava veya ozon ile iyileştirerek üretim proseslerine sevk etmeleri önerilebilir. İleride yapılacak çalışmalarda, üç fazlı ‘trickle bed’ reaktörlerde koku giderme çalışmalarının yapılması önerilmektedir. Aktif karbonla doldurulmuş sabit dolgu yatağın üzerinden, koyu şerbet ve hava birbirine paralel olarak veya ters akımla reaktöre gönderilebilir. Şerbet ve hava akış hızları araştırmaya değer diğer önemli etkenlerdir. Çünkü, uygun akış hızlarında çalışılmazsa, hava şerbetin köpürmesine neden olabilecektir.

KAYNAKLAR

Anonim.2011a. Web Sitesi. <http://www.dunyaalem.com/index.php.topic=13378.0>.

Erişim Tarihi:17.07.2011

Anonim. 2011b. Web Sitesi. <http://www.pekseker.com.tr/seker.htm>.

Erişim Tarihi:07.11.2011

Anonim. 2011c. Web Sitesi. <http://www.turkseker.gov.tr>. Erişim Tarihi:11.11.2011

Anonim. 2011d. Web Sitesi. [http://www.mn-net.com/web/MN-Webkatalog.nsf/](http://www.mn-net.com/web/MN-Webkatalog.nsf/WebframesE/CWIK-4QDB2Z)

WebframesE/CWIK-4QDB2Z. Erişim Tarihi:17.11.2011

Anonymous. 1975. Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients, 2nd Edition, CRC Pres, Inc.

Anonymous. 2001. Ecoma, Olfactometer T07-Operating Manuel, Honigsee, Germany.

Anonymous. 2003. Sigma Aldrich Catalog of Flavors and Fragrances, Domestic Edition, Milwaukee, WI, USA.

Agrononovski, I.E., Moustafa, S. and Braddock, R. D. 2005. Performance of Activated Carbon Loaded Fibrous Filters on Simultaneous Removal of Particulate and Gaseous Pollutants, Enviromental Technology, Vol. 26, pp. 757-766, 2005.

Andrlik, K. 1921. Z. Zuckerind. Cechoslovak. Rep. 46, 201-205.

Batista R.B., Grimm, C.C., and Godshall, M.A. 2002. Semiquantative determination of short-chain fatty acids in cane and beet sugars. J.Chromotographic Sci. Vol. 40 (3), pp. 127-132.

Baumbach, G. 1996. Method for determining odorous substances-olfactometry, air quality control, Berlin, Germany, pp. 261-262.

Bayrak, A. 2006. Gıda Aromaları, Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No:32.

Colonna, W. J., Mc Gillivray, T.,Samaraweera,U. and Torgeson,T. 1996. Odor in beet sugar:some causative agents and preventive measures. SPRI R. Con. Pr., 198.

Duffault E.; Godshall M.A. and Grimm C.C. 2004. The effect of ozone and air on off-odors in beet sugar. SPRI Res. Conf. Proceedings, pp. 193.

Feddes, J.J.R., Qu, G., Ouellette, C.A. and Leonard, J.J. 2001. Development of an Eight-Panellist Single Port, Forced-Choice, Dynamic Dilution Olfactometer, Canadian Biosystems Engineering, Vol. 43, pp. 61-65.

- Godshall M.A.; Grimm, C.C. and Clarke M.A.1995. Sensory properties of white beet sugars, *Int. Sugar J.* Vol. 97, pp. 296-343.
- Kavas M. F. ve Leblebici M.J. 2004. Kalite ve İşletme Kontrol Laboratuvarları El Kitabı, T.Ş.F.A.Ş. Yayın No: 224, 169-198.
- Koyuncu, H., Kul, A.R., Yıldız, N., Çalımlı, A. Ceylan, H., 2007, Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites, *Journal of Hazardous Materials*, 141; 128-139.
- Marsili R.T., Miller N., Kimler G.J. and Simmons R.E. 1994. Identification and quantitation of the primary chemicals responsible for the characteristic malodor of beet sugar by purge and trap GC-MS-OD. *J. Chromot. Sci.* Vol. 32, pp.165-171.
- Mochalski, P.; Wzorek, B. and Sliwksa, I. 2009. Amann, A, Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis.*J.Cromotogr. B*, Vol. 877, pp. 189-196.
- Monte W.C. and Maga, J.A.1981. *Sugar Technol. Rev.*8, pp. 181-204.
- Moore S.J., Godshall M.A. and Grimm C.C. 2003. Comparison of two methods of volatile analysis for determining the causes of off-odors in white beet sugars - SPME and Headspace. *Internat. Sugar J.*, Vol. 105, pp. 224-229.
- Mudliar, S., Giri, B., Badoley, K.; Satpute, D., Dixit, R., Bhatt, P., Pandey, R., Juwarkar A. and Vaidya, A. 2010. Bioreactors for treatment of VOCs and odours, *J. Of Environmental Management* Vol. 91, pp. 1039-1054.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. and Towprayoon, S. 2004. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 270; pp. 255-261.
- Parker D.B., Buser Z.L.P., Cole N.A. and Koziel J.A. 2010. Recovery of Agricultural Odors and Odorous Compounds from Polyvinyl Fluoride Film Bags, *Sensors*, Vol. 10, pp. 8536-8552.
- Philsgard P., Leufven A. and Lingnert H. 2001. Aroma Compounds in The Production of liquid Beet Sugar, *Journal of Agric. Food Chem.* Vol. 49, pp. 3875-3880.
- P.W. van der Poel, H. Schiweck, T. and Schwarts T. 1998. *Sugar Technology, 'Beet and Cane Sugar Manufacture'*, pp.102,103,137, 933.

- Şener, S. 2008. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies, Chemical Engineering Journal, Vol. 138; pp. 207-214.
- Stuetz, R.M., Femer, R.A. and Engin G. 1989. Assessment of odours from sewage treatment Works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry, Water Res, Vol.33, No:2. pp 453-461.
- Şengül, F. ve Küçükgül Y. 1995. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayını, 3. Baskı, İzmir.
- Tjebbes, J., Clarke M.A. and Godshall M.A. 1988. Chemistry and processing of sugar beet and sugar cane . Elsevier, Amsterdam, pp. 139-145.
- Tressl, R., Jacob R., Kossa, T. and Brown W.R.. 1976. Brannt-weinwirtschaft, pp. 116-119.
- Tünay, O. 1991. Kimyasal Arıtma, Endüstriyel Su Arıtımı, TBMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, 119-140.
- Tüzün C. 1981. Organik Reaksiyonlar, Ankara Ü. Fen Fak. Kimya Böl. Ders Kitabı, Ankara, 202-274.
- Wu, F., Tseng R. and Juang, R. 1999. Pore Structure and Adsorption Performence of the Activated Carbons Prepared from plum kernels, Elsevier Science B.V., B69, Taiwan, 287-302.
- Yamanaka, T., Sagara, K., Kotani, H., Takemura, A. and Fujimara, M., 2009. Psychological bias caused by notification of odor name in sensory evaluation of odor, Building Environment, Vol. 44, pp. 1350-1355.
- Zhang, G., Zhang, Y.F. and Fang, L. 2008. Theoretical study of simultaneous water and VOCs adsorption and desorption in silica gel rotor, Indoor Air,18:37-43.

EKLER

EK 1 Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması

EK 2 Koku Kaynağı Bileşenlerin Alıkonma Süreleri ve Pik Alanları

**EK 3 şeker Fabrikası Proses Hattında Belirlenen Koku Bileşenleri ve
Miktarları**

EK 4 Adsorpsiyonla Giderim Deneylerine Ait Veriler ve Hesaplamalar

EK 5 Oksidasyonla Giderim Deneylerine Ait Veriler ve Hesaplamalar

**EK 6 Ambalajlama şekerinde Bulunan Koku Yapıcı Bileşenlerin
Kromotogramı**

EK 1 Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması

Tekli hazırlanan standart çözelti derişimleri ;

Asetik asit için: 1µL/ml (1.049 g/L), 2µL/ml (2.098 g/L), 3µL/ml (3.147 g/L), 4µL/ml (4.196 g/L), 5µL/ml (5.245 g/L) ve 10µL/ml (10.49 g/L)' dir.

Bütirik asit için: 0.5µL/ml (0.482 g/L), 1µL/ml (0.964 g/L), 3µL/ml (2.892 g/L), 5µL/ml (4.82 g/L), 7µL/ml (6.748 g/L) ve 10µL/ml (9.64 g/L)' dir.

İzovalerik asit için: 1µL/ml (0.925 g/L), 2µL/ml (1.85 g/L), 3µL/ml (2.775 g/L), 5µL/ml (4.625 g/L), 7µL/ml (6.475 g/L) ve 10µL/ml (9.25 g/L)' dir.

Yukarıda derişimleri verilen tekli standartlardan başka daha yüksek derişimlerde (20 µL/ml, 50 µL/ml, 100µL/ml) standartların kromotogram görüntüleri de incelenmiştir. Ancak, düşük derişimlerde gözlenen kromotogram alanlarındaki doğrusal artış, standartların derişimi arttıkça özellikle 20 µL/ml'nin üzerindeki derişimlerde gözlenememiştir. Daha sonra üçlü standart çözeltileri hazırlanmıştır.

Üçlü hazırlanan standart çözelti derişimleri ;

A. 4µL/ml (4.196 g/L) asetik asit, 7µL/ml (6.748 g/L) bütirik asit ve 3µL/ml (2.775 g/L) izovalerik asit,

B. 2µL/ml (2.098 g/L) asetik asit, 1µL/ml (0.964 g/L) bütirik asit ve 5µL/ml (4.625 g/L) izovalerik asit,

C. 4µL/ml (4.196 g/L) asetik asit, 1µL/ml (0.964 g/L) bütirik asit ve 3µL/ml (2.775 g/L) izovalerik asittir.

Tekli standart çözeltileriyle oluşturulan kalibrasyon doğrusundan elde edilen formülden yararlanılarak, üçlü standart çözeltilerinde gözlenen kromotogram pik alanlarından da bulunan bileşenlerin miktarları hesaplanmıştır. Tekli standartlara ait kalibrasyon formüllerinden hesaplanan miktarla, standart çözelti karışımında bulunan bileşen miktarlarında farklılık görülmüştür. Bu durumun SPME fiberinin emme kapasitesinden

kaynaklanabileceğini, fiberin bu derişimlerdeki üç bileşenin toplamdaki derişimin aynı anda adsorblayamacağı kadar fazla olduğunu düşündürmüştür. Bunun üzerine ikili standart karışımları hazırlanmıştır.

İkili hazırlanan standart çözelti derişimleri;

- A. 5µL/ml (5.245 g/L) asetik asit ve 5µL/ml (4.82 g/L) bütirik asit,
- B. 5µL/ml (4.82 g/L) bütirik asit ve 5µL/ml (4.625 g/L) izovalerik asit,
- C. 5µL/ml (5.245 g/L) asetik asit ve 5µL/ml (4.625 g/L) izovalerik asittir.

İkili standart çözeltilerinde bulunan bileşen miktarları, kromotogram pik alanlarından ve tekli standart çözeltilerinden elde edilen kalibrasyon formülü ile belirlenmiştir. İkili standart çözeltilerinde belirlenen bu değerler, üçlü standart çözeltilerinde hesaplanan değerlere göre daha az sapma göstermektedir. Bileşen miktarlarında gözlenen sapmalar, bileşenden bileşene farklılık göstermektedir. Bu durum, fiberin adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesinden kaynaklanabilecektir. Bu nedenle, fiberin kapasitesini düşünerek çok düşük derişimlerde hazırlanan üçlü stok çözeltisinden seyreltmeler yapılarak yeniden kalibrasyon doğruları oluşturmaya ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla yeniden hazırlanan üçlü stok çözeltileri aşağıda açıklanmıştır. Kalibrasyon doğruları, en son hazırlanan üçlü stok çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

Stok Çözelti ve Bu Çözeltiden Hazırlanan Standart Çözelti Derişimleri :

15 µL asetik asit, 15 µL bütirik asit ve 15 µL izovalerik asite 4955 µL saf su katılarak 5 ml' lik stok çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden sırayla 100 µL, 200 µL, 300 µL, 400 µL, 500 µL alınarak her biri 1ml'ye tamamlanmıştır. Ayrıca standartların hazırlanmasında kullanılan saf sudan numune alınarak içeriğindeki asetik asit, bütirik asit ve izovalerik asit miktarları incelenmiştir. Saf suyun kromotogramlarında; asetik asit ve bütirik asit için çok küçük pik alanları görölmektedir. İzovalerik asit için görülen bir pik alanı yoktur. Üçlü standart çözeltilerinde tespit edilen bileşen pik alanlarından, suda tespit edilen bileşen pik alanları çıkarılarak kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Şeker, hava ve su numunelerinde bulunan uçucu bileşenlerin adsorpsiyonu için katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) tekniğı kullanılacağından, kalibrasyon amacıyla hazırlanan

standart çözeltiler de analiz koşullarında olduğu gibi SPME aparatı ile çalışılmıştır. Farklı derişimlerde hazırlanmış olan 1 ml’lik standart çözelti numuneleri öncelikle 15 dk 65 °C’de ön ısıtma yapıldıktan sonra, SPME aparatının kendi şırıngası ile şişesinin üzerindeki septum delinerek SPME fiberi şişenin tepe boşluğuna konumlandırılmıştır. Şırınga içindeki fiber çıkarılarak 15 dk daha 65 °C sıcaklıkta tutularak şişe içindeki standardın içinde bulunan uçucuların fibere Emilimi sağlanmıştır. Daha sonra SPME şırıngası GC’nin enjeksiyon portunda 2 dk enjekte edilerek fiberin emdiği uçucu bileşenler desorplanmıştır. Çizelge 1-3’de bileşenlerin kalibrasyon doğrularının oluşturulmasında kullanılan deney verileri listelenmiştir.

Çizelge 1 Asetik Asit Kalibrasyon Doğrusunun Oluşturulması

Derişim (µL/ml)	Derişim (mg/kg)	Standart Pik Alanı (A)	Standart Hazırlamada Kullanılan Suyun Pik Alanı (S)	Alan Farkı (A-S)
0.3	314.7	1061440	104456	956984
0.6	629.4	4157729	104456	4053273
0.9	944.1	6456522	104456	6352066
1.2	1258.8	9565526	104456	9461070
1.5	1573.5	11758380	104456	11653924

Çizelge 2 Bütirik Asit Kalibrasyon Doğrusunun Oluşturulması

Derişim (µL/ml)	Derişim (mg/kg)	Standart Pik Alanı (A)	Standart Hazırlamada Kullanılan Suyun Pik Alanı (S)	Alan Farkı (A-S)
0.3	289.2	1978205	490288	1481770
0.6	578.4	4367424	490288	3877136
0.9	867.6	6047376	490288	5557088
1.2	1156.8	7795280	490288	7304992
1.5	1446.0	11334240	490288	10843962

Çizelge 3 İzovalerik Asit Kalibrasyon Doğrusunun Oluşturulması

Derişim (μ L/ml)	Derişim (mg/kg)	Standart Pik Alanı (A)
0.3	277.5	108128
0.6	555.0	268808
0.9	832.5	471048
1.2	1110.0	572832
1.5	1387.5	726096

Kalibrasyon Formüllerinin Test Edilmesi

Oluşturulan kalibrasyon doğrularını test etmek için hazırlanan stok çözeltisinden herhangi bir seyreltme yapmadan 1 ml alınarak aynı analiz koşullarında SPME tekniği kullanılarak GC’de numune gibi analiz edilmiştir. 3 μ L asetik asit, 3 μ L bütirik asit ve 3 μ L izovalerik asit ihtiva ettiği bilinen 1ml’lik stok çözeltiden elde edilen veriler çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 4 Kalibrasyon Doğrularının Sapması

Bileşen	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik asit
Stok çözelti içinde bulunan (3 μ L/ml)	3147 (mg/kg)	2892 (mg/kg)	2775 (mg/kg)
Pik Alanı	19797784	17335522	1300152
Kalibrasyon doğru formülünden hesaplanan	2627 (mg/kg)	2446 (mg/kg)	2704 (mg/kg)
Sapma (%)	16.5	15.4	2.6

Uçucu bileşenlerin (asetik asit, bütirik asit, izovalerik asit) kalibrasyon doğruları; 0 μ L/ml-1.5 μ L/ml derişim aralığında üçlü standart çözeltileri ile oluşturulmuştu. Kalibrasyon doğru aralığı dışındaki (3 μ L/ml) derişime sahip stok çözeltideki bileşen miktarları, kromotogramda bulunan bileşen pik alanları ile kalibrasyon doğru formüllerinden hesaplanmıştır. Kalibrasyon doğru formüllerinden hesaplanan bileşen miktarlarındaki sapma yüzdeleri sırasıyla; asetik asit için % 16.5 ; bütirik asit için %

15.4; izovalerik asit için % 2.6 olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında uçucu bileşen analizlerinde kalibrasyon aralığı içinde bulunan numuneler için % 20'lik sapma analitik olarak uygun bulunurken, kalibrasyon aralığı dışında bileşen derişimi içeren numunelerde % 20'nin altında sapmalar görölmesi oluşturulan kalibrasyon doğrularından emin olunmasını sağlamıştır.

Kalibrasyon Aralığının Test Edilmesi

Oluşturulan kalibrasyon aralığının yeterli olup olmadığını test etmek için; daha önce literatürde yer alan (Moore vd. 2003) ve şekerde tespit edilen uçucu bileşenlerin kromotogram alanları incelenmiş, çalışmamızda elde edilen pik alanlarının literatürdeki pik alanları ile uyumlu olduğu görölmüştür. Kalibrasyon aralığından emin olmak için; 28.09.2011 tarihinde Ankara Şeker Fabrikası ambalajlama ünitesinden alınan satışa hazır şeker numunesi aynı çalışma koşullarında analiz edilmiş ve kromotogram görüntüleri incelenmiştir. Kromotogramda görülen pik alanları, kalibrasyon aralığımız içerisinde kalmıştır. Daha sonra numunelerin analizlerine başlanmıştır.

EK 2 Koku Kaynağı Bileşenlerin Alıkonma Süreleri ve Pik Alanları

Tespit Edilen Uçucu Bileşenlerin Alıkonma Süreleri

Gaz kromatografide belirlenen uçucu bileşenlerin alıkonma süreleri, hazırlanan tüm standartların kromatogram görüntüleri incelenerek tespit edilmiştir. Tekli standartlarla elde edilen alıkonma sürelerinin ikili, üçlü standartlarda bir miktar kayma gösterdiği (alıkonma sürelerinde değişim) gözlenmiştir. Ayrıca uçucu bileşenlerin derişimi arttıkça kaymanın da arttığı gözlenmiştir. Çok fazla miktarda (36 ve üzerinde) uçucu bileşen içeren numunelerle çalışıldığında da alıkonma sürelerindeki bu tür değişiklikler dikkat çekici olmuştur. Gaz kromatografide belirlenen bileşenlerin alıkonma süreleri Çizelge 1’de listelenmiştir.

Çizelge 1 Gaz Kromatografide Belirlenen Bileşenlerin Alıkonma Süreleri

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)
Asetik asit	2.9 ± 0.2
Propiyonik asit	4.0 ± 0.3
Bütirik asit	6.8 ± 0.3
İzovalerik asit	13.8 ± 0.2
Pentanoik asit	14.9 ± 0.3

Şeker Fabrikası A’nın ambalajlama ünitesinden 28.09.2011 tarihinde saat 15:30’da alınan şeker numunesinin kromatogram görüntüsünden elde edilen bileşenlerin alıkonma süreleri ve pik alanları çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2 Şeker Fabrikası A'nın ambalajlama ünitesinden 28.09.2011 tarihinde alınan şeker numunesindeki koku kaynaklarının alıkonma süreleri ve pik alanları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Pik Alanı
1	2.320	341872
2	2.883	3640904
3	3.167	92312
4	3.457	41552
5	3.680	101000
6	3.753	68176
7	4.750	81328
8	6.897	2288672
9	7.250	185992
10	10.707	225720
11	11.180	15522208
12	13.780	293384
13	14.840	2643784
14	17.433	790720
15	17.527	159344
16	18.000	157616
17	18.213	283368
18	19.380	162936
19	19.660	100160
20	19.967	153096
21	21.113	74304
22	22.867	113392
23	25.903	702944

Koyu şerbette bulunan koku bileşenlerinin alıkonma sũreleri ve pik alanları izelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3 şeker Fabrikası A’dan 20.12.2011 tarihinde alınan koyu şerbet numunesi koku kaynağı bileşenleri alıkonma sũreleri ve pik alanları

Bileşen	Alıkonma Sũresi (dk)	Pik Alanı
1	2.207	285248
2	2.313	5649256
3	2.413	608952
4	2.507	1268688
5	2.660	210168
6	2.807	156111
7	2.873	1976106
8	3.347	1021480
9	3.453	1251872
10	3.887	756160
11	6.750	266488
12	8.357	121456
13	8.717	2250320
14	10.100	1501808
15	11.500	89880
16	13.680	51872
17	14.803	84224
18	17.400	429816
19	19.340	120024
20	25.887	444600

Çizelge 4’de Şeker Fabrikası B’den 02.04.2012 tarihinde alınan sıvı şeker üretim proses hattından alınan sıvı şeker numunelerinin kromotogram görüntülerinde belirlenen koku bileşenlerinin alıkonma süreleri ve pik alanları verilmiştir.

Çizelge 4 Şeker Fabrikası B’nin sıvı şeker numunelerinde bulunan koku bileşenlerinin alıkonma süreleri ve pik alanları

Bileşen	Numune 1		Numune 2		Numune 3	
	Alıkonma Süresi	Pik Alanı	Alıkonma Süresi	Pik Alanı	Alıkonma Süresi	Pik Alanı
1	---	---	2.1	64800	---	---
2 (Asetik asit)	2.883	62480	2.877	14280	2.883	50536
3	---	---	3.087	39776	---	---
4 (Propiyonik asit)	3.730	683400	3.940*	2538872*	3.733	692768
5	6.070	144296	6.067	534888	6.077	155096
6	8.320	35192	8.397	271992	8.323	29120
7	11.113	90016	11.117	153688	11,123	110096
8	12.133	36000	---	---	---	---
9 (İzovalerik asit)	13.887	44288	13.997	78464	13.890	4496
10 (Pentanoik asit)	14.777	111600	14.787	175296	14.783	151976
11	17.373	157816	17.373	152064	17.370	130600
12	19.313	112544	---	---	19.313	148304
13	19.607	90464	19.607	160608	19.600	126984
14	20.920	55848	20.920	59784	20.913	82992
15	---	---	22.250	59560	22.250	75472
16	---	---	23.503	87905	23.503	75920
17	---	---	24.827	70968	24.827	65248
18	26.320	66472	26.320	71904	26.317	71056
19	28.157	70072	28.157	113144	28.157	50992
20	30.587	68088	30.580	84680	30.580	81008
21	---	---	---	---	33.873	68152

EK 3 Şeker Fabrikası Proses Hattında Tespit Edilen Koku Bileşenleri ve Miktarları

Çizelge 1 Şeker Fabrikası A'nın tephir suları ve santrifüj yıkama suyu koku kaynakları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	
1. Tephir Ayağı Suyu	328	81	405	19
2A Tephir Ayağı Suyu	435	55	303	19
2B Tephir Ayağı Suyu	339	77	453	28
3A Tephir Ayağı Suyu	212	91	348	15
3B Tephir Ayağı Suyu	277	75	483	20
4. Tephir Ayağı Suyu	341	74	474	19
5. Tephir Ayağı Suyu	355	101	448	26
Santrifüj Yıkama Suyu	256	80	671	25

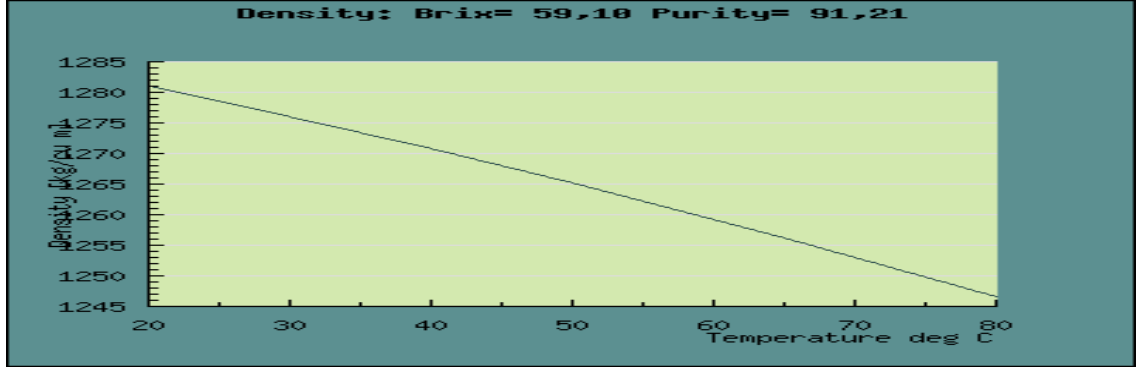
Çizelge 2 Şeker Fabrikası A'da koyu şerbet, santrifüj yıkama suyu ve santrifüjden alınan şeker numunelerinde tespit edilen koku kaynakları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	
Koyu şerbet	436	114	484	20
Koyu şerbet (kuru bazda)	738	193	819	20
Santrifüj yıkama süresi 9 s olan şeker	568	72	362	19
Santrifüj yıkama süresi 12 s olan şeker	450	59	338	18
Santrifüj yıkama süresi 18 s olan şeker	367	61	588	16
Santrifüj yıkama suyu	256	80	671	25

Çizelge 3 Koyu şerbet yoğunluk hesabında kullanılan veriler

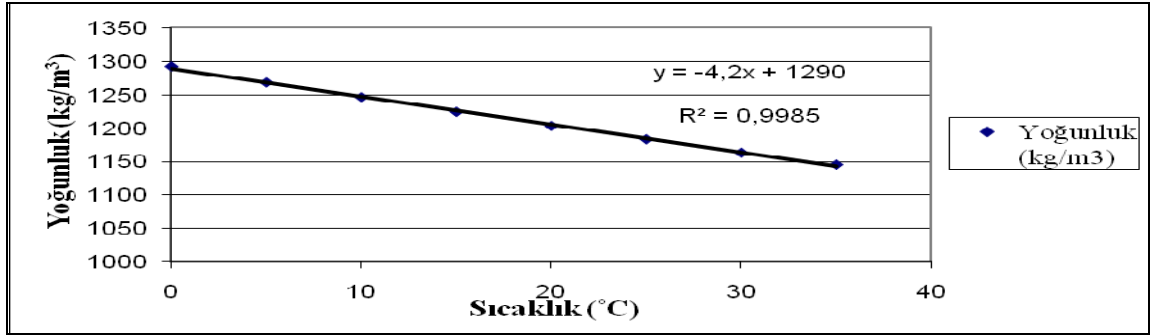
Numune	Briks (S)	Polar Şeker (P)	Safiyet (Q)
Koyu Şerbet	59.10	53.91	91.21

Koyu şerbet yoğunluğu, Şekil 1'den 65 °C için 1256.1 kg/m³ olarak tespit edilmiştir. Koyu şerbette bulunan uçucu bileşen miktarları mg/kg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1 Koyu şerbet yoğunluk diyagramı (www.sugartech.co.za/density/index.php)

Hava numunelerinin derişim hesabında kullanılan yoğunluk değeri, hava yoğunluğunun sıcaklık ile değışimi grafiğinden 50 °C için 1.080 g/L olarak hesaplanmıştır (Şekil 2).



Şekil 2 Hava yoğunluk grafiğı (www.yildiz.edu.tr/tanriov/RG1.pdf)

Çizelge 4’de Şeker Fabrikası A’dan 20.12.2011 tarihinde alınan hava numunelerinin koku kaynakları görölmektedir.

Çizelge 4 Şeker Fabrikası A’nın hava numunelerinde bulunan koku kaynakları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	
Ham Fabrika (Tephir Yanı) Havası	34	61	0	16
Pişirim Katı (Kristal Vakum Yanı) Havası	32	30	0	12
Dik Kurutma Havası	35	19	0	17
Tromel Kurutma Havası	26	22	0	15

Şeker Fabrikası A'dan 20.12.2011 tarihinde alınan kurutma öncesi ve sonrasında alınan şeker numunelerinde bulunan koku kaynakları Çizelge 5'de listelenmiştir. Çizelge 6'da ise kurutma öncesinde alınan şeker numuneleri ve etüvde kurutulan şeker numunelerindeki koku kaynakları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5 Şeker Fabrikası A'dan kurutma öncesi ve sonrasında alınan şeker numunelerinde bulunan koku kaynakları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovaleik Asit	
Dik Kurutma Girişi Şeker (% nem: 0.047)	484	63	825	19
Dik Kurutma Çıkışı Şeker (% nem: 0.040)	470	63	405	14
Tromel Kurutma Girişi Şeker (% nem: 0.094)	455	62	610	22
Tromel Kurutma Çıkışı Şeker (% nem: 0.040)	357	63	519	17

Çizelge 6 Şeker Fabrikası A'dan tromel girişi ve çıkışından alınan ve etüvde kurutulan şeker numuneleri

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovaleik Asit	
Tromel Girişi Şeker (% nem: 0.094)	455	62	610	22
Tromel Girişi Etüvde Kurutulan Şeker	501	99	787	18
Tromel Çıkışı Şeker (% nem: 0.040)	357	63	519	17
Tromel Çıkışı Etüvde Kurutulan Şeker	626	102	847	21

Çizelge 7'de Şeker Fabrikası A'dan 28.09.2011 tarihinde alınan şeker numunesinde bulunan koku bileşenleri ve miktarları verilmiştir.

Çizelge 7 Şeker Fabrikası A'nın ambalajlama ünitesinden 28.09.2011 tarihinde alınan şeker numunesinde tespit edilebilen koku kaynaklarının miktarları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	
Ambalajlama Şekeri	560	370	833	23
8 ay ambarda bekledikten sonra	572	495	2353	67
9 ay ambarda bekledikten sonra	571	492	2411	66

Şeker Fabrikası B'den 27.12.2011 tarihinde alınan numunelerde tespit edilen koku bileşenleri ve miktarları Çizelge 8-11'de verilmiştir.

Çizelge 8 Şeker Fabrikası B'nin tephir suları ve santrifüj yıkama suyu koku kaynakları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	
1. Tephir Ayağı Suyu	1124	56	346	15
2. Tephir Ayağı Suyu	964	58	553	22
3A Tephir Ayağı Suyu	835	75	514	22
3B Tephir Ayağı Suyu	734	60	927	47
4. Tephir Ayağı Suyu	678	60	324	25
5. Tephir Ayağı Suyu	482	61	305	30
Santrifüj Yıkama Suyu	507	66	876	36

Çizelge 9 Şeker Fabrikası B'nin hava numuneleri koku kaynakları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	
Ham Fabrika Havası	393	33	92	16
Tromel Kurutma Havası	31	23	0	19
Tromel Soğutma Havası	370	33	0	15

Çizelge 10 Şeker Fabrikası B2nin ambalajlama şekeri, santrifüj yıkama suyu ve tromel havasında bulunan koku kaynaklarının karşılaştırılması

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovaleik Asit	
Tromel Kurutma Havası	31	23	0	19
Tromel Soğutma Havası	370	33	0	15
Santrifüj Yıkama Suyu	507	66	876	36
Ambalajlama Şekeri	403	192	629	23

Çizelge 11 Şeker Fabrikası B'nin sıvı şeker numunelerinde bulunan koku kaynakları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovaleik Asit	
Numune 1 (sıvı şeker)	115	0	404	15
Numune 2 (sıvı şeker)	107	0	481	19
Numune 3 (evaporatör çıkışı sıvı şeker)	115	0	328	18

Şeker Fabrikası C'den 16.11.2011 tarihinde alınan numunelerde tespit edilen koku bileşenleri ve miktarları Çizelge 12 ve 13' de verilmiştir.

Çizelge 12 Şeker Fabrikası C' nin kurutma öncesi ve sonrası koku bileşenleri ve miktarları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovaleik Asit	
Tromel Girişi Şeker (% nem: 0,035)	880	83	818	14
Tromel Girişi Etüvde Kurutulan Şeker	1265	124	597	11
Tromel Çıkışı Şeker (% nem: 0,016)	508	84	636	18

Çizelge 13 Şeker Fabrikası C’de santrifüjden alınan şeker numunelerinde koku kaynakları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	
Santrifüj yıkama süresi 9 s olan şeker	487	104	738	17
Santrifüj yıkama süresi 12 s olan şeker	1001	73	1321	28
Santrifüj yıkama süresi 18 s olan şeker	1660	116	453	20

Ek 4 Adsorpsiyonla Giderim Deneylerine Ait Veriler ve Hesaplamalar

Çizelge 1 Asetik asitin adsorpsiyonuna temas süresi etkisi deney verileri ve sonuçları

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Zaman (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	Asetik Asit Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg asetik asit/g katı)	% Giderim
50	0	100	104	0	0
	10	99	102	0.04	1.92
	20	98	94	0.19	9.13
	30	97	95	0.17	8.17
	45	96	94	0.19	9.13
100	0	100	307	0	0
	10	99	100	4.14	67.43
	20	98	95	4.24	69.06
	30	97	96	4.22	68.73
	45	96	95	4.24	67.43
150	0	100	1067	0	0
	10	99	173	17.88	83.79
	20	98	97	19.40	90.91
	30	97	99	19.36	90.72
	45	96	98	19.38	90.82
200	0	100	1760	0	0
	10	99	1283	9.54	27.10
	20	98	111	32.98	93.69
	30	97	233	30.54	86.76
	45	96	190	31.40	89.20

Çizelge 2 Bütirik asitin adsorpsiyonuna temas süresi etkisi deney verileri ve sonuçları

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Zaman (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	Bütirik Asit Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg bütirik asit/g katı)	% Giderim
50	0	100	62	0	0
	10	99	58	0.08	6.45
	20	98	56	0.12	9.68
	30	97	55	0.14	11.29
	45	96	55	0.14	11.29
100	0	100	107	0	0
	10	99	59	0.96	44.86
	20	98	58	0.98	45.79
	30	97	57	1.00	46.73
	45	96	57	1.00	46.73
150	0	100	135	0	0
	10	99	63	1.44	53.33
	20	98	60	1.50	55.56
	30	97	58	1.54	57.04
	45	96	58	1.54	57.04
200	0	100	177	0	0
	10	99	86	1.82	51.41
	20	98	70	2.14	60.45
	30	97	60	2.34	66.10
	45	96	61	2.32	65.54

Çizelge 3 İzovalerik asitin adsorpsiyonuna temas süresi etkisi deney verileri ve sonuçları

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Zaman (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	İzovalerik Asit Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg izovalerik asit/g katı)	% Giderim
50	0	100	383	0	0
	10	99	295	176	22.98
	20	98	293	1.80	23.50
	30	97	0	7.66	100
	45	96	0	7.66	100
100	0	100	509	0	0
	10	99	321	3.76	36.94
	20	98	314	3.90	38.31
	30	97	0	10.18	100
	45	96	0	10.18	100
150	0	100	543	0	0
	10	99	357	3.72	34.25
	20	98	315	4.56	41.99
	30	97	0	10.86	100
	45	96	0	10.86	100
200	0	100	747	0	0
	10	99	539	4.16	27.85
	20	98	396	7.02	46.99
	30	97	294	9.06	60.64
	45	96	0	14.94	100

Çizelge 4 Asetik asitin adsorpsiyonuna adsorplayıcı derişimi etkisi deney verileri ve sonuçları

Adsorplayıcı Derişimi (g/L)	Zaman (dk)	Asetik Asit Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg asetik asit/g katı)	% Giderim
30	0	7485	0	0
	30	2166	177.3	71.06
40	0	7485	0	0
	30	110	184.38	98.53
50	0	7485	0	0
	30	98	246.23	98.69

Çizelge 5 Bütirik asitin adsorpsiyonuna adsorplayıcı derişimi etkisi deney verileri ve sonuçları

Adsorplayıcı Derişimi (g/L)	Zaman (dk)	Bütirik Asit Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg bütirik asit/g katı)	% Giderim
30	0	81	0	0
	30	63	0.6	22.22
40	0	81	0	0
	30	57	0.6	29.63
50	0	81	0	0
	30	56	0.5	30.00

Çizelge 6 İzovalerik asitin adsorpsiyonuna adsorplayıcı derişimi etkisi deney verileri ve sonuçları

Adsorplayıcı Derişimi (g/L)	Zaman (dk)	İzovalerik Asit Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg izovalerik asit/g katı)	% Giderim
30	0	1786	0	0
	30	840	31.53	52.97
40	0	1786	0	0
	30	482	32.60	73.01
50	0	1786	0	0
	30	0	35.72	100

Çizelge 7 Asetik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T= 25°C için)

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	Asetik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg asetik asit/g katı)	% Giderim
50	30	99	98	1.80	47.90
100	30	99	324	17.68	73.18
150	30	99	429	31.10	78.38
200	30	99	517	51.12	83.18
		Langmuir izotermi		Freundlich izotermi	
Asetik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg asetik asit/g katı)	ce	Ce/qe	log ce	log qe
98	1.80	98	54.44	1.99	0.26
324	17.68	324	18.32	2.51	1.25
429	31.10	429	13.79	2.63	1.49
517	51.12	517	10.11	2.71	1.71

Çizelge 8 Asetik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T= 30°C için)

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	Asetik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg asetik asit/g katı)	% Giderim
50	30	99	102	1.52	46.33
100	30	99	551	13.14	54.39
150	30	99	571	28.26	71.22
200	30	99	724	46.98	76.44
			Langmuir izoterminin		Freundlich izoterminin
Asetik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg asetik asit/g katı)		ce	Ce/qe	log ce log qe
102	1.52		102	67.10	2.01 0.18
551	13.14		551	41.93	2.74 1.12
571	28.26		571	20.20	2.76 1.45
724	46.98		724	15.41	2.86 1.67

Çizelge 9 Asetik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T= 35°C için)

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	Asetik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg asetik asit/g katı)	% Giderim	
50	30	99	154	0.68	18.10	
100	30	99	851	7.14	29.16	
150	30	99	1268	14.32	36.10	
200	30	99	1796	25.54	41.60	
			Langmuir izotermi		Freundlich izotermi	
Asetik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg asetik asit/g katı)		ce	Ce/qe	log ce	log qe
154	0.68		154	226.47	2.19	-0.17
851	7.14		851	119.18	2.93	0.85
1268	14.32		1268	88.54	3.10	1.16
1796	25.54		1796	70.32	3.25	1.41

Çizelge 10 Bütirik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri
ve sonuçları (T= 25°C için)

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	Bütirik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg bütirik asit/g katı)	% Giderim
50	30	99	56	0.20	15.15
100	30	99	59	4.14	77.81
150	30	99	62	7.70	86.12
200	30	99	66	21.44	94.20
			Langmuir izoterminin		Freundlich izoterminin
Bütirik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg bütirik asit/ g katı)	ce	Ce/qe	log ce	log qe
56	0.20	56	280	1.75	-0.70
59	4.14	59	14.25	1.77	0.62
62	7.70	62	8.05	1.79	0.89
66	21.44	66	3.07	1.82	1.33

Çizelge 11 Bütirik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T= 30°C için)

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	Bütirik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg bütirik asit/g katı)	% Giderim
50	30	99	57	0.18	13.63
100	30	99	77	3.78	71.05
150	30	99	91	7.12	79.64
200	30	99	94	20.88	91.21
		Langmuir izotermi		Freundlich izotermi	
Bütirik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg bütirik asit/g katı)	ce	Ce/qe	log ce	log qe
57	0.18	57	316.66	1.76	-0.75
77	3.78	77	20.37	1.89	0.58
91	7.12	91	12.78	1.96	0.85
94	20.88	94	4.50	1.97	1.32

Çizelge 12 Bütirik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T= 35°C için)

Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	Bütirik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg bütirik asit/g katı)	% Giderim	
50	30	99	58	0.16	12.00	
100	30	99	88	3.56	66.00	
150	30	99	94	7.06	78.97	
200	30	99	100	20.76	91.00	
			Langmuir izotermi		Freundlich izotermi	
Bütirik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg bütirik asit/ g katı)		ce	Ce/qe	log ce	log qe
58	0.16		58	362.50	1.76	-0.80
88	3.56		88	24.71	1.94	0.55
94	7.06		94	13.31	1.97	0.85
100	20.76		100	4.81	2.00	1.32

Çizelge 13 İzovalerik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T= 25°C için)

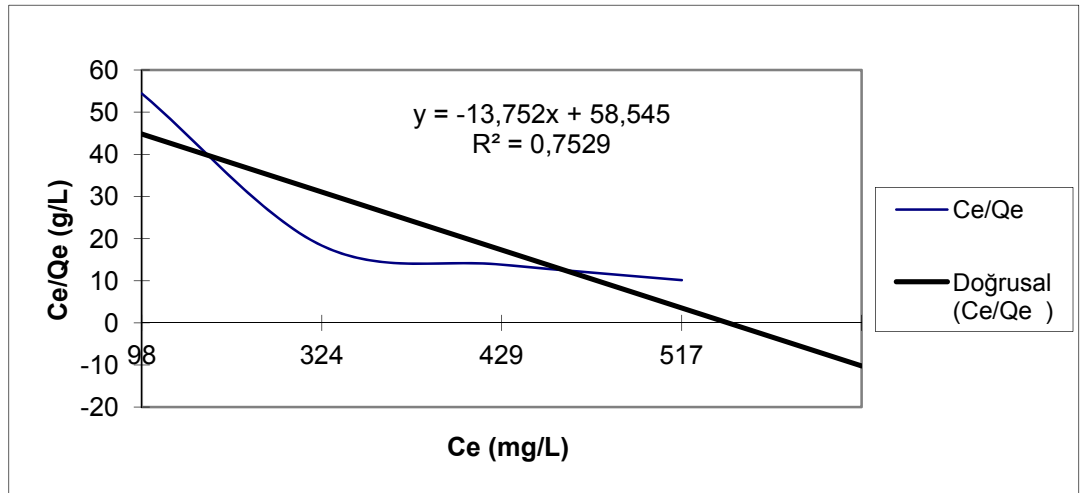
Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	İzovalerik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg izovalerik asit/g katı)	% Giderim	
50	30	99	288	15.32	72.67	
100	30	99	290	18.82	76.44	
150	30	99	321	49.62	88.54	
200	30	99	516	144.60	93.33	
			Langmuir izotermi		Freundlich izotermi	
İzovalerik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg izovalerik asit/g katı)		ce	Ce/qe	log ce	log qe
288	15.32		288	18.79	2.46	1.19
290	18.82		290	15.40	2.46	1.27
321	49.62		321	6.46	2.51	1.70
516	144.60		516	3.56	2.71	2.16

Çizelge 14 İzovalerik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T= 30°C için)

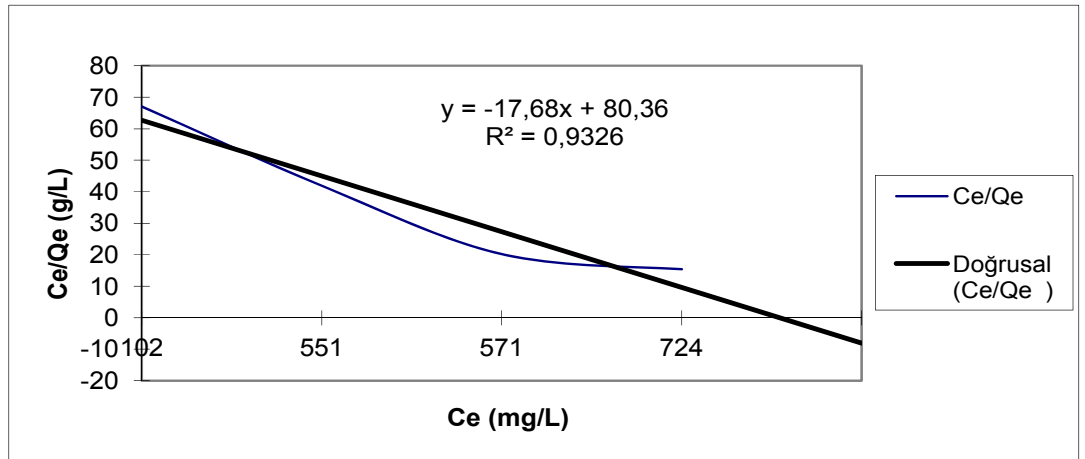
Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	İzovalerik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg izovalerik asit/g katı)	% Giderim	
50	30	99	290	15.28	72.48	
100	30	99	293	18.76	76.19	
150	30	99	402	48.00	85.65	
200	30	99	1829	118.34	76.38	
			Langmuir izotermi		Freundlich izotermi	
İzovalerik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg izovalerik asit/ g katı)		ce	Ce/qe	log ce	log qe
290	15.28		290	18.97	2.46	1.18
293	18.76		293	15.61	2.47	1.27
402	48.00		402	8.37	2.60	1.68
1829	118.34		1829	15.45	3.26	2.07

Çizelge 15 İzovalerik asitin adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi deneyi verileri ve sonuçları (T= 35°C için)

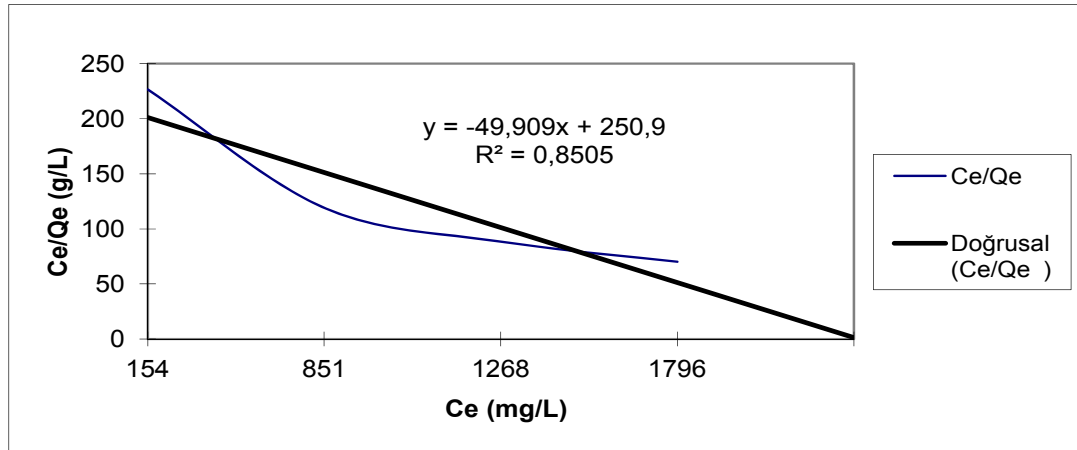
Koyu Şerbet Derişimi (g/L)	Denge Süresi (dk)	Çözelti Hacmi (mL)	İzovalerik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg izovalerik asit/g katı)	% Giderim	
50	30	99	291	15.26	72.39	
100	30	99	294	18.74	76.11	
150	30	99	419	47.66	85.04	
200	30	99	2758	99.76	64.39	
			Langmuir izotermi		Freundlich izotermi	
İzovalerik Asit Denge Derişimi (mg/L)	Denge Adsorpsiyon Kapasitesi (qe) (mg izovalerik asit/ g katı)		ce	Ce/qe	log ce	log qe
291	15.26		291	19.06	2.46	1.18
294	18.74		294	15.68	2.47	1.27
419	47.66		419	8.79	2.62	1.68
2758	99.76		2758	27.64	3.44	1.99



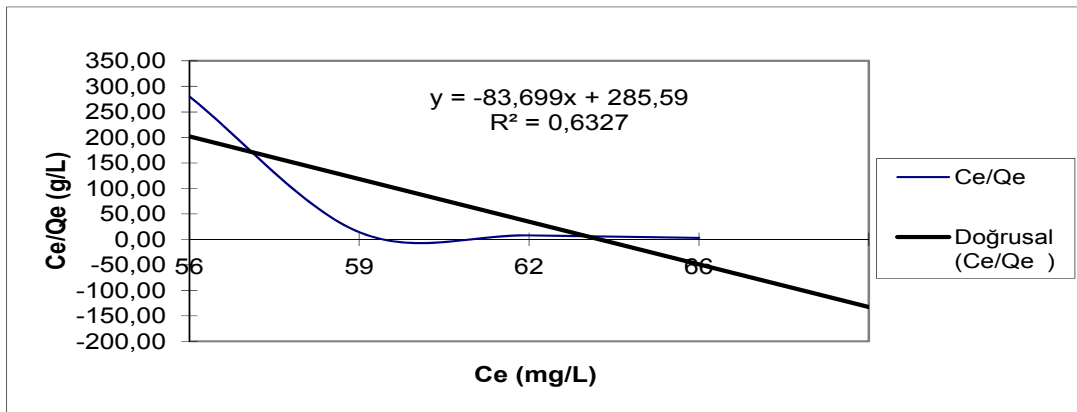
Şekil 1 Asetik asit Langmuir izotermini ($T = 25^{\circ}\text{C}$)



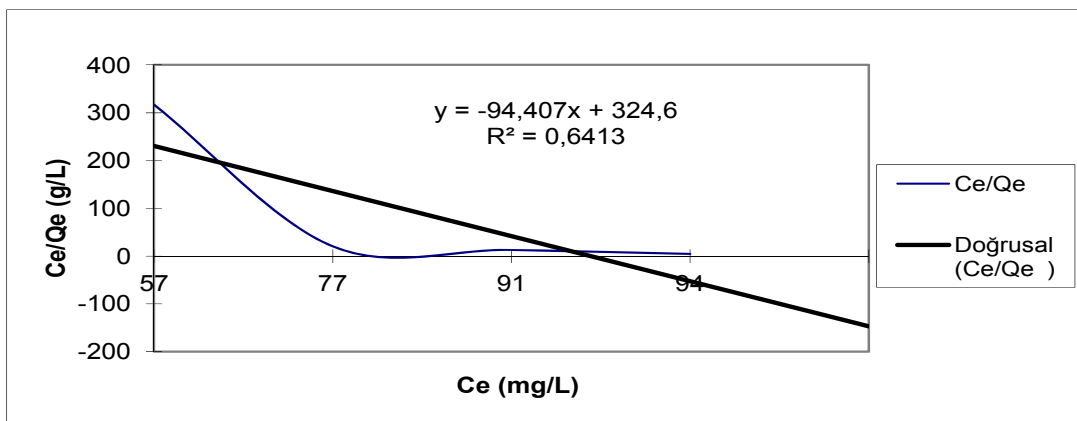
Şekil 2 Asetik asit Langmuir izotermini ($T = 30^{\circ}\text{C}$)



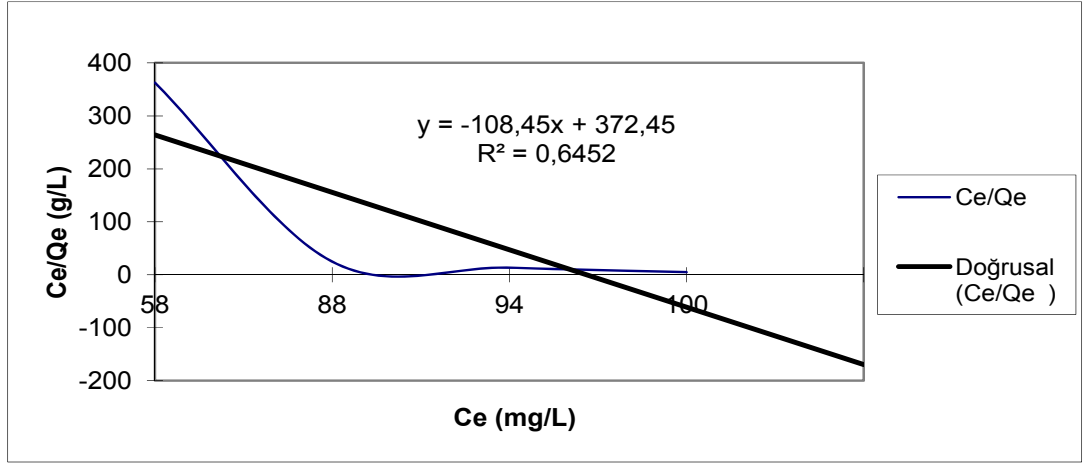
Şekil 3 Asetik asit Langmuir izotermini ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$)



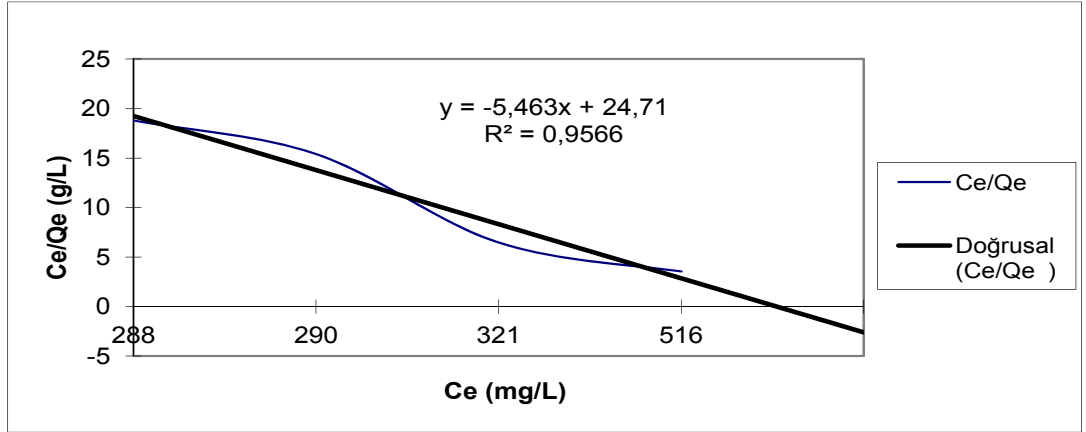
Şekil 4 Bütirik asit Langmuir izotermini ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)



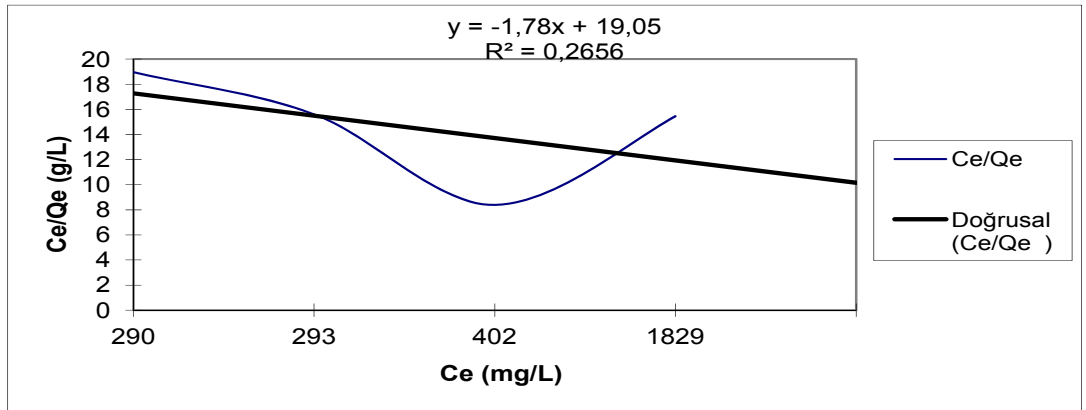
Şekil 5 Bütirik asit Langmuir izotermini ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)



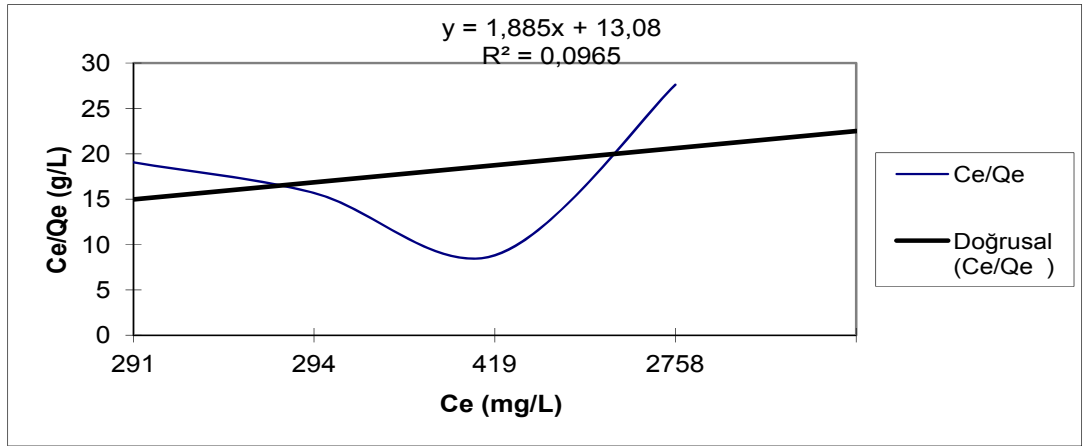
Şekil 6 Bütirik asit Langmuir izotermini ($T = 35^{\circ}\text{C}$)



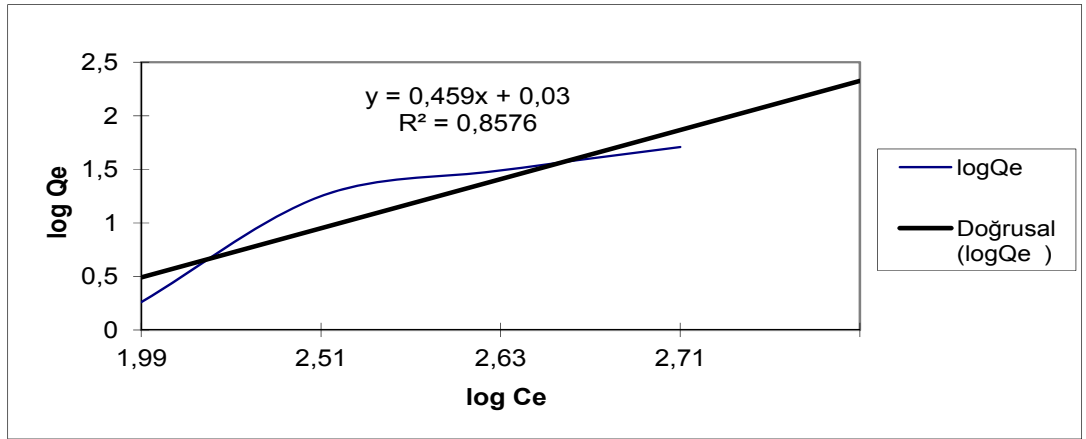
Şekil 7 İzovalerik asit Langmuir izotermini ($T = 25^{\circ}\text{C}$)



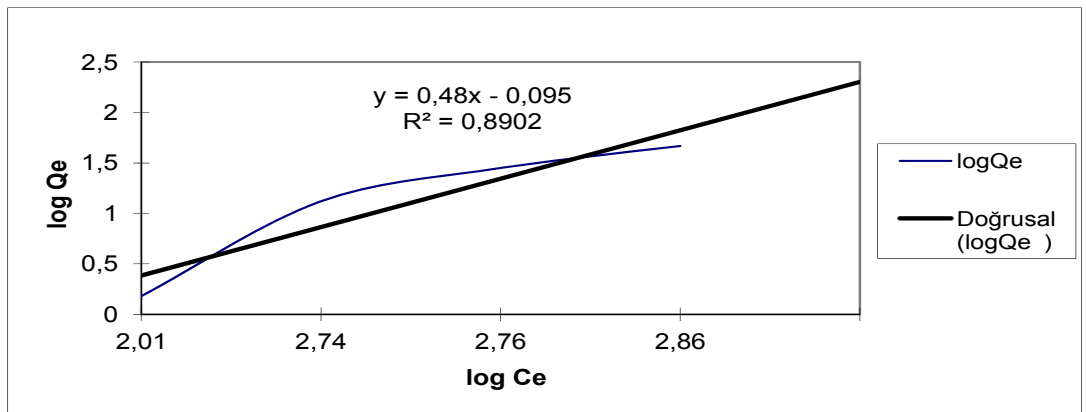
Şekil 8 İzovalerik asit Langmuir izotermini ($T = 30^{\circ}\text{C}$)



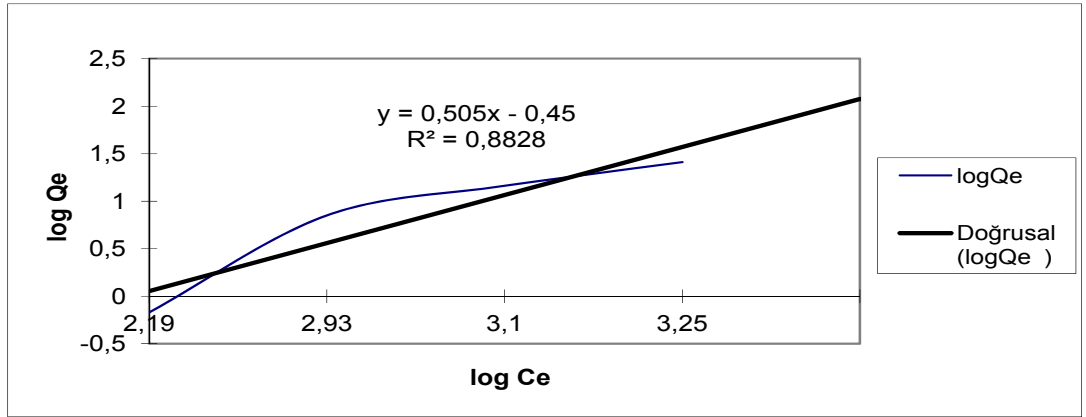
Şekil 9 İzovalerik asit Langmuir izotermini ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$)



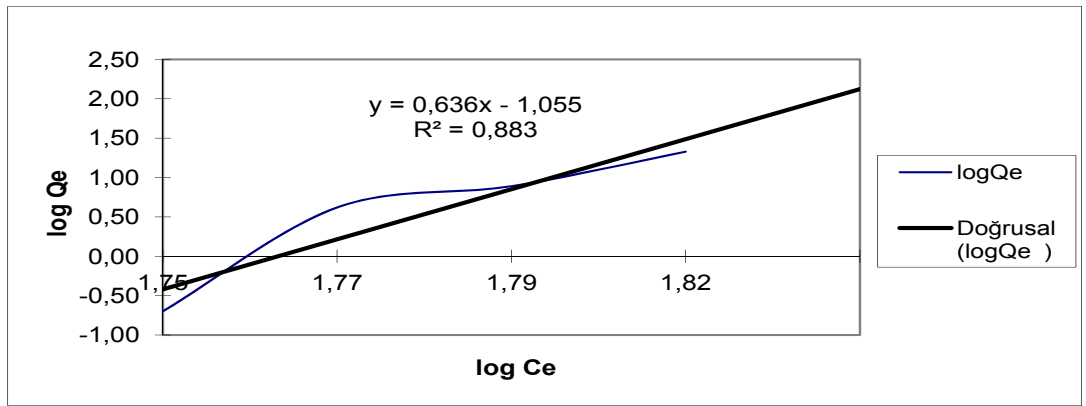
Şekil 10 Asetik asit Freundlich izotermini ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)



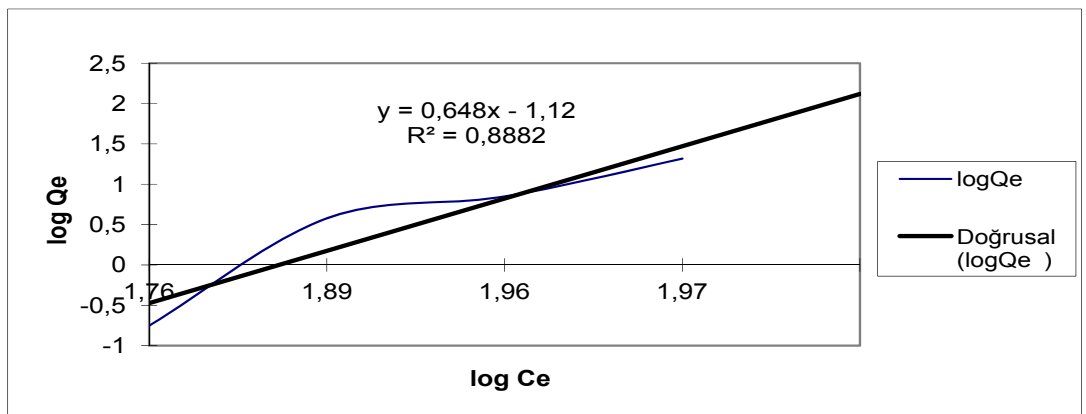
Şekil 11 Asetik asit Freundlich izotermini ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)



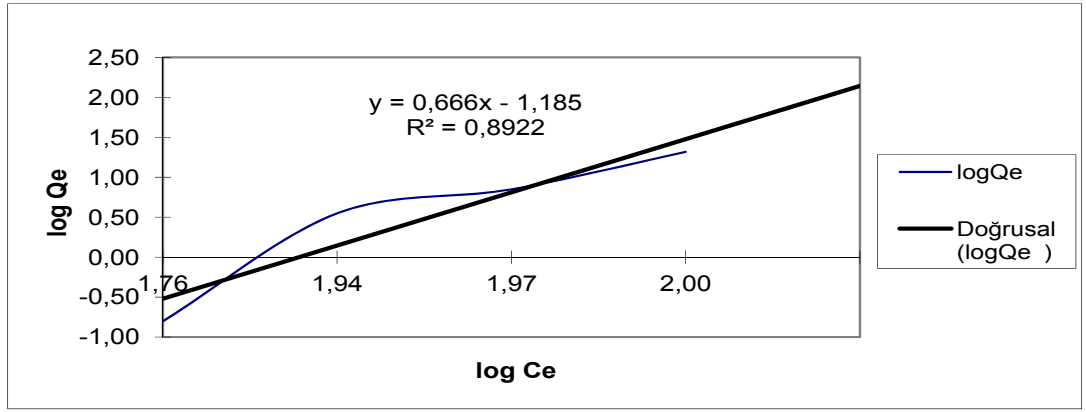
Şekil 12 Asetik asit Freundlich izoterminin ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$)



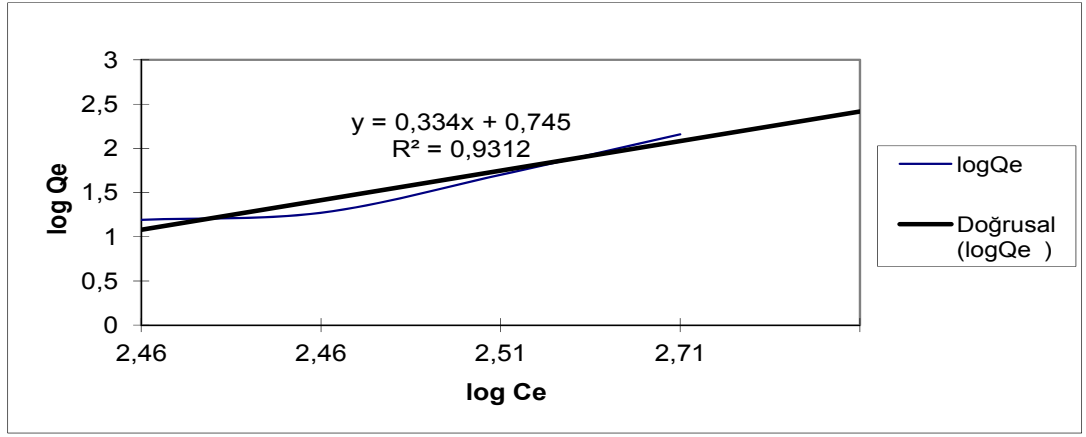
Şekil 13 Bütirik asit Freundlich izoterminin ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)



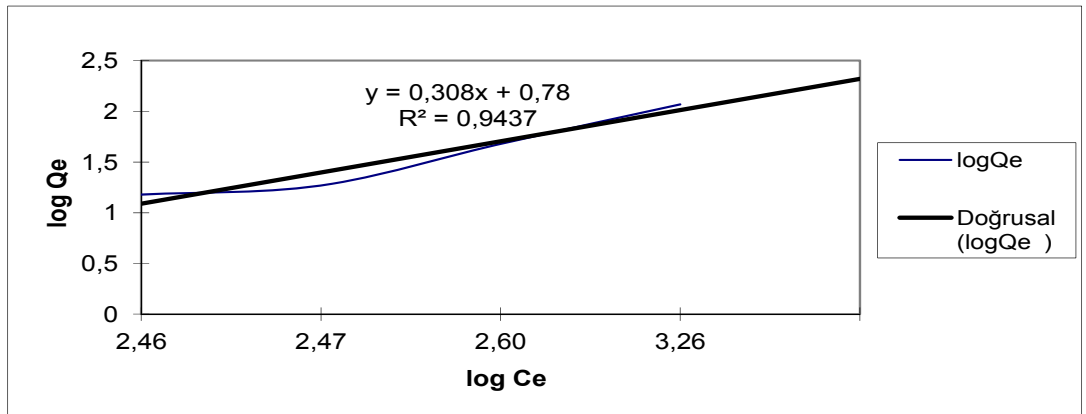
Şekil 14 Bütirik asit Freundlich izoterminin ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)



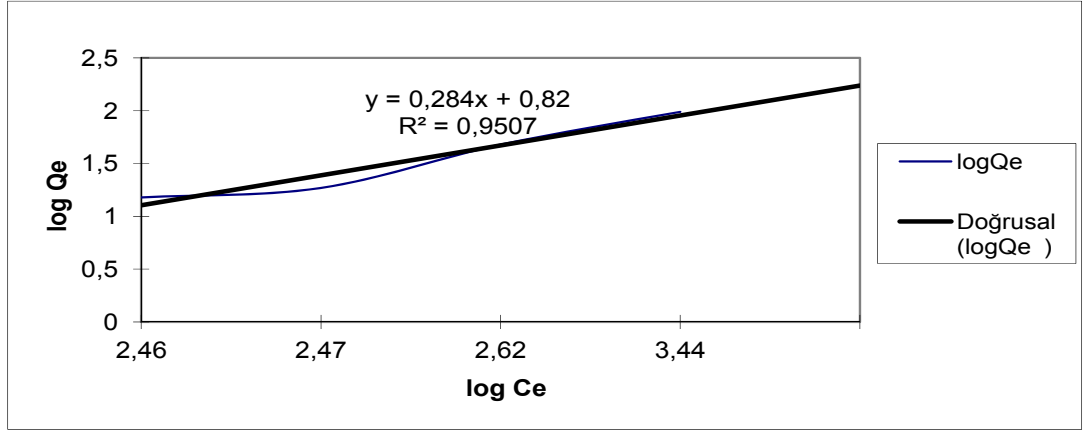
Şekil 15 Bütirik asit Freundlich izotermi ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Şekil 16 İzovalerik asit Freundlich izotermi ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Şekil 17 İzovalerik asit Freundlich izotermi ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Şekil 18 İzovalerik asit Freundlich izotermi (T = 35 °C)

Koku Gideriminin Renge Etkisi Çalışmalarında Yapılan Ölçümler ve Hesaplamalar

Adsorpsiyonla koku gideriminde, izoterm eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan çözeltilere aynı zamanda renk ölçümleri de yapılarak % renk giderimleri hesaplanmıştır. Çizelge 19’da adsorpsiyonla iyileştirme öncesinde şerbetlerin çözelti rengi hesapları verilmiştir. Çizelge 20’de 25°C’de iyileştirilen şerbetlerde, çizelge 21’de 30°C’de iyileştirilen şerbetlerde ve çizelge 22’de ise 35°C’de iyileştirilen şerbetlerde çözelti rengi ve % renk giderim hesaplamaları verilmiştir.

Çizelge 19 Koku iyileştirilmesi yapılmadan önce koyu şerbetlerde çözelti rengi hesaplamada kullanılan analiz sonuçları ile çözelti rengi hesapları

Şerbet Derişimi (g/L)	Bx (%)	Abs (nm)	*p (kg/m ³)	IU
50	1.99	0.130	1004.912	1300
100	4.00	0.278	1012.781	1372
150	6.01	0.432	1020.762	1408
200	8.02	0.588	1028.858	1425
400	15.95	1.241	1062.421	1465
400 (Süzülmemiş)	15.95	2.374	1062.421	2802

Çizelge 20 Aktif karbon kullanılarak adsorpsiyonla kokusu iyileştirilen koyu şerbetlerde çözelti rengi hesaplamada kullanılan analiz sonuçları ile çözelti rengi ve % renk giderimi hesapları (T=25°C, Caktif karbon=50 g/L, t=30min)

Şerbet Derişimi (g/L)	Bx (%)	Abs (nm)	* ρ (kg/m ³)	IU	% Renk Giderimi
50	1.70	0.001	1003.741	12	99.08
100	3.90	0.018	1012.385	91	93.37
150	5.80	0.057	1019.959	193	86.29
200	7.80	0.080	1028.043	200	85.96

*Yoğunluk değeri Kavas vd. 2004'teki Tablo 2.6'dan Bx değerine karşılık okunan değerdir.

Çizelge 21 Aktif karbon kullanılarak adsorpsiyonla kokusu iyileştirilen koyu şerbetlerde çözelti rengi hesaplamada kullanılan analiz sonuçları ile çözelti rengi ve % renk giderimi hesapları (T=30°C, Caktif karbon=50 g/L, t=30min)

Şerbet Derişimi (g/L)	Bx (%)	Abs (nm)	* ρ (kg/m ³)	IU	% Renk Giderimi
50	1.88	0.023	1004.131	244	81.23
100	3.97	0.085	1012.781	423	69.17
150	5.95	0.120	1020.762	650	53.84
200	7.92	0.304	1028.451	746	47.65

*Yoğunluk değeri Kavas vd. 2004'teki Tablo 2.6'dan Bx değerine karşılık okunan değerdir.

Çizelge 22 Aktif karbon kullanılarak adsorpsiyonla kokusu iyileştirilen koyu şerbetlerde çözelti rengi hesaplamada kullanılan analiz sonuçları ile çözelti rengi ve % renk giderimi hesapları (T=35°C, Caktif karbon=50 g/L, t=30min)

Şerbet Derişimi (g/L)	Bx (%)	Abs (nm)	* ρ (kg/m ³)	IU	% Renk Giderimi
50	2.00	0.058	1004.912	577	55.61
100	4.20	0.146	1013.574	686	50.00
150	6.21	0.252	1021.567	795	43.54
200	8.39	0.378	1030.491	874	38.67

*Yoğunluk değeri Kavas vd. 2004'teki Tablo 2.6'dan Bx değerine karşılık okunan değerdir.

Çizelge 23 Filtrasyonla Adsorpsiyon Çalışmalarında Tespit Edilen Koku Bileşenleri ve Miktarları

Numune Adı	Bileşen Miktarı (mg/kg)		
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit
İyileştirilmemiş koyu şerbet	144	67	396
Filtreden geçirilen koyu şerbet	133	58	353
Aktif karbon yüklenmiş filtreden geçirilen koyu şerbet	95	57	277

Ek 5 Oksidasyonla Giderim Deneylerine Ait Veriler ve Hesaplamalar

1 Hava Oksidasyonu İle Koku Giderimi

Çizelge 1 Hava oksidasyonu ile koku iyileştirme sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 25^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 5 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı	Duyusal Koku
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit		
İyileştirme yapılmayan	522	405	2353	85	Var
15 min iyileştirilen	243	91	450	57	Sınırdadır
30 min iyileştirilen	212	63	426	30	Yok
45 min iyileştirilen	181	0	0	25	Yok
60 min iyileştirilen	141	0	0	23	Yok

Çizelge 2 Hava oksidasyonu ile koku iyileştirme sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 50^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 5 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı	Duyusal Koku
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit		
İyileştirme yapılmayan	522	405	2353	85	Var
15 min iyileştirilen	121	0	0	13	Yok
30 min iyileştirilen	117	122	0	14	Yok
45 min iyileştirilen	131	84	0	10	Yok
60 min iyileştirilen	0	68	0	9	Yok

Çizelge 3 Hava oksidasyonu ile koku iyileştirme sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 50^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 10 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı	Duyusal Koku
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit		
İyileştirme yapılmayan	522	405	2353	85	Var
15 min iyileştirilen	130	0	0	14	Yok
30 min iyileştirilen	126	0	0	12	Yok
45 min iyileştirilen	120	0	0	11	Yok
60 min iyileştirilen	0	0	0	11	Yok

Çizelge 4 Hava oksidasyonu ile koku iyileştirme sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 75^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 5 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı	Duyusal Koku
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit		
İyileştirme yapılmayan	522	405	2353	85	Var
15 min iyileştirilen	161	0	0	28	Yok
30 min iyileştirilen	128	0	0	18	Yok
45 min iyileştirilen	0	0	0	27	Yok
60 min iyileştirilen	106	0	0	21	Yok

Çizelge 5 Hava oksidasyonu ile koku iyileştirme sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 75^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 10 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı	Duyusal Koku
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit		
İyileştirme yapılmayan	522	405	2353	85	Var
30 min iyileştirilen	0	123	0	26	Yok
60 min iyileştirilen	0	0	4084	33	Sınırdadır

Analiz verilerinden hesaplanan; 25°C 'nin % giderimi Çizelge 6'da, 50°C 'nin % giderimi Çizelge 7 ve 8'de, 75°C 'nin % giderimi ise Çizelge 9 ve 10'da verilmiştir.

Çizelge 6 Hava oksidasyonu ile % giderim sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 25^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 5 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	Toplam Bileşen
15 min iyileştirilen	53.45	77.53	80.88	32.94
30 min iyileştirilen	59.39	84.44	81.90	64.71
45 min iyileştirilen	65.33	100	100	70.59
60 min iyileştirilen	72.99	100	100	72.94

Çizelge 7 Hava oksidasyonu ile % giderim sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 50^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 5 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	Toplam Bileşen
15 min iyileştirilen	76.82	100	100	84.71
30 min iyileştirilen	77.59	69.88	100	83.53
45 min iyileştirilen	74.90	79.26	100	88.24
60 min iyileştirilen	100	83.21	100	89.41

Çizelge 8 Hava oksidasyonu ile % giderim sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 50^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 10 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	Toplam Bileşen
15 min iyileştirilen	75.10	100	100	83.53
30 min iyileştirilen	75.86	100	100	85.88
45 min iyileştirilen	77.01	100	100	87.06
60 min iyileştirilen	100	100	100	87.06

Çizelge 9 Hava oksidasyonu ile % giderim sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 75^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{hava}} = 5 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	Toplam Bileşen
15 min iyileştirilen	69.16	100	100	67.06
30 min iyileştirilen	75.48	100	100	78.82
45 min iyileştirilen	100	100	100	68.24
60 min iyileştirilen	79.69	100	100	75.29

Çizelge 10 Hava oksidasyonu ile % giderim sonuçları ($T_{\text{şeker}} = 75^{\circ}\text{C}$,
 $V_{\text{hava}} = 10 \text{ L/min}$)

Şeker Numuneleri	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	Toplam Bileşen
30 min iyileştirilen	100	69.63	100	69.41
60 min iyileştirilen	100	100	-73.57 *	61.18

* İzovalerik asit giderimi gerçekleşmiyor, üstelik izovalerik asit miktarında %73.57'lik artış gözleniyor.

2 Ozon Oksidasyonu İle Koku Giderimi

Ozon ile yapılan iyileştirme analizlerine ait 25°C’de yapılan analiz sonuçları çizelge 11’de, 50°C’ de yapılan analiz sonuçları çizelge 12’de, 75°C yapılan analiz sonuçları ise çizelge 13’de verilmiştir.

Çizelge 11 Ozon oksidasyonu ile koku iyileştirme sonuçları

(T_{şeker} = 25°C, V_{ozon} = 5.36 ml/min)

Şeker Numuneleri	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı	Duyusal Koku
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit		
İyileştirme yapılmayan	522	405	2353	85	Var
15 min iyileştirilen	99	0	0	14	Yok
30 min iyileştirilen	101	0	0	7	Yok
45 min iyileştirilen	98	0	0	6	Yok
60 min iyileştirilen	0	0	0	2	Yok

Çizelge 12 Ozon oksidasyonu ile koku iyileştirme sonuçları

(T_{şeker} = 50°C, V_{ozon} = 5.36 ml/min)

Şeker Numuneleri	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı	Duyusal Koku
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit		
İyileştirme yapılmayan	522	405	2353	85	Var
15 min iyileştirilen	103	0	0	10	Yok
30 min iyileştirilen	0	0	0	14	Yok
45 min iyileştirilen	0	0	0	19	Yok
60 min iyileştirilen	0	0	427	28	Sınırdadır

Çizelge 13 Ozon oksidasyonu ile koku iyileştirme sonuçları

$$(T_{\text{şeker}} = 75^{\circ}\text{C}, V_{\text{ozon}} = 5.36 \text{ ml/min})$$

Şeker Numuneleri	Bileşen Miktarı (mg/kg)			Koku Kaynağı Bileşen Sayısı	Duyusal Koku
	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit		
İyileştirme yapılmayan	522	405	2353	85	Var
15 min iyileştirilen	0	0	0	10	Yok
30 min iyileştirilen	0	0	0	13	Yok
45 min iyileştirilen	0	0	372	17	Yok
60 min iyileştirilen	0	0	417	23	Sınırdadır

Analiz verilerinden hesaplanan; 25°C' nin % giderimi çizelge 14'de, 50°C' nin % giderimi çizelge 15'de, 75 °C' nin % giderimi ise çizelge 16'da verilmiştir.

Çizelge 14 Ozon oksidasyonu ile % giderim sonuçları

$$(T_{\text{şeker}} = 25^{\circ}\text{C}, V_{\text{ozon}} = 5.36 \text{ ml/min})$$

Şeker Numuneleri	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	Toplam Bileşen
15 min iyileştirilen	81.03	100	100	83.53
30 min iyileştirilen	80.65	100	100	91.76
45 min iyileştirilen	81.23	100	100	92.94
60 min iyileştirilen	100	100	100	97.65

Çizelge 15 Ozon oksidasyonu ile % giderim sonuçları

$$(T_{\text{şeker}} = 50^{\circ}\text{C}, V_{\text{ozon}} = 5.36 \text{ ml/min})$$

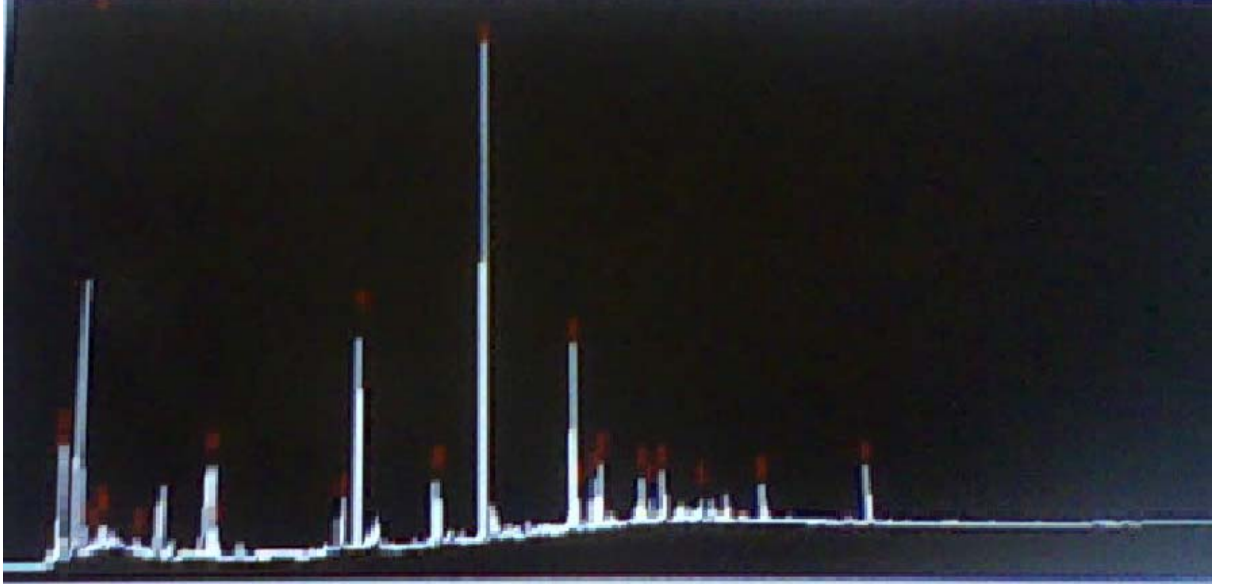
Şeker Numuneleri	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	Toplam Bileşen
15 min iyileştirilen	80	100	100	88.24
30 min iyileştirilen	100	100	100	83.53
45 min iyileştirilen	100	100	100	77.65
60 min iyileştirilen	100	100	81.85	67.06

Çizelge 16 Ozon oksidasyonuyla % giderim sonuçları

($T_{\text{şeker}} = 75^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{ozon}} = 5.36 \text{ ml/min}$)

Şeker Numuneleri	Asetik Asit	Bütirik Asit	İzovalerik Asit	Toplam Bileşen
15 min iyileştirilen	100	100	100	88.24
30 min iyileştirilen	100	100	100	84.71
45 min iyileştirilen	100	100	84.19	80.00
60 min iyileştirilen	100	100	82.28	72.94

EK 6 KROMOTOGRAM



Şekil 1 Şeker Fabrikası A'nın ambalajlama ünitesinden 28.09.2011 tarihinde alınan beyaz şeker numunesine ait kromotogram görüntüsü

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aysu SARAÇ YÜCE
Doğum Yeri : Çorlu
Doğum Tarihi : 12.08.1979
Medenî Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Hacı Fatma Erdemir Anadolu Lisesi, Kırşehir, 1990-1991
Çankırı Anadolu Lisesi, Çankırı, 1991-1994
Süleyman Demirel Fen Lisesi, Çankırı, 1994-1996
Çankırı Lisesi, Çankırı, 1996-1997

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü, 1997-2001

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2003-2004, 2011-2012

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

CBC MED/ İthalat Müdürü (Ağustos 2001-Haziran 2002)

United Diagnostics Industry/ Avrupa Satış Müdürü (Haziran 2002-Ağustos 2003)

Muş Şeker Fabrikası/Kalite ve İşletme Kontrol Mühendisi (Aralık 2004-Mayıs 2008)

Ankara Şeker Fabrikası/ İşletme Mühendisi (Mayıs 2008-Mart 2010)

Şeker Enstitüsü/Teknolojik Araştırmalar Müdürlüğü/Analitik Şubesi/Mühendis
(Mart 2010-Ağustos 2011)

Şeker Enstitüsü/Teknolojik Araştırmalar Müdürlüğü/Analitik Şubesi/Teknik Şef
(Ağustos 2011-...)