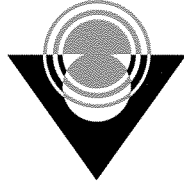


2003 - 398

~~66533~~



**TÜBİTAK**

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU**  
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

**Tarım, Ormancılık ve Veterinerlik Araştırma Grubu**  
Agriculture, Forestry & Veterinary Research Grant Group



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

**PERVAPORASYON SİSTEMİNİN KURULARAK  
MEYVE SUYU KONSANTRASYONU SIRASINDA  
KAYBOLAN AROMA BİLEŞENLERİNİN  
TOPLANMASI**

**PROJE NO:TOGTAG-2812**

**Tarım Orman ve Gıda Teknolojileri  
Araştırma Grubu**

**Agriculture, Forestry and Food Technologies Research Grant  
Committee**

**PERVAPORASYON SİSTEMİNİN KURULARAK  
MEYVE SUYU KONSANTRASYONU SIRASINDA  
KAYBOLAN AROMA BİLEŞENLERİNİN  
TOPLANMASI**

**PROJE NO:TOGTAG-2812**

**DOÇ.DR. SERPİL ŞAHİN  
SERAP SONSUZER**

**ARALIK 2003  
ANKARA**

## ÖNSÖZ

Bu araştırmanın amacı diğer ayırma metodlarına göre birçok avantajı olan ve gıda işlemlerinde uygulanması umut verici olan pervaporasyon metodunun ülkemiz endüstrisinde önemli bir yeri olan vişne suyunda bulunan aroma bileşenlerinin ayrılmasında kullanılmasıdır. TOGTAĞ 2812 no'lu bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Sağlanan desteğin büyük bir kısmı pervaporasyon düzeneğinin kurulması için kullanılmıştır.

## İÇİNDEKİLER

Önsöz .....	1
Tablo Listesi .....	3
Şekil Listesi .....	4
Özet .....	5
Abstract .....	6
Giriş .....	7
Literatür Özeti .....	8
Materyal ve Metod .....	13
Araştırma Bulguları ve Tartışma .....	15
Sonuç ve Öneriler .....	23
Referanslar .....	24
Bibliyografik Bilgi Formu .....	27

## TABLO LİSTESİ

**Tablo 1.** Benzaldehid ve eugenol'un fiziksel özellikleri..... 16

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 1.</b> Pervaporasyon düzeneği .....	15
<b>Şekil 2.</b> Aroma bileşenlerinin kimyasal yapıları (a) benzaldehid (b) eugenol .....	16
<b>Şekil 3.</b> Benzaldehid-H <sub>2</sub> O çözeltisinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın akı üzerine etkisi (◆ 35°C, ■ 45°C) .....	17
<b>Şekil 4.</b> Benzaldehid-H <sub>2</sub> O çözeltisinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın seçicilik üzerine etkisi (◆ 35°C, ■ 45°C) .....	18
<b>Şekil 5.</b> Benzaldehid-Eugenol-H <sub>2</sub> O çözeltisinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın akı üzerine etkisi (◇ 35°C, □ 45°C) .....	19
<b>Şekil 6.</b> Benzaldehid-H <sub>2</sub> O ve Benzaldehid-Eugenol-H <sub>2</sub> O çözeltilerinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın akı üzerine etkisi (◆ 35°C ve Benzaldehid-H <sub>2</sub> O; ■ 45°C ve Benzaldehid-H <sub>2</sub> O; ◇ 35°C ve Benzaldehid-Eugenol-H <sub>2</sub> O; □ 45°C ve Benzaldehid-Eugenol-H <sub>2</sub> O) .....	20
<b>Şekil 7.</b> Benzaldehid-H <sub>2</sub> O ve Benzaldehid-Eugenol-H <sub>2</sub> O çözeltilerinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın seçicilik üzerine etkisi (◆ 35°C ve Benzaldehid-H <sub>2</sub> O; ■ 45°C ve Benzaldehid-H <sub>2</sub> O; ◇ 35°C ve Benzaldehid-Eugenol-H <sub>2</sub> O; □ 45°C ve Benzaldehid-Eugenol-H <sub>2</sub> O) .....	21
<b>Şekil 8.</b> Vişne suyundaki aroma bileşenlerinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında verdikleri seçicilik değerleri 1. Etanol 2. 1-propanol 3. 2-metil-1-propanol 4. 3-pentanol 5. Limonen 6. trans-2-hekzenal 7. 3-hidroksi-2-butanon 8. trans-2-hekzenol 9. Asetik asit 10. Benzaldehid 11. 2,3 butanediol 12. γ-butirolakton 13. 3-metil butanoik asit 14. Benzil asetat 15. 2-feniletıl asetat 16. Benzil alkol 17. Fenil etanol 18. Eugenol .....	22

## ÖZET

Vişne suyunda bulunan en önemli aroma bileşenleri (benzaldehid ve eugenol) kullanılarak hazırlanan model çözeltilerinin pervaporasyonu çalışılmıştır. Pervaporasyon işlemi hidrofobik membran kullanılarak yapılmış, farklı besleme çözeltisi kompozisyonunun (Benzaldehid - H<sub>2</sub>O ve Benzaldehid - Eugenol - H<sub>2</sub>O), sıcaklığın (35°C, 45°C) ve basıncın (8 mbar, 10 mbar, 12 mbar) etkisi incelenmiştir.

Benzaldehid-H<sub>2</sub>O çözeltisi pervaporasyon işlemine tabii tutulduğunda akı sıcaklığın artmasıyla artarken basıncın artması ile azalmıştır. Seçicilik hem sıcaklık hem de basınç artışı ile azalmıştır. İkili çözelti ile karşılaştırıldığında Benzaldehid - Eugenol - H<sub>2</sub>O çözeltisinde akı çok fazla değişmemiştir. Üçlü çözeltilerde daha düşük seçicilik değerleri elde edilmiştir.

Optimum çalışma şartı olarak 35°C sıcaklık, 8 mbar basınç seçilmiş ve bu şartlarda vişne suyu ile çalışılmıştır. Model çözeltiler ile yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında benzaldehid ve eugenol, gerçek meyve suyunda daha düşük seçicilik değeri vermişlerdir. Gerçek vişne suyu ile yapılan deneyler pervaporasyon işleminin meyve suyu endüstrisinde kaybolan aroma bileşenlerinin geri kazanımında kullanılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Aroma, pervaporasyon, vişne suyu



## ABSTRACT

Pervaporation of model solutions prepared by using the most important aroma compounds (benzaldehyde ve eugenol) in sour cherry juice was studied. Hydrophobic membrane was used in the process. The effects of different feed composition (Benzaldehyde - H<sub>2</sub>O and Benzaldehyde - Eugenol - H<sub>2</sub>O), different temperatures (35°C, 45°C) and pressures (8 mbar, 10 mbar, 12 mbar) were studied.

In the case of pervaporation of benzaldehyde-H<sub>2</sub>O solution, flux increased with temperature but decreased with pressure. Selectivity decreased as temperature or pressure increased. Flux did not change significantly but lower selectivity values were obtained when benzaldehyde-eugenol-H<sub>2</sub>O solution was pervaporated.

Pervaporation at 35°C temperature and 8 mbar pressure was chosen as optimum condition and at this condition pervaporation of sour cherry juice was studied. Benzaldehyde and eugenol, gave lower selectivity values in the case of sour cherry juice as compared to the pervaporation of model solution. Pervaporation can be used to recover lost aroma compounds in fruit juice industry.

**Keywords:** Aroma, pervaporation, sour cherry juice

## GİRİŞ

Pervaporasyon, seçici bir membran kullanılarak bir karışımdan istenilen bileşenlerin buharlaştırılarak ayrılması işlemidir. Geleneksel ayırma metodları ile ayrılması zor olan karışımlar (etanol-su gibi azeotropik karışımlar, kaynama noktaları birbirine yakın bileşenler, ısıya hassas bileşenler vs.) için pervaporasyon işlemi uygundur.

Düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı olduğundan, pervaporasyon metodu ısıya karşı hassas olan aroma bileşenlerinin bozulmasını engelleyerek yüksek kalitede ürün eldesinde önemli bir avantaj sağlamaktadır. Düşük enerji tüketimi ve konsantrasyon işlemi ile birlikte bileşenlerin membranın seçicilik özelliği ile ayrılabilmesi diğer avantajlarından. Bu çalışmanın amacı pervaporasyon düzeneğinin kurularak, bu metod ile meyve suyu endüstrimizde önemli bir yeri olan vişne suyunda bulunan aroma bileşenlerinin geri kazanımıdır.

İçin itici güç olan uygun kimyasal potansiyel farklılığının sağlanması için 3 metod vardır (HOWELL ve ark., 1993):

1. Permeat tarafına vakum uygulanarak giriş ve permeat arasında hidrostatik basınç farkı sağlanabilir
2. Bileşenleri uzaklaştırarak itici güç olarak konsantrasyon farklılığı sağlamak için permeat tarafından bir gaz geçirilebilir
3. Kimyasal potansiyel farklılık yaratabilmek için giriş ve permeat tarafında sıcaklık farkı sağlanabilir.

Membrandaki kütle transferi Fick difüzyon eşitliği ile ifade edilir:

$$J_i = D_i (dC_i / dx) \quad (1)$$

Burada  $J_i$  (i) bileşenin akışı,  $C_i$  (i) bileşenin konsantrasyonu,  $x$  membrandaki pozisyon,  $D_i$  (i) bileşeni için difüzyon katsayısıdır.

Konsantrasyon polarizasyonu pervaporasyonda görülen sorunlardan biridir. Giren sıvının akış hızındaki artış ve hidrolik çaptaki azalma konsantrasyon polarizasyonunun etkisini azaltır (BORJESSON ve ark., 1996).

Zenginleştirme faktörü, membranın seçiciliğinin bir göstergesi olarak kullanılır. Bileşenin permeattaki konsantrasyonunun, giren sıvıdaki konsantrasyonuna oranından hesaplanır. Ayırma işlemi, membran parametreleri (seçicilik ve geçirgenlik), işlem parametreleri (sıcaklık, basınç, hız, konsantrasyon) ve karışımın akış şekline etkilenir.

Membran iki faz arasındaki yarı seçici bir bariyerdir. Pervaporasyon işleminde kullanılan membranlar iki kategoride incelenebilir. Hidrofilik polimerler (polivinilalkol, selüloz asetat gibi), organik maddelerin içinden suyun ayrılması için kullanılmaktadır. Hidrofobik polimerler (polidimetil siloksan veya polytrimetilsilipropin gibi), organik maddelerin sulu çözeltilerinden ayrılması için uygundur (KARLSSON ve TRAGARDH,

1996). Bu metod, hidrofilik membran kullanılarak organik maddelerin içinden suyun ayrılması için kullanılabildiği gibi, hidrofobik membranlar ile organik maddelerin sulu çözeltilerinden ayrılması için de uygundur. Bu özellikleriyle pervaporasyon metodu meyve suyu konsantrasyonu sırasında kaybolan aroma bileşenlerinin geri kazanılmasında, atık suların işlenmesinde, biyoteknolojide fermentasyon sonrası uçucu ürünlerin ayrılmasında ve esterifikasyon reaksiyonlarıyla entegre bir şekilde kullanılabilir.

Pervaporasyon gıda işlemlerinde kullanılabilirliği açısından umut verici bir membran tekniğidir. Pervaporasyon metodunun uygulama alanlarından en önemlisi meyve suyu sanayii diye düşünülebilir. Meyve suyu konsantrasyonu sırasında uçucu koku maddelerinin bir kısmı buharla birlikte kaybolmaktadır. Bu soruna yaklaşım iki şekilde olabilir: Konsantrasyon işleminden önce aroma bileşenlerinin ayrılıp daha sonra ürüne katılması ya da buhara tutularak uzaklaşan aroma bileşenlerinin geri kazanılması. Böylece ürün kalitesi artırılmaktadır. Aroma bileşenlerinin geri kazanımında pervaporasyon tekniğinin geleneksel yöntemlere göre avantajları vardır (LIPNIZKI ve ark., 2001). En önemli avantajları, seçiciliğin yüksek, enerji tüketimini düşük olması, fiziksel ayırma mekanizması, daha düşük sıcaklıklarda çalışmanın mümkün olması ve katkı maddesine ihtiyaç duyulmamasıdır.

RAJAGOPALAN ve CHERYAN (1995) farklı membran çeşitleri (PDMS-PC, PEBA, PERVAP-1070) kullanarak üzümdeki model aroma bileşeninin (metil antranilat) pervaporasyon metodu ile ayrılmasını çalışmıştır. Akı ve seçicilik permeat tarafındaki basıncın artmasıyla doğrusal olarak azalırken sıcaklıkla artmıştır. Beslemede etanol bulunması toplam akıyı arttırmış fakat ayırma faktörünü düşürmüştür. Üzüm esansı ile yapılan deneyler bu tekniğin zenginleştirilmiş aroma üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir.

BAUDOT ve MARIN (1996) iki farklı membran (GFT, GKSS PEBA) kullanarak iki çeşit süt aromasının (metiltiobutanoat, diasetil) sulu model çözeltilerinden ayrılmasını çalışmışlardır.

Organofilik pervaporasyon ile şarap fermentasyonu sırasında aroma bileşenlerinin toplanması SCHAFER ve ark. (1999) tarafından çalışılmıştır. Organofilik pervaporasyon metodunun fermentasyonla ortaya çıkan kompleks aroma bileşenlerinin sürekli sistemde ayrılması için oldukça uygun olduğu görülmüştür.

BORJESSON ve ark., (1996) elma suyunda bulunan aroma bileşenlerinin pervaporasyon ile ayrılmasında 6 çeşit membranın performanslarını incelemiştir. Farklı destek tabakalı iki çeşit polisitilmetil silokzan ve polidimetil silokzan membranlar iyi performans göstermişlerdir. Buna ilave olarak permeat ve membran özelliklerinin (OLSSON ve ark., 2002) ve besleme çözeltisinin hızının (OLSSON ve ark., 1999) aroma bileşenlerinin toplanmasına olan etkileri çalışılmıştır. Çok bileşenli karışımların pervaporasyon metodu ile ayrılması (SCHAFER ve ark., 1999) ve bu çalışmanın devamı olarak bu işlemin gıda endüstrisinde doğal aroma bileşenlerinin hidrofobik pervaporasyonla toplanması için optimizasyonu ve integrasyonu (LIPNIZKI ve ark., 2002) çalışılmıştır.

Tropik meyve sularının durultulması ve aroma bileşenlerinin geri kazanılması için yapılan bir çalışmada olefin membranlar düşük geçirgenlik ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olmaları nedeniyle iyi bir performans göstermişlerdir (PEREIRA ve ark., 2002).

Bira ve şarap gibi alkollü içeceklerden alkolün uzaklaştırılması pervaporasyonun başka bir uygulama alanıdır (ESCOUDIER ve ark., 1988; BRUSCHKE, 1990; KIMMERLE ve GUDERNATSCH, 1991).

Pervaporasyonun başka bir ilginç uygulaması yenilebilen yağlardır (KOSEOGLU ve ark., 1995). Çeşitli hammaddelerden yağların ekstraksiyonunda isopropanol kullanılmaktadır. Yağın ekstraksiyonu için isopropanol-su karışımından suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla KOSEOGLU ve ark. (1995) pervaporasyon metodunu tavsiye etmektedir.

Vişne suyu keton, alkol, aldehid, ester ve lakton gruplarından birçok aroma bileşenlerini içermektedir ve her bir gruptaki bileşenler vişne suyunun tipik aromasını verir. Benzaldehid ve eugenol vişne suyunda bulunan en önemli aroma bileşenleridir (PETERSEN ve POLL, 1999; POLL ve ark., 2003).

Vişne suyu konsantrasyonu sırasında aroma bileşenlerinin buharla birlikte kaybı veya ısı işleminden zarar görmesi ürün kalitesini etkileyen en önemli sorunlardandır. Kaybolan bu bileşenler toplanıp tekrar ürüne katılarak kalitesi arttırılabileceği gibi gıda sanayiinde yoğurt, dondurma vs. gibi ürünlerde katkı maddesi olarak da kullanılabilir.

## MATERYAL VE METOD

### Materyal

Kullanılan kimyasallar > % 99 saflıktadır ve Fluka'dan alınmıştır. Çalışmalarda hidrofobik membran (Pervap 1060, Sulzer Chemtech) kullanılmıştır. Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) için, 100 µm kalınlığında polidimetilsilokzan sabit fazlı kartuj, kartuj tutucusu ve amber renkli şişeler (Supelco) kullanılmıştır.

### Pervaporasyon Deneyleri

Çalışmanın ilk kısmında model çözeltiler ile çalışılmıştır. Vişne suyu içinde bulunan en önemli aroma bileşenlerinin tekli (Benzaldehid - H<sub>2</sub>O) ve ikili (Benzaldehid - Eugenol - H<sub>2</sub>O) çözeltileri kullanılmıştır. Model çözeltiler her bir aroma bileşeninin konsantrasyonu 100 ppm olacak şekilde saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Her bir deneyden önce membran bu çözelti içinde bir gece bekletilmiştir. Pervaporasyon işleminde değişkenler besleme çözeltilerindeki bileşenlerin kompozisyonu (tekli ve ikili), sıcaklık (35°C, 45°C) ve permeat basıncı (8 mbar, 10 mbar, 12 mbar) olmuştur. Pervaporasyon işlemi sırasında membranın seçiciliği ve akı hesaplanmıştır (BENGTSSON ve ark., 1992). Birim zamanda birim alandan geçerek toplanan permatın ağırlığından akı hesaplanmıştır. Seçicilik analizleri kromatografik metotla yapılmıştır. Bu çalışmanın sonunda belirlenecek olan en uygun şartlarda pervaporasyon işlemi gerçek vişne suyu için yapılmıştır.

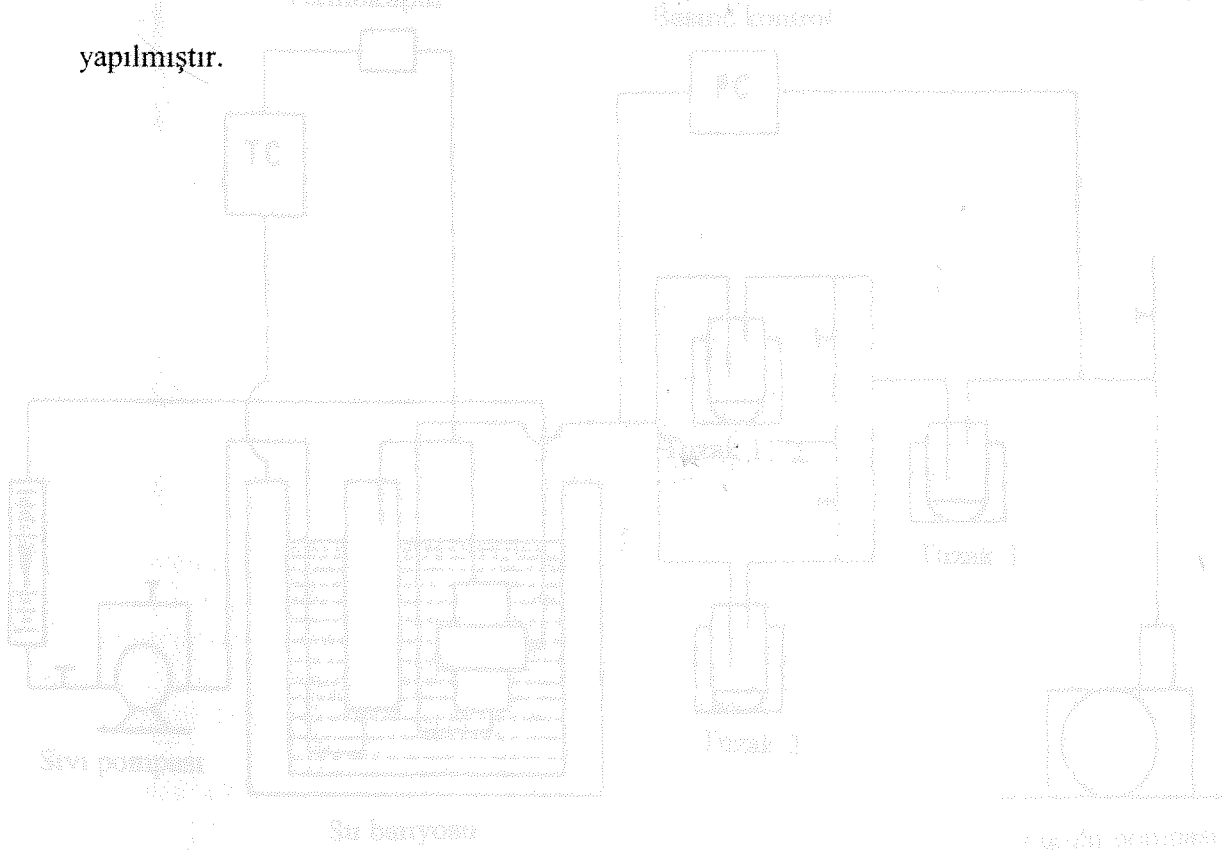
### Analizler

Seçicilik için besleme ve permeattan alınan numuneler Gaz Kromatografi cihazında (GC14A, Shimadzu Corporation-Analytical Instruments Division, Kyoto, Japonya) analiz edilmiştir. Analiz öncesi aroma bileşenleri katı faz mikroekstraksiyon (SPME) metodu ile 100 µm kalınlığında polidimetilsilokzan sabit fazlı kartuj (Supelco, Bellefonte, PA, USA)

kullanılarak, 40°C sıcaklıkta ve 30 dakika süre boyunca dengeye gelmesi beklenerek ekstrakte edilmiştir (JIA ve ark., 1998).

Kromatografik analizlerde DB wax kapiler kolon (polietilen glykol 20 M) (30 m × 0.25 mm ID, film kalınlığı 0.25 µm) ve taşıyıcı gaz olarak Nitrojen kullanılmıştır. Enjeksiyon ve FID sıcaklıkları 250°C’da tutulmuştur. Fırın sıcaklığı başlangıçta 45°C’da 5 dakika tutulmuş, daha sonra 230°C’a kadar dakikada 4°C arttırılmış ve bu sıcaklıkta 40 dakika tutulmuştur (PETERSEN ve POLL, 1999).

Vişne suyu ile yapılan deneylerde bileşenlerin tanımlanması GC-MS cihazı (GC/MS-QP 5050, Shimadzu Corporation-Analytical Instruments Division, Kyoto, Japonya) ile yapılmıştır.

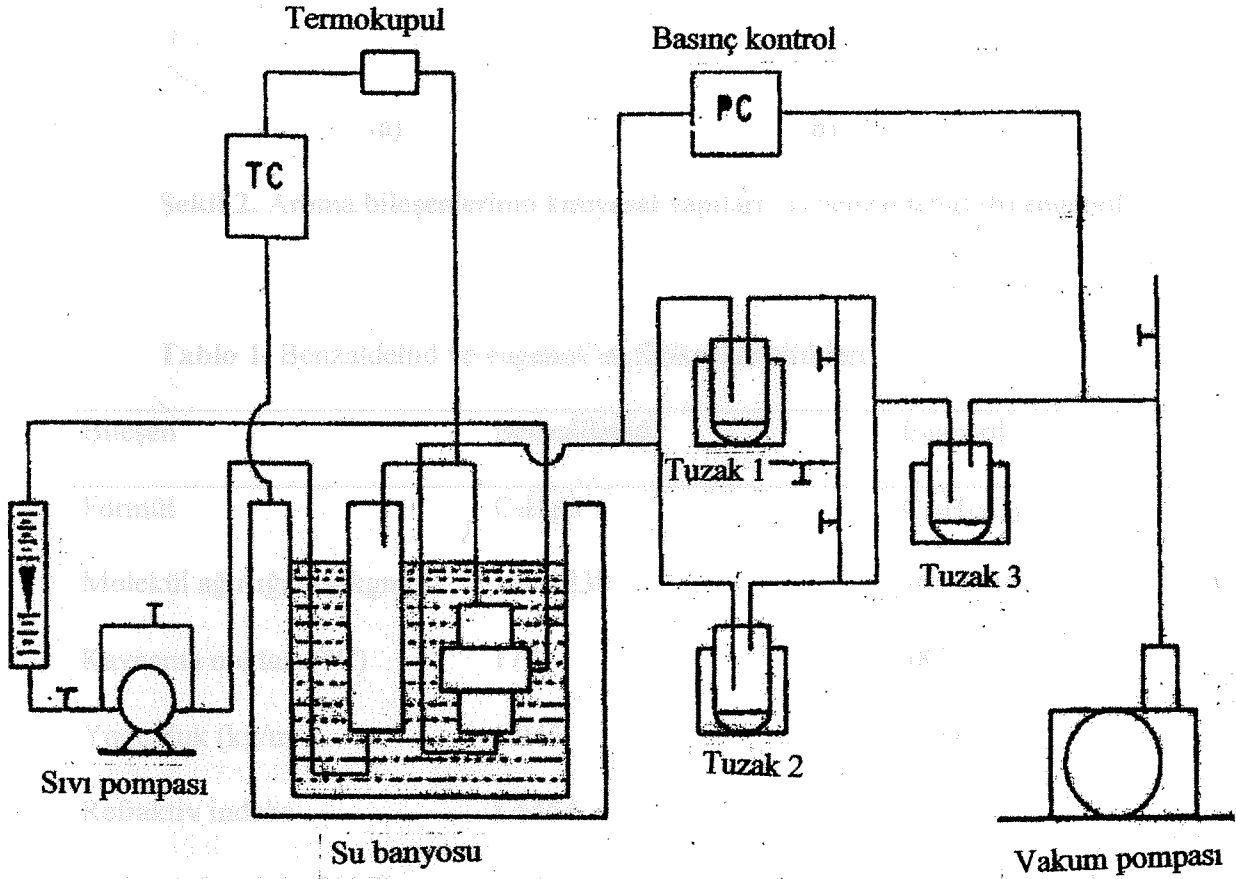


Şekil 1. Par evaporasyon düzeniği



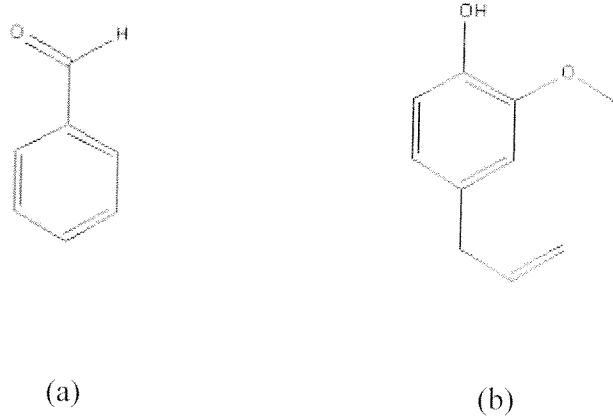
## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Projede ilk olarak pervaporasyon düzeneği kurulmuştur. Kurulmuş olan düzeneğin şeması Şekil 1'de verilmiştir. Sabit sıcaklık sıcaklık kontrollü su banyosu ile sağlanmaktadır. Deneyleerde buhar halinde toplanan permeat sıvı nitrojen kullanarak yoğunlaştırılmakta ve alternatif olarak iki tüpte (tuzak) toplanmaktadır.



Şekil 1. Pervaporasyon düzeneği

Daha sonra vişne suyunda bulunan en önemli aroma bileşenleri, benzaldehid ve eugenol, seçilerek bunların model çözeltileri ile çalışılmıştır. Benzaldehid ve eugenol'un kimyasal yapıları Şekil 2'de, fiziksel özellikleri ise Tablo 1'de verilmiştir.



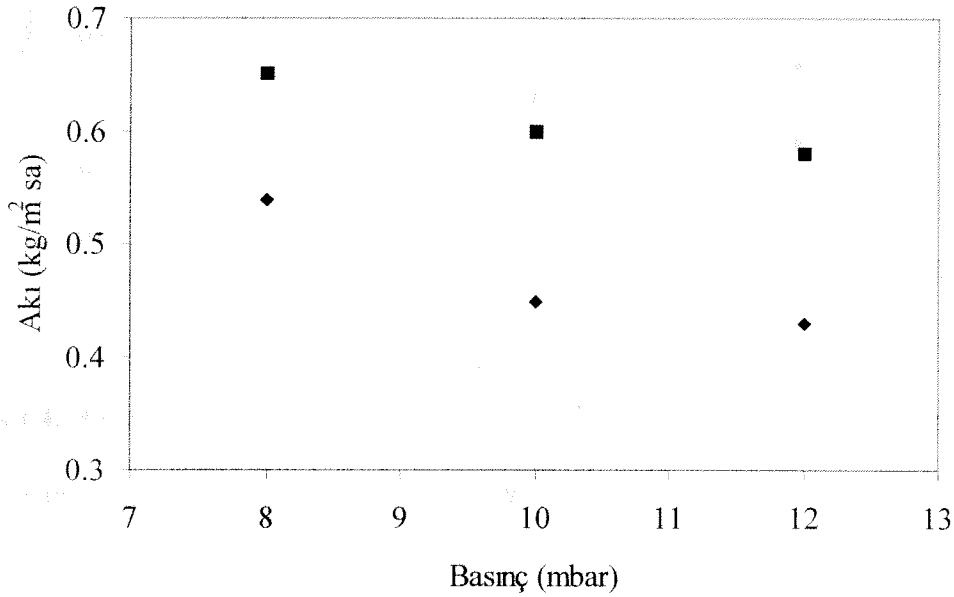
**Şekil 2.** Aroma bileşenlerinin kimyasal yapıları (a) benzaldehid (b) eugenol

**Tablo 1.** Benzaldehid ve eugenol'un fiziksel özellikleri

Bileşen	Benzaldehid	Eugenol
Formül	$C_7H_6O$	$C_{10}H_{12}O_2$
Molekül ağırlığı (kg/kgmol)	106.1238	164.2036
Kaynama noktası ( $^{\circ}C$ )	179	487
Yoğunluk ( $kg/m^3$ )	1.045	1.066
Refraktif indeks	1.5454	1.544
Suda çözünürlük ( $20^{\circ}C$ )	<0.01 g/100 mL	<0.1 g/100 mL

Pervaporasyon işleminde sıcaklığın etkisi çalışılırken 25°C'da da çalışılması planlanmış ancak sistemi bu sıcaklıkta sabit tutmakta zorluk çekildiğinden deney sonuçları tutarlılık göstermemiştir.

Benzaldehid-H<sub>2</sub>O çözeltisi farklı sıcaklık (35°C ve 45°C) ve basınçlarda (8, 10 ve 12 mbar) pervaporasyon işlemine tabii tutulduğunda akıdaki değişim Şekil 3'de görülmektedir. Beklendiği gibi akı sıcaklığın artmasıyla artarken basıncın artması ile azalmıştır. Kütle transfer hızını arttırması nedeniyle, düşük permeat basıncı ve yüksek sıcaklık tercih edilebilir. Ancak optimum koşulların belirlenmesinde seçicilik ve ısıya karşı hassas aroma bileşenlerinin zarar görmemesi de göz önüne alınmalıdır.



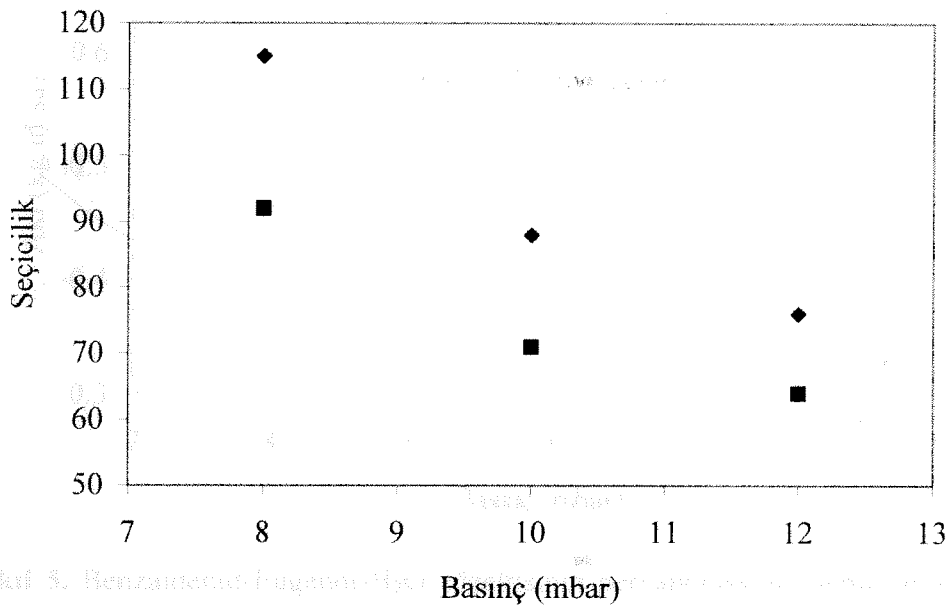
**Şekil 3.** Benzaldehid-H<sub>2</sub>O çözeltisinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncin akı üzerine etkisi (◆ 35°C, ■ 45°C).

Benzaldehid-H<sub>2</sub>O çözeltisinin farklı sıcaklık ve basınçlarda pervaporasyon işlemine tabii tutulmasında elde edilen seçicilik değerleri Şekil 4'de görülmektedir. Sıcaklıktaki artış hem benzaldehid hem de suyun geçiş akılarını arttırmıştır. Seçiciliğın sıcaklık artışı ile

azalması suyun geçişinin daha hızlı olduğunun bir göstergesidir. Benzaldehid kütle transfer hızını artırması nedeniyle, düşük permeat basıncı seçiciliği arttırmıştır.

Seçicilik,  $\beta_i$ , (i) bileşenin permeattaki konsantrasyonunun besleme çözeltisindeki konsantrasyonuna oranından hesaplanmıştır (BENGTSSON ve ark., 1992):

$$\beta_i = C_{p,i} / C_{f,i} \quad (2)$$

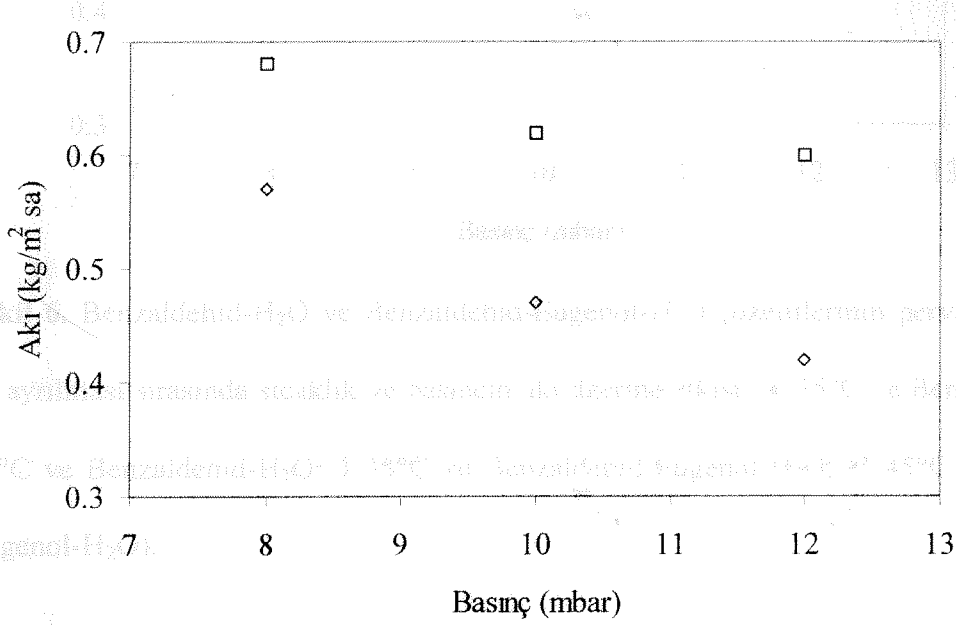


Şekil 3. Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O çözeltisinde permeat basıncının seçicilik üzerine etkisi.

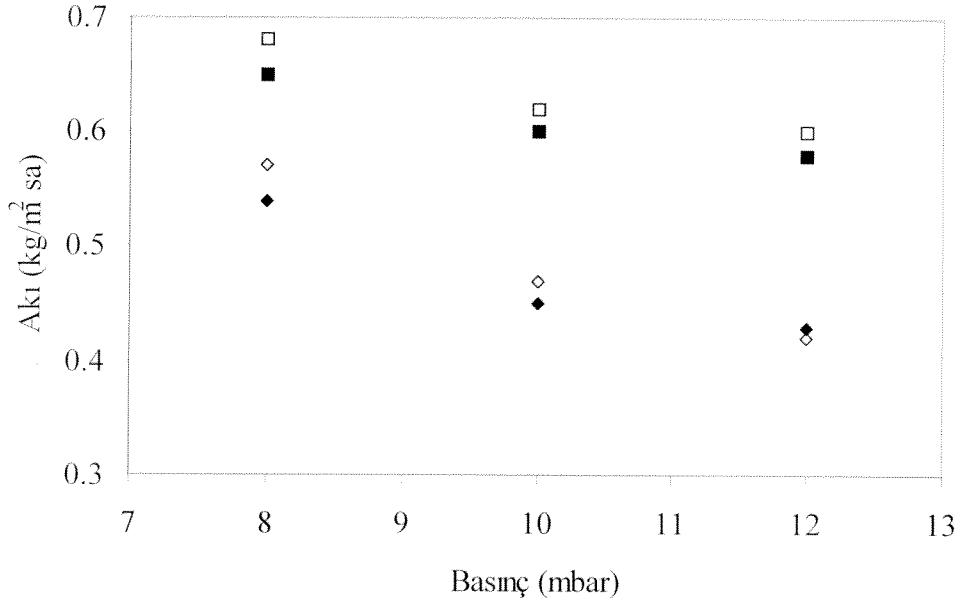
Şekil 4. Benzaldehid-H<sub>2</sub>O çözeltisinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın seçicilik üzerine etkisi (◆ 35°C, ■ 45°C).

Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O çözeltisinde ikili çözeltide (Benzaldehid-H<sub>2</sub>O) olduğu gibi toplam akı sıcaklığın artmasıyla artarken basıncın artması ile azalmıştır (Şekil 5). Permeattaki basıncın artması, membrandan geçiş için gereken basınç farkının azalması anlamına geldiğinden akıdaki azalma beklenen bir sonuçtur. İkili çözelti ile karşılaştırıldığında akının çok fazla etkilenmediği görülmüştür (Şekil 6). Bu Eugenol'ün akısının düşük olduğunu göstermektedir. Eugenol benzaldehide göre daha hidrofilik olduğundan ve deneylerde

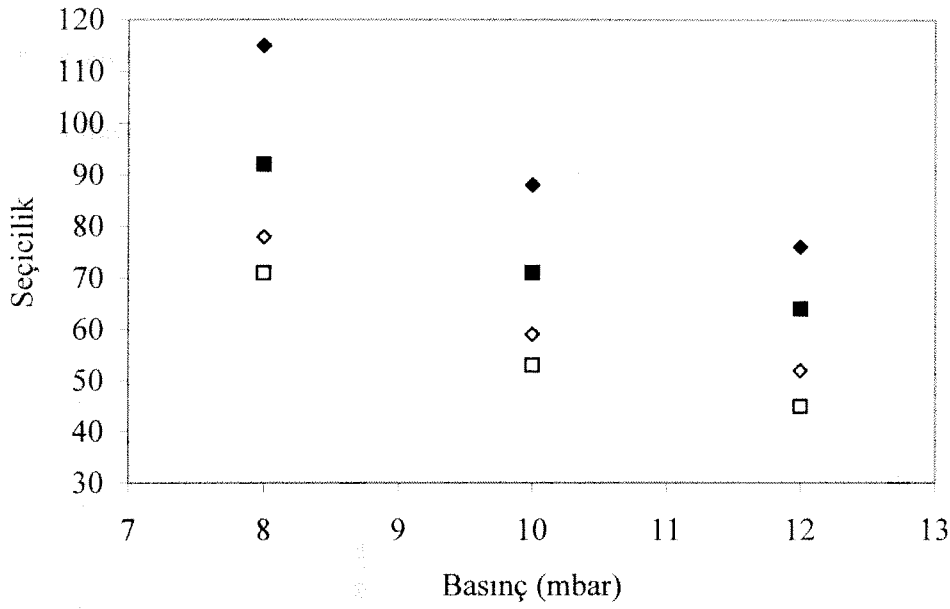
hidrofobik bir membran kullanıldığından Eugenolün geçişi daha yavaş olmuş ve toplam akıyı fazla etkilememiştir (Şekil 2). Seçicilik sonuçları karşılaştırıldığında ise üçlü çözeltilerde aroma bileşenlerinin pervaporasyon işlemi ile ayrılmasının daha zor olduğu gözlenmiştir (Şekil 7). Seçicilik toplam aroma bileşenleri konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır. Üçlü çözeltilerde seçiciliğin daha düşük olması aroma bileşenleri arasında etkileşim olduğunu göstermektedir.



**Şekil 5.** Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O çözeltisinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın akı üzerine etkisi (◊ 35°C, □ 45°C).



**Şekil 6.** Benzaldehid-H<sub>2</sub>O ve Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O çözeltilerinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın akı üzerine etkisi (◆ 35°C ve Benzaldehid-H<sub>2</sub>O; ■ 45°C ve Benzaldehid-H<sub>2</sub>O; ◇ 35°C ve Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O; □ 45°C ve Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O).

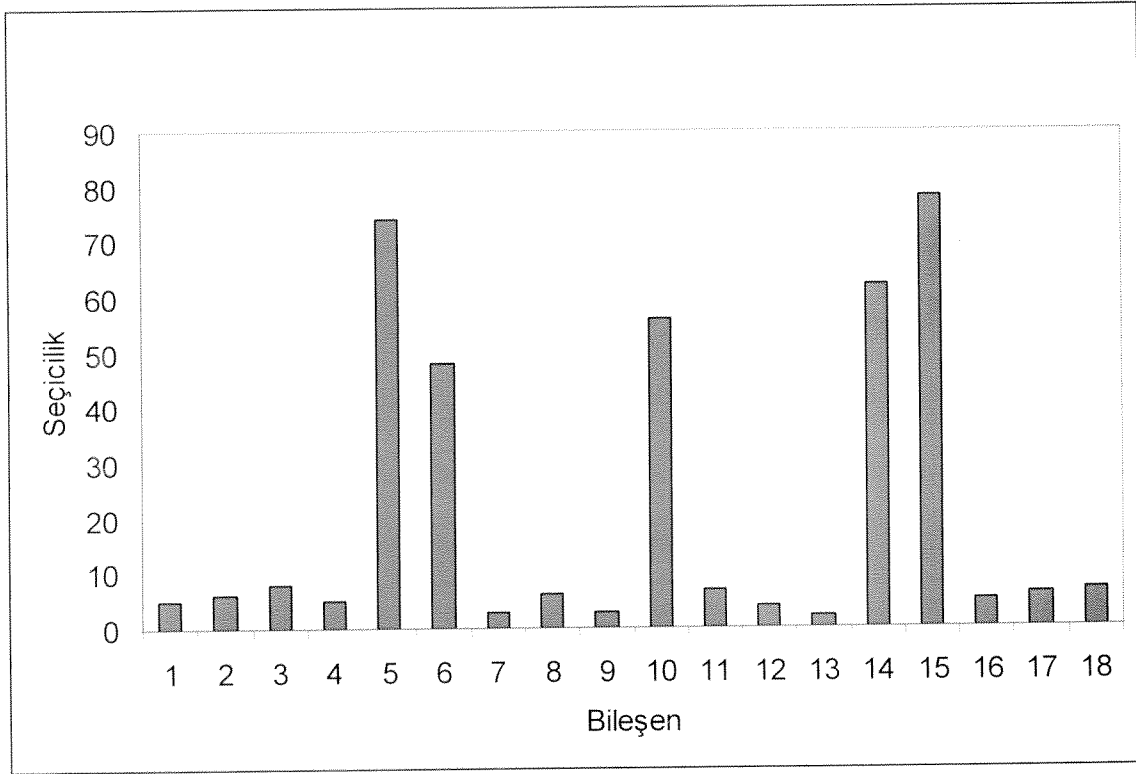


**Şekil 7.** Benzaldehid-H<sub>2</sub>O ve Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O çözeltilerinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında sıcaklık ve basıncın seçicilik üzerine etkisi (◆ 35°C ve Benzaldehid-H<sub>2</sub>O; ■ 45°C ve Benzaldehid-H<sub>2</sub>O; ◇ 35°C ve Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O; □ 45°C ve Benzaldehid-Eugenol-H<sub>2</sub>O).

Daha sonra, deney sonuçları göz önüne alınarak optimum çalışma şartı belirlenmiş ve bu deney şartında gerçek meyve suyu ile çalışılmıştır. Optimum çalışma şartı olarak 35°C sıcaklık, 8 mbar basınç seçilmiştir. Gerçek meyve suyu ile yapılan deneylerde de besleme ve permeattan alınan numuneler kromatografik metotla analiz edilerek seçicilik hesapları yapılmıştır. En önemli bileşenler için seçicilik değerleri Şekil 8'de verilmiştir. Daha önce model çözeltide kullanılan bileşenler (benzaldehyd ve euganol), gerçek meyve suyunda daha düşük seçicilik değeri vermişlerdir. Bu durumun bileşenlerin gerek pervaporasyon, gerekse analiz için ekstraksiyon işlemi sırasındaki etkileşiminden dolayı olabileceği düşünülmektedir.

Seçicilik değerleri karşılaştırıldığında bileşenler arasında büyük farklılık olduğu ve seçiciliğin 3 ile 78 arasında değiştiği gözlenmiştir. En yüksek seçicilik değerlerinin elde

edildiği bileşenler ester ve aldehid grubundandır ve böylece kullanılan membranın daha çok ester ve aldehidleri ayırmak için uygun olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak alkoller için seçicilik değeri düşük olmuştur.



**Şekil 8.** Vişne suyundaki aroma bileşenlerinin pervaporasyon işlemi ile ayrılması sırasında verdikleri seçicilik değerleri

1. Etanol 2. 1-propanol 3. 2-metil-1-propanol 4. 3-pentanol 5. Limonen 6. trans-2-hekzenal 7. 3-hidroksi-2-butanon 8. trans-2-hekzenol 9. Asetik asit 10. Benzaldehid 11. 2,3 butanediol 12.  $\gamma$ -butirolakton 13. 3-metil butanoik asit 14. Benzil asetat 15. 2-feniletıl asetat 16. Benzil alkol 17. Fenil etanol 18. Eugenol



## SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada akı sıcaklığın artmasıyla artarken basıncın artması ile azalmıştır. Seçicilik hem sıcaklık hem de basınç artışı ile azalmıştır. Besleme çözeltisinde bileşen sayısı arttıkça daha düşük seçicilik değerleri elde edilmiştir.

Bu çalışma pervaporasyon işleminin meyve suyu endüstrisinde kaybolan aroma bileşenlerinin geri kazanımında kullanılabileceğini göstermiştir. Aroma bileşenleri konsantrasyon işleminden önce toplanarak tekrar ürüne katılabileceği gibi elde edilen esans doğal katkı maddesi olarak da kullanılabileceğinden ülke ekonomisine önemli derecede katkı sağlanacaktır. Son yıllarda doğal katkı maddelerine olan ilgi arttığından bu oldukça önemlidir. Enerji tüketiminin düşük olması ve ürün kalitesinin yüksek olması nedeniyle pervaporasyon yönteminin endüstriye uygulanması ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Bu çalışmanın sonuçları ayrıca diğer meyve sularındaki ya da aroma içeren diğer ürünlerdeki koku maddelerinin fraksiyonlarına ayrılmasına da ışık tutacaktır. Bu çalışmada alkoller için seçicilik değerinin düşük olduğu görülmüştür. Bu nedenle farklı membranlar denenebilir.

## REFERANSLAR

1. BAUDOT A ve Marin M, Dairy aroma compounds recovery by pervaporation, *J of Membr Sci*, 120, 207-220 (1996).
2. BENGTTSSON E, Tragardh G ve Hallström B, Concentration of apple juice aroma from evaporator condensate using pervaporation, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 25, 29-34, (1992).
3. BORJESSON J, Karlsson HOE ve Tragardh G, Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance, *J of Membr Sci*, 119, 229-239, (1996).
4. BRUSCHKE HEA, Removal of ethanol from aqueous streams by pervaporation, *Desalination*, 77, 323-329 (1990).
5. ESCOUDIER JL, Le Bouar M, Moutounet M, Jouret C ve Barillere JM, Application and evaluation of pervaporation for production of low alcohol wines. Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Englewood, NJ, USA, (1988) pp. 387-397.
6. HOWELL JA, Sanchez V ve Field RW, *Membranes in Bioprocessing*, Chapman and Hall, Cambridge, UK, (1993). Pp: 294-321.
7. JIA M, Zhang QA ve Min DB, Optimization of Solid-Phase Microextraction Analysis for headspace flavor compounds of orange juice, *J Agric Food Chem*, 46, 2744-2747, (1998).
8. KARLSSON HOE ve Tragardh G, Applications of Pervaporation in Food Processing, Trends in Food Science and Technology, Elsevier Science Limited, The Netherlands, (1996).

9. KIMMERLE K ve Gudernatsch W, Pilot Dealcoholization of beer by pervaporation. Proceedings of the Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Englewood, NJ, USA, (1991) pp. 291-307.
10. KOSEOGLU SS, Hernandez E, Shah V ve Tuohey D, Opportunities for pervaporation: processing edible oils and fats. Proceedings of the Seventh International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Englewood, NJ, USA, (1995) pp. 263-270.
11. LIPNIZKI F, Olsson J ve Tragardh G, Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: Simulation and performance, *J of Food Eng*, 54, 183-195 (2001).
12. LIPNIZKI F, Olsson J ve Tragardh G, Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 2: Integration and optimization, *J of Food Eng*, 54, 197-205 (2002).
13. NÉEL J, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, ed: Huang R. Y. M., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (1991). Pp: 1-109.
14. OLSSON J ve Tragardh G, Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds, *J of Food Eng*, 39, 107-115 (1999).
15. OLSSON J, Tragardh G ve Lipnizki F, The influence of permeant and membrane properties on mass transfer in pervaporation of volatile organic compounds from dilute organic solutions, *Sep Sci Tech*, 37(6), 1199-1223 (2002).
16. PEREIRA CC, Rufino JM, Habert AC, Nobrega R, Cabral LMC ve Borges CP, Membrane for processing tropical fruit juice, *Desalination*, 148, 57-60 (2002).

17. PETERSEN MBL ve POLL L, The influence of storage and aroma, soluble solids, acid and colour of sour cherries (*Prunus cerasus L.*) cv. Stevnsbaer, *Eur Food Res Technol*, 209, 251-256 (1999).
18. POLL L, Petersen MB ve Nielsen GS, Influence of harvest year and harvest time on soluble solids, titratable acid, anthocyanin content and aroma components in sour cherry (*Prunus cerasus L.* cv. "Stevnsbaer"), *Eur Food Res Technol*, 216, 212-216 (2003).
19. RAJAGOPALAN N ve Cheryan M, Pervaporation of grape juice aroma, *J of Membr Sci*, 104, 243-250 (1995).
20. SCHAFER T, Bentson G, Pingel H, Boddeker KW ve Crespo JPSG, Recovery of aroma compounds from a wine-must fermentation by organophilic pervaporation, *Biotechnol Bioeng*, 62, 412-421 (1999).

1-2  
(20)  
200

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: TOGTAG-2812
Proje Başlığı: PERVAPORASYON SİSTEMİNİN KURULARAK MEYVE SUYU KONSANTRASYONU SIRASINDA KAYBOLAN AROMA BİLEŞENLERİNİN TOPLANMASI
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doç. Dr. Serpil Şahin Serap Sonsuzer
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ GIDA MÜH. BÖL. 06531 ANKARA
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15.08.2001-15.08.2003
Öz (en çok 70 kelime): Vişne suyunda bulunan en önemli aroma bileşenleri (benzaldehyd ve eugenol) kullanılarak hazırlanan model çözeltilerinin pervaporasyonu çalışılmıştır. Pervaporasyon işlemi hidrofobik membran kullanılarak yapılmış, farklı besleme çözeltisi kompozisyonunun (Benzaldehyd - H <sub>2</sub> O ve Benzaldehyd - Eugenol - H <sub>2</sub> O), sıcaklığın (35°C, 45°C) ve basıncın (8 mbar, 10 mbar, 12 mbar) etkisi çalışılmıştır. Model çözeltilerde bileşen sayısı arttıkça ve gerçek meyve suyunda daha düşük seçicilik değerleri elde edilmiştir. Optimum çalışma şartı olarak 35°C sıcaklık, 8 mbar basınç seçilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Aroma, pervaporasyon, vişne suyu
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: Proje henüz tamamlanmıştır. Uluslararası bir dergide bir yayın yapılması planlanmaktadır.
Bilim Dalı: Gıda Bilimleri ve Mühendisliği Doçentlik Bilim Dalı Kodu: 908