



EGE ÜNİVERSİTESİ



DOKTORA TEZİ

**FARKLI KURUTMA YÖNTEMLERİ İLE BAL
TOZU ÜRETİM KOŞULLARININ OPTİMİZE
EDİLMESİ VE DEPOLAMA STABİLİTESİNİN
BELİRLENMESİ**

Mehmet KOÇ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Figen ERTEKİN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 614.02.00

Sunuş Tarihi : 23.07.2015

Bornova-İZMİR

2015

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

FARKLI KURUTMA YÖNTEMLERİ İLE BAL TOZU ÜRETİM

KOŞULLARININ OPTİMİZE EDİLMESİ VE DEPOLAMA

STABİLİTESİNİN BELİRLENMESİ

Mehmet KOÇ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Figen ERTEKİN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 614.02.00

Sunuş Tarihi : 23.07.2015

Bornova-İZMİR

2015

Mehmet KOÇ tarafından doktora tezi olarak sunulan “Farklı Kurutma Yöntemleri ile Bal Tozu Üretim Koşullarının Optimize Edilmesi ve Depolama Stabilitésinin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliđi ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değér bulunmuş ve 23.07.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Prof. Dr. Figen ERTEKİN	
Raportör Üye	: Yrd. Doç. Dr. S. Nur DİRİM	
Üye	: Prof. Dr. Cavit BİRCAN	
Üye	: Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ	
Üye	: Prof. Dr. Ayhan TOPUZ	

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “Farklı Kurutma Yöntemleri ile Bal Tozu Üretim Koşullarının Optimize Edilmesi ve Depolama Stabilesinin Belirlenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

23/07/2015

Mehmet KOÇ

ÖZET**FARKLI KURUTMA YÖNTEMLERİ İLE BAL TOZU ÜRETİM
KOŞULLARININ OPTİMİZE EDİLMESİ VE DEPOLAMA
STABİLİTESİNİN BELİRLENMESİ**

KOÇ, Mehmet

Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Figen ERTEKİN

Temmuz 2015, 202 sayfa

Sıvı balın viskoz ve yapışkanimsı özelliklerinden ötürü doğrudan gıda sanayinde kullanımı oldukça zor olması nedeniyle bu çalışma kapsamında bal püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile sıvı formdan toz forma dönüştürülmüştür. Kurutma işlemlerinin öncesinde besleme karışımının % kurumadde içeriği, % anti-kekleşme ajanı oranı, % bal ve % maltodekstrin oranını belirlemek amacıyla sabit püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında D-optimal birleşik dizayn kullanılarak optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bal tozu üretimi için optimum besleme çözeltisi içeriği kurutma sonunda elde edilen toz ürünün verimi, akabilirliği (CI) ve Hunter b değeri (sarılık indeksi) dikkate alınarak belirlenmiştir. D-optimal birleşik dizayna göre elde edilen modeller doğrultusunda optimum besleme karışımının içeriği; %58 bal ve %42 maltodekstrin, %30 besleme çözeltisi kuru madde içeriği ve %0.25 son toz ürünündeki anti-kekleşme ajanı oranı olacak şekilde belirlenmiştir.

Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesinin ardından CCRD deneme desenine göre püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretiminde hava giriş sıcaklığı, hava çıkış sıcaklığı ve atomizasyon basıncının etkileri incelenmiştir. Optimizasyon çalışmasında, bu bağımsız değişkenlerin, bal tozunun aroma içeriği, camsı geçiş sıcaklığı, HMF içeriği ve akabilirlik değeri üzerine etkileri incelenmiştir. Design-Expert paket programı kullanılarak belirlenen optimum püskürtmeli kurutucu koşulları; hava giriş sıcaklığı 187°C, hava çıkış sıcaklığı 75°C, atomizasyon basıncı 462 kPa şeklindedir. Optimizasyon çalışmasında yanıt olarak kullanılmayan fakat bal tozunun kalite özellikleri açısından oldukça önemli olan nem içeriği, su aktivitesi, higroskopisi, Hunter L, a ve b renk değerleri, partikül çapı, açıklık, tekdüzelik, partikül yoğunluğu, partikül

morfolojisi, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, sıkıştırılabilirlik, ıslanabilirlik, dağılabilirlik ve çözünürlük özellikleri de incelenmiştir.

Bal tozu üretiminde kurutma yöntemlerinin etkisini incelemek için optimum içeriğe sahip besleme karışımı püskürtmeli kurutma yöntemi yanı sıra dondurarak kurutma yöntemi ile de kurutularak bal tozu üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Optimum içeriğe sahip besleme karışımı, CCRD deneme desenine göre tespit edilen optimum püskürtmeli kurutucu işleme koşullarında kurutulmuş ve üretilen bal tozu alüminyum kaplı polietilen ambalaj materyali içerisinde 4, 25 ve 45°C'ta depolanmıştır. Depolama süresince bal tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile elde edilen bal tozu örneklerinin adsorpsiyon özellikleri 4, 25 ve 45°C'ta çeşitli doymuş tuz çözeltileri kullanılarak statik-gravimetrik yöntemle belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bal, Bal tozu, Püskürtmeli kurutma, Dondurarak kurutma, Optimizasyon, Camsı geçiş sıcaklığı, Aroma, Akabilirlik, HMF, Depolama, Sorpsiyon isotermi

ABSTRACT**OPTIMIZATION OF HONEY POWDER PRODUCTION
CONDITIONS WITH DIFFERENT DRYING METHODS AND
DETERMINING THE STORAGE STABILITY**

KOÇ, Mehmet

PhD in Food Eng.

Supervisor: Prof. Dr. Figen ERTEKİN

July 2015, 202 pages

Direct usage of honey in the food industry is very difficult due to its viscous and sticky features. In this study, honey was converted from liquid form to a powder form via spray and freeze drying methods. In order to determine the feeding solution properties in terms of dry matter content of feeding solution (%), anti-caking agent ratio (%) and the ratio of honey to maltodextrin prior to drying process, optimization study was carried out at constant spray drying conditions according to D-optimal combined design. Optimum composition of feeding solution honey powder production was determined considering production yield, flowability (CI) and Hunter b value (yellowness index) of obtained honey powder. In accordance with the obtained model by D-optimal combined design, the optimum feeding solution parameters were defined as the ratio of honey to maltodextrin of 58:42, dry matter content of feeding solution of 30% and the amount of anti-caking agent in the final product of 0.25%.

After determination of the optimum feeding solution content, the effect of spray drying process conditions in terms of air inlet temperature, air outlet temperature and atomization pressure were investigated based on CCRD experimental design. The effect of these independent variables on aroma content, glass transition temperature, HMF content and flowability of honey powder were determined in the optimization study. The optimum spray drying conditions were selected as 187°C air inlet temperature, 75°C outlet air temperature and 462 kPa atomization pressure by using Design-Expert software. Moisture content, water activity, hygroscopicity, Hunter L, a and b values, particle diameter, span, uniformity, particle density, particle morphology, bulk and tapped density, wettability, dispersibility, and solubility of honey powder obtained at different

spray drying conditions were also determined. But these properties were not used as response in optimization study.

To investigate the effect of drying method in honey powder production, the feeding solution having the same composition was also dried in freeze dryer as well as spray dryer and the physical and chemical properties of obtained honey powder were compared to those of spray dried.

After that the feeding solution having 58% honey and 42% maltodextrin was dried at optimum spray drying conditions, the product was packaged in aluminium polyethylene pouches and stored at different temperature of 4, 25 and 45°C. During the storage period physical and chemical properties of spray dried honey powder were analysed.

The adsorption properties of honey powder produced via spray and freeze drying methods were determined at different temperatures of 4, 25 and 45°C according to the static-gravimetric method by using saturated salt solutions.

Keywords: Honey, Honey powder, Spray drying, Freeze drying, Optimization, Glass transition temperature, Aroma, Flowability, HMF, Storage, Sorption isotherm

TEŞEKKÜR

Çalışma süresince bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yol gösteren saygı değer hocam Prof. Dr. Figen ERTEKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmaların başından sonuna kadar bütün aşamalarında yılmadan, büyük özveriyle yer alan Aslı ZUNGUR'a çok teşekkür ederim. Çalışma süresince analizlerin yürütülmesinde sağlamış oldukları destekten ötürü Dilara TOMRUK, Esra DEVSEREN, Saniye AKYIL ve Işıl İLTER'e çok teşekkür ederim. Partikül boyut analizlerinde sağlamış oldukları destekten ötürü Prof. Dr. Ayhan TOPUZ'a ve İsmail TONTUL'a çok teşekkür ederim. GC-MS ve HPLC analizlerinin gerçekleştirilmesi esnasında desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Cavit BİRCAN'a, Yrd. Doç. Dr. Aslı YORULMAZ'a ve Fatih Mehmet YILMAZ'a çok teşekkür ederim. Tez materyali olan çam balının temininde sağladıkları destekten ötürü DOĞARI Ürünleri Gıda San. ve Tic.LTD.ŞTİ. firmasına çok teşekkür ederim. Hayat boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan eşim Derya CANIKLI KOÇ'a ve aileme çok teşekkür ederim. Doktora eğitimim süresince 2211-Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı ile sağlamış olduğu maddi destek için TÜBİTAK-BİDEB'e, tezime mali yönden destek olan Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerine (Proje No: 13/Müh/022) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER ve KISALTMALAR	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1 Bal	5
2.2 Balın Kimyasal Özellikleri	6
2.3 Balın Fiziksel Özellikleri	9
2.4 Balın Sağlık Açısından Önemi	11
2.5 Bal Bazlı Ürünler	11
2.5.1 Kristalize bal	11
2.5.2 Krem (sürülebilir) bal	12
2.5.3 Bal şekerlemesi	12
2.5.4 Bal tozu	13
2.6 Bal Kurutma Yöntemleri	14
2.6.1 Püskürtmeli kurutma yöntemi	15
2.6.2 Dondurarak kurutma yöntemi	17
2.7 Şeker İçeriği Yüksek Gıdaların ve Balın Kurutulması	19
2.8 Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology)	28
2.8.1 D-Optimal dizayn	31
2.8.2 Merkezi tümleşik dizayn (Central composite rotatable dizayn, CCRD)	34
2.8.3 Optimizasyon	36
2.9 Toz Formdaki Şeker İçeriği Yüksek Ürünlerin Depolanması	41
2.10 Su Sorpsiyon İzotermi ve Sorpsiyon Modelleri	43

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	50
3.1 Materyal	50
3.2 Yöntem	50
3.2.1 Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesi	50
3.2.3 Dondurarak kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi	58
3.2.4 Analiz yöntemleri	58
3.2.5 Depolama yöntemi	65
3.2.6 Bal tozu nem adsorpsiyon eğrilerinin belirlenmesi ve sorpsiyon izoterm eşitliklerinin matematiksel analizi.....	66
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	69
4.1 Besleme Karışım İçeriğinin Belirlenmesi	69
4.1.1 Modelin oluşturulması.....	70
4.1.2 Besleme karışım içeriğinin optimizasyonu ve deneysel doğrulama	88
4.2 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi için optimum işlem koşullarının belirlenmesi	90
4.2.1 Modelin oluşturulması.....	92
4.2.2 Bal tozunun özellikleri	106
4.2.3 Optimizasyon ve sonuçlarının deneysel doğrulanması	121
4.3 Dondurarak ve püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi	124
4.4 Depolama	128
4.5 Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Verilerinin Matematiksel Modellenmesi	160
5. SONUÇ	167
KAYNAKLAR DİZİNİ	170
ÖZGEÇMİŞ	202
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yıllara göre Türkiye bal üretim miktarı ve kovan verimi (TÜİK, 2015)	5
2.2 Püskürtmeli kurutucu şematik gösterimi ve işlem basamakları	15
2.3 Püskürtmeli kurutma sırasında damlacıkların fiziksel değişimlerinin şematik olarak sunumu (Bhandari et al., 1997)	21
2.4 Yanıt Yüzey Yönteminin Akış Şeması	31
2.5 Düzensiz deneme bölgelerini gösteren örnek şematik diyagramlar (Eriksson et al., 2008).....	32
2.6 D-optimal deneme dizaynı şematik gösterimi (Eriksson et al.,2008)	33
2.7 D-optimal deneme dizaynında proses ve karışım faktörlerinin bir arada incelenmesi (Eriksson et al., 2008)	33
2.8 Merkezi tümleşik dizayn şematik gösterimi; (a) 2 faktörlü, (b) 3 faktörlü	35
2.9 Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	38
2.10 Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	39
2.11 Eyer noktası için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	39
2.12 Histerisis etkisini gösteren tip II sorpsiyon izotermi (Labuza, 1975)	45
3.1 Kurutma işleminde kullanılan Niro-Atomizör pilot ölçekli püskürtmeli kurutucu.....	54
3.2 HMF kalibrasyon eğrisi.....	64
4.1 Carr İndeks değeri için modelden (Eş.40) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler.....	74
4.2 Carr İndeks (akabilirlik) değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) %55 Bal+%45MD, (b) %50 Bal+%50MD, (c) %60 Bal+%40MD	75
4.3 Carr İndeks (akabilirlik) değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.38, (b) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.25, (c) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.50	76
4.4 Carr İndeks (akabilirlik) değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit kuru madde içeriği %25, (b) sabit kuru madde içeriği %20, (c) sabit kuru madde içeriği %30.....	78
4.5 Bal tozu üretim verimi (%) için modelden (Eş.41) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler.....	79
4.6 Bal tozu üretim verimi (%) için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) %55 Bal+%45MD, (b) %50 Bal+%50MD, (c) %60 Bal+%40MD	80

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4.7 Bal tozu üretim verimi (%) için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.38, (b) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.25, (c) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.50.....	82
4.8 Bal tozu üretim verimi (%) için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit kuru madde içeriği %25, (b) sabit kuru madde içeriği %20, (c) sabit kuru madde içeriği %30	83
4.9 Hunter b değeri için modelden (Eş.42) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler	84
4.10 Hunter b değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) %55 Bal+%45MD, (b) %50 Bal+%50MD, (c) %60 Bal+%40MD	85
4.11 Hunter b değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.38, (b) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.25, (c) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.50	86
4.12 Hunter b değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit kuru madde içeriği %25, (b) sabit kuru madde içeriği %20, (c) sabit kuru madde içeriği %30.....	87
4.13 Carr İndeks değerleri için modelden (Eş. 43) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler	95
4.14 Bal tozu Carr İndeks değerleri için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri	96
4.15 Bal tozunun (Deneme no:18) DSC termogramı	98
4.16 Camsı geçiş sıcaklığı için modelden (Eş. 44) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler	98
4.17 Bal tozu camsı geçiş sıcaklığı için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri	100
4.18 HMF içeriği için modelden (Eş. 45) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler	101
4.19 Bal tozu HMF içeriği için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri	103
4.20 Bal tozu (Deneme no:18) aroma bileşimi GC-MS kromatogramı	104
4.21 Aroma içeriği için modelden (Eş. 46) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler	105
4.22 Bal tozu aroma içeriği için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri	106
4.23 Bal tozlarının higroskopisi (25°C ve %75.3 RH).....	109
4.24 CCRD deneme planına göre üretilen bal tozlarına ait SEM görüntüleri.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.25 Bal tozlarının partikül boyut dağılımı	114
4.26 Yanıtlara ait izohips eğrilerinin üst üste yerleştirilmesi sonucunda elde edilen optimum nokta kümesi (sarı alan) ($P \sim 462$ kPa)	122
4.27 İki farklı kurutma yöntemi ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin higroskopi özelliklerinin değişimi	126
4.28 İki farklı kurutma yöntemi ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin aroma bileşimi GC-MS kromatogramı	127
4.29 İki farklı kurutma yöntemi ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin SEM görüntüleri	128
4.30 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince nem içeriği değişimi	130
4.31 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince su aktivitesi değişimi	132
4.32 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince renk değişim (ΔE) değerleri	134
4.33 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4°C sıcaklıkta depolama süresince DSC termogramları ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri	135
4.34 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 25°C sıcaklıkta depolama süresince DSC termogramları ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri	135
4.35 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 45°C sıcaklıkta depolama süresince DSC termogramları ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri	136
4.36 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerindeki değişim	136
4.37 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince SEM görüntüleri (500x)	139
4.38 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4°C sıcaklıkta 120, 150 ve 180. depolama günlerine ait detaylı SEM görüntüleri	140
4.39 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince partikül yoğunluğu değerlerindeki değişim	141
4.40 Bal tozlarının depolama süresince partikül boyut dağılımı	143
4.41 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince $D_{[4,3]}$ (μm) değerlerindeki değişim	144
4.42 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince açıklık değerlerindeki değişim	144

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4.43 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince tekdüzelik değerlerindeki değişim.....	145
4.44 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince yığın yoğunluğu değişimi	146
4.45 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değişimi	146
4.46 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince Carr İndeks (CI, akabilirlik) değişimi	148
4.47 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince Hausner Oranı (HR, sıkıştırılabilirlik) değişimi	148
4.48 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince çözünabilirlik (%) değerlerindeki değişim	149
4.49 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince dağılıbilirlik (%) değerlerindeki değişim.....	150
4.50 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince HMF içeriğindeki (mg/kg) değişim.....	151
4.51 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince aroma içeriğindeki (toplam pik alanı (mV*s)) değişim	157
4.52 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun 4, 25 ve 45 °C'taki adsorpsiyon izotermi	160
4.53 Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun 4, 25 ve 45 °C'taki adsorpsiyon izotermi	161
4.54 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozları için 4, 25 ve 45°C'ta GAB eşitliği kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	165
4.55 Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozları için 4, 25 ve 45°C'ta GAB eşitliği kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	165

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Balın kimyasal kompozisyonu (g/100g bal) (Bogdanov et al., 2008).....	7
2.2 Bazı toz gıdaların camsı geçiş sıcaklık değerleri	20
2.3 Şekerlere ait çökme sıcaklığı değerleri (Mackenzie, 1966)	23
2.4 Desirability fonksiyonunun standart tahminleme skalası (Lazić, 2004).	41
2.5 Gıdaların sorpsiyon izotermelerini tanımlayan sorpsiyon modelleri	48
3.1 D-Optimal Birleşik Dizayn için değişkenler ve seviyeleri.....	51
3.2 D-Optimal Birleşik Dizayn deneme planı	52
3.3 CCRD deneme deseni için değişkenler ve seviyeleri.....	55
3.4 CCRD deneme planı.....	56
3.5 Bal tozu duyusal değerlendirme formu	65
3.6 COST-90 Projesine göre doymuş tuz çözeltilerinin hazırlama özellikleri	66
3.7 Doymuş tuz çözeltilerinin 4, 25 ve 45°C’teki su aktivite değerleri (Greenspan, 1977).....	67
4.1 D-Optimal Birleşik Dizayn deneme planı izlenerek elde edilen deneysel sonuçlar	69
4.2 Her bir yanıt üzerine lineer, quadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	71
4.3 Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler	73
4.4 Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum nokta çözümleri ..	88
4.5 Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları	89
4.6 Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması	89
4.7 “CCRD” deneme planı izlenerek elde edilen deneysel sonuçlar	91
4.8 Her bir yanıt üzerinde bağımsız değişkenlerin etkisinin önemini gösteren ANOVA tablosu	92
4.9 Her bir yanıt üzerine lineer, quadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	93
4.10 Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler	94
4.11 Bal tozu ortalama nem içeriği, su aktivitesi ve higroskopik (90 dk sonunda % kütle artışı) değerleri	107
4.12 Nem içeriği, su aktivitesi ve higroskopik (90 dk sonunda % kütle artışı) değerleri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu	108
4.13 Bal tozu ortalama Hunter L, a ve b değerleri	110

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge

Sayfa

4.14 Hunter L, a ve b değeri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu	111
4.15 Bal tozu ortalama partikül büyüklüğü ($D_{[4,3]}$), açıklık, tekdüzelik ve partikül yoğunluğu değerleri.....	115
4.16 Partikül büyüklüğü ($D_{[4,3]}$), açıklık, tekdüzelik ve partikül yoğunluğu değerleri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu	116
4.17 Bal tozu ortalama yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk ve sıkıştırılabilirlik (Hausner oranı) değerleri.....	118
4.18 Yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk ve sıkıştırılabilirlik (Hausner oranı) değerleri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu.	119
4.19 Bal tozu ortalama ıslanabilirlik, çözünabilirlik ve dağılabilirlik değerleri .	120
4.20 Çözünabilirlik ve dağılabilirlik değerleri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu	121
4.21 Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar	122
4.22 Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları	123
4.23 Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması	124
4.24 Dondurarak ve püskürtmeli kurutma yöntemleri ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	125
4.25 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin nem içeriği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	130
4.26 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin su aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	131
4.27 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama Hunter “L”, “a”, “b”, Hue ve Croma renk değerleri.....	133
4.28 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin renk değerleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	134
4.29 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	137
4.30 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin partikül özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	142

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge

Sayfa

4.31 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin yığın özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	147
4.32 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin rekonstitüsyon özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu	149
4.33 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin HMF içeriği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	151
4.34 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulmuş bal tozunun 4°C sıcaklıkta depolanması süresince değişen aroma bileşimi ve pik alanları (mV*s).....	153
4.35 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulmuş bal tozunun 25°C sıcaklıkta depolanması süresince değişen aroma bileşimi ve pik alanları (mV*s).....	154
4.36 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulmuş bal tozunun 45°C sıcaklıkta depolanması süresince değişen aroma bileşimi ve pik alanları (mV*s).....	155
4.37 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin aroma içeriği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	157
4.38 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolanması süresince duyuşal özelliklerindeki değişim.....	158
4.39 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin duyuşal özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	159
4.40 Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile elde edilen bal tozları için öngörülen sıcaklıktan bağımsız adsorpsiyon model sabitleri ve R^2 , %P ve %RMSE değerleri.....	163
4.41 Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile elde edilen bal tozları için öngörülen sıcaklığa bağımlı adsorpsiyon model sabitleri ve R^2 , %P ve %RMSE değerleri.....	164

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$+a$	Maksimum eksenel nokta
μ	Viskozite (Pa*s)
a	Sorpsiyon izoterm model sabiti
a	Toz miktarı (g)
a	Hunter yeşil ve kırmızılık değeri
A	Bal için karışım değişken kodu
$adj-R^2$	Düzeltilmiş regresyon katsayısı
a_w	Su aktivitesi
b	Sorpsiyon izoterm model sabiti
b	Elek üzerinde kalan toz miktarı (g)
b	Hunter mavi ve sarı değeri
b	Tozun nem içeriği (%)
B	Maltodekstrin için karışım değişken kodu
c	Sorpsiyon izoterm model sabiti
C	Kuru madde içeriği için işlem değişken kodu
CI	Carr İndeks
$C.V.$	Varyasyon katsayısı

SİMGELER ve KISALTMALAR (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
d	Desirability fonksiyonu
d	Sorpsiyon izoterm model sabiti
D	Toplu desirability fonksiyonu
D	Anti-kekleşme ajanı için işlem değişken kodu
D _[4,3]	Ortalama hacimsel alan boyutu (μm)
d ₁₀	%10 kümülatif hacime sahip eşdeğer hacimsel çap
d ₅₀	%50 kümülatif hacime sahip eşdeğer hacimsel çap
d ₉₀	%90 kümülatif hacime sahip eşdeğer hacimsel çap
ε	Regresyon katsayıları
f	Gerçek yanıt fonksiyonu
F _{cal}	Deneysel verilerden hesaplanan F-değeri
F _i	Gıda maddesinin bileşimi ile ilgili faktörler
F _{tab}	tablodan okunan F-değeri
H _l	Su buharının yoğunlaşma ısısı (kJ/mol)
H _m	Tek tabaka su sorpsiyon ısısı (kJ/mol)
H _n	Çok tabaka su sorpsiyon ısısı (kJ/mol)
HR	Hausner oranı

SİMGELER ve KISALTMALAR (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
k	Kodlanmış faktör sayısı
k	Sorpsiyon izoterm model sabiti
l	ikincil yanıt sayısı
L	Yanıtlar için alt sınır değeri
L	Hunter parlaklık değeri
m	Bağımsız değişken sayısı
M	Denge nem içeriği (kg su/kg kuru madde)
m	Reaksiyon derecesini gösteren üs faktörü
m_0	Boş piknometre ağırlığı (g)
M_0	Tek tabaka nem içeriği (kg su/kg kuru madde)
$M_{0,5}$	$a_w=0.5$ 'de nem içeriği (kg su/kg kuru madde)
MC	Nem içeriği (%)
m_l	2-propanol dolu piknometre ağırlığı (g)
m_s	Toz ürün ile dolu piknometre ağırlığı (g)
m_{sl}	Toz ve 2-propanol dolu piknometre ağırlığı (g)
m_w	Su fazın ağırlığı (g)
n	Sorpsiyon izoterm model sabiti

SİMGELER ve KISALTMALAR (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
N	Deneysel veri sayısı
n_{ax}	Eksenel nokta sayısı
n_c	Merkez nokta sayısı
p	Önemlilik derecesi
P	% Bağlı testi
P	Atomizasyon basıncı (kPa)
Pre- R^2	Tahminlenmiş regresyon katsayısı
PRESS	Tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı
R	Deneysel bölge
R	Gaz sabiti (kJ/mol.K)
R^2	Regresyon katsayısı
RH	Relatif rutubet
RMSE	Standart hatanın kara kökü
SD	Serbestlik derecesi
SiO ₂	Silikon dioksit
SS	Standart sapma

SİMGELER ve KISALTMALAR (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
SH	Standart hata
T	Mutlak sıcaklık (K)
T	Sıcaklık (°C)
t	Süre (s)
T ₀	Başlangıç camsı geçiş sıcaklığı (°C)
T _e	Camsı geçiş sıcaklığı sonu (°C)
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
T _i	Hava giriş sıcaklığı (°C)
T _o	Hava çıkış sıcaklığı (°C)
TS	Elekten geçen örneğin kuru madde miktarı (%)
T _{yüzey}	Yüzey sıcaklığı (°C)
U	Yanıtlar için üst sınır değeri
V	Toz ürün verimi (%)
x	Kodlanmış değişken
X ₁	Hava giriş sıcaklığı için kodlanmış değişken
X ₂	Hava çıkış sıcaklığı için kodlanmış değişken
X ₃	Atomizasyon basıncı için kodlanmış değişken

SİMGELER ve KISALTMALAR (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
x_i	Bağımsız değişkenin boyutsuz sayısı
y	Bağımlı değişken
Y_1	Bal tozunun aroma içeriği (mV*s)
Y_2	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
Y_3	HMF içeriği (mg/kg)
Y_4	Akabilirlik
α	İstatistiksel önemlilik seviyesi
α	Regresyon katsayıları
$-\alpha$	Minimum eksenel nokta
β	Regresyon katsayıları
γ	Regresyon katsayıları
δ	Regresyon katsayıları
ΔE	Renk değişimi
ΔH_c	Su sorpsiyon ısısının fonksiyonu (kJ/mol)
ΔH_k	Su sorpsiyon ısısının fonksiyonu (kJ/mol)
ε	Rastgele hata terimi
v	Önemlilik derecesi

SİMGELER ve KISALTMALAR (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ρ	2-propanol'ün yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_b	Yığın yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_{par}	Partikül yoğunluğu (kg/m ³)
ρ_t	Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (kg/m ³)
ϕ	Regresyon katsayıları

SİMGELER ve KISALTMALAR (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ALPE	Alüminyum kaplı polietilen
ANOVA	Varyans analizi
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CCRD	Merkezi tümleşik dizayn
DE	Dekstroz eşdeğer ağırlığı
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
F-Testi	Fischer testi
GAB	Guggenheim-Anderson de Boer
GC	Gaz kromatografisi
HMF	Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek basınç sıvı kromatografisi
KM	Kuru madde
LLD	Lazer ışık kırınım
MD	Maltodeksitirin
MS	Kütle spektrometresi
RSM	Response Surface Method (Yanıt Yüzey Metodu)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

SİMGELER ve KISALTMALAR (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SHS	Statik Tepe boşluğu

1. GİRİŞ

Bal, doğanın insanoğluna sunduğu beslenme ve sağlık özellikleri açısından ender gıda maddelerinden biridir. Fakat balın viskoz ve yapışkanimsı özelliklerinden ötürü gıda sanayinde kullanımı oldukça zordur. Gıda üretiminde AR-GE mühendisliği kavramının gelişmesi ve gıda çeşitliliğine olan taleplerin artmasıyla birlikte gıda bileşenlerine olan ihtiyaç önemli düzeylere ulaşmıştır. Gıda sanayinde kullanılan çoğu bileşenin toz formunda olması sebebiyle de, toz teknolojisinin önemi gıda endüstrisi ve gıda üreticileri açısından daha da artmaktadır. Gıdaların toz formda üretilmelerinin başlıca sebepleri ise su içeriğini düşürerek raf ömrünü arttırmak, taşıma maliyetini düşürmek ve kullanım kolaylığı sağlamaktır. Toz gıdalar genellikle, kurutma veya boyut küçültme işlemleri sonucunda elde edilmektedir. Kurutma yöntemleri arasında püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma öne çıkmaktadır.

Gıda sanayindeki gelişmeler ve hızlı yaşam şartlarından ötürü tüketiciler, marketten satın aldıkları tek bir üründen bütün gereksinimlerini karşılamasını beklerken, üreticiler ise ürettikleri ürünlerin daha uzun süre bozulmadan rafta kalmalarını ve nakliye giderlerinin azalmasını istemektedirler. Bu sebep ile gıda üreticileri ve tüketicileri özellikle toz karışımlara yönelmektedir. Fakat toz gıdaların üretimi gıdanın yapısında yer alan şeker, yağ ve proteinden ötürü ön işleme teknolojilerine gereksinim duymaktadır.

Dünya genelinde yaklaşık olarak 68000 ton bal gıda üretimlerinde bileşen olarak kullanılmaktadır (Snowdon and Oliver, 1996). Balın yapısında bulunan şekerler, aroma bileşenleri ve sahip olduğu asitlik özelliği, balın farklı gıdaların üretimlerinde bileşen olarak tercih edilmesini sağlamaktadır. Gıda endüstrisinde balın en sık kullanıldığı sektörler; fırıncılık, pastacılık, et ürünleri, içecek ve kuruyemiş sanayidir (Wilson and Crane, 1976; Tuley, 1989). Fakat sağlık ve beslenme açısından mükemmel bir ürün olan bal gıda endüstrisinde istenilen düzeyde kullanılmamaktadır. Balın daha yaygın olarak kullanılamamasının başlıca nedenleri; yüksek viskozitesinin neden olduğu borularda akış zorluğu, yapışma ve üretim hatlarındaki temizlik sorunları gelmektedir (Cui et al., 2008; Shi et al., 2013; Samborska and Czelejewska, 2014).

Bal %90'nını glikoz ve fruktozun oluşturduğu bir şeker karışımı olup, camsı geçiş sıcaklığı -45°C civarındadır. Bal gibi şeker içeriği yüksek, akışkan bir gıdadan toz ürün üretilmek istenildiğinde üretim esnasında karamelizasyon,

yapışma, ağdalaşma gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır (Adhikari et al., 2000). Bu sorunlar balın düşük camsı geçiş sıcaklığından ileri gelmektedir. Balın kurutulması için camsı geçiş sıcaklığı oldukça yüksek taşıyıcı materyal veya materyallere (maltodekstrin, waxy nişasta, gam arabik) ihtiyaç duyulmaktadır. Karışımın camsı geçiş sıcaklığının yükselmesi sonucunda balın kurutulması sırasında ortaya çıkan ağdalaşma ve yapışma gibi sorunlar önlenabilmektedir. Bala ilave edilen taşıyıcı materyal miktarı kurutma işlemi sonrasında elde edilecek olan bal tozunun fiziksel, kimyasal ve duyuşal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple bala ilave edilecek olan taşıyıcı materyalin oranı optimize edilmelidir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda bal tozunun yapısındaki bal oranı %50 veya daha az miktar olup, bal oranının artmasıyla birlikte ekonomik değeri yükselmektedir. Ayrıca bal tozu ile ilgili gerçekleştirilen çalışmaların çoğu için patent alınmıştır. Bu patentlerin ve araştırmaların tümü yurtdışı kaynaklı olup, dünya bal üretiminde dördüncü sırada olan ülkemizde, balın farklı ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesi üzerine çalışma yürütülmemektedir.

Nem içeriği düşük, şeker içeriği yüksek ve akışkan özellikte olan sıvı balın toz forma dönüştürülmesiyle; üreticilerin nakliye giderleri azalacak ve üretim sırasında balın yüksek viskoziteye sahip olmasından ötürü ortaya çıkan üretim ekipmanlarına yapışma sorunu ortadan kalkacaktır. Bal tozu doğrudan son tüketiciye sunulabileceği gibi yoğurt, alkollü ve alkolsüz içecek, soslar, yenilebilir kaplamalar, kuru yemişler, sağlıklı gıdalar veya kozmetik ürünlere bileşen olarak ilave edilebilir. Tüketiciler besleme özellikleri açısından mükemele yakın olan balı farklı ürünler içerisinde daha sıklıkla tüketebilecektir.

Bal tozu üretiminde kullanılan kurutucu tipleri; tamburlu, vakum, dondurarak, mikrodalga ve püskürtmeli kurutucudur. Kurutma teknolojileri içerisinde yüksek üretim verimi ve düşük işletme maliyetleri nedeniyle püskürtmeli kurutma; yüksek sıcaklıklara duyarlı bileşenlerin korunması, hammaddenin özelliklerinin son üründe doğrudan hissedilmesi ve tekstürel yapının bozunmaması için ise dondurarak kurutma teknolojileri öne çıkmaktadır.

Bu çalışma kapsamında doğal yollar ile uzaklaştırılamayan su içeriğine sahip balın taşıyıcı materyal olarak maltodekstrin ile karıştırılıp, püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile bal tozu elde edilmesi hedeflenmiştir. Bal tozunun en önemli özelliği olan bal içeriğini artırmak için kurutucu sistemlere beslenecek olan karışımın kuru madde içeriği, bal ve maltodekstrin oranı ve son

üründe yer alan anti-kekleşme ajanı oranının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla D-optimal birleşik deneme dizaynı kullanılarak, sabit püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında (hava giriş sıcaklığı 180°C, hava çıkış sıcaklığı 80°C ve atomizasyon basıncı 588 kPa) besleme karışımının içeriği kurutma sonrasında elde edilen bal tozunun üretim verimi, akabilirliği ve Hunter b değeri dikkate alınarak optimize edilmiştir. Optimum besleme karışımının içeriği Design-Expert paket programı kullanılarak tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda optimum besleme karışımının içeriği; %30 kuru madde içeriğinde ~%58 bal ve ~%42 maltodekstrin ve %0.25 son toz üründeki anti-kekleşme ajanı oranı olarak tespit edilmiştir.

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, bal tozu üretimi için oldukça geniş kurutma koşulları (özellikle püskürtmeli kurutma yöntemi) altında çalışılmaktadır. Bu sebep ile aroma içeriği yüksek, akabilirliği iyi, HMF içeriği düşük ve camsı geçiş sıcaklığı yüksek bir bal tozu üretimi için püskürtmeli kurutucu işlem koşulları olan hava giriş ve çıkış sıcaklığı ve atomizasyon basıncı CCRD deneme deseni kullanılarak optimize edilmiştir. Maksimum aroma içeriği ve camsı geçiş sıcaklığı, minimum HMF içeriği ve kabul edilebilir akabilirlik değerlerini sağlayacak şekilde gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucunda optimum püskürtmeli kurutucu işlem koşulları; hava çıkış sıcaklığı ~75°C, hava giriş sıcaklığı ~187°C ve atomizasyon basıncı ~462 kPa olarak bulunmuştur. Farklı işlem koşullarında üretilen bal tozunun aroma içeriği, camsı geçiş sıcaklığı, HMF içeriği ve akabilirlik değeri yanı sıra nem içeriği, su aktivitesi, higroskopisi, Hunter L, a ve b renk değerleri, partikül çapı, açıklık, tekdüzelik, partikül yoğunluğu, partikül morfolojisi, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, sıkıştırılabilirlik, ıslanabilirlik, dağılabilirlik ve çözünürlük değerleri analiz edilerek belirlenmiştir.

D-Optimal birleşik dizayn deneme deseni kullanılarak ~%58 bal ve ~%42 maltodekstrin, %30 besleme çözeltisi kuru madde içeriği ve %0.25 son toz üründeki anti-kekleşme ajanı olacak şekilde optimize edilen besleme karışımı, dondurularak ve püskürtmeli kurutma yöntemleri ile kurutulmuş ve iki farklı kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Optimum içeriğe sahip besleme karışımının optimum püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında kurutulması sonucunda üretilen bal tozu 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta depolanmıştır. Püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örnekleri 45°C

sıcaklıkta 90 gün, 4 ve 25°C sıcaklıkta ise 180 gün süresince alüminyum kaplı polietilen (ALPE) ambalaj materyali içerisinde depolanmıştır. İlk 90 günlük depolama süresince püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 15 günlük periyotlarda izlenirken, son 90 gün süresince ise 30 günlük periyotlarda analizler gerçekleştirilmiştir. Püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin; nem içeriği, su aktivitesi (a_w), renk, yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, partikül yoğunluğu, akabilirlik, sıkıştırılabilirlik, rekonstitüsyon özellikleri, camsı geçiş sıcaklığı, partikül morfolojisi, partikül dağılımı, Hidroksimetilfurfural (HMF) ve aroma içeriği depolama süresince incelenmiştir.

Bu çalışma ile hem püskürtmeli kurutma yöntemi hem de dondurarak kurutma yöntemi ile pilot ölçekte bal tozu üretimi için; maksimum bal içeriğine sahip ürünü sağlayacak optimum besleme karışımı içeriği belirlenmiş, optimum içeriğe sahip besleme karışımı farklı püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında kurutularak kurutucu işlem koşulları optimize edilmiş, iki farklı kurutma yöntemi kullanılarak elde edilen bal tozlarının kalite özellikleri karşılaştırılarak kurutucu tipinin etkisi araştırılmış ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolama denemeleri ile püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri depolama süresince izlenerek, bal tozunun depolama stabilitesi tespit edilmiştir. Ayrıca hem püskürtmeli kurutma yöntemi hem de dondurarak kurutma yöntemi kullanılarak üretilen bal tozlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi tespit edilmiştir.

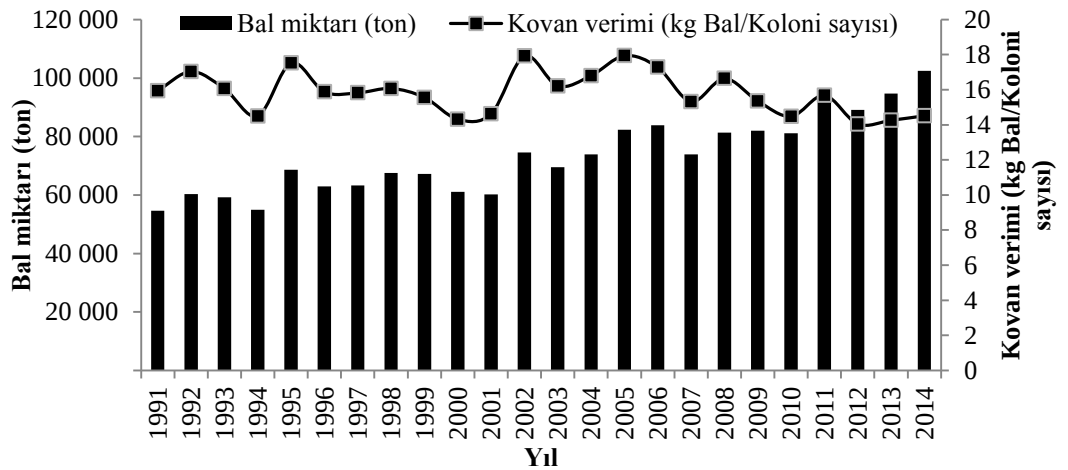
Ülkemiz dünya bal üretiminde üst sıralarda yer almasına rağmen balın farklı formdaki ürünlere dönüştürülmesi konusunda istenilen düzeye ulaşamamıştır. Bu çalışma kapsamında akışkan sıvı bal iki farklı kurutma yöntemi ile toz forma dönüştürülmüş ve balın katma değeri artırılmıştır. Bu çalışmanın ürünü olan bal tozu gıda endüstrisinde farklı sektörlerde rahatlıkla kullanılabilir niteliktedir. Gıda endüstrisinde üretim miktarları giderek artan toz gıda karışımlarında kolaylıkla yer edinebilecek olan bal tozu tüketicilerin sağlıklı ve kolay hazırlanabilir ürün beklentisini karşılarken, üreticiler açısından ise bal tozu, her yıl sıvı balda yaşanan fiyat dalgalanmalarının olumsuz etkilerini azaltacak ve arz fazlası balların sanayi ürününe dönüştürülmesine olanak sağlayacaktır. Ayrıca ilerleyen dönemlerde bal tozuna talebin artması halinde bal ve arıcılık sanayi de hızlı bir gelişme sürecine girecektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Bal

Bal, doğanın insanoğluna sunduğu besleme ve sağlık özellikleri açısından ender gıda maddelerinden biridir. Kodeks Alimentarius Komisyonu (The Codex Alimentarius Commission) (CODEX, 2001) balı; bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının, salgılarının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarının bal arısı *Apis mellifera* tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı doğal ürün olarak tanımlanmaktadır. Tarihte balın 16 bin yıl gibi çok uzun bir geçmişe sahip olduğu belirtilirken, arılardan elde edilen ürünler, ülke ekonomisi ve insan sağlığı açısından büyük bir öneme sahiptir. Hititler, Sümerler, Mısırlılar, Romalılar ve Yunanlılar başta olmak üzere, birçok eski uygarlık balı çeşitli hastalıkların iyileştirilmesinde ilaç olarak da kullanmışlardır.

Türkiye koloni sayısı ve toplam bal üretimi bakımından dünyada arıcılıkta söz sahibi ülkeler arasında yer almaktadır. Şekil 2.1’de gösterilen Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre her geçen yıl ülkemizde üretilen bal miktarı artmaktadır. 2014 yılında ise bal üretimi 100 000 tonun üzerine çıkmıştır.



Şekil 2.1 Yıllara göre Türkiye bal üretim miktarı ve kovan verimi (TÜİK, 2015)

Türkiye arı kolonisi varlığı bakımından dünyada %8’lik paya sahip olup, 2013 verilerine göre toplam bal üretimi açısından ise dünya genelinde 4. sırada yer almaktadır (FAO, 2015). Fakat koloni başına bal verimi ve bal dış ticareti

bakımından ülkemiz aynı performansı sergileyememektedir. Dünyanın koloni başına bal verimi ortalaması 24 kg Bal/koloni iken Türkiye’de bu değer 16-17 kg Bal/koloni (Şekil 2.1) civarındadır (Kekeçoğlu vd., 2007). Bal tüketimi açısından ise 2007 yılı itibariyle dünya ortalaması kişi başına bal tüketiminin 0.22 kg olduğunu göstermektedir. Ülkemizde ise 1.09 kg ile dünya ortalamasının oldukça üzerinde bir bal tüketimi söz konusudur (Saner vd., 2011).

Bal dünyada her bölgede üretilen, doğada üretildiği şekilde kullanılabilen ve insanlar için en eski besin kaynaklarından biridir. Balın oluşumu ve bileşimi arıcılık faaliyetinin gerçekleştirildiği bölgelere göre önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Ülkemizde koloni sayısı ve bal üretiminin en yoğun olduğu bölgeler, sırasıyla, Muğla, Ordu, Adana, İzmir, Antalya, Aydın, Erzurum, Sivas, Konya, Kars, İçel ve Ankara’dır (Kumova, 2000). Oldukça farklı ekolojik yapısı nedeniyle ülkemizde çok çeşitli ballar üretilmektedir. Muğla ve yöresinde çam, Akdeniz bölgesi ve civarında narenciye, Karadeniz bölgesinde kestane balı bilinen ballardır (Kayral ve Kayral 1984).

Crane (1975), balın bileşiminin üretim dönemindeki iklimsel koşullara ve nektar kaynağına bağlı olarak değiştiğini belirtmektedir. Kaynağına göre ballar sınıflandırılırken, çiçek ve salgı balı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Pamuk, kestane, ayçiçeği, yayla ve narenciye gibi bitki nektarlarından elde edilen ballar “çiçek balı”; çam, meşe ve ladin gibi bitkilerin canlı kısımlarının salgılarından veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgılarından elde edilen ballar ise “salgı balı” olarak adlandırılmaktadır (Anonim, 2012).

2.2 Balın Kimyasal Özellikleri

Balın kimyasal bileşimi, arıların bal yapımında kullandıkları nektar ve salgı kaynağına göre farklılık göstermektedir. Nektarın ve salgının özellikleri ise bölge ve iklim koşullarına göre değişmektedir. Bu nedenle balın kimyasal bileşiminin değerlendirilmesinde bu iki faktörün dikkate alınması gereklidir (Azeredo et al., 2003). Genel olarak bal ~%17 su, ~%82 toplam karbonhidrat ve ~%1 düzeyinde protein, amino asit, vitamin ve minerallerden oluşmaktadır (Khan et al., 2007). Bogdanov et al. (2008) çiçek ve salgı ballarının ortalama kimyasal bileşiminin Çizelge 2.1’deki gibi olduğunu belirtmiştir.

Çizelge 2.1 Balın kimyasal kompozisyonu (g/100g bal) (Bogdanov et al., 2008)

Bileşen	Çiçek balı		Salgı balı	
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
Su	15-20	17.2	15-20	16.3
Fruktoz	30-45	38.2	28-40	31.8
Glikoz	24-40	31.3	19-32	26.1
Sakkaroz	0.1-4.8	0.7	0.1-4.7	0.5
Oligosakkaritler		3.1		10.1
Erloz	0.5-6.0	0.8	0.1-6.0	0.1
Melezitoz		<0.1	0.3-22	4
Yüksek molekül ağırlıklı şekerler	0.5-1.0	0.5	0.1-6.0	3
Mineraller	0.1-0.5	0.2	0.6-2.0	0.9
Aminoasitler, proteinler	0.2-0.4	0.3	0.4-0.7	0.6
Organikasitler	0.2-0.8	0.5	0.8-1.5	1.1
pH	3.2-4.5	3.9	4.5-6.5	5.2

Balın temel bileşimini oluşturan karbonhidratların çoğu monosakkarit olarak nitelendirilen glikoz ve fruktozdur. Genellikle balın yapısında fruktoz içeriği glikoza göre daha yüksek miktarlarda bulunmaktadır. Eğer glikoz miktarı fruktoz miktarına yaklaşırsa bal çabuk kristalleşir, aradaki fark büyürse kristalleşme gecikmektedir. Gonnet (1992) balda kristallenmenin sadece şeker içeriğine bağlı olmadığı, su içeriğinin %18.5'den az ve glikoz/su oranının 1.8'den

büyük olmasının kristallenmeye etki ettiğini belirtmektedir. Olgunlaşmamış balda sakkaroz fazla glikoz daha az olduğu için kristalleşme yavaş olurken, olgunlaşmış ballarda ise enzimatik reaksiyonlar sonucunda daha az miktarda sakkaroz bulunmaktadır (Akçadağ, 2014). Ayrıca balda fruktoz ve glikoza ilaveten en az 12 disakkarit bulunmaktadır. Bunlar; sakaroz, maltoz, izomaltoz, nigeroz, turanoz, maltuloz, lökroz, kojibioz, neotrehalaz, gentibioz, laminariboz ve izomaltulozdur (D'Arcy, 1999). Karbonhidrat olarak balın yapısında toplam şeker içeriğinin %1'i veya daha azı oranında yüksek molekül ağırlıklı şekerler, oligosakkaritler ve dekstrin bulunmaktadır (White, 1992). Graham (1992), Donner (1977) ve Jimenez et al. (1994) balın karbonhidrat içeriğinin statik olmadığını ve zamana bağlı olarak asit katalizlenme reaksiyonları sonucunda glikoz ve fruktozun maltoz ve diğer invert disakkaritlere dönüştüğünü belirtmiştir.

Balın azot içeriği oldukça düşük olup ortalama %0.4 tür. Balda bulunan toplam azotun %40-65'i doğal proteinlerden oluşmaktadır. Azotun geri kalan kısmı ise balda yoğun olarak bulunan serbest amino asitlerden prolin, glutamik asit, alanin, fenilalanin, tirozin, lösin ve izolösinden oluşmaktadır (Silici ve Soylu, 2015). Balda bulunan nişasta ya da glikojeni daha küçük birimlere parçalayan ve balın kalitesinin ölçümünde kullanılan diastaz (α - ve β -amilaz), sakarozu glikoz ve fruktoza parçalayan invertaz (sukraz, sakkaraz, glukosidaz) ile glikozdan glukonik asit ve hidrojenperoksit üreten glikoz oksidaz enzimleri balın temel enzimleridir. Glikozun glukonolaktone çevrilmesinden sorumlu olan glikoz oksidaz balda bulunan dominant asit olan glukonik asitin oluşumundan sorumludur. Bal arısı tükürüğü, önemli oranda amilaz ve glikoz oksidaz içermektedir (Sunay vd. 2003).

Balda %0.5 oranında bulunan organik asitler balın tat karakteristiğine katkıda sağlamaktadırlar. Bal ortalama 3.9 gibi düşük bir pH'ya sahip olmasına rağmen asidik tadı, yapısında yüksek oranda yer alan şekerler tarafından maskelenmektedir (Ball, 2007). Balda bulunan organik asitlerin, glukonik, formik, asetik, butirik, laktik, okzalik, sitrik, suksinik, tartarik, maleik, malik, piroglutamik, pirüvik, alfa-ketoglutamik, glikolik, alfa ya da beta gliserofosfat ve glikoz 6 fosfat olduğu bildirilmiştir (Crane 1976). Balın asitliği mikroorganizmalara karşı stabiliteyi sağlamaktadır. Glukonik asit balda diğer asitlere göre en fazla oranda bulunan asittir ve glikoz üzerine etki eden enzim aktivitesiyle üretilmektedir (Arcot and Brand-Miller 2005).

Balın yapısında düşük miktarda mineral maddeler ve vitaminler de yer almaktadır. Mineral maddeler içerisinde en baskın olanları sırası ile potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor ve demirdir. Balın yapısında yer alan vitaminler ise riboflavin, pantotenik asit, niasin, tiamin, piridoksin, askorbik asittir (Bogdanov et al., 2008).

Bal kendine özgü lezzet ve aromaya sahip bir gıdadır. Balın aroması arının kullandığı kaynağa bağlı olarak değişir. Balın yapısındaki aroma maddeleri geniş çapta nektar ve salgı partiküllerinden meydana gelir. Saf, temiz süzme çiçek balı, nektarın toplandığı çiçekten kokusunu alır. Balın aromasında bitki türünün karakteristik esansiyel yağının kokusu hakimdir. Esansiyel yağlar, nektara ve bala karakteristik bir aroma ve tat veren uçucu organik maddelerdir (Alissandrakis et al., 2003). Baldaki aromayı oluşturan bileşenler esterler, aldehitler, ketonlar, alkoller ve serbest asitlerdir. Bu maddeler arasında en geniş yeri alkoller almaktadır. Aroma maddeleri daha çok hammadde olan nektardan veya salgıdan gelirken, nektar veya salgı hangi kaynaktan toplanmış ise o bitkinin veya salgının aromasını balda hissetmek mümkündür.

2.3 Balın Fiziksel Özellikleri

Balın nem içeriği de kimyasal bileşiminde olduğu gibi bal arısının bal yapımında kullandığı nektar veya salgı kaynağına, iklime ve bölgeye bağlı olarak değişmektedir (Bath and Singh, 1999). Balın nem içeriğinin yükselmesi kristalizasyon hızını artırırken, su aktivitesi değerini de yükselterek osmofilik mayaların gelişimi için uygun ortam sağlamaktadır (Yanniotis et al., 2006). Anupama et al. (2003) balın nem içeriğinin %17 ile %22.6, Lazaridou et al. (2004) %13.0 ile %18.9, Sopade et al. (2003) %15.8 ile %18.0 ve Junzheng and Changying (1998) %19.8 ile %29 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir.

Balın nem içeriği taşıma, depolama ve işleme açısından oldukça önemli olan viskozite üzerine doğrudan etkilidir. Nem içeriğinin yükselmesiyle balın viskozitesi azalmaktadır (Mossel et al., 2000). Viskozite balın önemli bir fiziksel özelliği olduğu gibi tekstüre etki ederek, balın duysal kalitesini de belirlemektedir (Yanniotis et al., 2006). Balın reolojik özellikleri incelendiğinde literatürde gerçekleştirilen birçok çalışmada balın newtonumsu akış davranışı gösterdiği rapor edilmiştir (Abu-Jdayil et al., 2002; Bhandari et al., 1999; Junzheng and Changying, 1998; Lazaridou et al., 2004). Nem içeriği %17 olan çam balının viskozitesinin 25°C sıcaklıkta 20.7 Pa*s olduğu nem içeriğinin ve

sıcaklığın yükselmesiyle viskozitenin azaldığı Yanniotis et al. (2006) tarafından belirtilmiştir. Balın 35°C ve üzerindeki sıcaklıklarda depolanması, balın akışkanlığını artırırken, depolama stabilitesini azaltarak raf ömrünü düşürmektedir (Crane, 1996).

Balın diğer bir önemli fiziksel özelliği ise renktir. Bal arısının bal yapımı için farklı kaynakları kullanmasına rağmen balın rengi homojen bir yapıdadır. Bal, genellikle saydamdan başlayıp koyu kırmızıya kadar, sarı, kehribar, kahverengi yeşilimsi ve kırmızımsı renklerde olmaktadır (Olaitan et al., 2007). Ballar renklerine göre; su beyazı, ekstra beyaz, ekstra açık amber, koyu amber olarak dört gruba ayrılmaktadır. Balın rengi dünya piyasasında balın fiyatını belirlerken, müşteri tercihini de etkilemektedir. Açık renkli ballar koyu renkli ballara göre daha naif bir aroma ve lezzete sahip olup, ticari değerleri daha yüksektir (Wootton et al., 1976; White, 1978). Bala renk veren maddeler klorofil, karoten, ksantofil ve bileşimi bilinmeyen sarı ve yeşil rengi meydana getiren bitki pigmentleridir (Ötleş, 1995). Balın birçok kimyasal ve fiziksel özelliğinde de olduğu gibi renk de iklim, nektar veya salgı kaynağına, nektar veya salgı toplama zamanı ile bal alım zamanı arasındaki süreye ve üretim yönteminde uygulanan ısısal işleme bağlı olarak değişmektedir. Balın renginden karatenoid bileşikler, şekerlerin asit varlığında kimyasal karemelizasyon reaksiyonları ve invert şekerler ile aminoasitlerin Maillard reaksiyonları da sorumludur (Ball, 2007).

Kurutma işlemleri ve depolama koşullarının belirlenmesinde önemli bir parametre olan camsı geçiş sıcaklığı da balın fiziksel özellikleri içerisinde incelenmesi gereken önemli bir parametredir. Kurutma işlemleri esnasında hızlı su uzaklaşmasına bağlı olarak yapı değişmektedir. Bu yapı camsı geçiş sıcaklığına bağlı olup yapışkanlık, kekleşme, çökelme (Aguilera et al., 1995; Chen, 2007; Foster et al., 2006; Phanindrakumar et al., 2005; Venir et al., 2007), ve renk değişimi (Acevedo et al., 2006; Lievonen et al., 2002; Ling et al., 2005; Miao and Roos, 2006) gibi sorunları ortaya çıkarmaktadır. Bal %90'nını glikoz ve fruktozun oluşturduğu bir şeker karışımı olmasından ötürü; camsı geçiş sıcaklığı nem içeriğine (~%15-18 nem w/w) de bağlı olarak -38 ile -46°C arasında değişmektedir (Sopade et al., 2003). Fakat fruktozun camsı geçiş sıcaklığı 5°C iken glikozun camsı geçiş sıcaklığı ise 31°C'tir. Balın camsı geçiş sıcaklığının çok daha düşük olmasının nedeni ise bünyesinde bulunan su ve organik asitlerden kaynaklanmaktadır.

2.4 Balın Sağlık Açısından Önemi

Bal antik çağlardan günümüze kadar beslenme amacı dışında medikal amaçlı olarak da kullanılmıştır (Karadal ve Yıldırım, 2012). Günümüzde ülserlerin, yara ve yanık sonucu oluşan deri infeksiyonlarının ve yatak yaralarının tedavisinde baldan yararlanılmaktadır (Malika et al., 2004; Mohapatra et al., 2011). Bal antibakteriyel ve antifungal özellik göstererek birçok mikroorganizmanın ve küflerin gelişimini engellemektedir (Bogdanov et al., 2008). Balın antibakteriyel etkisi daha çok gram pozitif bakteriler üzerinedir (Molan 1992; Bogdanov 1997). Ayrıca bal yapısında barındırdığı çok çeşitli polifenoller, askorbik asit ve organik asitlerden dolayı antioksidan özelliğe sahiptir (Al-Mamary et al., 2002). Özellikle balın bünyesinde bulunan fenolik maddeler ile antioksidan özelliği doğrudan ilişkili olup, insan kan serumunda lipoprotein oksidasyonunu önleyici etki göstermektedir (Gheldof et al., 2003). Balın bileşen olarak kullanılması sonucunda meyve ve sebzelerdeki enzimatik esmerleşme veya etteki lipit oksidasyonu gibi gıdalarda istenmeyen oksidasyon olayları önlemektedir (Lachman et al., 2010; Nagai et al., 2001). Sanz et al. (2005) balın yapısında doğal olarak bulunan oligosakkaritlerin sindirim sistemini düzenleyici prebiotik etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir.

2.5 Bal Bazlı Ürünler

Bal arısının nektar veya salgı kaynaklarını kullanarak ürettiği bal, gıda sanayinde farklı üretim proseslerinden geçirilerek form değiştirmektedir. Bal ürünleri içerisinde kristalize bal, krem bal veya sürülebilir bal, bal şekerlemesi ve bal tozu öne çıkmaktadır.

2.5.1 Kristalize bal

"Bal Tebliği"nde kristalize bal "kristalizasyon metotlarının herhangi birine tabi tutularak veya balın kristalleşmesi için herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın tamamen veya kısmen şekerleşmiş, krema ve fondan kıvamındaki bal" şeklinde tanımlanmıştır. Kristalizasyon işlemi aktif bir bileşenin küme halindeki kristaller içerisinde hapsedilmesi ile meydana gelmektedir (Bhandari et al., 1998). Sakkaroz kristalizasyon işleminin temel bileşenini oluşturmaktadır. Kristalizasyon işleminde süper doygun sakkaroz şurubu yüksek sıcaklık (>120°C) ve düşük nem içeriğinde (95-97°Brix) iken, diğer aktif bileşen karışıma ilave edilerek gerçekleştirilmektedir. Kristalize edilmiş granül yapıdaki

ürünün higroskopisi düşük ve sürülebilirliği iyidir. Kristalizasyon işlemi bazı durumlarda aktif bileşeni oksidasyona karşı korumakta ve aroma kaybını engellemektedir (Bhandari et al.,1998).

Bhandari et al. (1998) farklı oranlarda sakkaroz bal karışımı (90:10, 85:15 ve 80:20) ile hazırladıkları kristalize bal örneklerinin fiziksel ve aroma özelliklerini incelemiştir. Sonuç olarak sakkaroz oranının yükselmesi ile granüle bal örneklerinin akabilirlikleri iyileşmiştir. Üretim prosesinden kaynaklanan yüksek sıcaklık (128°C) uygulamasına rağmen örneklerin aromasının işlem görmemiş baldan farklı olmadığını bulgulamışlardır.

2.5.2 Krem (sürülebilir) bal

Kontrollü kristalizasyon işlemi sayesinde küçük kristallere sahip akış özelliği gelişmiş ve yumuşak sürülebilir bal ürünlerinin üretilmesi mümkündür. Bu ürünler sürülebilir bal veya krem bal olarak isimlendirilmektedir. İyi özelliklere sahip sürülebilir bir bal oda sıcaklığında kaşıktan akmayan bal olarak tanımlanmaktadır. Sürülebilir bal ürünleri yağ bazlı ve meyve bazlı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Umesh Hebbar et al., 2008).

Sürülebilir nitelikte bal üretimi için sıvı balın kontrolsüz olarak kristallenmesini engellemek amacıyla 63°C sıcaklıkta 30 dakika pastörizasyon işlemi gerçekleştirilerek yapıda bulunan ve kristalizasyona neden olan mayaların inaktivasyonu sağlanmaktadır (Dyce, 1979). Pastörize edilen bal daha sonra filtrasyon işlemine tabi tutularak polen ve waxlar uzaklaştırılır (Tew, 1992; Morse, 2000) ve sıcaklığı 24°C'a düşürülür. Daha sonra bal, kristal tohumu olarak isimlendirilen çok küçük kristalize yapıya sahip bal ile hava almayacak şekilde uniform bir yapı elde edilene kadar karıştırılır. İstenilen akış kıvamına ulaşıldığı noktada bala kuru meyve, fındık, badem, doğal aroma ve/veya renklendirici ilave edilebilir. Daha sonra karışım 3-5 gün süresince 14°C'ta depolanır (Morse, 2000).

2.5.3 Bal şekerlemesi

Bal bazlı ürünler içerisinde ticari olarak popüler olan diğer bir ürün ise bal şekerlemesidir. Bal şekerlemesi birçok bileşenin bir araya gelmesi ile üretilmekte olup sağlıklı gıda olarak (Tadao, 1983) veya astım ve öksürük gibi hastalıkların tedavisi amacıyla tüketilmektedir (Li et al., 2002). Farklı lezzette bal şekerlemesi

retmek için süt tozu, soya sütü, zerdeçal, fıstık, mısır nişastası, kuru meyveler, limon kabuğu, Hindistan cevizi, vanilya ve mısır gevreği kullanılmaktadır. Literatürde bal ekerlemesinin üretimi hakkında çok az bilgi bulunmakta ve çalışmaların birçoğu tescillenmi durumdadır. Bal ekerlemesi üretimi genel olarak bal, sakkaroz, su ve yağın sertleene kadar kaynatılması ve karışımın düz bir zemin üzerine yayılarak soğutulması şeklinde gerçekleştirilmektedir (Umesh Hebbar et al., 2008). Tadao (1983) patentli çalışmasında bal ekerlemesini, bal, granüle eker ve mısır urubunu karıştırarak hazırlamıştır. Üretim prosesinde karışım homojen viskoz bir yapı elde edilene kadar 120-150°C sıcaklıkta kaynatılmıtır.

2.5.4 Bal tozu

Bal bazlı ürünler olarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozu; toz büyüklüğüne göre ince, granüle ve pulcuk olarak üretilabilmektedir ve bal tozunun sıvı bala göre daha fazla uygulama alanı bulunmaktadır. Bal tozunun partikül büyüklüğü kullanılan kurutma yöntemine göre farklılık göstermektedir. Bal tozu, toz kek ve ekmek karışımlarında kullanılarak bu tip hazır gıdaların hem ekonomik hem de ticari değerlerini yükseltmektedir (Turkot, 1960). Bu rnlerin içerisindeki bal oranı yükseldikçe ticari değeri daha da artmaktadır. Bal tozunun hazır gıda karışımlarında kullanılmasının yanı sıra kozmetik ve sabun endüstrisinde de kullanıldığı bildirilmektedir (Turkot, 1960). Bal tozu sıvı bala göre kullanım kolaylığı sağlamakta, bal içeren ürünlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca bal tozu sıvı bala göre depo alanlarında daha az yer kaplamaktadır.

Toz formda gıda üretimleri genellikle yüksek sıcaklıklarda farklı kurutma işlemleri ile gerçekleştirilmektedir. Bal gibi eker içeriği yüksek, akışkan bir gıdadan toz ürün üretilmek istenildiğinde üretim esnasında karamelizasyon, yapışma, ağdalama gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır (Adhikari et al., 2000). Bu sorunlar balın düşük camsı geçiş sıcaklığından ileri gelmektedir. Bal %90'nını glikoz ve fruktozun oluşturduğu bir eker karışımı olmasından ötürü balın (~%17 nem, w/w) camsı geçiş sıcaklığı -45°C civarındadır. Camsı geçiş sıcaklığı amorföz bir yapının camsı halden lastiksi faza veya lastiksi fazdan camsı hale geçtiği sıcaklık olarak tanımlanmakta ve gıdaların kimyasal bileşimleri ve nem içerikleri camsı geçiş sıcaklığını belirlemektedir (Righetto and Netto 2005).

Sıvı bal yüksek şeker içeriğinden dolayı tek başına kurutulması mümkün olmayan bir gıda olup, kurutma öncesi camsı geçiş sıcaklığını yükseltecek bileşenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kurutma işlemlerinde genellikle yüksek molekül ağırlıklı karbonhidratlar olan modifiye nişasta, maltodekstrin, mısır nişastası gibi bileşenler kullanılmaktadır. Bu maddelerin tercih edilmesinde camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek olmasının yanında kurutucuya beslenecek olan karışımın viskozitesini artırmamaları gelmektedir. Bunların yanı sıra toz ürünün higroskopisini azaltmak için anti-kekleşme ajanları da tercih edilmektedir.

2.6 Bal Kurutma Yöntemleri

Gıda üretiminde AR-GE mühendisliği kavramının gelişmesi ve gıda çeşitliliğine olan taleplerin artmasıyla birlikte gıda bileşenlerine olan ihtiyaç önemli düzeylere ulaşmıştır. Gıda sanayinde kullanılan çoğu bileşenin toz formunda olması sebebiyle de, toz teknolojisinin önemi gıda endüstrisi ve gıda üreticileri açısından daha da artmaktadır. Günümüzdeki hızlı yaşam şartlarından ötürü tüketiciler, marketten satın aldıkları tek bir üründen bütün gereksinimlerini karşılamasını beklerken, üreticiler ise ürettikleri ürünlerin daha uzun süre bozulmadan rafta kalmalarını ve nakliye giderlerinin azalmasını istemektedirler. Bu sebep ile gıda üreticileri ve tüketicileri özellikle toz karışımlara yönelmektedir. Fakat toz gıdaların üretimi gıdanın yapısında yer alan şeker, yağ ve proteinden ötürü ön işleme teknolojilerine gereksinim duymaktadır. Özellikle şeker içeriği yüksek akışkan veya sıvı gıdalardan kurutma teknolojisi ile toz ürün üretilmek istenildiğinde üretim esnasında karamelizasyon, yapışma, ağdalaşma gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır.

Gıdaların toz formda üretilmelerinin başlıca sebebi ise su içeriğini düşürerek raf ömrünü arttırmak, taşıma maliyetini düşürmek ve kullanım kolaylığı sağlamaktır. Toz gıdalar genellikle, kurutma veya boyut küçültme işlemleri sonucunda elde edilmektedir. Fakat akışkan ve sıvı formdaki gıda ürünlerinden toz formda ürünler kurutma teknolojisi ile üretilmektedir.

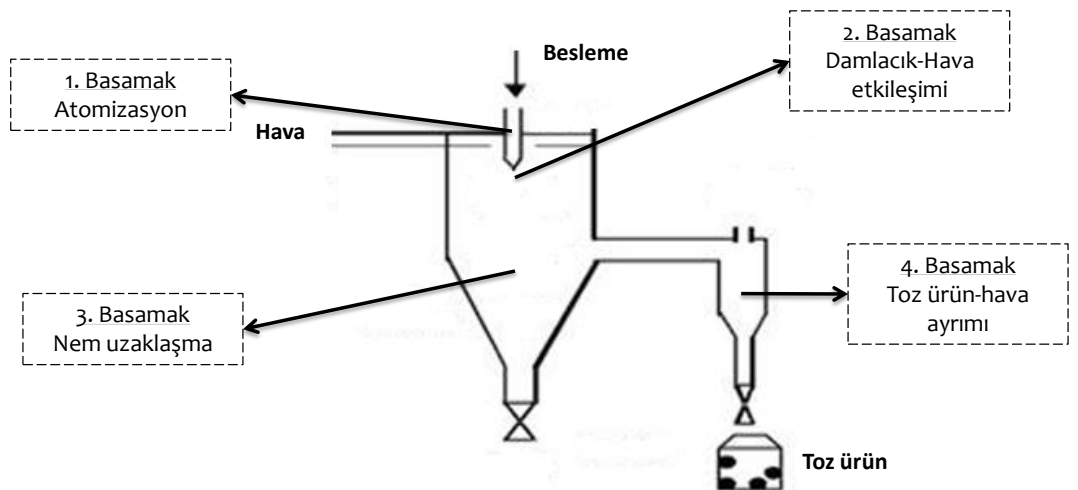
Nem içeriği düşük (%15-18), şeker içeriği yüksek ve akışkan özellikte olan sıvı balın toz forma dönüştürülmesiyle: Üreticilerin nakliye giderleri azalacak ve üretim sırasında balın yüksek viskoziteye (1.36 Pa.s, 25°C'ta) sahip olmasından ötürü ortaya çıkan üretim ekipmanlarına yapışma sorunu ortadan kalkacaktır

(White 1979). Tüketiciler ise besleme özellikleri açısından mükemmel yakın olan balı farklı ürünler içerisinde daha sıklıkla tüketebilecektir.

Bal tozu üretiminde kullanılan kurutucu tipleri; tamburlu, vakum, dondurarak, mikrodalga ve püskürtmeli kurutucudur. Kurutma teknolojileri içerisinde yüksek üretim verimi ve düşük işletme maliyetleri nedeniyle püskürtmeli kurutma; yüksek sıcaklıklara duyarlı bileşenlerin korunması, hammaddenin özelliklerinin son üründe doğrudan hissedilmesi ve tekstürel yapının bozunmaması için ise dondurarak kurutma teknolojileri öne çıkmaktadır.

2.6.1 Püskürtmeli kurutma yöntemi

Sıvı akışkan formdaki gıda maddelerinin kurutularak toz forma dönüştürülmesinde, ürün verimliliği ve düşük işletme maliyetleri açısından diğer kurutma yöntemlerine kıyasla en çok tercih edilen kurutma yöntemi püskürtmeli kurutmadır. Püskürterek kurutma işleminin temel prensibi; sıvı akışkan formdaki ürünün kurutma hücreesindeki sıcak hava içerisine döner atomizör veya nozul yardımı ile çok küçük damlacıklar halinde beslenerek, geniş bir yüzey kazandırılması ve böylece hızlı bir evaporasyon işleminin sağlanmasıdır. Püskürtmeli kurutucu işlem basamakları; (1) beslemenin atomizasyonu ile damlacık oluşumu, (2) damlacıkların sıcak kurutma havası ile teması, (3) damlacıklardan nem uzaklaşması, (4) toz üründen havanın ayrılması şeklinde gerçekleşmektedir. Püskürtmeli kurutucu şematik gösterimi ve işlem basamaklarının sıralaması Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 Püskürtmeli kurutucu şematik gösterimi ve işlem basamakları

Püskürtmeli kurutucuda atomizör veya nozul tarafından oluşturulan damlacıklar sıcak hava akımı ile temas eder etmez damlacık yüzeyinde buharlaşma olayı başlar. Bu anda damlacık yüzeyindeki sıcaklık yaşı termometre sıcaklığındadır. Damlacıktan nemin uzaklaştırılması, yüzeyde oluşan kabuktan nemin difüzyon hızına bağlı olup zamanla oluşan kabuk kalınlaşarak nem difüzyonu da azalır ve kuruyan tanecik çok kısa sürede (1-10 saniye) havanın çıkış sıcaklığına ulaşmadan kurutma kabinini terk eder (Foust et al., 1976; Geankoplis, 1983). Dolayısıyla ürün çıkış sıcaklığı hava çıkış sıcaklığının altında kalmaktadır. Püskürtmeli kurutma işleminde son ürünün kalitesini ve kurutma işleminin etkinliğini doğrudan etkileyen ve sıvı akışkan ürünün kurutma ortamında küçük damlacıklar şeklinde dağılmasını sağlayan atomizasyon işleminde döner tip atomizörler veya nozullar kullanılmaktadır. Döner tip atomizörler kanallı dişli ve kanalsız disk şeklinde ikiye ayrılırken, nozul tip atomizörler ise atomizasyon işleminde uygulanan kuvvet tipine bağlı olarak basınçlı, sonik ve pnömatik olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Püskürtmeli kurutucuda kullanılacak olan döner veya nozul tipi atomizör seçerken;

- Besleme kapasitesi
- Beslemenin fiziksel özellikleri (yoğunluk, viskozite, vb.)
- Partikül boyutu
- Partikül boyut dağılımı (homojenlik)
- İşlem esnekliği
- Kurutuma odasının dizaynı

dikkate alınmalıdır.

Son yüzyılda püskürtmeli kurutma teknolojisi derinlemesine incelenmiştir. Literatürde yer alan birçok çalışmada (de Vilder et al., 1976; Alexander and King, 1985; Rosenberg et al., 1988; Wallack et al., 1990; Twomey et al., 2000; Kelly et al., 2002; Schuck, 2002) da belirtildiği üzere püskürtmeli kurutucu işlem parametreleri (besleme hızı, besleme konsantrasyonu, sıcaklık, yüzey gerilimi) son ürünün fiziksel özellikleri üzerine doğrudan etkilidir. Masters (1972) sabit atomizasyon basıncında ve kurutma koşullarında besleme hızının ve konsantrasyonun yükselmesiyle elde edilen son ürünün partikül boyutunun artacağını belirtmiştir. Ayrıca beslemenin yüzey geriliminin artmasıyla da son ürünün partikül boyutu artmaktadır. Püskürtmeli kurutucuda diğer önemli bir işlem parametresi olan hava giriş sıcaklığının yükselmesi ise partikül boyutunu artırırken, yığın yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Hava hızının

yükselmesinin ise yığın yoğunluğu üzerine sabit bir etkisi bulunmazken, ısı ve kütle transfer hızını artırdığı için partikül boyutunu etkilemektedir. Besleme çözeltisinin pompalama hızı ve kuru madde içeriği yükseldiği takdirde ise elde edilen toz ürünün parçacık boyutunun arttığı bilinmektedir (İlcalı and Aslan, 1993). Bhandari et al. (2008) püskürtmeli kurutucuda uygulanan düşük hava giriş sıcaklıklarının özellikle şeker içeriği yüksek ürünlerin rekonstitüsyon özelliklerini iyileştirdiğini rapor etmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi süt (Kim et al., 2009), peynir altı suyu (Tunick, 2008), yoğurt (Koç et al., 2010), dondurma karışımlarında kullanılmak üzere laktoz (Schmitt et al., 1999), yumurta (Koç et al., 2011), kahve (Mussatto et al., 2011), çay (Şahin Nadeem et al., 2011), meyve ve sebze suları (Cano-Chauca et al., 2005; Chegini and Ghobadian 2005; Goula and Adamopoulos 2005; Grabowski et al., 2006; Quek et al., 2007; Jittanit et al., 2010) gibi birçok gıda maddesinin kurutulmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.6.2 Dondurarak kurutma yöntemi

Dondurarak kurutma işlemi ürünün dondurulması ve buz kristallerinin süblimasyonla üründen uzaklaştırılması temeline dayanmaktadır. Gıdanın yapısında bulunan su, süblimasyon ile buhar olarak kurutma ortamından kondansör vasıtasıyla uzaklaştırılmaktadır (Mellor 1978). Dondurarak kurutma üç aşamada gerçekleşmektedir; (1) dondurma, (2) birincil kurutma, (3) ikinci kurutma aşaması şeklinde. Dondurma, dondurarak kurutma işleminin ilk aşaması olup ürünün donma sıcaklığının altında bir sıcaklıkta dondurulması şeklinde gerçekleşmektedir. Donma işleminin sonunda, gıdadan uzaklaştırılacak olan su (buz kristalleri şeklinde donmuş su) ile çözünen bileşenler arasında bir ayrışma olmaktadır. Donma sırasında gıdanın başlangıç su içeriğinin %65-90'ı donmuş, geriye kalan %10-35 oranında su ise donmamış (tutulmuş) haldedir (Sadıkoğlu ve Özdemir, 2003). Donma esnasında buz oluşum hızı ve miktarı; kompozisyona ve donmamış kısmın viskozitesine bağlı olarak değişmektedir (Roos, 1995). Eğer ürünün nem içeriği düşükse bütün su donmamış fazda kalır. Roos (1987) kısmen kurutulmuş çileğin su aktivite değeri 0.75'in altında ise yapısında yer alan suyun donmadan kalacağını bildirmiştir. Sopade et al. (2003) ise balın (nem içeriği $\approx$ %16 w/w (yaş temel), $a_w \approx 0.60$) yapısında yer alan suyun dondurulamayacağını belirtmişlerdir. Dondurarak kurutma işlemi esnasında gıdanın yapısında buz halinde bulunan suyun süblimasyonu sonucunda kurutulmuş son üründe gözenekli yapı oluşmaktadır. Bu yapıdaki gözeneklerin boyutu ve gözeneklerin

dağılımı donma işlemi esnasında oluşan buz kristallerine bağlı olarak değişmektedir (King, 1971; Goldblith et al., 1975; Millman et al., 1985). Eğer buz kristalleri küçük ve birbirleri ile olan bağları az ise kurutulmuş tabakadaki su buharı taşınımı sınırlı düzeyde kalacaktır. Bunun tam tersi olarak donma işlemi esnasında oluşan buz kristalleri homojen bir şekilde dağılmış ise kurutma aşamasında su buharı daha rahat ve hızlı bir şekilde uzaklaşacaktır. Bu nedenle dondurarak kurutma işleminin ilk basamağı olan dondurma aşamasında uygulanan yöntem, dondurma hızı, kurutulacak ürünün şekli, büyüklüğü ve bileşimi, kurutma hızını ve kurutulmuş ürünün son kalitesini doğrudan etkilemektedir.

Dondurma işlemi sonrasında gıda kurutma çemberine yerleştirilir ve ortamın havası vakum pompası yardımı ile alınır. Kurutma çemberinin basıncı suyun süblimasyonunu sağlayacak şekilde düşürülmelidir. Buz halinde bulunan su molekülleri süblimasyon ile su buharı haline geçerken, çok yüksek olan süblimasyon ısısı, kurutulacak olan gıdadan uzaklaşmakta ve donmuş tabakanın sıcaklığı daha da düşmektedir. Eğer sisteme dışardan bir ısı kaynağı sağlanmayacak olursa kurutma çemberindeki su buharının kısmı basıncı ile donmuş ürünlerdeki suyun buhar basıncı denge konumuna ulaşarak kurutma işleminin durmasına neden olur. Genellikle kurutma çemberinin alt tabakası (plaka) ısıtılarak gıdaya konduksiyon ile ısı aktarımı gerçekleştirilir (King, 1971). Sisteme sağlanan ısı miktarı donmuş haldeki gıdanın erimesine ve kimyasal herhangi bir reaksiyona neden olmamalıdır. Donmuş haldeki gıdanın bir noktasında erime gerçekleşirse su süblimasyon ile uzaklaştırılamayacak ve ürünün yapısı bozulacaktır. Birinci kurutma aşamasında gıdadan uzaklaştırılan suyun büyük bir kısmını donmuş halde bulunan su oluşturmaktadır. Donmuş haldeki suyun süblimasyonu sonucunda oluşan gıdanın yapısındaki gözeneklerden uzaklaşan su buharı sistemdeki kondansör sayesinde kurutma çemberinden uzaklaştırılmaktadır.

İkinci kurutma aşaması ise donmamış (bağlı su) suyun uzaklaştırılmasını içermektedir (Toledo et al., 1979). İdeal bir dondurarak kurutma prosesinde ikinci kurutma aşaması birinci kurutma işleminin hemen sonunda başlar (Sadıkoğlu ve Özdemir, 2003). Dondurarak kurutma sistemlerinde kurutulacak olan gıdanın yapısındaki donmuş suyun süblimasyon ile uzaklaştırıldığı birinci kurutma aşaması sonrasında bağlı haldeki su ikinci kurutma aşamasında desorpsiyon ile uzaklaşmaktadır. Kurutulacak gıdadaki bağlı su vakum altında gıdaya ısı verilerek uzaklaştırılmaktadır. İkinci kurutma aşamasında plaka

sıcaklığının artırımı oldukça düşük hızlarda (0.1 veya 0.15°C/dak) olmalıdır. Aksi takdirde kurutulacak olan amorf yapının çökmesine neden olur. Çünkü ikinci kurutmanın ilk aşamalarında yüksek nem içeriğinden ötürü amorf ürünün camsı geçiş sıcaklığı oldukça düşüktür (Tang and Pikal, 2004). İkinci kurutma aşamasında suyun desorpsiyon hızı kurutma çemberinin sıcaklığından etkilenirken, basınç 200 mTorr altında ise kurutma çemberinin basıncından etkilenmez (Pikal et al., 1990).

Dondurarak kurutma sıvı faz içerisinde düşük stabiliteye sahip ve ısıya duyarlı bileşenlerin kurutulmasında en çok tercih edilen yöntemdir (Mumenthaler and Leuenberger, 1991). Dondurarak kurutma teknolojisinin en yaygın kullanıldığı alanlar eczacılık, özellikle protein bazlı ilaçların kurutulması ve gıdadır (Pikal, 1990; Genin and René, 1995). Literatürde çok çeşitli gıda ürünleri; meyve (Jankovie, 1993; Hammami and Rene, 1997; Krokida et al., 2001), kahve (Babic et al., 2009), yumurta (Jaekel et al., 2008), tavuk eti (Babic et al., 2009) vb. dondurarak kurutma yöntemi ile kurutulmaktadır. Dondurarak kurutma teknolojisi ısıya duyarlı gıdaların kurutulmasında kullanılmasına rağmen hava-kurutma işlemine göre 4-8 kat daha pahalı bir yöntemdir (Flink, 1977; Mafart, 1991). Ratti (2001) dondurarak kurutma işleminin ekonomik olarak uygun olabilmesi için hammaddenin maliyetinin yüksek olması gerektiğini belirtmektedir.

2.7 Şeker İçeriği Yüksek Gıdaların ve Balın Kurutulması

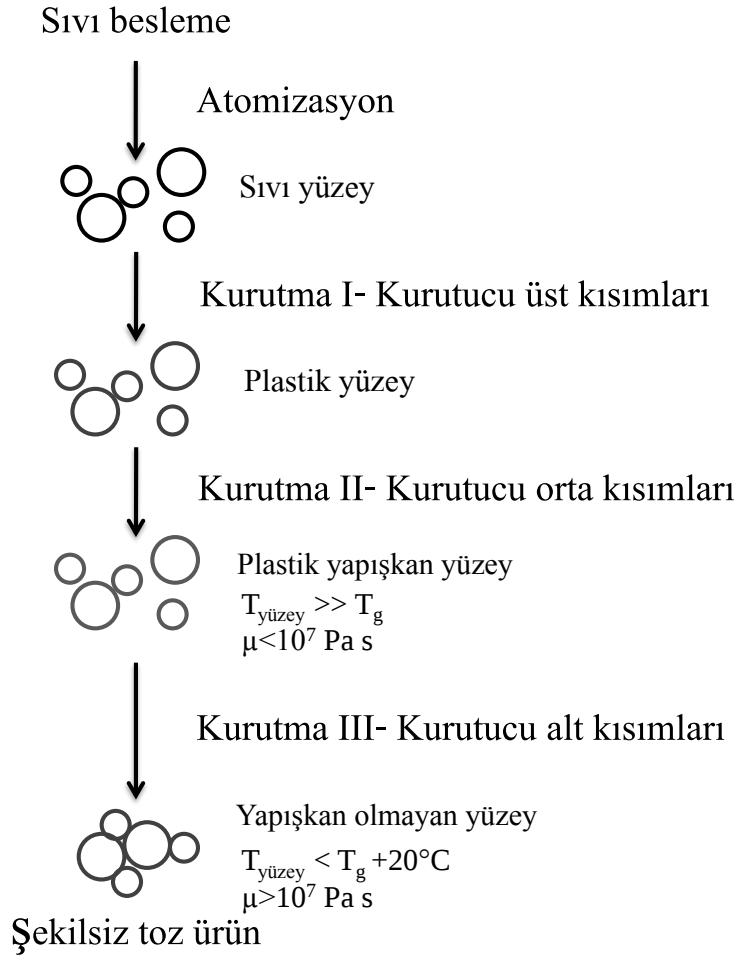
Şeker içeriği yüksek ürünlerin kurutulmasında, kurutma işlemi esnasında ve/veya sonrasında yapışma, yüksek nem çekişi (higroskop) ve düşük çözünübilirlik gibi bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bhandari et al. (1997) şeker ve asit içeriği yüksek ürünlerin yapışkanlık sorununun nedenini; yapıda yer alan düşük molekül ağırlığına sahip fruktoz, glikoz ve sakkaroz gibi şekerlerden ve sitrik, malik, tartarik ve glukonik asit gibi organik asitlerden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Bu bileşenlerin ortak özelliği ise camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin, kurutma işlemleri için oldukça düşük olmasıdır. Camsı geçiş sıcaklığı şeker içeriği yüksek gıda ürünlerinin kurutulmasında belki de tek önemli parametre olarak görülmektedir (Imtiaz-Ul-Islam and Langrish, 2009). Camsı geçiş sıcaklığında moleküler hareketliliğin artması ve viskozitenin azalması nedeniyle yapıda çökme ve yapışma ortaya çıkmaktadır. Çizelge 2.2’de kurutulmuş toz gıda örneklerinin camsı geçiş sıcaklık değerleri görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı amorf bir yapının camsı halden lastiksi

faza veya lastiksi fazdan camsı hale geçtiği sıcaklık olarak tanımlanmakta ve gıdaların kimyasal bileşimleri ve nem içerikleri camsı geçiş sıcaklığını belirlemektedir (Righetto and Netto 2005). Saf suyun camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak -138°C civarında olup, gıdaların nem içeriklerinin yükselmesi camsı geçiş sıcaklık değerlerinin azalmasına neden olmaktadır (Roos and Karel, 1991; Slade et al., 1991; Biliaderis et al., 1999; Tolstoguzov, 1999). Camsı geçiş sıcaklığı Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) gibi ısısal analiz cihazları yardımı ile ısıl kapasitedeki değişime göre veya Dinamik Mekaniksel Isısal Analizör (DMTA) veya Isısal Mekaniksel Analizör (TMA) gibi cihazlar ile mekaniksel özelliklerdeki değişimler baz alınarak ölçülebilir (Boonyai et al., 2006).

Çizelge 2.2 Bazı toz gıdaların camsı geçiş sıcaklık değerleri

Toz gıda	Nem içeriği (%)	Camsı geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Kaynaklar
Greyfurt suyu tozu	3.5	23	Telis and Martinez-Navarrete (2009)
Sakkaroz	-	62	Bhandari and Howes (1999)
Glikoz	-	31	Bhandari and Howes (1999)
Fruktoz	-	5	Bhandari and Howes (1999)
Maltodekstrin (DE 10)	-	160	Bhandari and Howes (1999)
Tavuk eti tozu	1.8	1.3	Kurozawa et al. (2009)
Tavuk eti tozu + Maltodekstrin (DE 10)	1.5	49.2	Kurozawa et al. (2009)
Yumurta tozu	2.5	114.6	Koç et al. (2012)
Elma suyu tozu	-	34	Jakubczyk et al. (2010)

Şeker içeriği yüksek ürünlerin özellikle püskürtmeli kurutucuda yapışma sorunu olmaksızın kurutulabilmesi için hava çıkış sıcaklığı değerinin maksimum, ürünün camsı geçiş sıcaklığı değerinin 20°C üzerinde olması gerekmektedir. Bu sıcaklık yapışma sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır (Bhandari and Hartel, 2005). Şekil 2.3’de püskürtmeli kurutma işlemi esansında atomizör veya nozulda kurutma ortamına beslenen şeker içeriği yüksek damlacıkların fiziksel durumu ve sıcaklıkları görülmektedir.



Şekil 2.3 Püskürtmeli kurutma sırasında damlacıkların fiziksel değişimlerinin şematik olarak sunumu (Bhandari et al., 1997)

Atomizasyon işlemi sonrasında kurutucu çemberine 20 ile 150 µm çapa sahip damlacık (Masters, 1972) halinde beslenen çözelti, yüksek nem içeriğine sahip olmasına rağmen herhangi bir aglomerasyon olmaması için homojen ve etkin bir şekilde dağılmalıdır. Kurutma çemberinin alt kısımlarına doğru ilerledikçe damlacıklardan hızlı bir şekilde nem uzaklaşmakta ve damlacıkların

yoğunluğu yükselmektedir. Bu aşamada partiküllerin yüzey sıcaklıkları camsı geçiş sıcaklıklarından yüksektir. Eğer partiküllerin yüzeyinde yapışma eğilimi yüksek şekerlerin bulunması durumunda partiküller birbirlerine veya kurutma çemberi duvarına yapışmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak için şeker içeriği yüksek ürünlerin kurutulmasında nişasta, maltodekstrin, gam arabik gibi yüksek camsı geçiş sıcaklığı değerlerine sahip taşıyıcı materyaller kullanılmalıdır.

Şeker içeriği yüksek gıdaların püskürtmeli kurutucuda kurutulmasında, taşıyıcı materyal kullanılmasının yanı sıra düşük hava çıkış sıcaklıklarında (60°C) çalışmakta (Hayashi, 1989) mümkündür. Fakat bu durum kurutma süresini uzatacağı ve püskürtmeli kurutucuların daha uzun bir kurutma kabineine sahip olmasını gerektiği için ticari olarak tercih edilmemektedir. Ayrıca kurutmanın son aşamasında sisteme kontrollü olarak soğuk hava beslenmesi ürünün yüzey sıcaklığını hızlı bir şekilde düşürerek, yapışmayı engellemektedir (Lazar et al., 1956). Bu uygulama da çok sık tercih edilmemektedir. Zira soğuk havanın bünyesinde barındırdığı nem ile toz ürün etkileşime geçmektedir. Kısmi kristalizasyon uygulaması ile de yapışma sorununun çözülebileceği literatürde (Masters, 1972) belirtilse de, meyve suyu ve diğer şeker içeriği yüksek ürünlerin kurutulmasına yönelik herhangi bir uygulama bulunmamaktadır. Yapışma sorununun önlenmesinde kurutucu dizaynı ve işlem koşulları açısından belki de en çok tercih edilen yöntem kurutucu duvarlarının soğutulmasıdır (Bhandari et al., 1997). Fakat bu yöntemde bile aşılması gereken sorunlar bulunmaktadır. Kurutucu duvarının soğutulması esnasında sadece duvar soğumamakta ortam havasının sıcaklığı da düşerek nem içeriği artmaktadır.

Dondurarak kurutma işleminde ise, kurutulacak olan sıvı ürün ilk önce dondurulmakta daha sonra yapıdaki su süblimasyon yolu ile uzaklaştırılmaktadır. Dondurarak kurutma işlemi düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için diğer kurutma yöntemlerine göre daha kaliteli ürün (lezzet ve aroma) elde edilebilmekte, fakat daha pahalı bir kurutma yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Gıdanın yapısındaki su kurutma işlemi esnasında uzaklaşırken gözenekli bir yapı oluşmakta ve katının bu gözenekli yapıyı kurutma süresince koruması gerekmektedir. Eğer kuruyan katı kısmın sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ise katı materyalin viskozitesi bu gözenekli yapıyı korumasına izin vermemekte ve çökme veya büzülme meydana gelmektedir (To and Flink, 1978; Tsourouflis et al., 1976). Ürünün kurutma esnasında orijinal hacmini koruyabilmesi için ürün sıcaklığının, ürüne ait camsı geçiş sıcaklığı değeri üzerine çıkmaması gerekmektedir. Bu demektir ki çökme hızı, kuru katının viskozitesinin $10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ altına düştüğü camsı

geçiş sıcaklığının üzerindeki değerlerde yükselmektedir. Bu yapısal çökme veya büzülme düşük aroma tutumunu, düşük rehidrasyon hızını ve hatta istenilen kuruma düzeyine ulaşamamaya sebep olmaktadır. Bazı sıvı gıdaların dondurarak kurutma esnasındaki çökme sıcaklıkları bileşime de bağlı olarak -5 ile -60°C arasında değişmektedir (Bellows and King, 1972). Şeker içeriği yüksek gıdalar düşük çökme sıcaklıklarına sahiptir. Tsourousflis et al. (1976) şeker içeriği yüksek çözeltilerin çökme sıcaklıklarının yüksek molekül ağırlığına sahip bileşenlerin ilave edilmesi ile yükseleceğini bildirmişlerdir. Daha önceden de belirtildiği üzere çökme sıcaklığının yükselmesi, camsı geçiş sıcaklığının artacağı anlamına gelmektedir. Bazı şekerlerin çökme sıcaklıkları Çizelge 2.3’de görülmektedir.

Çizelge 2.3 Şekerlere ait çökme sıcaklığı değerleri (Mackenzie, 1966)

Bileşen	Yapı	Çökme sıcaklığı (°C)
Glikoz	Monosakkarit	-40
Fruktoz	Monosakkarit	-48
Sakkaroz	Disakkarit	-32
Laktoz	Disakkarit	-31
Maltoz	Disakkarit	-30 ile -35
Dekstran	Polisakkarit	-9

Stern and Storrs (1969) patentli çalışmalarında elma ve greyfurt gibi meyve sularına ve bala laktoz veya düşük dekstroza içerikli mısır şurubu ilavesinin şeker içeriği yüksek ürünlerin çökme sıcaklığını yükselttiğini bulgulamışlardır. Aynı şekilde Moy (1971) tropik meyve sularına maltodekstrin ilave edilmesinin çökme sıcaklığını yükselttiğini bildirmiştir.

Dünya genelinde yaklaşık olarak 68000 ton bal gıda üretimlerinde bileşen olarak kullanılmaktadır (Snowdon and Oliver, 1996). Gıda endüstrisinde en sık

kullanıldığı sektörler; fırıncılık, pastacılık, et ürünleri, içecek ve kuruyemiş sanayidir (Wilson and Crane, 1976; Tuley, 1989). Bal yapısında bulunan şekerler, aroma ve sahip olduğu asitlikten dolayı farklı türde gıda üretimlerinde bileşen olarak tercih edilmektedir. Örneğin bal, yüksek şeker içeriğinden ötürü tuzlanmış et ürünlerinin yüksek tuz tadını maskelemekte ve pişirme sırasında et ürünlerinin yüzeyinde arzu edilen karmelizasyonun gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır (Wilson and Crane, 1976). Tong et al. (2010)' ekmek üretiminde hamur hazırlama aşamasında bal kullanılmasının son ürünün kalite özelliklerini iyileştireceğini ve raf ömrünü uzatacağını bildirmişlerdir.

Balın gıda endüstrinde daha yaygın olarak kullanılamamasının başlıca nedeni yüksek viskozitesinin neden olduğu borularda akış zorluğu, yapışma ve temizlik sorunları gelmektedir (Cui et al., 2008; Shi et al., 2013; Samborska and Czelejewska, 2014). Serbest akış özelliklerine sahip; taşınması, aktarımı ve temizliği kolay; depolama alanlarında daha az yer tutan toz formda bal sıvı bala göre iyi bir alternatiftir (Cui et al., 2008; Umesh Hebbar et al., 2008; Sahu, 2008; Samborska and Bienkowska, 2013). Bal tozu doğrudan son tüketiciye sunulabileceği gibi yoğurt, alkollü ve alkolsüz içecek, soslar, yenilebilir kaplamalar, kuru yemişler, sağlıklı gıdalar veya kozmetik ürünlere bileşen olarak ilave edilebilir. Samborska et al. (2015a) kurutulmuş balın kek ve ekmeklere bileşen olarak ilave edilmesi durumunda son ürünün lezzeti, rengi, aroması ve tekstürünün gelişeceğini ve bu tarzda ürünlerin tüketiciler tarafından daha çekici bulunacaklarını belirtmişlerdir. Ram (2011), bal tozunun tatlı ekmek yapımında sakkarozun yerine kullanılabileceğini rapor etmiştir. Antony et al. (2006), pişirme işlemi öncesi hindi göğüs etlerinin bal tozu ile muamele edilmesi durumunda, etlerin oksidatif stabilitenin iyileştiğini bulgulamışlardır. Tong et al. (2010) ekmek üretimi için hamur hazırlama aşamasında %5-15 oranında bal tozu kullanmışlar ve hazırlanan hamurların reolojisini ve üretilen ekmeklerin duysal beğenileri ve tekstürel özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, %10'a kadar bal tozu ilavesinin kontrol örneğine göre hamurun reolojisini geliştirdiğini, ekmeklerin duysal ve tekstürel özelliklerinin geliştiğini bulgulamışlardır.

Fakat bal gibi şeker içeriği yüksek ürünler kurutma işlemi esnasında düşük su içeriklerinde bile şurup veya ağdamsı halde kalmaktadır (Tonon et al., 2009). Kurutma işlemi esnasında arzu edilmeyen bu durumu önlemek için yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip nişasta, maltodekstrin, gam arabik gibi taşıyıcıların kullanılması gerekmektedir (Goula and Adamopoulos, 2010).

Özellikle kurutma sırasındaki 60 ile 100°C (Bhandari et al., 1997) arasındaki yüksek sıcaklıklar, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip amorf yapıdaki materyallerin toz forma geçemeyerek, plastik fazda kalmasına ve partiküllerin birbirlerine ve partiküllerin kurutma çemberi duvarına veya kurutma kabına yapışmasına neden olmaktadır (Truong et al., 2005; Shi et al., 2013).

Balın başlıca bileşimini fruktoz ve glikoz oluşturduğundan dolayı camsı geçiş sıcaklığı oldukça düşüktür. Bu durum balın püskürtmeli kurutucuda yapışma sorunu olmaksızın kurutulamamasına neden olmaktadır (Boonyai et al., 2006). Shi et al.,(2013), sıvı balı taşıyıcı bir materyal olmaksızın püskürtmeli kurutucuya beslemişler ve kurutma işlemi sonunda bütün ürünün kurutucu çemberine yapıştığını ve hiç bir şekilde toz ürün elde edemediklerini belirtmişlerdir. Fakat taşıyıcı materyal olarak %60 maltodekstrin veya %30 peynir altı suyu protein izolatının kullanılması durumunda 150°C hava giriş sıcaklığı ve 85°C hava çıkış sıcaklığına sahip püskürtmeli kurutucuda toz bal üretimi gerçekleştirilmiştir.

Boonyai et al. (2006) balı püskürtmeli kurutucuda kurutabilmek için kuru bazda %50 maltodekstrin çözeltisi ile karıştırmışlardır. Çalışmada püskürtmeli kurutucu hava giriş sıcaklığı $150\pm1^{\circ}\text{C}$ ve hava çıkış sıcaklığı $65\pm2^{\circ}\text{C}$ 'dir. Çalışma sonucunda püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun nem içeriğinin kuru bazda %2.68 camsı geçiş sıcaklığının ise 58.5°C olduğunu bulgulamışlardır.

Samborska et al. (2015b), 180°C hava giriş sıcaklığı ve 80°C hava çıkış sıcaklığı işlem koşullarına sahip püskürtmeli kurutucuda bal tozu üretimi için taşıyıcı materyal olarak %50 oranında gam arabik kullanmışlar ve besleme çözeltisine %1 ve %2 oranında sodyum kazeinat ilavesinin bal tozu üretim verimi, akabilirliği, higroskopisi üzerine etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak protein ilavesinin bal tozu üretim verimini arttırdığı ve akabilirlik değerlerini iyileştirdiğini, fakat protein oranının yükselmesiyle bal tozunun daha da higroskopik bir hal aldığını belirtmişlerdir. Yüzey aktif bileşenler olan proteinler kurutma işlemi esnasında damlacığın yüzeyinde bir film oluşturmakta ve partiküllerin birbirlerine yapışmasına engel olmaktadır (Adhikari et al., 2009; Wang and Langrish, 2010).

Samborska and Bieñkowska (2013), püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretiminde dekstrin ve maltodekstrini taşıyıcı materyal olarak

kullanmışlardır. Sonuç olarak bal tozunun fizikokimyasal özellikleri açısından bal tozu üretimi için maltodekstrinin kullanımının daha uygun olduğunu bildirmişlerdir. Samborska et al. (2015a) gerçekleştirmiş oldukları bir çalışmada bal tozu üretimi için taşıyıcı materyal olarak maltodekstrin ve gam arabik kullanılmasının son ürünün fiziksel özellikleri üzerine etkisini karşılaştırmışlardır. Gam arabik kullanılarak üretilen bal tozunu higroskopisi yüksek, akabilirliği ve rekonstitüsyon özelliklerinin zayıf olarak tanımlamışlardır.

Takashi (1984) püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi gerçekleştirirken taşıyıcı materyal olarak waxy nişasta kullanmıştır. Bal 1:2 ile 1:4 oranları arasında waxy nişasta ile karıştırılmış ve karışım %20-25 kuru madde içerecek şekilde sulandırılmıştır. Elde edilen sulu karışım püskürtmeli kurutucuda hava giriş sıcaklığı 140-150°C ve hava çıkış sıcaklığı 90-95°C kurutma koşullarında kurutulmuştur. Elde edilen son ürünlerdeki bal oranının en az %50 olduğu bildirilmiştir.

Nobuhiko et al. (1992) suda çözünabilir diyet lifleri ile balı karıştırarak hazırladıkları sulu karışımı 100-180°C hava giriş sıcaklığı ve 70-100°C hava çıkış sıcaklığı koşullarına sahip püskürtmeli kurutucuda kurutarak toz ürün elde etmişlerdir. Diyet lifleri kullanılarak elde edilen son ürünün fonksiyonel bir gıda olduğunu ileri sürmüşlerdir. Son ürün, bal tozunun kuru maddesinde %23 oranında diyet lifi içerdiği rapor edilmiştir.

Yoshihide and Hideaki (1993) bal tozu üretimi için geliştirdikleri proseste antioksidan maddeler, taşıyıcı materyaller ve kısmi seyrelticiler kullanarak hazırladıkları bal karışımını püskürtmeli kurutucuda kurutmuşlardır. Ayrıca çalışma kapsamında besleme çözeltisinin pH'sını 6.5-7.5 arasında değiştirerek kurutma esnasında şekerli maddelerin termoplastik etkilerini azaltmaya çalışmışlardır. Püskürtmeli kurutma koşulları giriş 120-200°C ve çıkış 70-120°C aralığında değiştiği rapor edilmiştir. Son ürünlerdeki bal içeriğini ise %50 olarak belirlemişlerdir. Elde edilen bal tozunu ise higroskopisi düşük, aroma ve lezzeti iyi ve raf ömrü uzun olarak tanımlamışlardır. Ancak besleme çözeltinin düşük KM içeriğinin (%25), kurutma sırasında yüksek enerji tüketimi gerektirdiğini de belirtmişlerdir.

Hebbar et al. (2002) bal tozu üretimi için belirlenen diğer kurutma yöntemlerinin aksine daha ılımlı koşullarda (hava giriş sıcaklığı 115-125°C; hava

çıkış sıcaklığı 80-85°C) çalışmışlardır. Bu koşullar altında üretilen bal tozunun bal içeriğini ~52%, aromasının karakteristik bal olduğunu, renginin sarı ve toz akabilirliğinin iyi olduğunu belirtmişlerdir. Taşıyıcı materyal olarak dekstrin, maltoz kullanmışlardır.

Samborska and Czelejewska (2014), balın püskürtmeli kurutma yöntemi ile toz forma dönüştürülmesi sırasında sıvı balın diastaz sayısı ile bal tozunun diastaz sayısının aynı olduğunu, kurutma işleminin balın diastaz sayısını düşürmediğini bulgulamışlardır.

Püskürtmeli kurutmanın yanı sıra literatürde kurutulmuş bal üretimi için vakum ve mikrodalga kurutma teknikleri de kullanılmaktadır. Cui et al. (2008), yüksek kalitede kurutulmuş bal üretimi için yaklaşık olarak 10 dakika içerisinde %2.5 nem içeriğine ulaşılabilirdiğini belirtmiştir. Yalnız çalışma kapsamında kurutulmuş balın şeker ve aroma içeriği gibi kimyasal özellikleri incelenirken, kurutulmuş ürünün fiziksel özellikleri hakkında bilgiye yer verilmemiştir. Kurutulmuş balın şeker ve aroma bileşimi uygulanan vakum ve kurutma haznesindeki balın kalınlığından etkilenmektedir. Nurhadi et al. (2012) bal tozu üretimi için vakum ile püskürtmeli kurutma tekniğini karşılaştırmıştır. Sonuç olarak vakum kurutma tekniğinin üretim verimi ve son ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından daha iyi olduğunu bildirmişlerdir. Vakum kurutma işlemi esnasında uygulanan sıcaklığın düşük olması bal tozunun kalitesini iyileştirirken, hareketsiz ve durağan koşullarda kurutma işleminden dolayı da ürün kaybı minimum düzeyde kalmakta ve üretim verimi yükselmektedir.

Literatürde çok azda olsa dondurarak kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Mun-Kwu (2005), bal tozu üretimi için dondurarak kurutma yöntemini kullanmış, taşıyıcı materyal olarak da glikozu tercih etmiştir. Kurutucu işlem koşullarının ise 18°C plaka sıcaklığı, 0.1 ile 1 Torr basınç olduğunu bildirmiştir. Torr (1966) dondurarak kurutma yöntemi ile bal ve süt karışımını kurutarak, ballı süt tozu üretimi gerçekleştirmişlerdir. Patentli olan bu çalışma kapsamında kurutma işlemi öncesi %30 kuru maddeye sahip ballı süt çözeltisi hazırlamak için 197 g bal, 52.5 g yağlı süt tozu ve 450,5 g su kullanmışlardır. Hazırlanan karışım, iki saat süresince -45°C'ta dondurulmuş ve plaka sıcaklığı 51°C; ortam sıcaklığı 29-32°C; 0.07-0.1 Torr basınç; -40°C kondansör sıcaklığı koşullarında 12-18 saat dondurarak kurutulmuştur. Elde edilen son ürünün nem içeriğinin %1'de az olduğu rapor edilmiştir.

2.8 Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology)

Geleneksel optimizasyon yöntemlerinin temelini sadece bir parametreyi zamanla değiştirirken diğerlerini sabit tutmak oluşturur. Bu yaklaşım, araştırmacıya hem maliyet hem de zaman açısından önemli dezavantajlar getirmektedir. Ayrıca, bu yaklaşımla çeşitli işlem parametreleri arasındaki intereksiyonların belirlenmesi ve prosesin tam anlamıyla tanımlanabilmesi için yeterli veri elde etmek oldukça güçtür (Cochran and Cox, 1957). Yanıt yüzey yöntemi ise, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişkeni bir arada ve eşzamanlı olarak incelemektedir. Bu sayede, prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir.

Yanıt yüzey yöntemi, “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. İlk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. Son 50 yılda fiziksel bilimler ve mühendislik, sosyal bilimler, biyoteknoloji ve gıda endüstrisini de içeren çeşitli dallarda da uygulama alanı bulmuştur. Ürün ve proses tasarımı, tanımlanmasında, geliştirilmesinde ve optimizasyonunda, belirsizlik (uncertainty) analizlerinde, kalitenin iyileştirilmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Yanıt yüzey yöntemi, gıda bilimi ve teknolojisi alanında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Fırında pişirme, osmotik dehidrasyon, kurutma, fırında kavurma, ekstraksiyon, ekstrüzyon, pastörizasyon ve biyoteknolojik işlemler, enzim üretimi, fermentasyon, püskürtmeli kurutma, mikrokapsülasyon gibi çeşitli alanlarda pek çok araştırmacı tarafından başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Cui et al., 1994; Sacchetti et al., 2001; Eren and Kaymak-Ertekin 2007; Mundra et al., 2007; Koç et al., 2010; Koç et al., 2011).

Khuri and Cornell, (1996), yanıt yüzey yöntemini, bir işletim sisteminde problemlerin analiz edilmesi ve modellenmesi için, deneysel faktörlerle bunların ölçülen yanıtları arasında bağlantılar kuran matematiksel ve istatistiksel teknikler olarak tanımlamaktadır. Myers and Montgomery, (1995) ve Montgomery (2001) ise yanıt yüzey yöntemini, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır. Box and Draper (2007) yanıt yüzey yöntemini tanımlarken; empirik model geliştirmek ve bu modeli değerlendirmek için kullanılan bir grup istatistiksel teknikleri kapsadığını belirtmişlerdir. Dikkatlice dizayn ve analiz

edilmiş denemelerle, bağımlı bir değişken veya yanıt ile bu yanıtı etkileyen bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi araştırmaktadır, ifadelerine yer vermiştir.

Yanıt yüzey yöntemi, deneysel tasarımı, empirik model geliştirmeyi ve bu modeli değerlendirmeyi içeren iterative bir prosestir. Yanıt yüzey yönteminin ilkesini, bir dizi istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birbiri ardına uygulanması ve her bir aşamada elde edilen verilerin bir sonraki aşamada kullanılması oluşturmaktadır. Genel olarak yanıt yüzey yöntemi 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Sistemi karakterize eden performans ölçülerinin (yanıtların) ve bu yanıtlar üzerinde etkili olabilecek faktörlerin veya kontrol edilebilir değişkenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Genellikle bu faktörler oldukça uzun bir liste oluşturmaktadır. Bu durumda, eleme (screening) denemeleri yapılarak bu faktörler arasından istatistiksel olarak en önemli olanlar seçilebilir. Eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca maliyet ve zaman açısından da önemli avantajlar sağlamaktadır.

İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Optimum noktaya yaklaştıkça yanıt yüzeydeki eğrilik daha belirgin hale gelmektedir. Yanıt yüzey yönteminin bu aşamasında birinci dereceden modeller kullanılır. Birinci dereceden modeller sistemin yanıtını belirlemede yeterli ise seçilen deneme bölgesinin optimum noktadan uzakta olduğu anlaşılır ve yeni bir deneme bölgesi seçilir. Bu işlem, oluşturulan yanıt yüzeydeki eğriliğin önemli olduğu bölgeler bulununcaya kadar devam eder.

Yanıt yüzey yönteminin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Bu eğriliğin tahminlenmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomial modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın araştırılmasında kullanılır.

Görüldüğü gibi, yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik

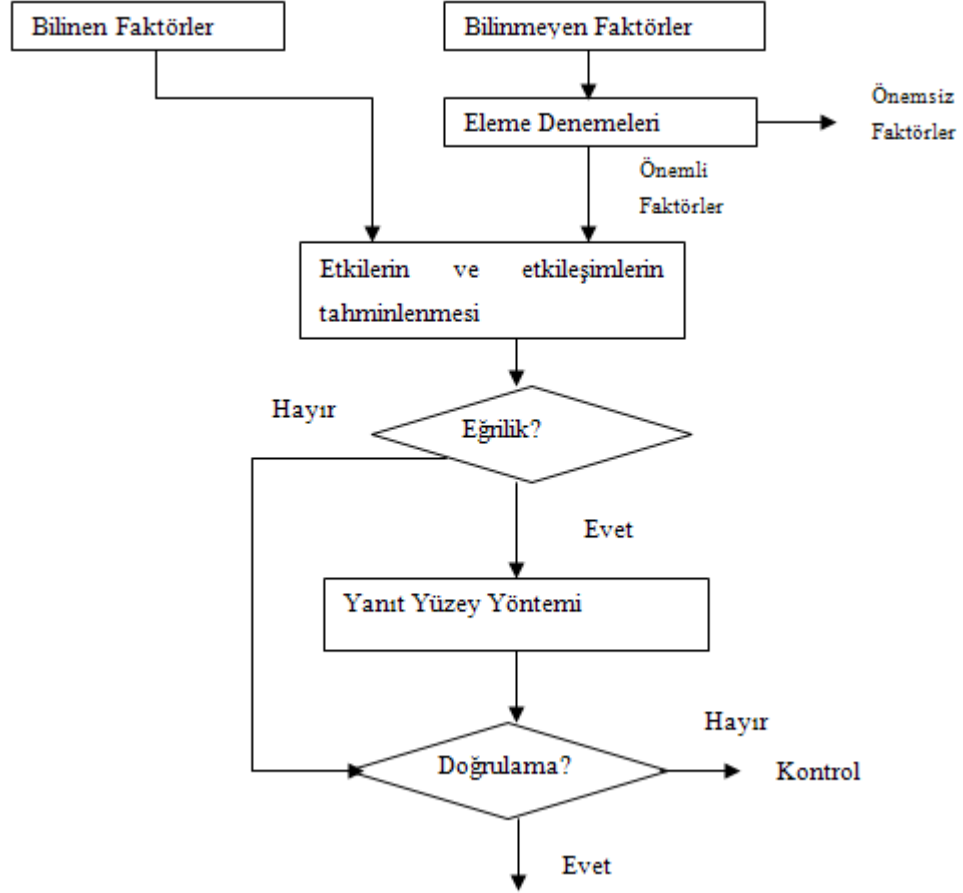
modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir (Eren, 2004).

Denemelerin dizayn edilmesi, modelin seğimi ve geliştirilmesi, modelin istatistiksel olarak doğrulanması ve optimizasyon, yanıt yüzey yönteminin başlıca kısımlarını oluşturmaktadır. Yanıt yüzey yönteminin akış şeması Şekil 2.4’de gösterilmiştir.

Yanıt yüzey yönteminin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu yöntemin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Daha az deney yaparak, daha fazla bilgi sahibi olma imkânı vermektedir.
- Bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenmesini mümkün kılmaktadır.
- Sistemin matematiksel bir model ile tanımlanması, dolayısıyla bağımlı değişken ve bağımsız değişken arasındaki ilişkinin bu model ile ifade edilmesini sağlamaktadır.

Yanıt yüzey yönteminin dezavantajı ise, elde edilen modelin doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde başarılı olamamasıdır. Hiperbolik ya da çan eğrisi şeklinde simetrik olmayan fonksiyonlar, polinomial modeller ile modellenememektedir (Myers and Montgomery 1995).



Şekil 2.4 Yanıt Yüzey Yönteminin Akış Şeması

2.8.1 D-Optimal dizayn

D-optimal dizayn bölge tarama ve optimizasyon çalışmalarında kullanılmakta olup, aşağıdaki durumlar için sıkça tercih edilmektedir.

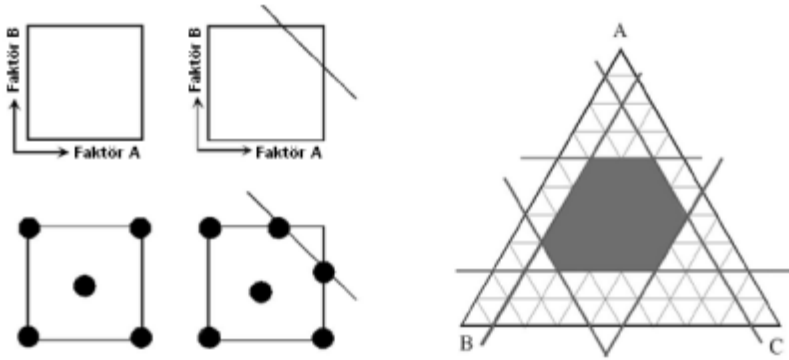
- Düzensiz deneme bölgesinde tarama veya optimizasyon çalışmalarında
- Çok seviyeli nitel faktör tarama çalışmalarında
- Nitel faktörler ile optimizasyon çalışmalarında
- Deneme sayılarının klasik dizayna göre azaltılması istendiğinde
- Özel regresyon modellerinin fit edilmesi gerektiğinde
- Proses ve karışım faktörlerinin aynı dizayn içerisinde incelenmesi gerektiği durumlarda

D-optimal dizayn bilgisayar destekli türetilmiş bir dizayn olup, yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklamak için tahminlenen bir

matematiksel model oluşturmaktadır. Klasik dizaynların aksine D-optimal dizayn oluşturulan matematiksel modeli temel alarak muhtemel yeni alt bölgeler yaratmaktadır. Oluşturulan bu alt bölgelerde de tarama işlemi gerçekleştirilir.

Bir çalışmada deneme bölgesi, araştırılan bağımsız değişkenlerin sınırları tarafından tanımlanır. Her bir bağımsız değişkenin tek tipi, bağımsız değişkenlerin bölgeleri ve toplam bağımsız değişken sayısı deneme bölgesinin alanını etkiler. Kübik ve kuadratik dizaynların aksine D-optimal dizaynda deneme bölgeleri hiperküplere benzemektedir (Eriksson et al. 2008).

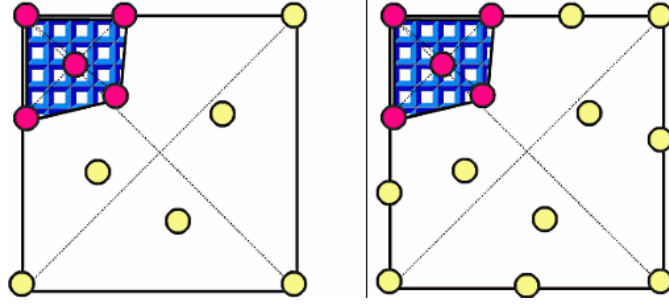
Bir problemin formülasyonunda bütün alanların incelenmesi mümkün olmadığı için kısıtlamalar oluşmaktadır. Kısıtlama, deneme bölgesinin bir köşesinin deneyler için ulaşılabilir olmadığını ifade etmektedir. Şekil 2.5'deki orta çizgi sağ üst köşedeki kısıtlama ile kuadratik dizayna örnek olarak gösterilmektedir. Bu köşe araştırılmamış ve sonuç olarak normal dizayn kabul edilebilir değildir. Bunun nedenleri denemeyi yapanın özel faktör kombinasyonlarını önlemek istemesi veya bu köşenin dış etkenlerden dolayı araştırılamamasından kaynaklanabilmektedir (Eriksson et al. 2008).



Şekil 2.5 Düzensiz deneme bölgelerini gösteren örnek şematik diyagramlar (Eriksson et al., 2008)

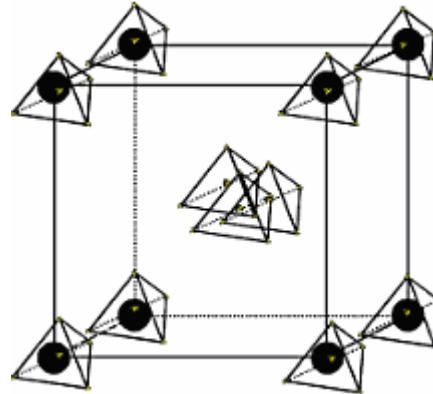
Düzensiz deneysel alanda işlem yapmak için 2 yol vardır. Birincisi deneme bölgesini tekrar bir kuadratik forma sahip olana kadar alanı küçültmektir. Ancak, bu tüm deneme dizaynını bozacağı için tavsiye edilmez. Daha etkin bir çözüm bilgisayar destekli D-Optimal dizayn kullanımıdır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi karenin sol üstünde, D-Optimal algoritması hariç köşeler yerine kısıtlanmış çerçevenin üzerinde 2 nokta seçer. Bu deneme sayılarını arttırmaktadır ancak

kısıtlı deneme bölgesinin karmaşıklığı ile başa çıkmak için gereklidir. Ayrıca, merkez noktası manipüle edilmektedir (Eriksson et al., 2008).



Şekil 2.6 D-optimal deneme dizaynı şematik gösterimi (Eriksson et al.,2008)

Analitik süreçlerin optimizasyonunda istatistiksel teknikler sıkça kullanılmaktadır. D-optimal dizayn özellikle ürün formülasyonlarında en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Çünkü karışım faktörleri ile proses faktörlerini bir arada değerlendirme olanağı sağlamaktadır. Şekil 2.7’de D-optimal dizayn ile karışım ve proses faktörlerinin birlikte incelenmesini anlatan şematik gösterim görülmektedir. Küp proses faktörlerini ifade ederken, üçgen prizmalar ise karışım faktörlerini ifade etmektedir (Eriksson et al., 2008). D-optimal dizayn çoklu bağımsız değişkenlerin birlikte değerlendirilmesinde klasik deneme desenlerine göre az sayıda deneme yapmayı gerektirmektedir. Ayrıca klasik deneme yöntemlerinin açıklayamadığı faktör interaksiyonuna da cevap vermektedir (Borhan et al.,2014). D-optimal dizayn gıda endüstrisinde ürün bileşiminin optimize edildiği durumlarda kullanılmaktadır (Nikzade et al., 2012; Shaviklo and Rafipour, 2014; Koç et al., 2015).



Şekil 2.7 D-optimal deneme dizaynında proses ve karışım faktörlerinin bir arada incelenmesi (Eriksson et al., 2008)

2.8.2 Merkezi tümleşik dizayn (Central composite rotatable dizayn, CCRD)

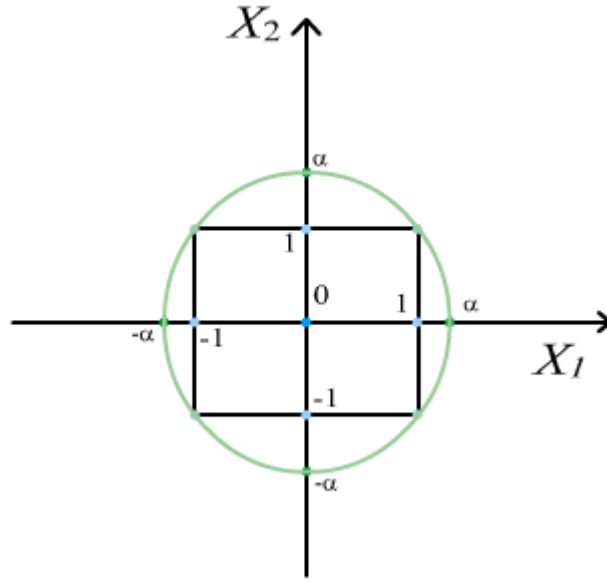
Merkezi tümleşik dizayn genellikle ikinci dereceden yanıt yüzey problemlerinin tahminlenmesinde kullanılmaktadır. Merkezi tümleşik dizayn iki seviyeli tam veya kısmi faktöriyel dizaynlar ile eksenel veya yıldız noktalarının en az bir merkez noktayı da bünyesinde barındıracak şekilde bir araya getirmektedir (Box et al., 2005; Montgomery, 2001; Bruns et al., 2006; Box and Wilson, 1951). Ayrıca merkezi tümleşik dizayn lineer ve kuadratik modellerin birlikte incelenmesine de imkan vermektedir.

Genellikle, merkezi tümleşik bir dizayn k sayıda ve $x_1, \dots, x_k$ olacak şekilde kodlanan faktörler için 3 kısımdan oluşmaktadır:

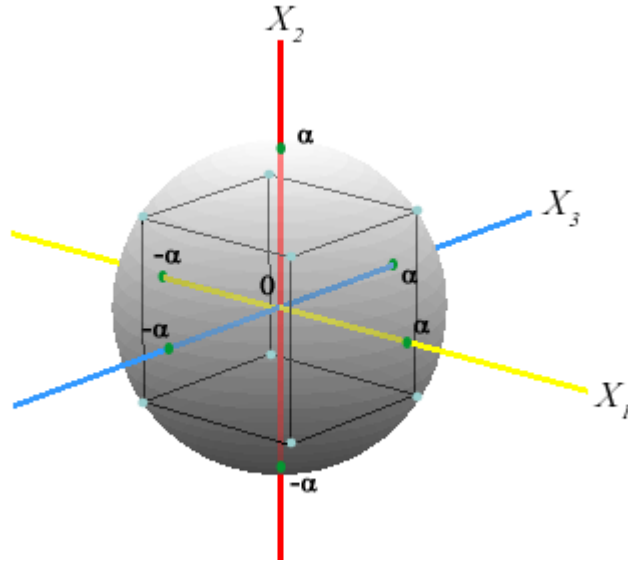
- (1) Bir faktöriyel veya kubik dizayn, $x_i = -1$ veya $x_i = +1$ ($i=1, \dots, k$) kordinatlarında toplamda n sayıda nokta içerir;
- (2) Bir eksenel veya yıldız kısmı, merkez nokta hariç bütün koordinatlarda $n_{ax} = 2 \cdot k$ nokta sayısı kadar sabit bir değere sahip $+\alpha$ veya $-\alpha$;
- (3) $x_i = \dots x_k = 0$ ($i=1, \dots, k$) kordinatlarında n_c deneme sayısı kadar merkez nokta denemesidir.

Merkez noktası tüm bağımsız değişkenlerin orta (0) değerini aldığı deneme noktasıdır. Bu noktada yapılan tekrar denemeleri, uygun serbestlik derecesi sağlayarak, kalıntı hatanın, saf deneysel hata ve “lack of fit” olarak ayrılmasını sağlar. Böylelikle bağımlı değişkenlerin üzerine bağımsız değişkenlerin etkisinin açıklandığı matematiksel model test edilebilir. “Lack of fit” model uygunsuzluğu olarak tanımlanmakta ve modelin matematiksel formundan kaynaklanan hatayı ortaya koymaktadır. Eksenel veya yıldız noktaları ise bağımsız değişkenlerin en yüksek ($+\alpha$) ve en düşük ($-\alpha$) değerleri aldıkları noktalardır ve modeldeki eğrilerin geniş bir aralıkta tahminlenmesine imkan sağlamaktadırlar.

Örneğin merkezi tümleşik dizayn 2^2 (Şekil 2.8 (a)) faktöriyel bir tasarıma 4 (n_c) adet merkez ve 4 ($\alpha = (2^k)^{1/4}$, $\alpha = 1.414$) adet eksenel noktanın eklenmesi ile elde edilmekte ve toplam da 12 denemeyi içermektedir. Merkezi tümleşik dizayn 2^3 (Şekil 2.8 (b)) faktöriyel bir tasarım için ise 6 (n_c) adet merkez ve 6 ($\alpha = (2^k)^{1/4}$, $\alpha = 1.683$) adet eksenel noktanın eklenmesi sonucunda toplam da 20 denemeyi içermektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.8 Merkezi tümleşik dizayn şematik gösterimi; (a) 2 faktörlü, (b) 3 faktörlü

Merkezi tümleşik dizayn kullanılarak birçok gıda prosesinin işlem değişkenlerinin ürün kalitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Koç et al. (2010), püskürtmeli kurutma yöntemi ile yoğurt tozu üretiminde 3 faktörlü merkezi tümleşik dizayn kullanarak, proses işlem değişkenleri olan hava giriş ve çıkış sıcaklığı ve besleme sıcaklığının yoğurt tozunun canlı laktik asit bakteri sayısı, renk değişimi, nem içeriği ve duyu kabül edilebilirlik üzerine etkisini incelemişlerdir. Patil et al. (2014) guava tozu üretiminde püskürtmeli kurutucu hava giriş sıcaklığı ve kurutma yardımcı materyali olan maltodekstrin oranını

bağımsız işlem değişkeni olarak belirlemişler ve 2 faktörlü merkezi tümleşik dizayn kullanarak bağımsız değişkenlerin guava tozu üzerine etkisini araştırmışlardır. Kassama et al. (2008) süperkritik karbondioksit ekstraksiyon yönteminin işlem parametreleri olan sıcaklık, basınç ve çözgen konsantrasyonunun domates kabuklarından likopen ekstraksiyonu üzerine etkisini 3 faktörlü merkezi tümleşik dizayn kullanarak açıklamışlardır. Ürküt et al. (2007) *Aureobasidium pullulans* mikro organizmasından pullunan üretimi için fermantasyon işlem parametrelerinin (başlangıç pH, karıştırma hızı ve inkübasyon süresi) etkisini 3 faktörlü merkezi tümleşik dizayn kullanarak incelemişlerdir.

2.8.3 Optimizasyon

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıta) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Optimizasyonun birçok avantajı bulunmaktadır:

- Prosesin daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlamaktadır.
- Enerji tasarrufu sağlayarak prosesin ekonomik yükünü azaltmaktadır.
- İstenilen kalitede ürün elde edilmesini sağlamaktadır.
- Bir ekipman veya bir proses için gerekli ve doğru bilgileri elde etme imkanı sağlamaktadır.
- Yeni bir ekipman tasarımı için, girdi bilgilerinin elde edilmesini sağlayıp, proseslerde bu ekipman ile daha kısa sürede ve daha etkin çalışmayı sağlamaktadır.

Proseslerin optimizasyonunda genellikle sistemin performansını veya ürünün kalite kriterlerini belirleyen çok sayıda yanıtla eş zamanlı olarak çalışılır. Bu yanıtların bazılarının maksimum seviyede tutulması, bazılarının minimum seviyede tutulması, bazılarının da kabul edilebilir değerler veya hedef değer alması arzu edilebilir. Birçok durumda, yanıtlar birbirleri ile rekabet halindedir, diğer bir ifadeyle bir yanıtın geliştirilmesi diğer bir yanıt üzerinde olumsuz bir etki oluşturabilir. Bu yüzden, optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm yanıtların hep birlikte ele alınması gerekmektedir. Ancak bu durumda, optimizasyon oldukça karmaşık bir hal almaktadır. Bu problemi çözmek için

farklı yaklaşımlar öne sürülmüştür. Çok yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözümünde:

- Lineer olmayan programlama,
- Yanıtların izohips eğrileri çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing),
- Desirability fonksiyonu

gibi yaklaşımlar kullanılmaktadır.

2.8.3.1 Lineer olmayan programlama yaklaşımı

Bu yaklaşımda, çok yanıtlı optimizasyon problemi, kısıtlanmış (constrained) optimizasyon problemi olarak formüle edilerek çözülmektedir. Seçilen bir tane yanıt $\left[\hat{y}(x_i) = f_1(x_1, x_2, \dots, x_m) \right]$ optimize edilirken diğer yanıtların belirli kısıtlamalar konularak kabul edilebilir sınırlar içerisinde tutulması amaçlanmaktadır:

Optimize edilecek yanıt, $\max(\min) \hat{y}(x_i)$

Kısıtlamalar;

$$\begin{aligned} L_i \leq \hat{y}_s(x_i) \leq U_i, \quad (i = 2, 3, \dots, l) \\ x_m \in R \end{aligned} \quad (1)$$

Burada, m bağımsız değişken sayısını, l ikincil yanıt sayısını, $\hat{y}_s$ ikincil yanıtları, L_i ve U_i ikincil yanıtlar için sırasıyla alt ve üst sınırı, x bağımsız değişkenleri ve R ise deneysel bölgeyi temsil etmektedir. Görüldüğü gibi bu yaklaşımla çok yanıtlı sistemlerin optimizasyonunda temel amaç olan, tüm yanıtlar arasında en iyi dengenin sağlanması karşılanamamaktadır (Myers et al., 2004; Castillo, 2007).

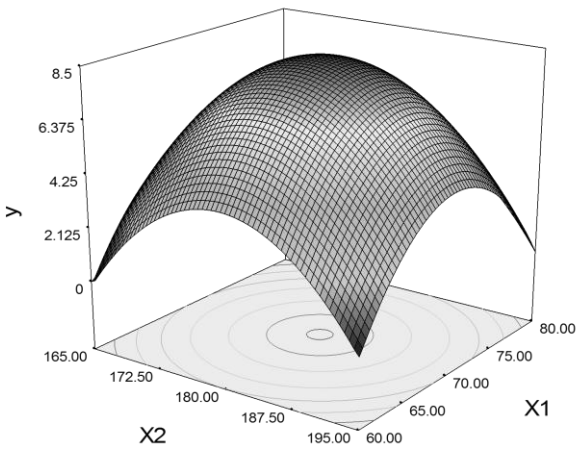
2.8.3.2 İzohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing) yaklaşımı

Yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing), çok yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılan

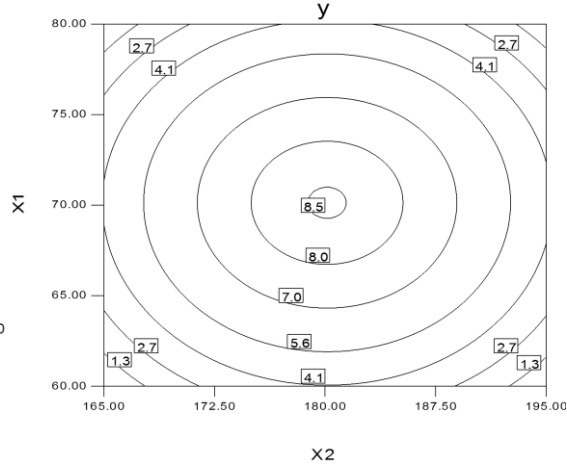
diğer bir yaklaşımdır. Her bir izohips eğrisi, bir bağımsız değişken merkezdeyken, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir. Katsayılara bağlı olarak izohips eğrilerinin dairesel, eliptik ya da eyer şeklinde olması; maksimum nokta, minimum nokta, (eyer noktası (saddle point)) durgun tepe ya da yükselen/azalan tepe koşullarını verebilmektedir. Maksimum nokta, minimum nokta ve eğer noktası için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri sırasıyla Şekil 2.9(a) (b), Şekil 2.10(a) (b) ve Şekil 2.11(a) (b)'de (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010) gösterilmiştir.

Yanıt yüzeyinin dairesel olması, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu, elips ya da eğer şeklindeki yüzeyler iç etkileşimin önemli olduğunu göstermektedir. En küçük elips ya da dairesel şekil ile sınırlandırılmış yüzey, öngörülen en yüksek veya en düşük yanıtı belirtmektedir.

Yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi yaklaşımı, bağımlı ve bağımsız değişkenlerin az olduğu sistemlerde etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak bu yaklaşım çok sayıda bağımlı ve bağımsız değişkenin (dört veya daha fazla) bir arada incelendiği durumlar için kullanışlılığını kaybetmektedir. Ayrıca, yanıtların çok farklı skalaya sahip olması aynı grafik üzerinde gösterilmelerini de zorlaştırmaktadır (Myers and Montgomery, 1995; Khuri and Cornell, 1996; Montgomery, 2001).

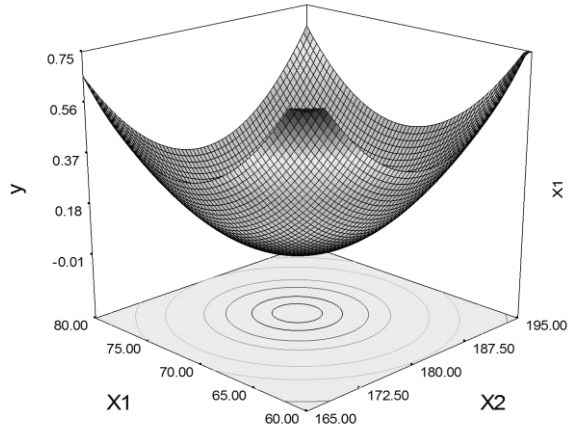


(a) Yanıt yüzey

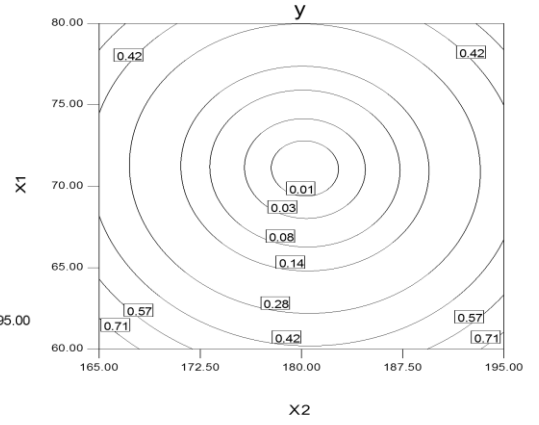


(b) İzohips eğrileri

Şekil 2.9 Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri

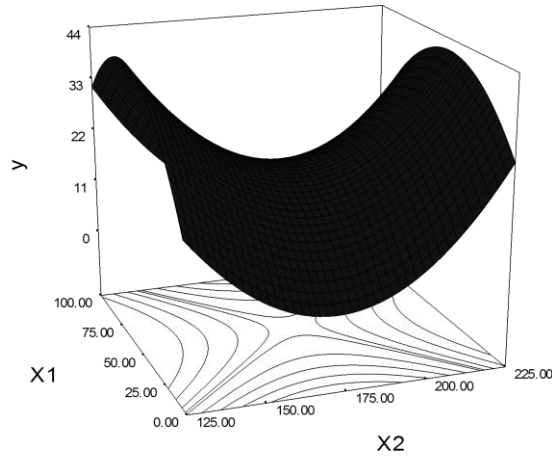


(a) Yanıt yüzey

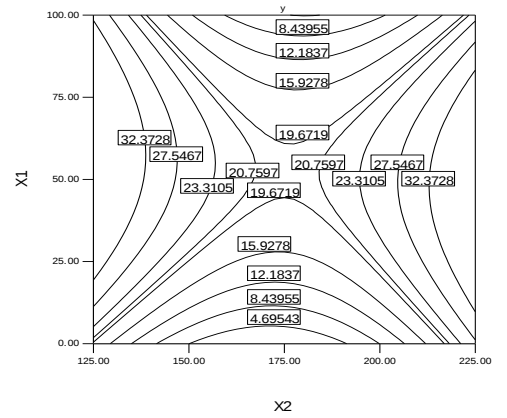


(b) İzohips eğrileri

Şekil 2.10 Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri



(a) Yanıt yüzey



(b) İzohips eğrileri

Şekil 2.11 Eyer noktası için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri

2.8.3.3 Desirability fonksiyonu yaklaşımı

Desirability fonksiyonu yaklaşımı, ilk olarak Harrington (1965) tarafından ortaya atılmış, sonra Derringer and Suich (1980) tarafından geliştirilmiştir. Desirability fonksiyonu yaklaşımı, çok yanıtlı optimizasyon ile ilişkili endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Desirability fonksiyonun ilkesi, *tüm yanıtların, boyutsuz desirability skalasını içeren “desirability fonksiyonu” olarak tanımlanan bir fonksiyon altında toplanmasını ve bu fonksiyonun arzu edilen sonuçları verecek şekilde maksimize edilmesini* içermektedir. Farklı skalaya sahip yanıtların birlikte incelenebilmesi, yanıtların bir fonksiyona kolayca dönüştürülebilmesi ve kalitatif ve kantitatif yanıtların kullanılabilmesi bu yöntemin önemli avantajları arasındadır.

Desirability fonksiyonu yaklaşımı aşağıdaki adımları içermektedir.

- Bütün yanıtlar için denemeler yürütülür ve modele fit ettirilir.
- Her bir yanıt için bireysel olarak desirability fonksiyonları tanımlanır
- Toplu desirability fonksiyonunu maksimize eden değişken seviyesi kombinasyonu bulunur.

Desirability Fonksiyonu metodu, araştırmacının sistemin yanıtları üzerindeki önceliklerini ve arzularını desirability fonksiyonları oluşturarak optimizasyon işlemine dahil etmesini sağlamaktadır. Desirability fonksiyonu, tüm yanıtların bir araya getirildiği, 0 ile 1 arasında değişen tek bir yanıt indeksidir ve bu değer 1'e yaklaşması araştırmacının belirlediği kriterlerin sağlandığını belirtmektedir. Desirability fonksiyonunun standart tahminleme skalası Çizelge 2.4'de gösterilmiştir. Desirability fonksiyonu $di(\hat{y}_i)$ ' ler her bir yanıt $(\hat{y}_i)$ için ayrı ayrı hesaplanır ve daha sonra bu bireysel fonksiyonların geometrik ortalaması alınarak tek bir toplu desirability fonksiyonu (D) oluşturulur.

Çizelge 2.4 Desirability fonksiyonunun standart tahminleme skalası (Lazić, 2004).

Standart Tahminleme	İstenen
1	Mükemmel
1 – 0.8	Çok iyi
0.8 – 0.63	İyi
0.63 – 0.37	Yeterli
0.37 – 0.20	Kötü
0.20 – 0	Çok kötü

2.9 Toz Formdaki Şeker İçeriği Yüksek Ürünlerin Depolanması

Gıda ürünlerinin depolanmasında dikkat edilmesi gereken husus depolamanın sağlık açısından güvenli ve gıdanın kalitesini koruyacak şekilde dizayn edilmiş olmasıdır. Bu nedenle gıda depolama alanının temizliği, sıcaklığı ve relatif rutubetine dikkat edilmesi gerekmektedir. Depolamayı gerektiren başlıca nedenler olarak; tüketimdeki belirsizlikler, sadece belirli mevsimlerde üretim yapılması, üretim düzeyindeki değişimler ve malların fiyatlarındaki belirsizlikler veya dalgalanmalar sayılabilir. Kurutma teknolojisi ile gıda maddelerinden suyun uzaklaştırılması mikroorganizma gelişimini durduran ve kimyasal reaksiyon hızını yavaşlatan, dolayısıyla, gıda maddesinin korunmasını ve raf ömrünün uzamasını sağlayan bir işlemdir. Ayrıca gıdaların su içeriğini düşürerek, hacim azalmasından dolayı taşıma maliyeti de azalmaktadır. Su içeriği yüksek sıvı gıda ürünlerinin kurutma işlemi ile her ne kadar yukarıda belirtilen koşulları sağlaması istense de, sıvı yapının yerini gıda üretim alanları için daha kullanışlı toz formun alacak olması da kurutma işleminin birincil nedenleri içerisinde yer almaktadır.

Özellikle şeker içeriği yüksek sıvı gıda ürünlerinin kurutularak toz forma dönüştürülmesi ile yapıda yer alan düşük molekül ağırlıklı şekerlerden dolayı ürünün higroskopisi artmakta ve camsı geçiş sıcaklığı azalmaktadır. Bu nedenle bu tarz ürünlerin depolanmasında ürünün bileşimi, depolama sıcaklığı ve relatif rutubeti, ambalaj materyalinin tipi dikkate alınmalıdır.

Roustapour et al. (2012) püskürtmeli kurutma yöntemi ile ürettikleri nar suyu tozunu amber renkli cam şişeler içerisinde 6 hafta süresince depolamışlar ve

örneklerin Hunter “L”, “a”, “b” ve toplam renk değişim (ΔE) değerlerini incelemiştir. Depolama süresinin ilerlemesi ile nar suyu tozunun Hunter “L”, “a” ve “b” değerleri azalırken, ΔE değeri ise artmaktadır.

Sagar and Kumar (2014), Hindistan’da yetişen tıbbi bir meyve olarak da bilinen bael meyvesinin tozunu üretmek amacıyla kabin tip kurutucuda kurutma işlemini gerçekleştirdikten sonra öğütme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar bael meyvesi tozunun 6 aylık süre boyunca %50-60 relatif rutubete (RH) sahip oda sıcaklığında (18-25°C) ve buzdolabı koşullarında (7°C ve %85 RH) depolama stabilitesini inceledikleri çalışmalarında üç farklı ambalaj materyali; polipropilen (PP), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kullanmışlardır. Depolama süresinin ilerlemesiyle farklı ambalaj materyali içerisindeki örneklerin tümünün nem içeriği yükselirken, askorbik asit, fenolik madde ve antioksidan içeriği ise azalmaktadır. Sonuç olarak bael meyvesi tozunun nem, askorbik asit, fenolik madde ve antioksidan içeriği dikkate alındığında oda sıcaklığı koşullarında 4 ay, buzdolabı koşullarında ise 6 ay süresince depolanabileceği bulgulanmıştır.

Selvamuthukumaran and Khanum (2014) yalancı iğde meyve suyu tozu üretimi için püskürtmeli kurutma yöntemini kullanmışlar ve elde edilen toz örneklerin fizikokimyasal, duyu ve mikrobiyolojik özelliklerinin vakum ve modifiye atmosferde paketlenme ile depolama süresince değişimini incelemiştir. Araştırmacılar vakum paketlenme yönteminin modifiye atmosferde paketlenme yöntemine göre daha uygun olduğunu ve ürünün oda sıcaklığında 8 ay süresince depolanabileceğini bildirmişlerdir.

Teunou and Fitzpatrick (1999) un, çay tozu ve peynir altı suyu protein tozunun 20°C’ta farklı relatif rutubetlerde depolanmasının akabilirlik özellikleri üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında; depolama ortamının relatif rutubetinin %20’den %76’ya yükselmesiyle ürünlerin akabilirliklerinin kötüleştiğini daha özelde unun zayıf bağlara sahip kekleştiği, çay tozunun lastiksi faza geçtiği, peynir altı suyu protein tozunun ise kuvvetli bağlara sahip kekleştiğini bildirmişlerdir.

Samborska and Bieńkowska (2013), püskürtmeli kurutma yöntemi ile maltodekstrin kullanarak ürettikleri bal tozu örneklerini 25°C’ta ağzı kapalı plastik poşetler içerisinde 9 hafta süresince depolamışlardır. Depolama süresince bal tozunun nem içeriğinin ve su aktivitesi değerinin yükseldiğini ve toz

partiküllerinin birbirlerine yapışarak topaklandığını bildirmişlerdir. Bal tozunun çözünübilirliğinin ise depolama süresince stabil kaldığını bulgulamışlardır.

2.10 Su Sorpsiyon İzotermi ve Sorpsiyon Modelleri

Su birçok gıda maddesinin ana komponentidir ve birçok kalite karakteristiği üzerinde önemli etkiye sahiptir. Gıda materyallerindeki bozunma reaksiyonlarında önemli rol oynayan suyun etki mekanizması, genellikle gıdanın su içeriği ile değil, su aktivitesi (a_w) ile karakterize edilir. Kurutma ve depolama sırasında gıdanın kimyasal ve fiziksel özellikleri su aktivitesinden doğrudan etkilenmektedir. Gıdanın yapısında meydana gelen enzimatik reaksiyonlar, enzimatik olmayan esmerleşme ve mikrobiyal aktivite ürünün su aktivitesi ile ilişkilidir (Labuza, 1985).

Gıdaların su sorpsiyon izotermi ölçülmesi birçok araştırmaya konu olmuştur. Su sorpsiyon izotermi ölçümü için çeşitli yöntemler önerilmiş ve literatürde belirtilmiştir. Gal (1981) bu yöntemleri gravimetrik, manometrik ve higrometrik yöntemler olmak üzere 3 ana grupta toplamıştır. Bir yöntemin diğerine göre üstünlüğü, ölçüm aralığı, doğruluk, ölçüm hızı ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır (Rao et al., 2005).

Herhangi bir gıda maddesinin sabit sıcaklıkta su aktivitesinin bir fonksiyonu olarak içerdiği denge nem miktarını şematik olarak gösteren eğri “sorpsiyon izotermi” olarak bilinir. Gıdaların su sorpsiyon davranışlarını karakterize eden sorpsiyon izotermi üzerinde 50 yıldan fazla bir zamandan beri çalışılmakta ve çok sayıda gıda ürünü için bu izotermi elde edilmektedir (Wolf et al., 1973; Chirifie, 1983; Wolf and Jung, 1985).

Gıda maddelerinin sorpsiyon mekanizması ile gıda biopolimerlerinin su ile interaksyonu hakkında bilgi veren su sorpsiyon izotermi, gıda bilimi ve teknolojisi alanında özellikle kurutma, depolama, karıştırma ve paketlenme işlemlerinde büyük önem taşımaktadır. Su sorpsiyon izotermi kurutma işleminin modellenmesinde ve kurutucu dizayn ve optimizasyonunda yararlanılmaktadır. Ayrıca sorpsiyon izotermi depolama sırasındaki nem değişimlerinin hesaplanmasında, uygun paketlenme materyalinin seçiminde, ürünün mikrobiyal stabilitesine bağlı olarak depolama koşulları ve raf ömrünün belirlenmesinde ve karıştırma işlemi ile değişik ürün formülasyonlarının geliştirilmesinde kullanılır (Spiess and Wolf, 1983; Rao et al., 2005; Gal, 1981).

Gıda maddeleri genellikle kompleks yapıda olduğundan ve sorpsiyon özellikleri gıdanın kompozisyonuna göre değiştiğinden sorpsiyon izotermelerinin teorik tahminlenmesi çok mümkün olmamakta, deneysel ölçümler ile sorpsiyon verilerinin her gıda materyali için belirlenmesi gerekmektedir.

Gıda maddelerinin sorpsiyon izotermeleri genellikle bu maddelerin temel komponentleri (polimerik materyaller, nişasta, pektin, selüloz gibi) ve içerdikleri çözünür maddeler (şeker, tuz, asitler gibi) temelinde yorumlanabilir (Saravacos, 1986; Rao et al., 2005). Bu durumda şeker içeriği yüksek bir gıdanın sorpsiyon davranışı ile yüksek oranda nişasta içeren bir gıdanın sorpsiyon özellikleri farklı olacaktır. Dolayısıyla, ürün yapısı ve kompozisyonu sorpsiyon izotermeleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Wolf et al., 1972; Chirifie, 1983; Duckworth, 1983).

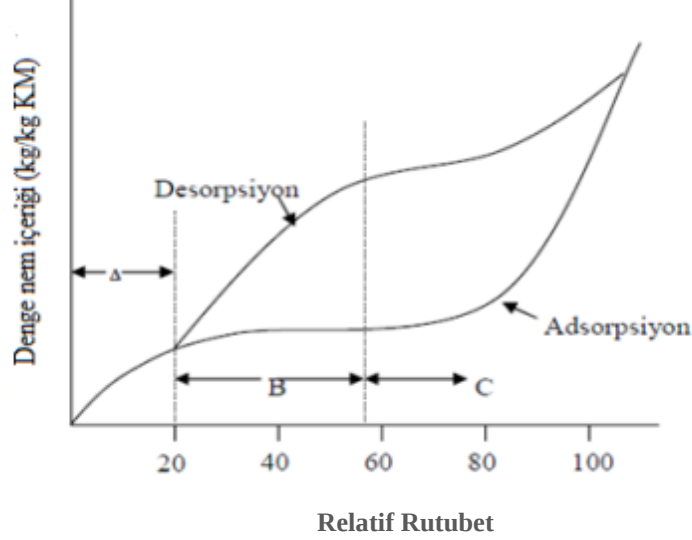
Sorpsiyon eğrileri özellikle toz ürünlerin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı ve dağılımı ve gıda maddelerinin kristallenmesi gibi özelliklerinin araştırılması içinde kullanılmaktadır. Aynı eğriler uygun depolama koşulları ve paketleme sistemini (aroma, renk, tekstür ve besin ögesi kalımını maksimize eden) belirlemek için de kullanılır.

Su sorpsiyon izotermi suyun durumuna bağlı olarak 3 bölgeye ayrılabilir (Şekil 2.12). 0.00-0.35 a_w aralığını kapsayan ilk bölge, suyun tek tabaka (monomoleküler) film adsorpsiyonunu gösterir. Bu bölgede su polar bölgelerde oldukça yüksek enerjisi ile tutulur. 0.35-0.60 a_w aralığındaki ikinci bölge, tek tabakanın üzerine ilave su tabakalarının adsorpsiyonunu (çok tabakalı bölge-multilayer) gösterir. 0.6 a_w değerinin üzerindeki 3. bölge ise, materyalin gözeneklerinde suyun yoğunlaştığı bölgedir. Bu bölgede izoterm çözelti özelliği gösterir ve yüzeyde kapiler etki mevcuttur. 3 bölge de spesifik bir a_w değeri ile tanımlanamaz. Sonuç olarak birçok izoterm eşitliği belirli a_w aralığı için geliştirilmiştir ve bu bölge için uygun olmaktadır. Tek bir izoterm denkleminin sorpsiyon mekanizmasının tümü için uygun olmamasının literatürde belirtilen nedenleri;

1. Gıdaların su aktivitesi değişimi birçok faktöre bağlıdır ve belirli bir a_w aralığında bu faktörlerden biri dominant olabilir,
2. Gıdaların su sorpsiyon izotermeleri, birçok komponentin birleşik higroskopik özelliklerini gösterir. Bu özellikler ısıtma veya çeşitli ön işlemler sırasında kimyasal veya fiziksel interaksyona bağlı olarak değişirler,

3. Gıda su adsorpladıkça veya desorpladıkça boyut ve nem transfer özelliklerinde gözlenen değişimler sorpsiyon hızını etkiler.

Sıcaklık da su aktivitesi üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Gıdaların yüksek sıcaklıklardaki su aktiviteleri özellikle kurutma işlemlerinde ve kuru ürünlerin tropik bölgelerdeki depolanmalarında önemli rol oynar.



Şekil 2.12 Histerisis etkisini gösteren tip II sorpsiyon izotermi (Labuza, 1975)

Sorpsiyon izotermi ile ilgili son 20-30 yılda yayınlanmış çeşitli araştırmaların çoğu şeker içeriği yüksek gıda ürünlerinin su sorpsiyon izotermi ile ilgilidir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilmiş mikroenkapsüle nane yağının 15, 25 ve 35°C'taki adsorpsiyon izotermi Adamiec (2009) tarafından belirlenmiş ve GAB modelinin ürün için en uygun model olduğu sonucuna varılmıştır. Borgognoni et al. (2008) farklı kaplama maddeleri kullanarak dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilmiş d-limonen tozunun 15-35°C aralığındaki sorpsiyon özellikleri belirlemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda kullanılan kaplama materyalinin son ürünün higroskopikliği üzerine önemli bir etkisi olduğu bulgulanmıştır. Cevallos et al. (2010) enkapsüle tarçın ve kekik aromatik yağlarının sorpsiyon özelliklerini belirlemiş ve %75 RH'a kadar ürünün stabilitesini uzun depolama süresi boyunca koruduğunu ancak relatif rutubet değerinin %84'ün üzerine çıkmasıyla ürünün denge nem içeriğinde büyük bir artış olduğunu bulgulanmışlardır.

Literatürde gıdaların sorpsiyon karakteristiklerini matematiksel olarak tanımlayan çeşitli eşitlikler verilmektedir. Bu eşitliklerin bazıları sorpsiyon mekanizmasının teorileri temeline dayanmakta, diğerleri ise tamamıyla iki veya üç parametrelili empirik veya yarı empirik eşitliklerdir (Duckworth, 1983; Rao et al., 2005). Kapiler yapıda gözenekli materyallerin sorpsiyon izotermelerinin modellenmesi amacıyla, geçerliliği farklı derecelerde olan yaklaşık 77 farklı eşitlik literatürde mevcuttur (Vanden Berg and Bruin, 1981). Chirifie and Iglesias (1978) literatürde var olan eşitliklerden gıda maddelerinin su sorpsiyon izotermelerine uygun 23 eşitliği derlemişlerdir. Daha sonra Boquet et al. (1978), 39 farklı gıda için 8 eşitliği değerlendirmişlerdir. Tüm bu çalışmalarda, araştırmacılar gıda izotermelerine en uygun olan eşitlikleri belirtmişlerdir.

Hiçbir sorpsiyon izoterm modeli geniş bir a_w aralığında sorpsiyon verilerine tam olarak uymamaktadır. Su farklı aktivite bölgelerinde farklı mekanizmalarla gıda matriksi ile ilişkidir. Gıdanın a_w 'si çok tabakalı bölgeye yaklaştıkça mekanik denge kurulmaktadır. Histerisis etkisindeki değişimlerde belli bir ürün için tek bir sorpsiyon izotermine geçerliliğini imkânsız kılmaktadır.

BET (Brunauer-Emmet-Teller, 1938) denklemi en yaygın olarak kullanılan sorpsiyon modelidir. 0.05-0.45 a_w aralığında, çeşitli gıda maddelerinin sorpsiyon izotermelerine en uygun sonucu veren eşitliktir (Chirifie and Iglesias, 1978; Mazza and LeMaguer, 1978; Rao et al., 2005). Bu denklem yüzeyde adsorplanan tek tabaka nem değerinin tahminlenmesini sağlar. Birçok gıdanın tek tabaka nem içeriğinin, kurutulmuş gıdanın fiziksel ve kimyasal stabilitesi ile ilişkili olduğu belirtilmektedir. BET eşitliği genellikle aşağıdaki şekilde (Eş.2) verildiği gibi ifade edilir.

$$M = \frac{M_0 C a_w}{[(1 - a_w) + (C - 1)(1 - a_w)a_w]} \quad (2)$$

Burada; a_w , su aktivitesi; M, denge nem içeriği (kuru temel); M_0 , tek tabaka nem içeriği (kuru temel); C ise sabit katsayıdır.

Sorpsiyon modelleri arasında çeşitli gıda maddeleri üzerinde başarıyla uygulanan GAB eşitliği (Guggenheim-Anderson de Boer), BET teorisi temeline dayanan ancak daha geniş bir a_w aralığında geçerli olan bir modeldir. 3 parametrelili GAB eşitliği, çok tabakalı bölgede suyun farklı özelliklerini dikkate

alan çok tabakalı adsorpsiyon modelidir. GAB en yaygın kullanılan izoterm eşitliğidir ve gıdanın fiziksel özellikleri üzerine gerçekleştirilen Avrupa COST-90 projesi tarafından önerilmektedir (Wolf et al., 1984; Van den Berg, 1985).

GAB eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir (Eş. 3):

$$M = \frac{M_0 C k a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]} \quad (3)$$

Burada C (Eş.4) ve k (Eş.5) sıcaklıkla ilişkili parametrelerdir (Vanden Berg, 1985).

$$C = C_0 \exp (\Delta H_c / RT) \quad (4)$$

$$k = k_0 \exp (\Delta H_k / RT) \quad (5)$$

Burada, T, mutlak sıcaklık (K); R, gaz sabiti (kJ/mol.K); ΔH_c ve ΔH_k , su sorpsiyon ısısının fonksiyonlarıdır (kJ/mol). $\Delta H_c = H_m - H_n$ ve $\Delta H_k = H_l - H_n$ 'dir (Vanden Berg, 1985; Weisser, 1985). Bu ifadelerde, C_0 ve k_0 , sabit katsayılar, H_m , tek tabaka su sorpsiyon ısısı (kJ/mol); H_n , çok tabaka su sorpsiyon ısısı (kJ/mol) ve H_l , su buharının yoğunlaşma ısısı (kJ/mol)'dir.

Van den Berg (1985) GAB modelinin avantajlarını özetlemiştir. Denklemin bir teorik temele dayanması, hemen tüm gıdalar için 0.9 a_w 'sine kadar sorpsiyon davranışlarını tanımlaması, sadece üç parametrelili basit bir matematik forma sahip olması, parametrelerin sorpsiyon prosesinin fiziksel anlamını içermesi ve sıcaklığın etkisini tanımlaması en önemli avantajlarıdır. Labuza et al. (1985), GAB eşitliğini çeşitli sıcaklıklarda 0.1-0.9 a_w aralığında su sorpsiyon izotermine uygulamışlar ve verilere mükemmel uyduğunu belirtmişlerdir. Literatürde yapılan çalışmalara göre aroma ve yağ tozlarının sorpsiyon izotermelerinin modellenmesinde en uygun eşitlik GAB eşitliğidir (Adamiec, 2009; Borgognoni et al., 2008).

Van den Berg and Bruin (1981) gıdaların su sorpsiyon izotermelerini tanımlamakta kullanılan literatürde mevcut empirik eşitliklerin bazılarını tartışmış ve değerlendirmişlerdir. Çizelge 2.5'de gıda materyallerinde su sorpsiyon izotermelerini tanımlamakta yaygın olarak kullanılan diğer eşitliklerin bazıları gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Gıdaların sorpsiyon izotermelerini tanımlayan sorpsiyon modelleri

Modelin Adı	Eşitlik	
Halsey (Halsey, 1948)	$a_w = e^{(-k / M^n)}$	(6)
Iglesias- Chirife (Chirife and Iglesias, 1978)	$a_w = (\ln [M + (M^2 + M0.5)^{1/2}] - c) / k$	(7)
Oswin (Oswin, 1946)	$M = k (a_w / (1 - a_w))^n$	(8)
Ferro Fontan (Ferro Fontan et al., 1982)	$a_w = a / (e^{(b * M^{1-r})})$	(9)
Peleg (Peleg, 1988)	$M = (k * a_w^n) + (c * a_w^b)$	(10)
Chung – Pfof (Chung and Pfof, 1967)	$a_w = e^{[-k / RT \exp(-cM)]}$	(11)
Henderson (Henderson, 1952)	$1 - a_w = e^{(-k * T * M^n)}$	(12)
Modifiye Chung-Pfof (Chung and Pfof, 1967)	$M = (-1/n) \ln \{[-(T+c) \ln(a_w/k)]\}$	(13)
Modifiye Halsey (Halsey, 1948)	$a_w = e^{[-\exp(k * T + c) M - n]}$	(14)
Modifiye Henderson (Henderson, 1952)	$M = \{ \ln(1 - a_w) / [-k(T+c)] \}^{1/n}$	(15)
Smith (Rockland and Stewart, 1981)	$M = (a + b * T) - (c + d * T) * \ln(1 - a_w)$	(16)
Modifiye Oswin (Oswin, 1946)	$M = (a + b * T) * (a_w / (1 - a_w))^c$	(17)

a, b, c, d, k ve n, sorpsiyon izoterm modellerindeki sabitler; a_w, su aktivitesi ; M, denge nem içeriği (kuru temel); M0.5, a_w= 0.5 olduğundaki nem içeriği (kuru temel); R , gaz sabiti (kJ/mol.K) ve T, mutlak sıcaklık (K)'dir.

Halsey (1948), yüzeyden belirli uzaklıktaki çok moleküllü tabakalardaki yoğunlaşmayı dikkate alan bir eşitlik geliştirmiştir. Bu eşitlik farklı gıda komponentlerinin 0.1 ile 0.8 a_w aralığında sorpsiyon izotermelerini tanımlamak

için kullanılmaktadır (Chirifie and Iglesias, 1978; Rao et al., 2005). Halsey eşitliğinin nişasta içeren ürünler, etler, kurutulmuş süt ürünleri ve sebzelerin sorpsiyon davranışlarını iyi tanımladığı ifade edilmektedir (Boquet et al., 1978). Iglesias and Chirifie (1976), Halsey eşitliğini gıda materyallerinin su sorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisini dikkate alacak şekilde empirik olarak modifiye etmişlerdir.

Henderson eşitliği empirik bir eşitliktir (Rao et al., 2005). Adsorplanan su miktarı ile a_w 'si arasındaki ilişkiyi gösteren modellerden biridir. Ancak geçerliliği Halsey eşitliğine göre daha düşüktür (Boquet et al., 1978; Lomauro et al., 1985). Boquet et al. (1978) orjinal Henderson eşitliğinin muz, ananas, şeftali gibi taze meyvelerin ve yüksek şeker içerikli soğanların deneysel verilerine uyduğunu bulgulamışlardır. Chung-Pfost eşitliği ise nişastalı ürünlerin sorpsiyon davranışını iyi tanımlamaktadır. Ancak yüksek şeker içerikli gıdalarda uygulanabilirliği bulgulanmamıştır. Modifiye Chung-Pfost eşitliği ise tahılların farklı sıcaklıklarda sorpsiyon karakteristiklerini tanımlayan standart eşitlik olarak kullanılmaktadır (ASAE, 1983).

Meyveler gibi yüksek şeker içerikli gıdaların su sorpsiyon izotermelerini tanımlamakta kullanılan en yaygın eşitlik Iglesias ve Chirifie eşitliğidir (Lomauro et al., 1985; Rao et al., 2005). Iglesias ve Chirifie eşitliği yüksek şeker içerikli 17 farklı taze meyvenin (muz, armut, çilek, kayısı, üzüm, incir gibi) sorpsiyon davranışı üzerinde incelenmiş ve tip 3 izoterme uyan, şekerin çözünmüş formda olduğu yüksek şeker içerikli taze meyvelerde, $0.5 a_w$ 'nin üzerinde başarılı sonuçlar verdiği bulgulanmıştır.

Oswin eşitliği ise tip II izoterme uyan sorpsiyon eğrilerine uygulanmaktadır. Genellikle protein ve nişasta içeren gıdaların sorpsiyon davranışının en iyi Oswin eşitliği ile tanımlandığı ifade edilmektedir (Lomauro et al., 1985; Rao et al., 2005). Wang and Brennan (1991) patateslerin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerini tanımlamakta Oswin eşitliğinin en uygun eşitlik olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Denemelerde hammadde olarak çam balı (80°Brix) kullanılmış ve Doğa Arı Ürünleri Gıda San. Tic. Ltd. Şti. Torbalı, İzmir firmasından temin edilmiştir. Denemeler öncesinde sıvı bal oda sıcaklığında ve ışık geçirmeyen ortamda muhafaza edilmiştir. Taşıyıcı materyal olarak %8 nem içeriğine sahip maltodekstrin (DE 5-7) ve anti-kekleşme ajanı olarak silikon dioksit (SiO₂) kullanılmış ve MARK Gıda Ltd. Şti., İzmir firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesi

Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile bal tozu üretimi öncesi kurutucu sistemlere beslenecek olan maltodekstrin, anti-kekleşme ajanı ve bal çözeltisi karışımının (besleme karışımı) içeriğinin ve kuru maddesinin belirlenmesi gerekmektedir.

3.2.1.1 Besleme karışımının hazırlanması

Besleme karışımı hazırlanırken ilk önce maltodekstrin ve silikondioksit 25°C'taki saf su içerisine ilave edilip, manyetik karıştırıcı üzerinde 300 dev/dak karıştırma hızında 30 dak süresince karıştırılarak çözündürülmüştür. Hazırlanan bu karışım içerisine bal ilavesi gerçekleştirilmiş ve karıştırma işlemine 10 dak daha devam edilmiştir. Karışım içerisinde topaklanma sonucu herhangi bir çözünmeyen kısmın kalmasını engellemek ve daha homojen bir karışım elde etmek amacıyla, hazırlanan besleme karışımı 3500 dev/dak karıştırma hızında IKA T25 Ultra Turrax homojenizatörde 5 dak süresince karıştırılmıştır. Besleme karışımının içeriğinin bal tozu kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, farklı içeriklere sahip besleme karışımları bekletilmeksizin, hava giriş sıcaklığı 180±2°C, hava çıkış sıcaklığı 80±2°C ve atomizasyon basıncı 588 kPa olan püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında kurutulmuştur.

3.2.1.2 Besleme karışımının içeriğinin optimize edilmesi

Besleme karışımının % kuru madde içeriği, % anti-kekleşme ajanı oranı (bu iki değişken proses değişkeni olarak seçildi), % bal ve % maltodekstrin oranını (karışım değişkenleri olarak seçildi) belirlemek amacıyla D-optimal birleşik dizayn kullanılarak optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Besleme çözeltisinin içeriğinin optimizasyonu kapsamında hazırlanan karışımlardaki bal oranı %50 ile %60 arasında değişirken maltodekstrin oranı ise %40 ile %50 arasında değişmektedir. Bal ve maltodekstrin oranlarına ait sınır değerleri gerçekleştirilen ön denemeler sonucunda belirlenmiştir. Besleme karışımı içerisindeki bal oranının %60'ın üzerine çıkması durumunda kurutma işlemi sonrasında toz ürün elde edilememektedir. Bu çalışma öncesi yürütülen ön denemeler (KM içeriği %25) dikkate alınarak, hazırlanan çözeltilerin kuru madde içerikleri %20 ile %30 arasında değişmektedir. Anti-kekleşme ajanının (silikon dioksit) oranı ise ön denemelerde %0.5 oranında kullanılmış olup bu çalışmada daha az anti-kekleşme ajanı kullanmak amacıyla anti-kekleşme ajanının son ürünlerdeki oranı %0.25-%0.5 arasında olacak şekilde denemeler yürütülmüştür. D-optimal birleşik dizayn için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri Çizelge 3.1'de ve deneme planı Çizelge 3.2'de görülmektedir. Her bir deneme için 1 kg besleme çözeltisi hazırlanmış ve sabit püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında sadece besleme çözeltisinin içeriğindeki değişimin kurutma üzerine etkisi incelenmiştir. Yanıt olarak toz ürünün akabilirliği (Carr İndeksi), % toz ürün verimi ve Hunter b değeri (sarılık indeksi) seçilmiştir.

Çizelge 3.1 D-Optimal Birleşik Dizayn için değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız değişken	Kod	Değişken tipi	Değişken seviyeleri				
Bal (%)	A	Karışım	50 (0)	52.5 (0.25)	55 (0.5)	57.5 (0.75)	60 (1)
Maltodekstrin (%)	B	Karışım	40 (0)	42.5 (0.25)	45 (0.5)	47.5 (0.75)	50 (1)
Kuru madde içeriği (%)	C	İşlem	20 (-1)	22.5 (-0.5)	25 (0)	27.5 (0.5)	30 (1)
Anti-kekleşme ajanı (%)	D	İşlem	0.25 (-1)	0.3125 (-0.5)	0.375 (0)	0.4375 (0.5)	0.5 (1)

Çizelge 3.2 D-Optimal Birleşik Dizayn deneme planı

Deneme No	Karışım değişkenleri		İşlem değişkenleri	
	A	B	C	D
1	55 (0.5)	45 (0.5)	0.5 (1)	30 (1)
2	50 (0)	50 (1)	0.5 (1)	20 (-1)
3	60 (1)	40 (0)	0.5 (1)	20 (-1)
4	50 (0)	50 (1)	0.5 (1)	30 (1)
5	60 (1)	40 (0)	0.25 (-1)	30 (1)
6	50 (0)	50 (1)	0.25 (-1)	20 (-1)
7	50 (0)	50 (1)	0.25 (-1)	30 (1)
8	55 (0.5)	45 (0.5)	0.5 (1)	20 (-1)
9	60 (1)	40 (0)	0.5 (1)	30 (1)
10	60 (1)	40 (0)	0.25 (-1)	20 (-1)
11	55 (0.5)	45 (0.5)	0.25 (-1)	20 (-1)
12	55 (0.5)	45 (0.5)	0.25 (-1)	30 (1)
13	55 (0.5)	45 (0.5)	0.25 (-1)	25 (0)
14	50 (0)	50 (1)	0.25 (-1)	25 (0)
15	60 (1)	40 (0)	0.25 (-1)	25 (0)
16	55 (0.5)	45 (0.5)	0.375 (0)	20 (-1)
17	50 (0)	50 (1)	0.375 (0)	20 (-1)
18	60 (1)	40 (0)	0.375 (0)	30 (1)
19	52.5 (0.25)	47.5 (0.75)	0.4375 (0.5)	25 (0)
20	60 (1)	40 (0)	0.4375 (0.5)	25 (0)
21	52.5 (0.25)	47.5 (0.75)	0.375 (0)	30 (1)
22	52.5 (0.25)	47.5 (0.75)	0.3125 (-0.5)	22.5 (-0.5)
23	57.5 (0.75)	42.5 (0.25)	0.3125 (-0.5)	27.5 (0.5)
24	60 (1)	40 (0)	0.5 (1)	30 (1)
25	50 (0)	50 (1)	0.5 (1)	20 (-1)
26	50 (0)	50 (1)	0.5 (1)	30 (1)
27	50 (0)	50 (1)	0.25 (-1)	30 (1)
28	60 (1)	40 (0)	0.5 (1)	20 (-1)

Elde edilen verilerin regresyon analizi sonucu her bir yanıt; Akabilirlik (CI), toz ürün verimi (V) ve Hunter b değeri (sarılık indeksi) (S) için karışım (bal ve maltodekstrin oranı) ve işlem (kuru madde ve anti-kekleşme ajanı içeriği) değişkenlerine bağlı olarak ikinci dereceden polinomiyal denklem (Eş. 18, 19, 20) oluşturulur.

$$CI = \beta_1 A + \beta_2 B + \alpha_1 AB + \alpha_2 AC + \alpha_3 AD + \alpha_4 BC + \alpha_5 BD + \delta_1 ABC + \delta_2 ABD + \delta_3 ACD + \delta_4 BCD + \gamma_1 AC^2 + \gamma_2 AD^2 + \gamma_3 BC^2 + \gamma_4 BD^2 + \varepsilon_1 ABC^2 + \varepsilon_2 ABD^2 + \varphi ABCD \quad (18)$$

$$V = \beta_1 A + \beta_2 B + \alpha_1 AB + \alpha_2 AC + \alpha_3 AD + \alpha_4 BC + \alpha_5 BD + \delta_1 ABC + \delta_2 ABD + \delta_3 ACD + \delta_4 BCD + \gamma_1 AC^2 + \gamma_2 AD^2 + \gamma_3 BC^2 + \gamma_4 BD^2 + \varepsilon_1 ABC^2 + \varepsilon_2 ABD^2 + \varphi ABCD \quad (19)$$

$$S = \beta_1 A + \beta_2 B + \alpha_1 AB + \alpha_2 AC + \alpha_3 AD + \alpha_4 BC + \alpha_5 BD + \delta_1 ABC + \delta_2 ABD + \delta_3 ACD + \delta_4 BCD + \gamma_1 AC^2 + \gamma_2 AD^2 + \gamma_3 BC^2 + \gamma_4 BD^2 + \varepsilon_1 ABC^2 + \varepsilon_2 ABD^2 + \varphi ABCD \quad (20)$$

Oluşturulan bu modellerin deneysel verileri ne ölçüde karşıladığı birleşik varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Bu yöntemle her bir faktörün lineer, quadratik ve interaksiyon etkilerinin yanıtlar üzerindeki istatistiksel önemlilikleri %95 güvenlik seviyesinde Fischer (F-testi) testi uygulanarak bulunmuştur. İstatistiksel olarak önemli olmayan ($p > 0.05$) etkiler modelden çıkarılmıştır. Bir modelin sistemin gerçek yanıtına uygun bir yaklaşım olup olmadığına, “lack of fit”den kaynaklanan hatanın önemsiz ve regresyondan kaynaklanan varyasyonun %95 güvenlik seviyesinde önemli olması koşuluyla karar verilmiştir. Ayrıca, modelin uygunluğu regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı ($\text{Adj-}R^2$), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) ve yeterli tahminleme (Adeq Precision) kullanılarak test edilmiştir.

Püskürtmeli kurutucuda bal tozu üretimi için besleme çözeltisinin içeriği püskürtmeli kurutma sonunda elde edilen toz ürünün verimi, akabilirliği (CI), Hunter b değeri (sarılık indeksi) dikkate alınarak optimum besleme çözeltisi içeriği belirlenmiştir. D-Optimal birleşik dizayn deneme desenine göre gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında Carr İndeks değeri minimum, toz ürün verimi ve Hunter b değeri maksimumu sağlayan optimum karışım ve işlem koşulları “desirability fonksiyonu” metodu kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, regresyon analizi sonucu elde edilen modeller kullanılarak, optimum noktanın belirlenmesinde büyük kolaylık sağlayan izohips ve yanıt yüzey eğrileri çizilmiştir.

Matematiksel olarak belirlenen optimum besleme çözeltisi içeriğine sahip besleme karışımı yukarıda belirtilen koşullarda kurutulmuştur. Optimum noktanın deneysel doğrulanması aşamasında 3 doğrulama denemesi gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için, optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek T -testi uygulanarak belirlenmiştir. Tek örnek T -testi SPSS, 2006 (15.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Regresyon analizi, istatistiksel analizler, izohips ve yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon Design Expert Version 7.0 (Statease Inc.) paket programı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.2 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi

Püskürtmeli kurutma işlemi Niro-Atomizör Mobile Minor modeli pilot ölçekli püskürtmeli kurutucuda (Şekil 3.1) gerçekleştirilmiştir. Ekipman 1.20 m yükseklikte yalıtılmış, üst kısmı silindirik alt kısmı konik bir kurutma kabininden oluşmaktadır. Atomizörün bulunduğu haznenin çapı 0.87m'dir. Basınçlı hava ile 23000-32000dev/dak hız aralığında ayarlanabilen santrifüj etkili disk atomizör, kurutulacak materyali çok ufak damlacıklar halinde kurutma kabine dağıtmaktadır. 80 kg/h hava emme kapasiteli fan yardımı ile emilen hava, elektrikli ısıtıcılar yardımı ile istenilen giriş sıcaklığına ısıtılmakta ve kurutma haznesine yukarıdan paralel akımlı olarak beslenmektedir. Isıtıcı, panel üzerindeki düğmenin çeşitli pozisyonlarına bağlı olarak farklı güçlerde çalıştırılabilmekte ve istenilen hava giriş sıcaklıkları elde edilebilmektedir Girişte ve çıkışta bulunan ısı eşler yardımı ile giren ve çıkan havanın sıcaklığı ölçülmektedir. Ayrıca, kurutucu üzerindeki panelde bulunan diğer göstergelerden basınç ve gücü ayarlayabilmek mümkündür. Kurutulmuş ürün havadan bir siklon separatörde ayrılmakta, ürün kabinin alt kısmındaki ürün toplama kabından alınmaktadır.



Şekil 3.1 Kurutma işleminde kullanılan Niro-Atomizör pilot ölçekli püskürtmeli kurutucu

3.2.2.1 Püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinin optimizasyonu

Besleme çözeltisinin içeriğinin belirlenmesinin ardından, püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında bal tozu üretimi gerçekleştirilerek, bal tozu üretimi için optimum püskürtmeli kurutucu işlem koşulları CCRD (Merkezi Tümlşik Dizayn, Central Composite Rotatable Design) deneme dizaynına göre belirlenmiştir. Püskürtmeli kurutma işlem koşullarından hava giriş sıcaklığı 170-200°C, hava çıkış sıcaklığı 65-80°C (istenen çıkış sıcaklığı besleme hızı peristaltik pompa ile ayarlanarak kontrol edilmiştir) aralığında olacak şekilde CCRD deneysel tasarıma göre ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkların alt ve üst sınırları literatüre ve karışımın kuru ağırlığının camsı geçiş sıcaklığına göre belirlenmiştir. Bu sınırlar ön denemelerle de test edilmiştir. Püskürtmeli kurutucu giriş ve çıkış sıcaklıklarının yanı sıra atomizör hava basıncının (353.6-588 kPa) ürün kalitesi üzerine etkisi planlanan CCRD deneme desenine göre incelenmiştir. CCRD deneme desenine göre püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinin aralıkları Çizelge 3.3’de ve deneme planı ise Çizelge 3.4’de görülmektedir.

Çizelge 3.3 CCRD deneme deseni için değişkenler ve seviyeleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Seviyeler				
	-1.68	-1	0	1	1.68
X ₁ , Hava giriş sıcaklığı, T _i (°C)	170	176	185	194	200
X ₂ , Hava çıkış sıcaklığı, T _o (°C)	65	68	72.5	77	80
X ₃ , Atomizasyon basıncı, P (kPa)	294	353.6	441	528.4	588

Bağımsız değişkenler olarak; hava giriş sıcaklığı (X₁), hava çıkış sıcaklığı (X₂) ve atomizör hava basıncı (X₃); bal tozunun aroma içeriği (Y₁), camsı geçiş sıcaklığı (Y₂) (T_g), HMF içeriği (Y₃) ve akabilirlik (Y₄) (CI) değerleri ise sistemin yanıtı (bağımlı değişkenler) olarak seçilmiştir. Farklı işlem koşullarında üretilen bal tozunun aroma içeriği, camsı geçiş sıcaklığı, HMF içeriği ve akabilirlik değeri yanı sıra nem içeriği, su aktivitesi, higroskopisi, Hunter L, a ve b renk değerleri, partikül çapı, açıklık, tekdüzelik, partikül yoğunluğu, partikül morfolojisi, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, sıkıştırılabilirlik, ıslanabilirlik, dağılabilirlik, çözünürlük değerleri analiz edilerek belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 CCRD deneme planı

Deney No	Hava giriş sıcaklığı, T_i (°C) (X_1)	Hava çıkış sıcaklığı, T_o (°C) (X_2)	Atomizasyon basıncı, P (kPa) (X_3)	Besleme debisi (ml/s)
1	176.08 (-1)	68.04 (-1)	353.59 (-1)	0.958
2	193.92 (+1)	68.04 (-1)	353.59 (-1)	1.094
3	176.08 (-1)	76.96 (+1)	353.59 (-1)	0.855
4	193.92 (+1)	76.96 (+1)	353.59 (-1)	1.026
5	176.08 (-1)	68.04 (-1)	528.41 (+1)	0.958
6	193.92 (+1)	68.04 (-1)	528.41 (+1)	1.265
7	176.08 (-1)	76.96 (+1)	528.41 (+1)	0.821
8	193.92 (+1)	76.96 (+1)	528.41 (+1)	1.094
9	170.00 (-1.68)	72.50 (0)	441.00 (0)	0.889
10	200.00 (+1.68)	72.50 (0)	441.00 (0)	1.197
11	185.00 (0)	65.00 (-1.68)	441.00 (0)	1.163
12	185.00 (0)	80.00 (+1.68)	441.00 (0)	0.889
13	185.00 (0)	72.50 (0)	294.00 (-1.68)	1.060
14	185.00 (0)	72.50 (0)	588.00 (+1.68)	0.958
15	185.00 (0)	72.50 (0)	441.00 (0)	1.094
16	185.00 (0)	72.50 (0)	441.00 (0)	1.060
17	185.00 (0)	72.50 (0)	441.00 (0)	1.094
18	185.00 (0)	72.50 (0)	441.00 (0)	1.094
19	185.00 (0)	72.50 (0)	441.00 (0)	1.060
20	185.00 (0)	72.50 (0)	441.00 (0)	1.026

Yanıtlar (Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4) ile bağımsız değişkenler (X_1 , X_2 , X_3) arasındaki ilişki bilinmediğinden ikinci dereceden polinomiyal bir modelle (Eş. 21, 22, 23, 24) gerçek yanıt fonksiyonuna yaklaşılabileceği varsayılır. Böyle bir modelin fit edilebilmesi için gerekli deneysel veriler ‘CCRD’ deneme planı izlenerek elde edilmiştir.

$$Y_1 = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_{ji} \quad (k = 1,2,3) \quad (21)$$

$$Y_2 = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_{ji} \quad (k = 1,2,3) \quad (22)$$

$$Y_3 = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_{ji} \quad (k = 1,2,3) \quad (23)$$

$$Y_4 = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_{ji} \quad (k = 1,2,3) \quad (24)$$

Oluşturulan bu modellerin deneysel verileri ne ölçüde karşıladığı varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Bu yöntemle her bir faktörün lineer, quadratik ve interaksiyon etkilerinin yanıtlar üzerindeki istatistiksel önemlilikleri %95 güvenlik seviyesinde Fischer (F-testi) testi uygulanarak bulunmuştur. Her bir etki için hesaplanan F_{cal} ile tablo F_{tab} değerleri karşılaştırılmış ve istatistiksel olarak önemli olmayan etkiler modelden çıkarılmıştır. Bir modelin sistemin gerçek yanıtına uygun bir yaklaşım olup olmadığına, “lack of fit”den kaynaklanan hatanın önemsiz ve regresyondan kaynaklanan varyasyonun %95 güvenlik seviyesinde önemli olması koşuluyla karar verilmiştir. Ayrıca, modelin uygunluğu regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı ($Adj-R^2$), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) ve tahminlenmiş çoklu belirleme katsayısı ($Pre-R^2$) kullanılarak test edilmiştir.

Diğer yandan, regresyon ve varyans analizinde yapılmış olan varsayımların (kalıntı hatanın birbirinden bağımsız normal dağılışa sahip olduğu ve ortalamasının sıfır ve varyansının sabit) geçerliliğini belirlemek için her bir modele ait diagnostik durum istatistikleri kalıntıya karşı normal % olasılık grafiği ve tahminlenen değerlere karşı kalıntı hata grafiği elde edilmiştir.

Tüm bu analizler sonunda elde edilen modeller kullanılarak çalışılan deneysel bölge içerisinde maksimum aroma içeriği ve camsı geçiş sıcaklığı; minimum HMF içeriği ve kabul edilebilir akabilirlik değerini sağlayan optimum işlem koşulları “desirability fonksiyonu” metodu kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, regresyon analizi sonucu elde edilen modeller kullanılarak, optimum noktanın belirlenmesinde büyük kolaylık sağlayan izohips ve yanıt yüzey eğrileri çizilmiştir.

Optimum noktanın deneysel doğrulanması aşamasında matematiksel olarak belirlenen püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinde 5 doğrulama denemesi gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için, optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek T -testi uygulanarak belirlenmiştir. Tek örnek T -testi SPSS, 2006 (15.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Regresyon analizi, istatistiksel analizler, izohips ve yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon Design Expert Version 7.0 (Statease Inc.) paket programı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.3 Dondurarak kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi

Besleme içeriğinin belirlenmesinin ardından, optimum içeriğe sahip besleme karışımı dondurarak kurutma yöntemi ile de kurutulmuş ve bal tozunun fiziksel ve kimyasal kalite özellikleri açısından püskürtmeli kurutma yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanan besleme karışımı petri kapları içerisine 20 g olacak şekilde yayılmıştır. Daha sonra hava üflemeli dondurucuda (-12°C) (Frigoscandia, Helsinborg, Sweden) iki saat içerisinde çok hızlı bir şekilde dondurulup, -25°C'deki soğuk hava deposunda 1 gün süreyle bekletilmiştir. Daha sonra dondurulmuş besleme karışımı 10°C plaka sıcaklığına sahip laboratuvar ölçekli dondurarak kurutucuda (liyofilizatör) (Armfield Limited-FT33 Vacuum Freeze Drier) 10 saat süresince kurutulmuştur. Bu işlem sırasında kondenser sıcaklığı -48 ile -52°C arasında değişim göstermiştir.

3.2.4 Analiz yöntemleri

3.2.4.1 Nem tayini

Sıvı balda nem tayini AOAC (1995) (969.38)'da belirtildiği üzere refraktrometrede kırılma indisinin belirlenmesiyle tespit edilmiştir. Bal tozlarının nem içerikleri vakumlu etüv yöntemi ile 0.99'luk korelasyonun sağlandığı halojen kurutmalı nem tayin cihazında (Ohaus MB45, Switzerland) belirlenmiştir.

3.2.4.2 Su aktivitesi

Bal tozu örneklerinin su aktivitesi, ± 0.001 hassasiyete sahip su aktivitesi ölçüm probu (Testo- AG 400, Germany) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, yaklaşık 3-4 g toz örnek hızlı bir şekilde aletin paslanmaz çelikten yapılmış sızdırmaz haznesine yerleştirilmiştir. Su aktivitesi değerinde 10 dak boyunca 0.001' den az bir değişim olduğunda, sistemin dengeye ulaştığı kabul edilmiş ve cihazın göstergesinden su aktivitesi değeri okunmuştur.

3.2.4.3 Higroskopi

Higroskopi için, 1g toz örnek 4 cm'lik cam petri kaplarına konulduktan sonra 25°C'ta içerisinde %75.3 RH'ı sağlayacak olan doygun NaCl çözeltisi içeren desikatöre yerleştirilmiştir. 10 dakikalık aralıklar ile tartım alınarak 90 dak sonundaki kütle artışı hesaplanmıştır.

3.2.4.4 Renk Tayini

Bal tozlarında renk, Hunter L, a ve b değerleri ölçülerek (Konica Minolta, CR-300) belirlenmiştir (Hunter, 1975). Örneklerin ΔE (Eş. 25) renk değişim, Croma (Eş. 29) ve Hue (Eş. 30) değerleri hesaplanmıştır.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (25)$$

$$\Delta L = L_{0.gün} - L_{örnek} \quad (26)$$

$$\Delta b = b_{0.gün} - b_{örnek} \quad (27)$$

$$\Delta a = a_{0.gün} - a_{örnek} \quad (28)$$

$$Croma = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (29)$$

$$Hue = \arctan b/a \quad (30)$$

3.2.4.5 Ürün verimi

Farklı içeriklere sahip besleme çözeltilerinin püskürtmeli kurutucuda ürün verimleri Eş. 31'e göre hesaplanmıştır.

$$\% Verim = \frac{Toz\ ürün\ (g)}{Besleme\ çözeltisi\ (g) * (Kuru\ madde/100)} \times 100 \quad (31)$$

3.2.4.6 Partikül yoğunluğu

Bal tozlarının partikül yoğunluğu Barbosa-Canovas et al. (2005)'e göre, sıvı piknometresi yöntemi ile çözgen olarak 2-propanol kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir ve Eş. 32'ye göre toz ürünlerin partikül yoğunluğu hesaplanmıştır.

$$\rho_p = \frac{(m_s - m_0)\rho}{(m_l - m_0) - (m_{sl} - m_s)} \quad (32)$$

Burada; m_s : toz ürün ile dolu piknometre ağırlığı (g), m_0 : boş piknometre ağırlığı (g), ρ : 2-propanol'ün yoğunluğu (0.785 g/ml), m_l : 2-propanol dolu piknometre ağırlığı (g), m_{sl} : toz ürün ve 2-propanol dolu piknometre ağırlığı (g) dir.

3.2.4.7 Partikül boyut dağılımı

Bal tozlarının partikül boyut dağılımı $D_{[4,3]}$ (μm), açıklık ve tekdüzelik değerleri LLD (Laser Light Diffraction) cihazı kullanılarak (Malvern Mastersizer Model 2000), Akdeniz Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Çözgen olarak 2-propanol kullanılmıştır. Toz ürünün partikül boyutu ortalama hacimsel alan boyutu ($D_{[4,3]}$) olarak ifade edilmiş ve Eş. 33 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (33)$$

n_i ; d_i çapına sahip partikül sayısını ifade etmektedir.

Açıklık yığın içindeki partiküllerin dağılımını ifade etmekte olup Eş. 34'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{açıklık} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (34)$$

d_{90} , d_{10} ve d_{50} sırasıyla %90, %10 ve %50 kümülatif hacme sahip eşdeğer hacimsel çapları ifade etmektedir.

3.2.4.8 Partikül morfolojisi

Bal tozlarının partikül morfolojisi (x1650), taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI, QUANTA 250 FEG) kullanılarak belirlenmiştir. SEM çalışmaları İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi tarafından hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.9 Yığın yoğunluğu ve Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu

Bal tozlarının yığın yoğunluğu, 10 ml hacme sahip silindirik bir kap içerisine hava boşluğu kalmayacak şekilde ancak her hangi bir basınç uygulamaksızın doldurulmasıyla, kütle/hacim oranından hesaplanmıştır (Bhandari et al., 1992). Yığın yoğunluğu, ρ_b kg/m³ olarak verilmiştir. Sıkıştırılmış yoğunluk ise, 2 g toz örneğin 10 ml hacme sahip silindirik kabın içerisine doldurulup sıkıştırılması ile kütle/ hacim oranından belirlenmiştir (Bhandari et al., 1992). Sıkıştırılmış yoğunluk ρ_t kg/m³ olarak verilmiştir.

3.2.4.10 Akabilirlik ve Sıkıştırılabilirlik

Yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinden hesaplanarak Carr İndeks (CI) (Carr, 1965) ve Hausner oranı (HR) (Hausner, 1967) terimi Eş. 35 ve 36 ile belirtilmiştir.

$$CI = \frac{(\rho_t - \rho_b)}{\rho_t} \quad (35)$$

$$HR = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad (36)$$

Carr (1965) toz ürünlerin yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yığın yoğunluklarını kullanarak belirlediği “Carr İndeks (CI)” değerlerine göre; CI değerinin 15’ten küçük olması durumunda akabilirliği çok iyi, 15-20 arasında iyi, 20-35 arasında zayıf, 35-45 arasında kötü, 45’ten büyük ise çok kötü olarak tanımlamıştır.

3.2.4.11 Islanabilirlik

Toz örneğin ıslanabilirlik analizi için 250 ml’lik bir beherin içinde, 25±1°C’ta 100 ml saf su hazırlanmıştır. Beher ve cam huniden oluşan bir düzenek oluşturulup, beherdeki sıvı yüzeyi ile huninin alt kısmı arasındaki mesafe 10 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Huninin içerisine bir cam test tüpü yerleştirilip, toz örnek (1g) test tüpünün çevresine konulmuştur. Son olarak toz örneğin tamamıyla ıslanma süresi ölçülmüştür (Jinapong et al., 2008).

3.2.4.12 Dağılabilirlik

Dağılabilirlik analizi için 50 ml'lik behere $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'ta 10 ml saf su konulup, üzerine toz örnek (1g) eklenmiştir. Bir kaşık yardımıyla, 15 s içerisinde saat yönünde ve aksi yönde 25 dairesel hareket yapıldıktan sonra karıştırmaya son verilmiştir. Rekonstitüe örnek $212\ \mu\text{m}$ 'lik elekten süzülüp ve süzüntüden 1 ml örnek alınıp, darası alınmış alüminyum kaba aktarılmıştır. Etüvde $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'ta 4 saat süreyle bekletilerek, % dağılabilirlik aşağıdaki denkleme (Eş.37) göre hesaplanmıştır (Jinapong et al., 2008).

$$\% \text{Dağılabilirlik} = \frac{(10+a) \times \% \text{TS}}{a \times \left(\frac{100-b}{100} \right)} \quad (37)$$

a : toz miktarı (g)

b : tozun nem içeriği (%)

% TS : Elekten geçen rekonstitüe örneğin yüzde kuru madde miktarı

3.2.4.13 Çözünabilirlik

Çözünabilirlik analizi için 1 g toz örnek 25 ml saf su ile seyreltildikten sonra 3000 dev/dak 5dak süre boyunca mekanik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar endorf tüplerine aktarılıp, 5 dak boyunca 3000 dev/dak ile santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrasında üstte kalan sıvı metal petri kaplarına aktarılmış ve etüvde 105°C ' ta 4 saat süreyle kurutulmuştur. % çözünabilirlik toz kütlesi/çözelti hacmi olarak verilmiştir (Cano-Chauca et al. ,2005).

3.2.4.14 Camsı geçiş sıcaklığı, T_g

Yaklaşık olarak 6 mg örnek alüminyum kap içerisinde tartılmış ve ağız hava geçirmeyecek şekilde kapatılmıştır. Örneklerin camsı geçiş sıcaklığı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) (Q2000, TA Instruments, New Castle, Del., USA) kullanılarak belirlenmiştir. Örnekler ilk önce 25°C 'den -40°C 'ye soğutulmuş, daha sonra $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ sıcaklık artışıyla -40°C 'den 110°C 'ye kadar ısıtılmıştır. Analiz sonucunda başlangıç camsı geçiş sıcaklığı (T_0), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve camsı geçiş sıcaklığı sonu (T_e) tespit edilmiştir.

3.2.4.15 Aroma analizi

Sıvı bal ve bal tozunda aroma analizi Statik Tepe boşluğu-Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi (SHS-GC-MS) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Örnek hazırlama aşamasında 5 g sıvı bal ve 5g sıvı bal içeren bal tozu (~6.9 g) örneği 5 ml saf su içerisinde sulandırılıp üzerine 2 g NaCl ilave edilerek 20 ml'lik tepe boşluğu viallerine aktarılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Statik tepe boşluğu örnekleme Agilent 7697A cihazında 20 ml vialler içerisine hazırlanan örneklerin 90°C'de 15 dakika bekletilmesi ve otomatik olarak GC'ye enjekte edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. GC-MS çalışma koşulları ise aşağıdaki şekildedir.

Cihaz: Gaz Kromatografisi Agilent 7820A

Kütle spektrometresi Agilent 5975 Series MSD

Kolon: HP-5-MS 30 m uzunluk, 0.25 mm iç çap, 0.25 µm film kalınlığı

Enjeksiyon sıcaklığı: 250°C

Enjeksiyon modu: Splitless

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1.1 ml/dak

Fırın sıcaklık programı: Başlangıç sıcaklığı 40°C olup, 3 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Sıcaklık 4°C/dak artırılarak 120°C'ye getirilmiştir. 120°C'de bekletilmeksizin, 10°C/dak artışla 230°C'ye getirilerek bu sıcaklıkta 8 dakika tutulmuştur.

Elektron enerjisi: 70 eV

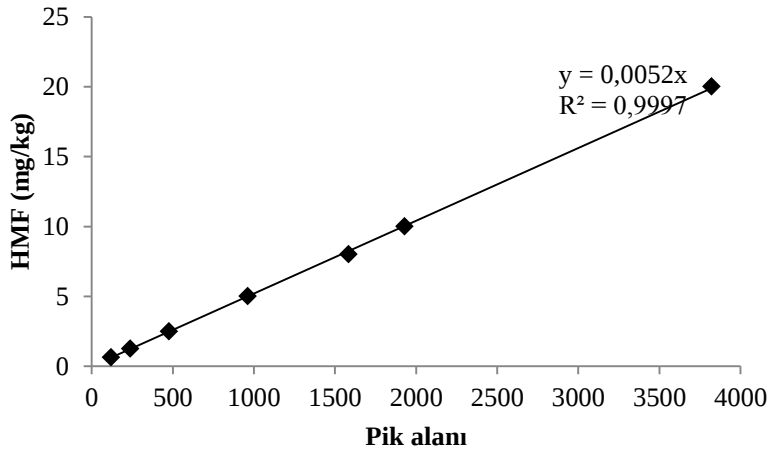
Dedektör sıcaklığı: 230°C

MS kütüphanesi: Wiley kütüphanesi

3.2.4.16 Hidroksimetilfurfural (HMF)

HMF analizi HPLC (Shimadzu LC20a, Japan) cihazı kullanılarak yapılmıştır. HMF analizi için 6.9 gram bal tozu alınarak, 50 ml'ye saf su ile seyreltilmiştir. Daha sonra 0.45 mikrometre'lik şırınga ucu membran filtreden süzülüp otomatik enjeksiyon yardımı ile HPLC cihazına verilmiştir. Hazırlanan kalibrasyon eğrisi (Şekil 3.2) kullanılarak örnek içerisindeki HMF miktarı belirlenmiştir. HMF analizi için kullanılan cihaz ve kromatografik koşullar; 1 ml/dak akış hızında, mobil fazı %80 saf su + %20 metanol olan ve DAD dedektörde 285 nm dalga boyunda, oda sıcaklığında işlem yapılmıştır. Kolon özelliği ise: C18, partikül çapı 3 mikrometre, kolon LxID; 150x4.6.

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması için HMF standartı (Sigma-Aldrich) saf su ile seyreltilerek 0.625-20 mg/kg arasında HMF içerecek şekilde hazırlanmış olup yukarıda belirtilen HPLC çalışma koşullarında pik alanları belirlenmiştir. Pik alanları ile HMF içerikleri arasındaki ilişki Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 HMF kalibrasyon eğrisi

3.2.4.17 Duyusal analiz

Duyusal değerlendirme, bal tozu örneklerinin topaklanma derecesi, renk, bal lezzeti yoğunluğu, yanık lezzet ve yabancı lezzet özellikleri için 5 puanlık skala kullanılarak, 5 kişilik yarı eğitilmiş panel grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bal tozunun duyusal değerlendirilmesinde kullanılan değerlendirme formu Çizelge 3.5'de görülmektedir.

Çizelge 3.5 Bal tozu duyuşal değeriendirme formu

Özellik	Nitelik	Puan
Topaklanma durumu	Yok, bal tozu rahatlıkla dağılıyor	5
	Bal tozunda hafif topaklanma mevcut	4
	Bal tozu orta düzeyde topaklanma mevcut	3
	Bal tozu çok fazla topaklanmış	2
	Bal tozu aşırı topaklanmış dağılmıyor	1
Renk	Koyu kremsi sarı	5
	Açık kremsi sarı	4
	Kremsi	3
	Beyaz	2
	Kahverengi kremsi	1
Bal lezzeti yoğunluğu	Bal lezzeti çok belirgin	5
	Bal lezzeti belirgin	4
	Bal lezzeti orta düzeyde belirgin	3
	Bal lezzeti zayıf	2
	Bal lezzeti yok	1
Yanık lezzet	Yanık lezzet yok	5
	Yanık lezzet zayıf	4
	Yanık lezzet orta düzeyde belirgin	3
	Yanık lezzet belirgin	2
	Yanık lezzet çok belirgin	1
Yabancı lezzet	Yabancı lezzet yok	5
	Yabancı lezzet zayıf	4
	Yabancı lezzet orta düzeyde belirgin	3
	Yabancı lezzet belirgin	2
	Yabancı lezzet çok belirgin	1

3.2.5 Depolama yöntemi

Depolama denemeleri optimum işiem koşullarında, püskürtmeli kurutma yöntemiyle üretilmiş bal tozlarının, alüminyum kaplı polietilen (ALPE) (12 µm PET + 8 µm AL + 50 µm LDPE) ambalaj materyali içerişine yerleştirildikten sonra kontrollü koşullarda; 4°C sıcaklıkta ve %90 RH'da 180 gün (6 ay) süre ile; 25°C sıcaklıkta ve %50 RH'da 180 gün (6 ay) süre ile; 60°C sıcaklıkta ve %50 RH'da 90 gün (3 ay) süre ile depolanması ile gerçekleştirilmiştir. Depolama denemeleri 2 kez tekrar edilmiştir.

3.2.6 Bal tozu nem adsorpsiyon eğrilerinin belirlenmesi ve sorpsiyon izoterm eşitliklerinin matematiksel analizi

Standart statik, gravimetrik yöntem kullanılarak, dondurarak ve püskürtmeli kurutma yöntemleri ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin adsorpsiyon izotermi 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta belirlenmiştir (Spiess and Wolf, 1983; Labuza, 1984). Adsorpsiyon denemeleri için, örnekler denemeden önce 65°C vakum etüvde 4 saat kurutulmuştur. Adsorpsiyon denemeleri, ağız contalı 1 litrelik cam kavanozlar içine yerleştirilmiş su aktivitesi bilinen doygun tuz çözeltileri üzerinde ($0.1 < a_w < 0.9$ aralığında) sabit sıcaklıktaki bir ortamda, COST-90 projesi kapsamında Wolf et al. (1985) ve Labuza (1984) tarafından önerildiği gibi, gerçekleştirilmiştir. Örnekler 0.3 g (± 0.001 g) olmak üzere, darası alınmış cam tartım kaplarına konulduktan sonra cam ayaklar üzerinde doygun tuz çözeltisi içeren kavanozlara yerleştirilmiştir. Doygun tuz çözeltisinin spesifikasyonları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Kullanılan 9 adet doygun tuz çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki relatif rutubetleri Greenspan (1977) tarafından belirtilen verilerden alınmıştır (Çizelge 3.7) %50 relatif rutubetten yüksek deneme ortamlarında küf üremesini önlemek amacıyla, her sorpsiyon kavanozuna 5ml toluen içeren kaplar ilave edilmiştir (Labuza, 1984; Wolf et al., 1985; Rapusas et al., 1993). Sorpsiyon kavanozları sıcaklık ($\pm 1^\circ\text{C}$) kontrollü inkübatörlere yerleştirilmiş ve adsorpsiyon denemeleri 4, 25 ve 45°C olmak üzere 3 farklı sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Her deneme 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler sabit ağırlığa (± 0.01 g) ulaşmaya kadar (yaklaşık sekiz hafta) denge için bekletilmiştir. Sabit ağırlığa ulaşan örneklerin denge nem içerikleri (kg su/kg KM) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.6 COST-90 Projesine göre doygun tuz çözeltilerinin hazırlama özellikleri

Sorpsiyon Kavanozu	Tuz	Tuz (g)	Su (g)
1	LiCl	150	85
2	CH ₃ COOK	200	65
3	MgCl ₂	200	25
4	K ₂ CO ₃	200	90
5	Mg(NO ₃) ₂	200	30
6	NaBr	200	80
7	NaCl	200	60
8	NH ₃ SO ₄	200	70
9	KCl	200	80

Çizelge 3.7 Doygun tuz çözeltilerinin 4, 25 ve 45°C'taki su aktivite değerleri (Greenspan, 1977)

Tuz	$a_w(4^\circ\text{C})$	$a_w(25^\circ\text{C})$	$a_w(45^\circ\text{C})$
LiCl	0.113	0.113	0.112
CH ₃ COOK	0.243	0.226	0.208
MgCl ₂	0.339	0.327	0.316
K ₂ CO ₃	0.431	0.432	0.432
Mg(NO ₃) ₂	0.587	0.529	0.497
NaBr	0.643	0.576	0.522
NaCl	0.758	0.753	0.750
NH ₃ SO ₄	0.826	0.810	0.797
KCl	0.878	0.843	0.816

Sorpsiyon izotermlerinin matematik modellerle ifadesi konusunda yapılan detaylı literatür çalışması, gıdaların sorpsiyon izotermlerinin birden fazla sorpsiyon modeli ile tanımlanabildiğini göstermiştir (Lomauro et al., 1985). En uygun sorpsiyon modelinin seçiminde esas alınan kriterler, modelin deneysel verilere uygunluk derecesi ve önerilen modelin basit olmasıdır.

Deneysel verilerin değerlendirilmesinde GAB, BET ve Çizelge 2.5'deki tüm eşitlikler analiz edilmiştir.

Modeldeki parametreler deneysel sorpsiyon verilerinden, hata kareleri toplamını minimize eden non-linear regresyon analizi (SPSS 16.0 for Windows) kullanılarak saptanmıştır.

İncelenen eşitliğin amaca uygunluğunun saptanabilmesi için R^2 yanısıra, ortalama % bağıl sapma (P) ve hata kareleri kökü (RMSE) değerleri esas alınmış ve aşağıda eşitliklerde (Eş. 38 ve 39) gösterilmiştir.

$$\%P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|M_{ei} - M_{ci}|}{M_{ei}} \quad (38)$$

$$\%RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|M_{ei} - M_{ci}|}{M_{ei}} \right)^2} \times 100 \quad (39)$$

Burada, M_{ei} , deneysel nem içeriği (kuru temel) ; M_{ci} , model ile hesaplanan nem içeriği (kuru temel); N , deneysel veri sayısıdır. P değerleri %10'nun altında ise ve RMSE ne kadar küçük ise önerilen model kabul edilebilir olarak düşünölmektedir (Lomauro et al., 1985; Kaymak-Ertekin and Sultanoğlu, 2001; Kaymak-Ertekin and Gedik, 2004; Wang and Brennan, 1991).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Besleme Karışım İçeriğinin Belirlenmesi

Püskürtmeli kurutucuda bal tozu üretimi için besleme çözeltisinin içeriği D-Optimal Birleşik Dizayn kullanılarak belirlenmiştir. Karışım (bal ve maltodekstrin (MD) oranı) ve işlem (kuru madde (KM) ve anti-kekleşme ajanı (SiO_2) içeriği) değişkenlerinin sabit püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında (hava giriş sıcaklığı 180°C , hava çıkış sıcaklığı 80°C ve atomizasyon basıncı 588 kPa) üretilen bal tozunun akabilirlik (CI), toz ürün verimi ve Hunter b değeri (sarılık indeksi) üzerine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan karışımlardaki bal oranı %50 ile %60 arasında değişirken maltodekstrin oranı ise %40 ile %50 arasında değişmektedir. D-Optimal Birleşik Dizayn deneme desenine göre hazırlanan çözeltilerin kuru madde içerikleri ve anti-kekleşme ajanının son ürünlerdeki oranı sırası ile %20-%30 ve %0.25-%0.50 arasında değişmektedir. Bağımsız işlem ve karışım değişkenlerinin yanıtlar üzerine etkisi regresyon analizi ile Design-Expert paket programı kullanılarak modellenmiş, bal tozunun akabilirlik (CI), toz ürün verimi ve Hunter b değeri (sarılık indeksi) dikkate alınarak işlem optimize edilmiştir.

Model eşitliğindeki katsayıların belirlenmesi ve modelin oluşturulması için tasarlanan deneme planı ve elde edilen deneysel yanıtlar sırası ile Çizelge 3.2 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 D-Optimal Birleşik Dizayn deneme planı izlenerek elde edilen deneysel sonuçlar

Den. No	ρ_b (kg/m ³)	ρ_t (kg/m ³)	CI	Hunter b değeri	Verim (%)
1	375.5	524.2	28.36	12.58	70.65
2	396.9	600.9	33.95	10.79	70.41
3	476.4	680.2	29.91	15.05	61.22
4	379.9	522.6	27.30	11.32	78.57
5	471.8	588.0	19.71	14.41	68.40
6	361.9	513.6	29.47	10.91	71.07
7	343.2	539.0	36.28	11.53	76.12
8	381.6	581.4	34.34	12.13	78.37
9	445.9	577.8	22.77	15.95	69.73
10	458.6	650.0	29.42	14.30	72.86
11	385.6	595.3	35.25	12.34	72.76

12	377.6	535.5	29.36	12.74	78.78
13	351.6	531.2	33.82	12.50	75.47
14	352.0	547.6	35.72	10.90	76.90
15	466.0	607.5	23.30	15.59	64.49
16	368.2	538.0	31.57	11.96	71.63
17	355.7	541.1	34.20	9.74	65.66
18	491.0	629.3	21.98	15.56	67.59
19	340.4	468.9	27.40	11.69	74.45
20	432.9	602.3	28.12	15.67	67.14
21	345.5	503.4	31.38	11.62	77.28
22	377.7	551.6	31.46	10.94	74.29
23	441.1	597.6	26.20	13.16	74.95
24	531.3	617.0	13.88	16.17	65.48
25	346.6	544.7	36.38	10.92	69.80
26	356.1	492.0	27.64	11.23	77.45
27	358.9	553.8	35.19	10.98	75.71
28	429.7	601.7	28.59	14.19	66.53

4.1.1 Modelin oluşturulması

Optimizasyon çalışmasında yer alan işlem değişkenleri ile her bir yanıt arasındaki ilişkiyi ifade eden matematiksel model quadratik regresyon analizi yapılarak oluşturulmuştur. Bunun için modellere her bir değişkenin öncelikle lineer etki terimleri, daha sonra quadratik ve interaksiyon etki terimleri sırası ile toplu halde eklenmiş ve kareler toplamındaki artış ve model uygunsuzluğu testi (lack of fit) değerleri analiz edilmiştir.

Çizelge 4.1’de verilen sonuçlara göre, üç yanıt (akabilirlik (CI), toz ürün verimi ve hunter b değeri) için quadratik terimlerin eklenmesinin modelleri önemli ölçüde geliştirdiği bulgulanmıştır. Akabilirlik (CI), toz ürün verimi ve Hunter b değeri tahminlenmesi için en uygun model tipi, ikinci dereceden polinomiyal modellerdir. DeneySEL verilerin ikinci dereceden polinomiyal modele fit ettirilmesine ilişkin varyans analizi Çizelge 4.2’de verilmiştir. Burada, elde edilen tüm regresyon modellerinin %99 güven seviyesinde önemli olduğu görülmektedir. Her bir bağımsız değişkenin yanıtlar üzerindeki lineer, interaksiyon ve quadratik etkilerinin istatistiksel olarak önemliliği de Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Etkilerin istatistiksel olarak model açısından önemliliği F ve p -değerlerinden bulunmuştur. p -değeri 0.05’ten büyük olan etkiler önemsiz

kabul edilmiş ve bu terimler modelden çıkarılmıştır. Ayrıca, bu Çizelge 4.2’de kalıntı hata, deneysel dizaynın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanmasıyla saf deneysel hata ve model uygunsuzluğu (lack of fit) olarak ayrılmıştır. İdeal olarak modelin, matematiksel formunun uygunsuzluğu (lack of fit) için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir (Myers and Montgomery,1995). Her üç yanıt için ikinci dereceden polinomial model, %99 güven seviyesinde önemli ve model uygunsuzluğu (lack of fit) %95 güven seviyesinde önemsiz çıkmıştır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Her bir yanıt üzerine lineer, quadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu

Kaynak	df	Carr İndeks		Verim (%)		Hunter b değeri	
		Hata kareler toplamı	p-değeri	Hata kareler toplamı	p-değeri	Hata kareler toplamı	p-değeri
Model	17	732.5	0.0026*	574.5	0.0034*	96.49	< 0.0001*
Lineer karışım	1	346.5	< 0.0001*	201.8	0.0001*	87.71	< 0.0001*
AB	1	9.536	0.2638	12.53	0.1694	0.24	0.2546
AC	1	156.1	0.0007*	1.08	0.6734	0.95	0.0384**
AD	1	0.0109	0.9688	20.99	0.0842	1.09	0.0285**
BC	1	0.8034	0.7382	75.82	0.0045*	0.48	0.1222
BD	1	5.313	0.3976	0.33	0.8145	0.019	0.7448
ABC	1	0.2980	0.8384	2.27	0.5425	4.20*10 ⁻²	0.6252
ABD	1	1.930	0.6059	8.26*10 ⁻⁵	0.997	0.17	0.3427
ACD	1	0.3515	0.8248	23.69	0.069	0.6	0.0873
BCD	1	76.178	0.0074*	3.83	0.4317	1.21*10 ⁻³	0.9338
AC ²	1	0.3395	0.8277	10.01	0.215	0.74	0.0615
AD ²	1	16.97	0.1453	3.55	0.4489	7.44*10 ⁻³	0.8372
BC ²	1	1.984	0.6009	7.48	0.279	8.80*10 ⁻³	0.8232
BD ²	1	2.071	0.5933	15.89	0.1263	0.56	0.0970
ABCD	1	9.567	0.2631	72.96	0.0051*	5.20*10 ⁻²	0.5898
ABC ²	1	4.676	0.4264	6.20*10 ⁻³	0.9744	0.12	0.4188
ABD ²	1	24.33	0.0879	0.4	0.796	0.033	0.6672
Kalıntı	10	68.04		57.11		1.67	
Lack of Fit	5	24.05	0.7382	33.1	0.3668	1.11	0.2338
Saf Hata	5	43.99		24.02		0.56	
Toplam	27	800.5		631.6		98.16	

* p<0.01seviyesinde istatistiksel olarak önemli; ** p<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Modellerin deneysel veriyi ne ölçüde karşıladığı regresyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş regresyon katsayısı R_{adj}^2 ve varyasyon katsayısı (C.V.) hesaplanarak belirlenmiştir. Modellerin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler ve değerleri Çizelge 4.3’de özetlenmiştir. Regresyon katsayısı R^2 , deneysel verideki model tarafından açıklanabilen varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmıştır (Myers and Montgomery, 1995; Khuri and Cornell, 1996). Elde edilen modellerin tümünde varyasyonun büyük bir kısmı ($R^2 > 0.910$) modeller tarafından açıklanabilmektedir (Çizelge 4.3).

Ancak modele yeni terimlerin eklenmesi, bu terimler istatistiksel olarak önemsiz olsa da R^2 ’yi her zaman arttırmaktadır.

Bu nedenle düzeltilmiş regresyon katsayısı R_{adj}^2 değerlerinin modelin uygunluğunun değerlendirilmesinde kullanılması önerilmektedir (Myers and Montgomery, 1995). Tüm modeller için düzeltilmiş regresyon katsayısı R_{adj}^2 değeri; Carr İndeks değeri için 0.771, üretim verimi için 0.756 ve Hunter b değeri için 0.954 olarak hesaplanmış ve kabul edilebilir sınırlar içerisinde çıkmıştır. R^2 ve R_{adj}^2 değerlerinin birbirlerine yakın olması (%8.3) modellerin istatistiksel olarak önemsiz terimleri içermediğini göstermektedir. Varyasyon katsayısı deneysel verilerdeki kalıntı varyasyonun ortalamaya bağlı bir ölçüsüdür. Büyük varyasyon katsayısı değerleri, verilerin ortalamadan çok fazla saptıklarını, küçük varyasyon katsayısı değerleri ise verilerin hemen hemen ortalamayla aynı değere sahip olduğunu göstermektedir (Lazić, 2004). Tüm modeller için varyasyon katsayısı (C.V.) değeri; Carr İndeks değeri için 8.88, üretim verimi için 3.32 ve Hunter b değeri için 3.20 olarak hesaplanmıştır.

Bir regresyon modelinin daha sonra yapılacak gözlemler için bir tahminleme modeli olarak kullanılabilmesi için ise Adequate Precision ve PRESS istatistikleri kullanılmaktadır. Adequate Precision değerinin 4’ten büyük olması gerekmektedir (Myers and Montgomery, 1995). Tüm modeller için Adequate Precision değeri 4 den büyüktür (Çizelge 4.3).

Model parametreleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak, bu parametrelerin ve modelin önemliliğinin test edilmesi ise varyans analizi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçların, istatistiksel olarak bir anlam ifade edebilmesi ve modelin uygunluğunun test edilmesi aşağıda belirtilen varsayımlara dayalı olarak gerçekleştirilmiştir:

- Seçilen modelin matematiksel formu uygundur,
- ($\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$), denemelerde ε birbirinden bağımsız normal dağılış göstermektedir ve ayrıca beklenen değeri ($E[\varepsilon] = 0$), ve varyansı ($Var[\varepsilon] = \sigma^2$) sabittir.

Kalıntılar, rasgele hata teriminin (ε_i) davranışını yansıttığı için bu varsayımların test edilmesinde ve modelin uygunluğunun belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Kalıntı analizi; kalıntıların normal olasılık grafiği, kalıntıların model tahminlerine karşı çizildiği grafik, kalıntıların deneme sırasına karşı çizildiği grafik gibi grafiksel yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için, normal olasılık grafiği Ek Şekil 1’de (Ek Şekil 1.(a) Carr İndeks için, 1.(b) Üretim verimi için, 1.(c) Hunter b değeri için), kalıntıya karşı model tahminleri grafiği Ek Şekil 2’de (Ek Şekil 2.(a) Carr İndeks için, 2.(b) Üretim verimi için, 2.(c) Hunter b değeri için) ve deneme sırasına karşı kalıntı grafiği ise Ek Şekil 3’de (Ek Şekil 3.(a) Carr İndeks için, 3.(b) Üretim verimi için, 3.(c) Hunter b değeri için) gösterilmiştir. Elde edilen grafiklerden bu varsayımların tam anlamıyla karşılandığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.3 Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler

	Carr İndeks	% Verim	Hunter b değeri
R^2	0.915	0.910	0.983
R^2_{adj}	0.771	0.756	0.954
C.V.	8.88	3.32	3.20
PRESS	793	1189	41.5
Adequate Precision	8.52	8.22	18.6

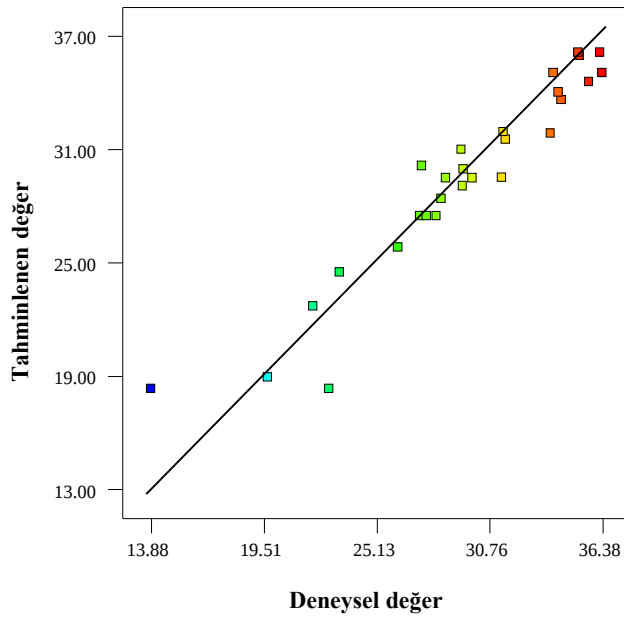
4.1.1.1 Carr İndeks (akabilirlik) değerinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

Farklı içeriklere sahip besleme çözeltilerinin püskürtmeli kurutucuda kurutulması sonucunda elde edilen bal tozlarının yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri kullanılarak hesaplanan Carr İndeks (akabilirlik) değerleri Çizelge 4.1’de görülmektedir. Toz bir gıdanın akabilirliği; bir yığın partikülün, etrafındaki partiküllerin arasından veya bir haznenin duvarlarına sürtünerek meydana getirdiği hareket olarak tanımlanmaktadır (Peleg, 1977). Carr (1965) toz ürünlerin yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yığın yoğunluklarını kullanarak

belirlediği “Carr İndeks (CI)” değerlerine göre; CI değerinin 15’ten küçük olması durumunda akabilirliği çok iyi, 15-20 arasında iyi, 20-35 arasında zayıf, 35-45 arasında kötü, 45’ten büyük ise çok kötü olarak ifade etmiştir.

Carr İndeks değerleri için regresyon analizi sonucunda elde edilen birleşik ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmış değişkenler cinsinden Eş. 40’da verilmiştir ($p<0.01$). Eşitlik (40)’dan tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Bal tozunun Carr İndeks (CI) değerleri için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

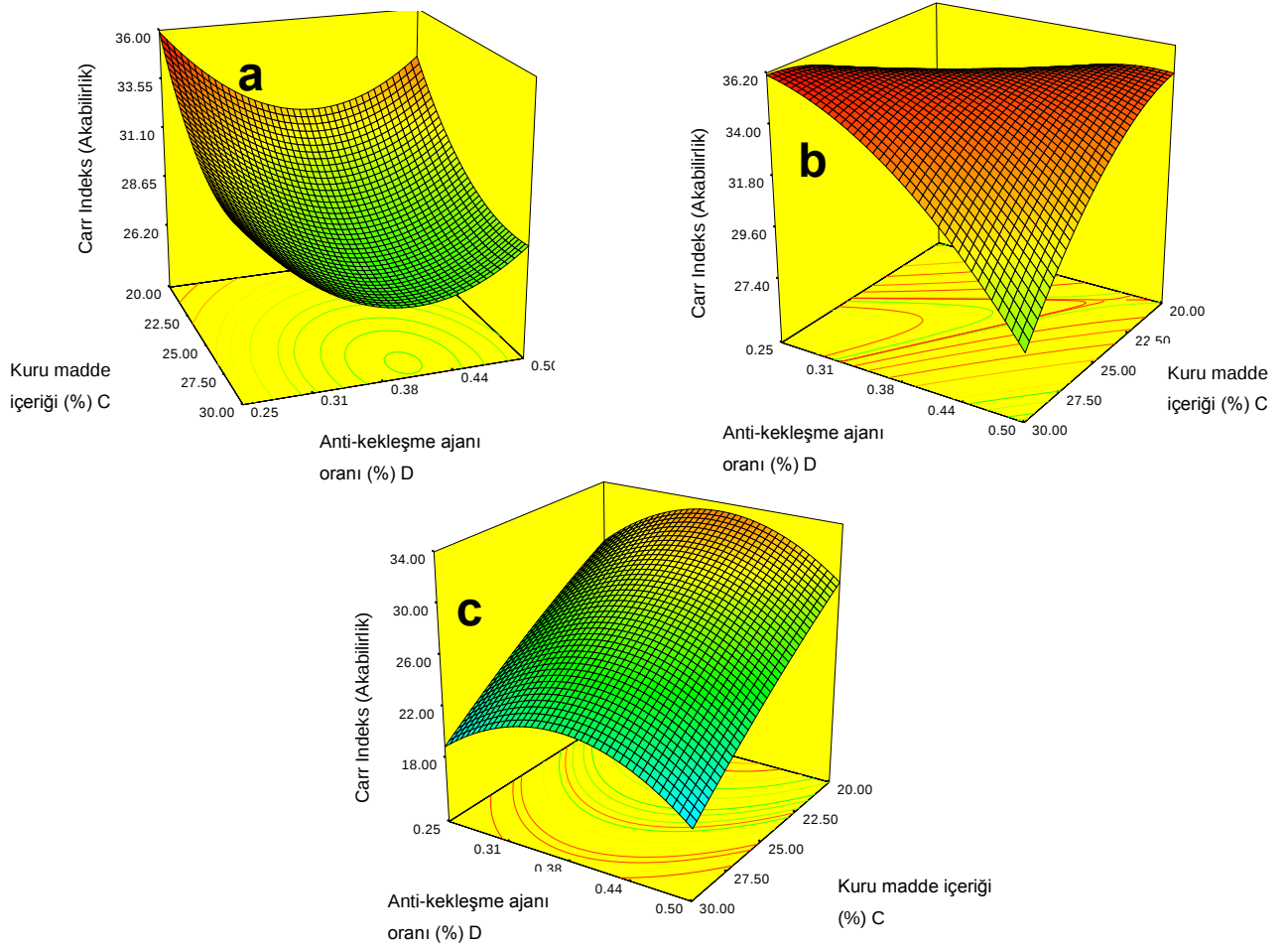
$$CI = 28.49 * A + 35.2 * B - 5.32 * AC - 3.44 * BCD \quad (40)$$



Şekil 4.1 Carr İndeks değeri için modelden (Eş.40) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

İşlem ve karışım değişkenlerinin Carr İndeks değeri üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, elde edilen modeller kullanılarak yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi birinin deneysel dizaynının merkez, maksimum ve minimum noktasında sabit tutulup, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir.

Karışım değişkenlerinin merkez noktasındaki %55 bal ve %45 maltodekstrin karışımı oranı olduğu durum, bal içeriğinin minimum maltodekstrin içeriğinin ise maksimum olduğu durum (%50 Bal+%50 MD) ve bal içeriğinin maksimum maltodekstrin içeriğinin ise minimum olduğu durum (%60 Bal+%40 MD) için, kuru madde içeriği ve son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranının fonksiyonu olarak Carr İndeks değerlerinin değişimini veren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

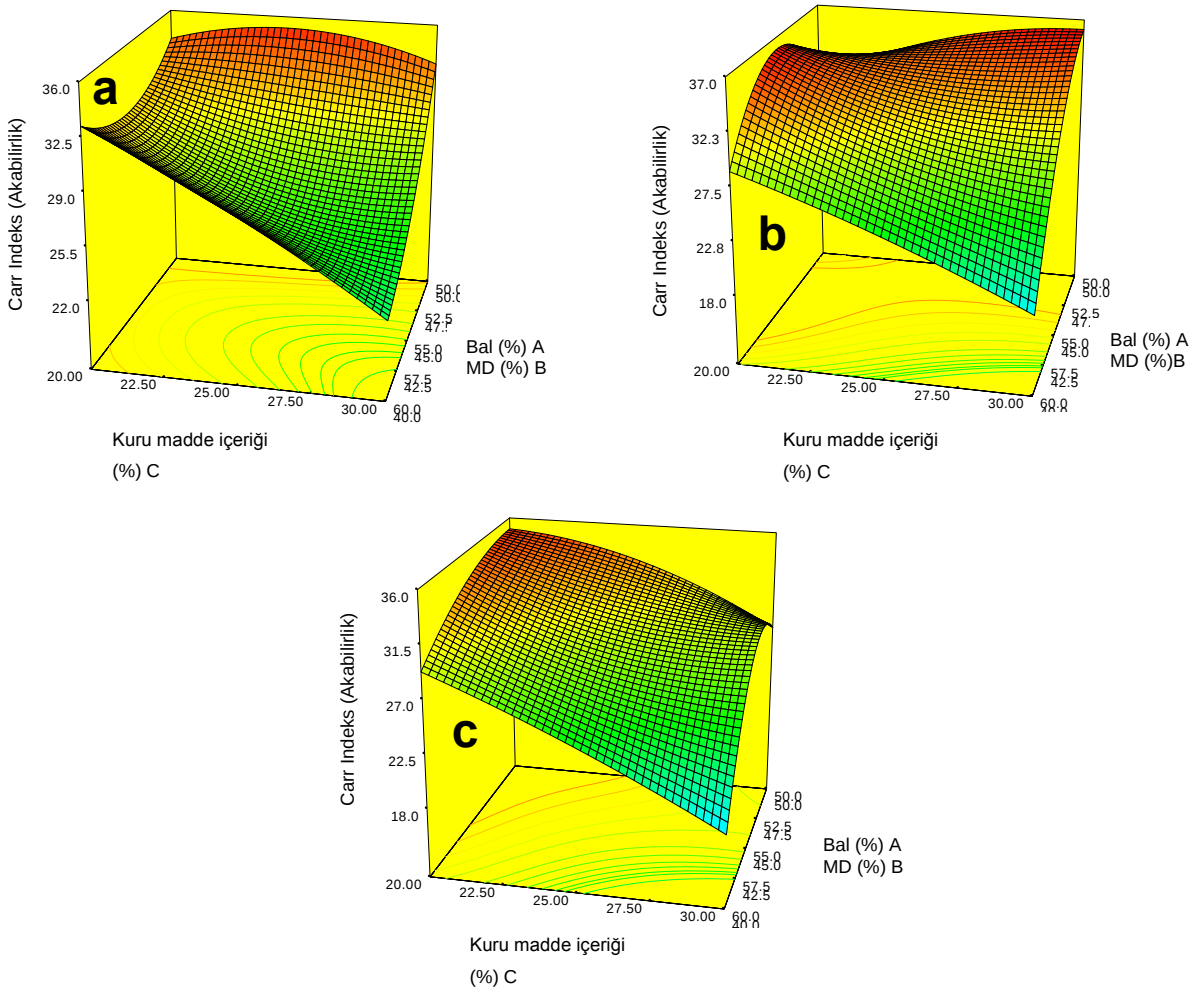


Şekil 4.2 Carr İndeks (akabilirlik) değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) %55 Bal+%45MD, (b) %50 Bal+%50MD, (c) %60 Bal+%40MD

Besleme karışımının kuru madde içeriğinin azalmasıyla birlikte püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen bal tozlarının Carr İndeks değerleri yükselmektedir. Carr İndeks değerinin artması bal tozunun akabilirliğinin kötüleştiği anlamına gelmektedir. Besleme karışımının kuru madde içeriğinin azalmasıyla viskozite azalacak ve besleme hızı dolaylı olarak yükselecektir. Bu durum da püskürtmeli kurutucuda daha küçük partikül büyüklüğüne sahip bal tozu üretimine neden olmuştur (Jinapong et al., 2008). Toz gıda ürünlerinde partikül boyutunun

küçülmesi ile akabilirlik kötüleşmektedir. Besleme karışımı içerisinde bal oranın maksimum veya minimum olduğu durumlarda (Şekil 4.2 (a) ve (c)) bal tozunun akabilirliği üzerine anti-kekleşme ajanının oranı etkisizdir. Fakat karışım değişkenlerinin merkez noktasında, bal tozunun akabilirliği üzerine son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanının oranının etkisi hissedilmektedir (Şekil 4.2). Özellikle yüksek kuru madde içeriğine sahip karışımlarda anti-kekleşme ajanının oranının yükselmesi ile bal tozunun akabilirliği iyileşmektedir.

Kuru madde içeriğinin ve karışım değişkenlerinin (bal ve maltodekstrin oranı) fonksiyonu olarak bal tozunun Carr İndeks değerindeki değişim, sabit son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranları için (merkez (%0.38), minimum (%0.25) ve maksimum (%0.50)) Şekil 4.3’de yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri ile gösterilmiştir.

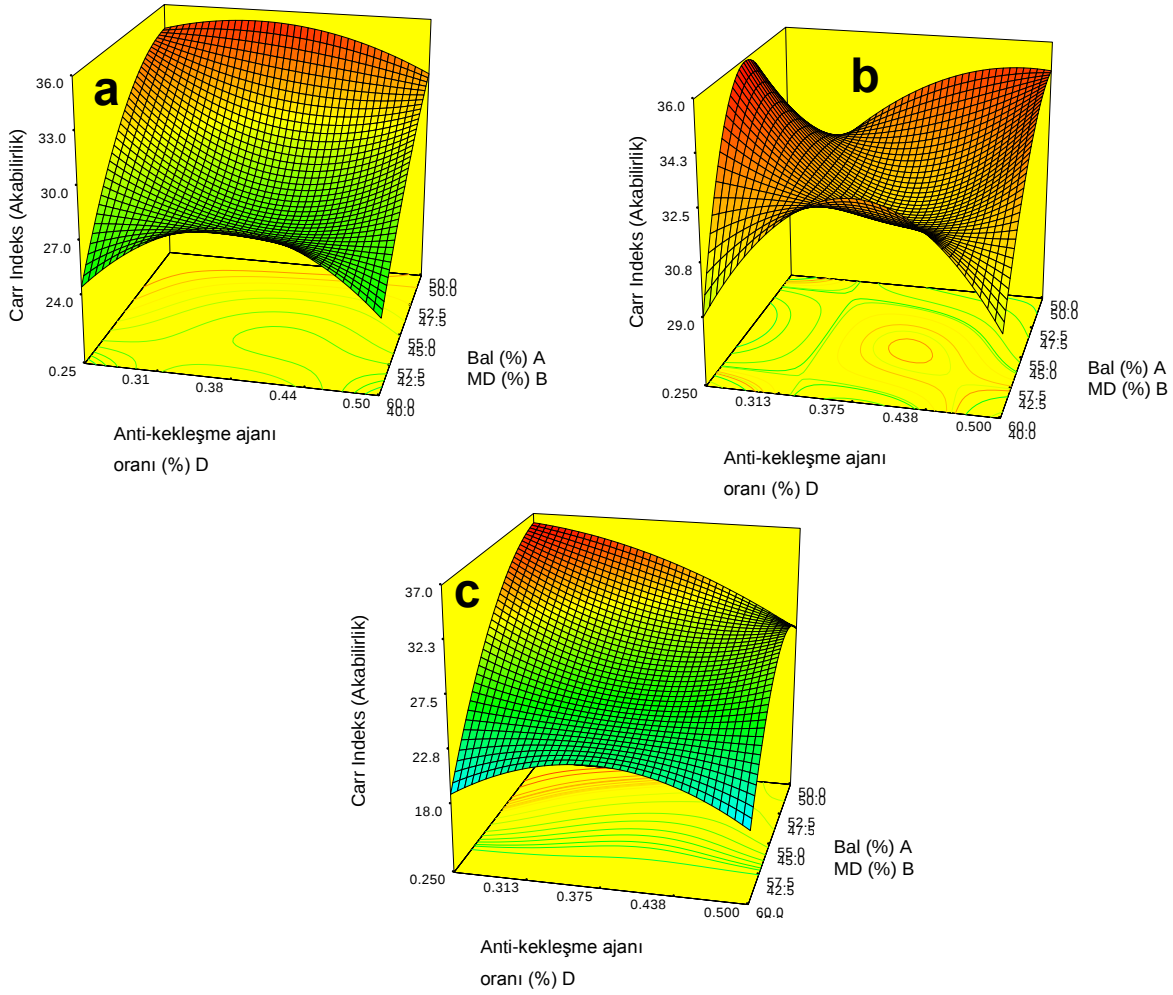


Şekil 4.3 Carr İndeks (akabilirlik) değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.38, (b) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.25, (c) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.50

Şekil 4.3 (a), (b) ve (c)'den de görüldüğü üzere farklı anti-kekleşme ajanı oranları için bal tozunun Carr İndeks değerlerine ait yanıt yüzey grafikleri oldukça benzerdir. Bu durum da anti-kekleşme ajanının bal tozunun akabilirliği üzerine etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Besleme karışımının kuru madde içeriğinin ve bal oranının artması ile birlikte bal tozunun akabilirliğinin iyileştiği görülmektedir. Bal tozunun Carr İndeks değerleri ile yığın yoğunlukları arasında yüksek bir negatif korelasyon ($r=-0.78$) bulunmaktadır. Yığın yoğunluğunun yükselmesi ile Carr İndeks değeri düşmekte ve bal tozunun akabilirliği iyileşmektedir. Farklı içeriklere sahip bal tozunun maltodekstrin oranının yükselmesi sonucu yığın yoğunluğu azalmakta ve akabilirlik iyileşmektedir. Goula and Adamopoulos (2010) da püskürtmeli kurutucuda portakal ve domates suyu tozu üretiminde kullanılan maltodekstrin oranının artmasının yığın yoğunluğunu azaltacağını bildirmişlerdir. Fakat anti-kekleşme ajanının maksimum değere sahip olduğu durumda bal tozunun akabilirliği, besleme karışımının bal oranından daha çok kuru madde içeriğinin değişmesinden etkilenmektedir.

Besleme karışımının kuru madde içeriğinin merkez (%25), minimum (%20) ve maksimum (%30) noktadaki sabit değerleri için, son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranının ve karışım değişkenlerinin (bal ve maltodekstrin oranı) fonksiyonu olarak Carr İndeks değerindeki değişimi veren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.4'de verilmektedir.

Kuru madde içeriğinin maksimum olduğu durumda bal tozunun akabilirliğinin bal veya maltodekstrin oranından etkilendiği, anti-kekleşme ajanı oranının ise Şekil 4.4 (c)'de görülen düz izohips eğrilerinden de anlaşılacağı üzere bal tozunun akabilirliği üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür. Besleme karışımının kuru madde içeriğinin azalmasıyla birlikte ise anti-kekleşme ajanı oranının, bal tozunun Carr İndeks değeri üzerine etkili olduğu Şekil 4.4 (a) ve (b)'de görülmektedir. Fakat bu etki yanıt yüzey ve izohips eğrilerinden de anlaşılacağı üzere eyer noktası şeklinde gerçekleşmektedir.

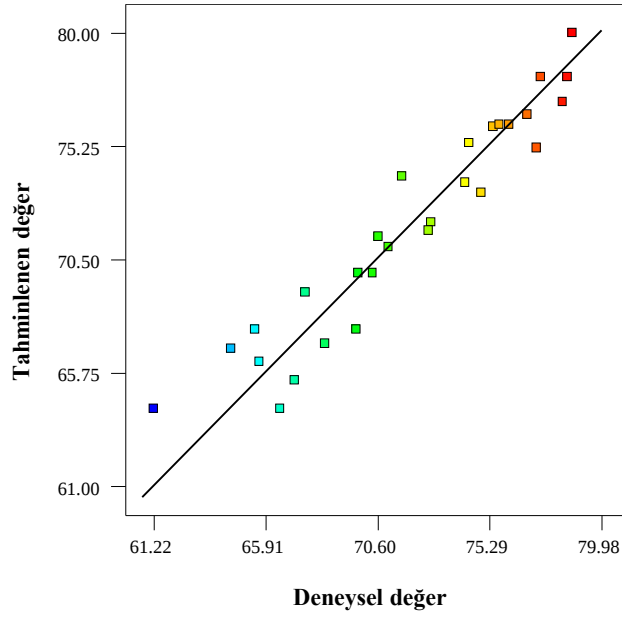


Şekil 4.4 Carr İndeks (akabilirlik) değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit kuru madde içeriği %25, (b) sabit kuru madde içeriği %20, (c) sabit kuru madde içeriği %30

4.1.1.2 Üretim veriminin modelin yanıtı olarak incelenmesi

Farklı içeriklere sahip besleme çözeltilerinin püskürtmeli kurutucuda kurutulması sonucunda elde edilen bal tozunun miktarı dikkate alınarak hesaplanan kurutma/üretim verimi Çizelge 4.1’de görülmektedir. Üretim verimi için regresyon analizi sonucunda elde edilen birleşik ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmış değişkenler cinsinden Eş. 41’de verilmiştir. Eşitlik (41)’den tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Bal tozu üretim verimi (%) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

$$V = 66.79 * A + 72.52 * B + 3.34 * BC - 19.69 * ABCD \quad (41)$$

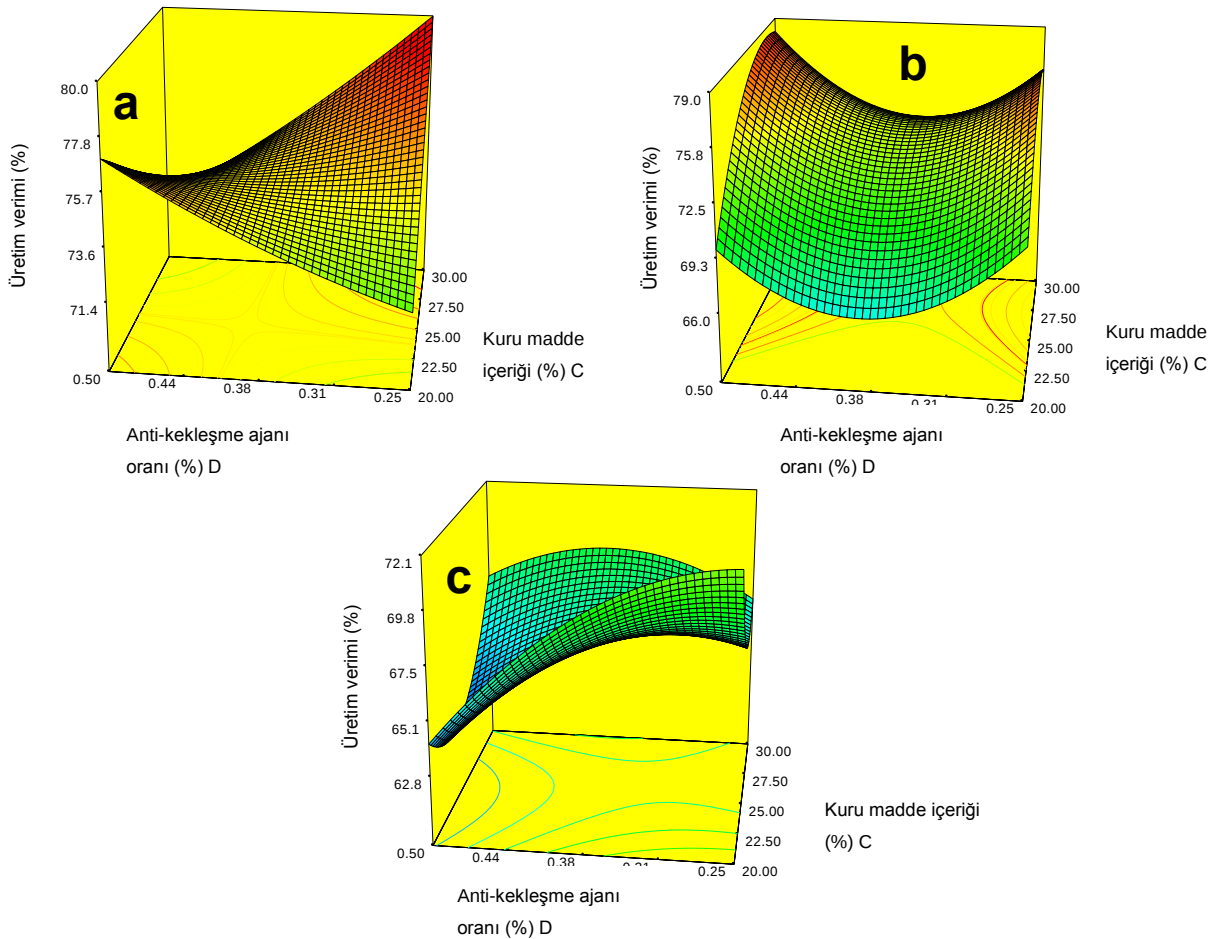


Şekil 4.5 Bal tozu üretim verimi (%) için modelden (Eş.41) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

Püskürtmeli kurutucuda bal tozu üretim verimi besleme karışımı içerisinde yer alan bal ve maltodekstrin oranlarından istatistiksel olarak önemli ($p<0.01$) seviyede etkilenmektedir (Çizelge 4.2). Bal tozu üretim verimi %62 ile %78 arasında değişmekte olup en yüksek üretim verimine bal oranının %55, maltodekstrin oranının %45 ve kuru madde içeriğinin %30 olduğu besleme karışımı ile ulaşılırken, en düşük üretim verimi ise bal oranının %60, maltodekstrin oranının %40 ve kuru madde içeriğinin %20 olduğu durumda ortaya çıkmıştır (Çizelge 4.1). Bhandari et al. (1997), başarılı bir püskürtmeli kurutma işleminin en az %50 üretim verimine sahip olması gerektiğini vurgulamışlardır. Karışım ve işlem değişkenlerinin bal tozu üretim verimi üzerine etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, elde edilen model kullanılarak yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, karışım veya işlem değişkenlerinden herhangi birinin deneysel dizaynının merkez, maksimum ve minimum noktasında sabit tutulup, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir.

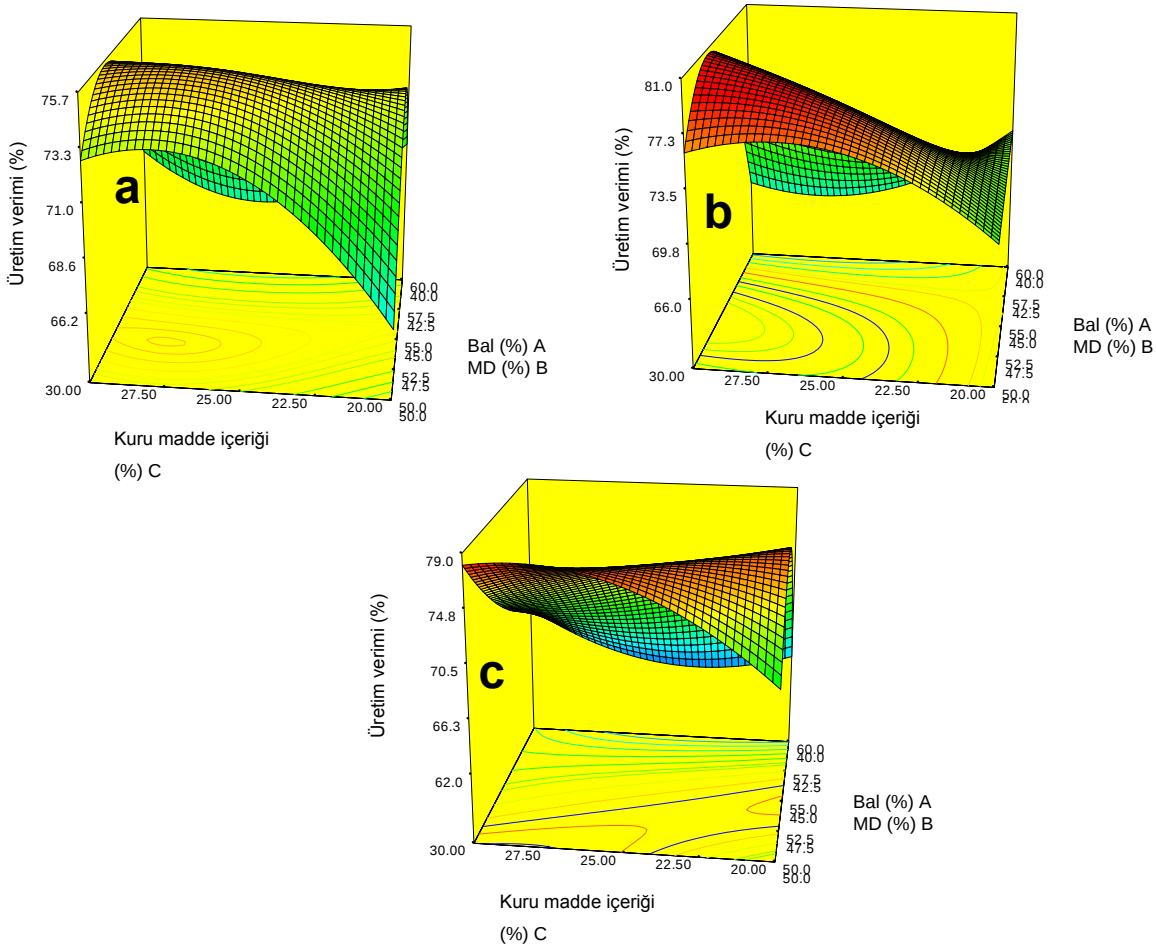
Karışım değişkenlerinin merkez noktasındaki %55 bal ve %45 maltodekstrin karışımı oranı olduğu durum, bal içeriğinin minimum maltodekstrin içeriğinin ise maksimum olduğu durum (%50 Bal+%50 MD) ve bal içeriğinin maksimum maltodekstrin içeriğinin ise minimum olduğu durum (%60 Bal+%40 MD) için, kuru madde içeriği ve son ürünlerdeki anti-kekleşme

ajanı oranının fonksiyonu olarak üretim veriminin değişimini veren yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Besleme karışımı içerisinde bal içeriğinin minimum (%50) veya merkez (%55) noktada olduğu durumda beslemenin kuru madde içeriğinin yükselmesiyle birlikte bal tozu üretim verimi artmaktadır (Şekil 4.6 (a) ve (b)). Karışım değişkenlerinin merkez nokta değerlerine sahip olduğu durumda, düşük kuru madde içeriğine sahip besleme çözeltisinin anti-kekleşme ajanı içeriğinin artmasıyla üretim verimi yükselirken, yüksek kuru madde içeriklerinde ise durum tersine dönmektedir (Şekil 4.6 (a)). Şekil 4.6 (c)'de de görüleceği üzere karışım değişkenleri içerisinde bal oranının maksimum (%60) olduğu durumda kuru madde içeriğinin maksimum veya minimum olması üretim verimini maksimize etmektedir. Bu da elde edilen yanıt yüzey grafiğinde eyer noktasının oluştuğunu belirtmektedir. İzohips eğrilerine bakarak da eyer noktası kolaylıkla anlaşılmaktadır.



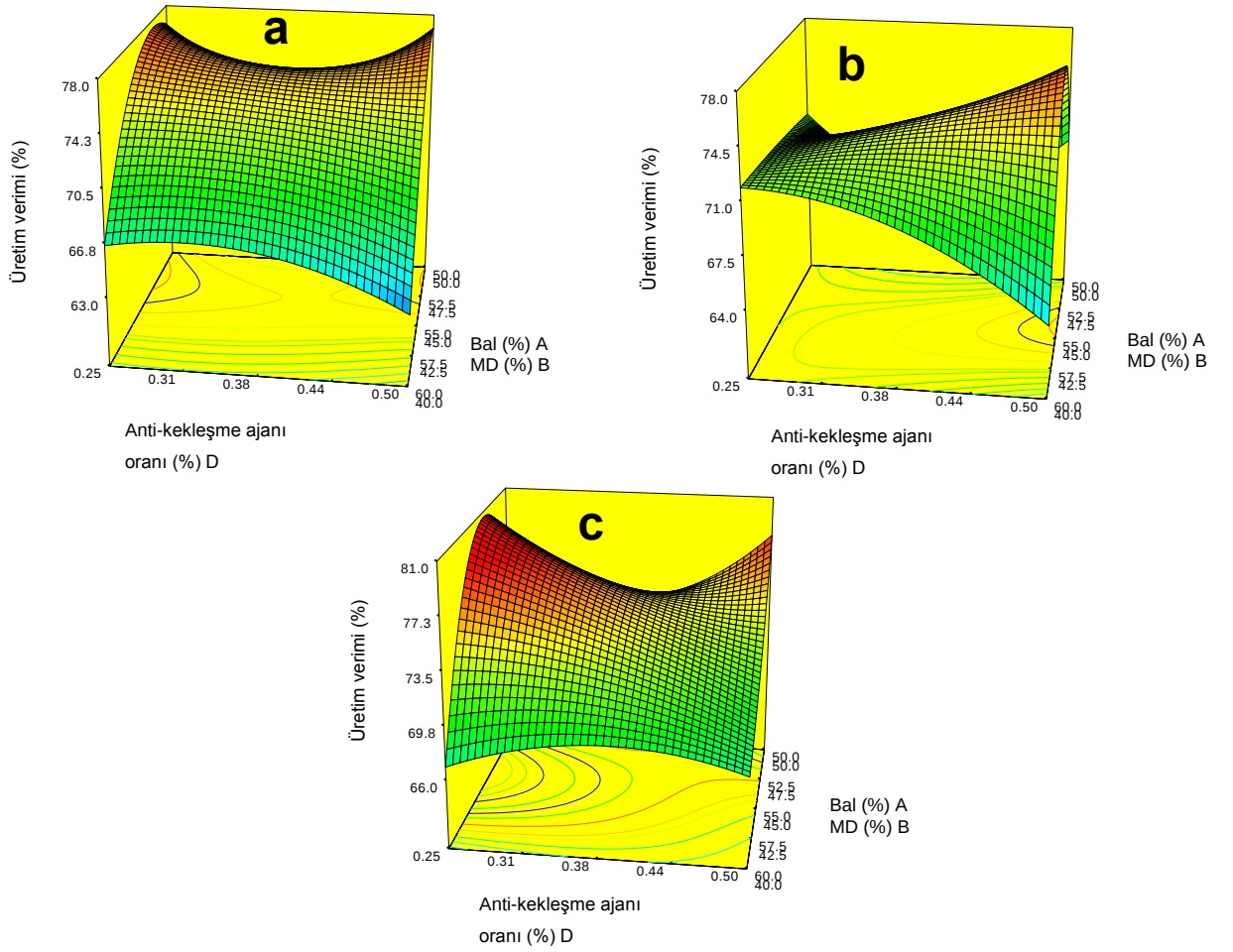
Şekil 4.6 Bal tozu üretim verimi (%) için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) %55 Bal+%45MD, (b) %50 Bal+%50MD, (c) %60 Bal+%40MD

Püskürtmeli kurutucuya beslenecek olan karışımın kuru madde içeriğinin ve bal ve maltodekstrin oranının fonksiyonu olarak bal tozu üretim verimindeki değişim, sabit son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranları için (merkez (%0.38), minimum (%0.25) ve maksimum (%0.50)) Şekil 4.7’de yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri ile gösterilmiştir. Şekil 4.7’de elde edilen yanıt yüzey grafikleri her ne kadar birbirlerine benzerlik gösterebilirler de son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranının ve karışım değişkenlerinin merkez nokta değerine sahip olduğu durumda, kuru madde içeriğinin artması ile üretim verimindeki artış daha çok hissedilmektedir. Andrade and Flores (2004) püskürtmeli kurutucuda besleme çözeltisinin kuru madde içeriğinin artması ile üretim veriminin yükseleceğini bildirmişlerdir. Nurhadi et al. (2012) besleme karışımı içerisinde kuru madde içeriğinin azalmasıyla birlikte artan su içeriğinden dolayı ürünün camsı geçiş sıcaklığının daha da azalacağını ve kurutucu duvarına daha çok yapışarak, üretim veriminin azalacağını bildirmişlerdir. Kuru madde içeriğinin de üretim verimi üzerine etkisi bulunsa da asıl etkili bağımsız değişkenler bal ve maltodekstrin oranlarıdır. Bal içeriğinin maksimum veya minimum olduğu durumlarda üretim verimi azalırken bal oranının %55 maltodekstrin oranının %45 olduğu durumda üretim verimi maksimum değerlerine ulaşmaktadır. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile nar suyu tozu üretiminde de %35-40 maltodekstrin ve %3-5 silikondiyoksit içeriğinin yapışkanlığı azalttığı ve üretim veriminin yükseldiği bildirilmiştir (Roustapour et al., 2012). Bal içeriğinin %55’in üzerinde olduğu durumda ise elde edilen bal tozunun yapışkanlığı yükselerek, ürün kurutucu çemberine yapışmakta ve üretim verimi düşmektedir. Quek et al. (2007) karpuz suyunun püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulması esnasında maltodekstrin içeriğinin artmasının üretim verimi üzerine olumlu etkisinin olduğunu ve kurutucu duvarına yapışmanın azaldığını bildirmişlerdir. Bal içeriğinin %55’in altında olduğu durumlarda ise maltodekstrin oranının artması sonucu üretilen bal tozunun tozuma potansiyeli artmakta ve ürün kaybı gerçekleşerek üretim verimi azalmaktadır. Samborska et al. (2015a) düşük partikül boyutuna sahip bal tozunun püskürtmeli kurutma işlemi esnasında çıkış havası ile uzaklaşarak üretim veriminin azalacağını bildirmişlerdir.



Şekil 4.7 Bal tozu üretim verimi (%) için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.38, (b) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.25, (c) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.50

Püskürtmeli kurutucuya beslenecek olan karışımın kuru madde içeriğinin merkez (%25), minimum (%20) ve maksimum (%30) noktadaki sabit değerleri için, son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranının ve karışım değişkenlerinin (bal ve maltodekstrin oranı) fonksiyonu olarak bal tozu üretim verimi değişimi Şekil 4.8’de yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri ile gösterilmiştir. Kuru madde içeriğinin %25’in üzerinde olduğu durumlarda Şekil 4.8 (a) ve (b)’deki düz izohips eğrilerinden de görüleceği üzere son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanının oranı üretim verimi üzerine etkisiz kalmaktadır. Fakat besleme karışımının kuru madde içeriğinin %20 olduğu minimum noktada ise karışım içeriğine de bağlı olarak anti-kekleşme ajanı oranının üretim verimi üzerine etkisi görülmektedir. Bu koşullarda bal oranının maksimum olduğu noktada anti-kekleşme ajanı oranının yükselmesi ile bal tozu üretim verimi azalmaktadır.



Şekil 4.8 Bal tozu üretim verimi (%) için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit kuru madde içeriği %25, (b) sabit kuru madde içeriği %20, (c) sabit kuru madde içeriği %30

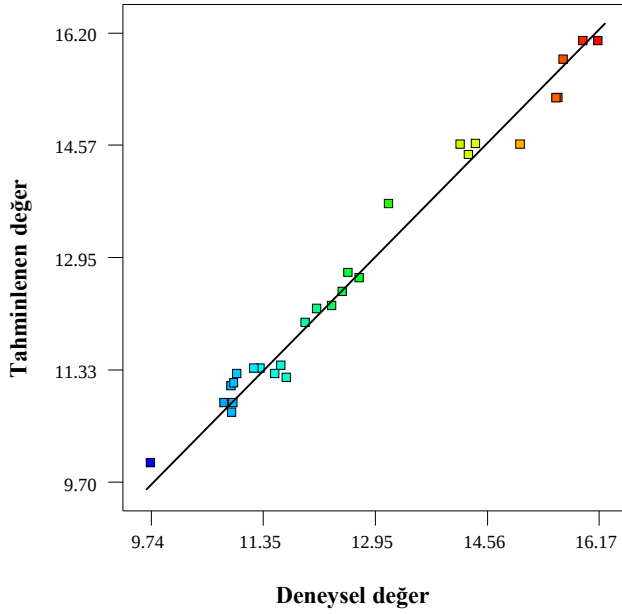
4.1.1.3 Hunter b değerinin (sarılık indeksi) modelin yanıtı olarak incelenmesi

D-optimal birleşik deneme dizaynı izlenerek elde edilen bal tozlarının sarılık indeksini ifade eden Hunter b değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bal tozunun Hunter b değerleri üzerine en etkili bağımsız değişkenin karışım değişkenleri olan bal ve maltodekstrin oranı olduğu, bal miktarının veya oranının yükselmesiyle birlikte bal tozuna ait Hunter b değerlerinin artma eğilimi gösterdiği bulgulanmıştır.

Hunter b değerleri için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden birleşik polinomiyal model, kodlanmış değişkenler cinsinden Eşitlik

(42)'de verilmiştir. Hunter b değerleri için Eşitlik (42)'den tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki ise Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Şekil 4.9'dan da görüldüğü gibi, Hunter b değerleri için modelden tahminlenen değerler, deneysel verilerle uyum içerisindedir.

$$S = 15,58 * A + 10,33 * B + 0,41 * AC + 0,41 * AD \quad (42)$$

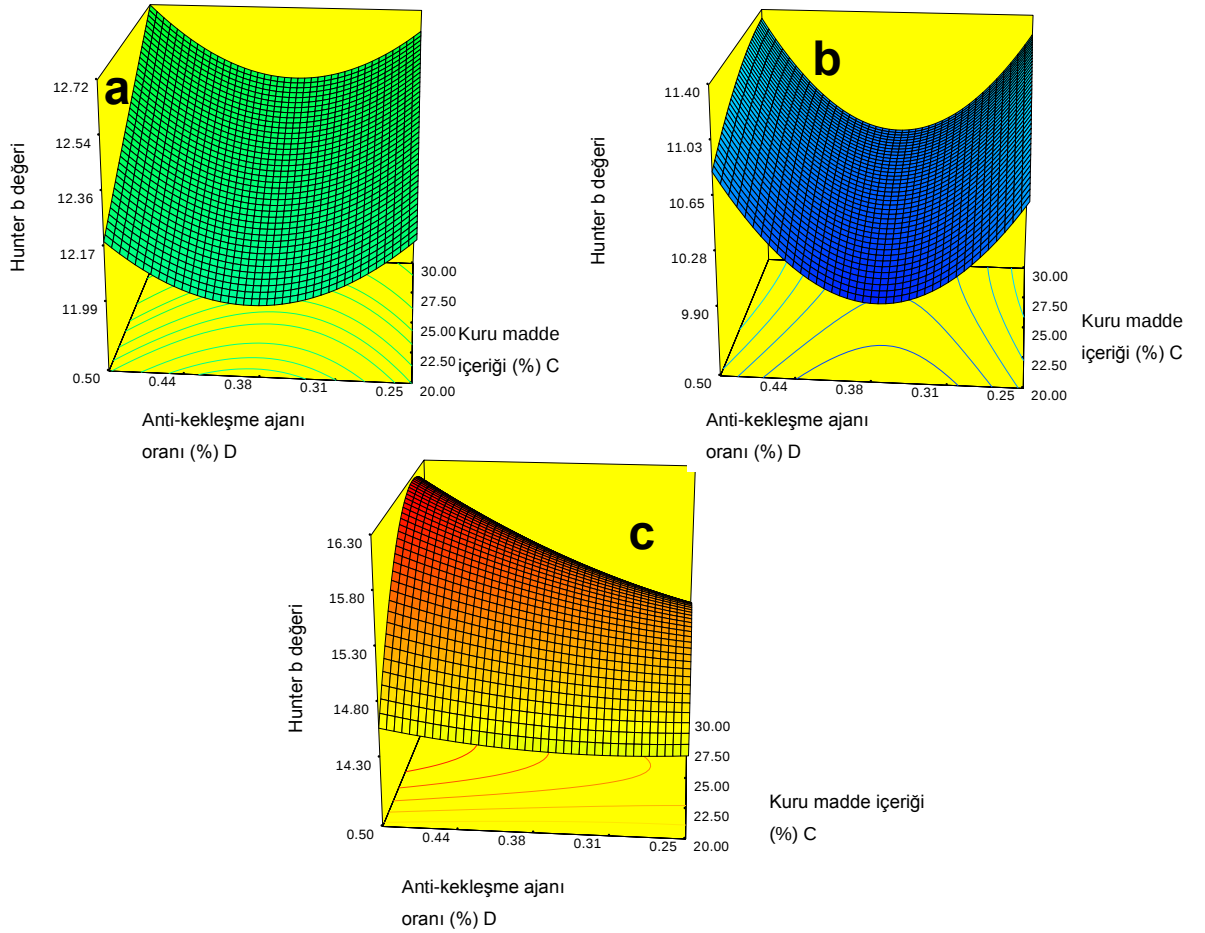


Şekil 4.9 Hunter b değeri için modelden (Eş.42) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

Karışım ve işlem değişkenlerinin bal tozu Hunter b değerleri üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, elde edilen modeller kullanılarak yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi birinin deneysel dizaynın merkez, maksimum ve minimum noktasında sabit tutulup, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir.

Karışım değişkenlerinin merkez noktasındaki %55 bal ve %45 maltodekstrin karışımı oranı olduğu durum, bal içeriğinin minimum maltodekstrin içeriğinin ise maksimum olduğu durum (%50 Bal+%50 MD) ve bal içeriğinin maksimum maltodekstrin içeriğinin ise minimum olduğu durum (%60 Bal+%40 MD) için, kuru madde içeriği ve son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranının fonksiyonu olarak Hunter b değerlerindeki değişimi veren yanıt

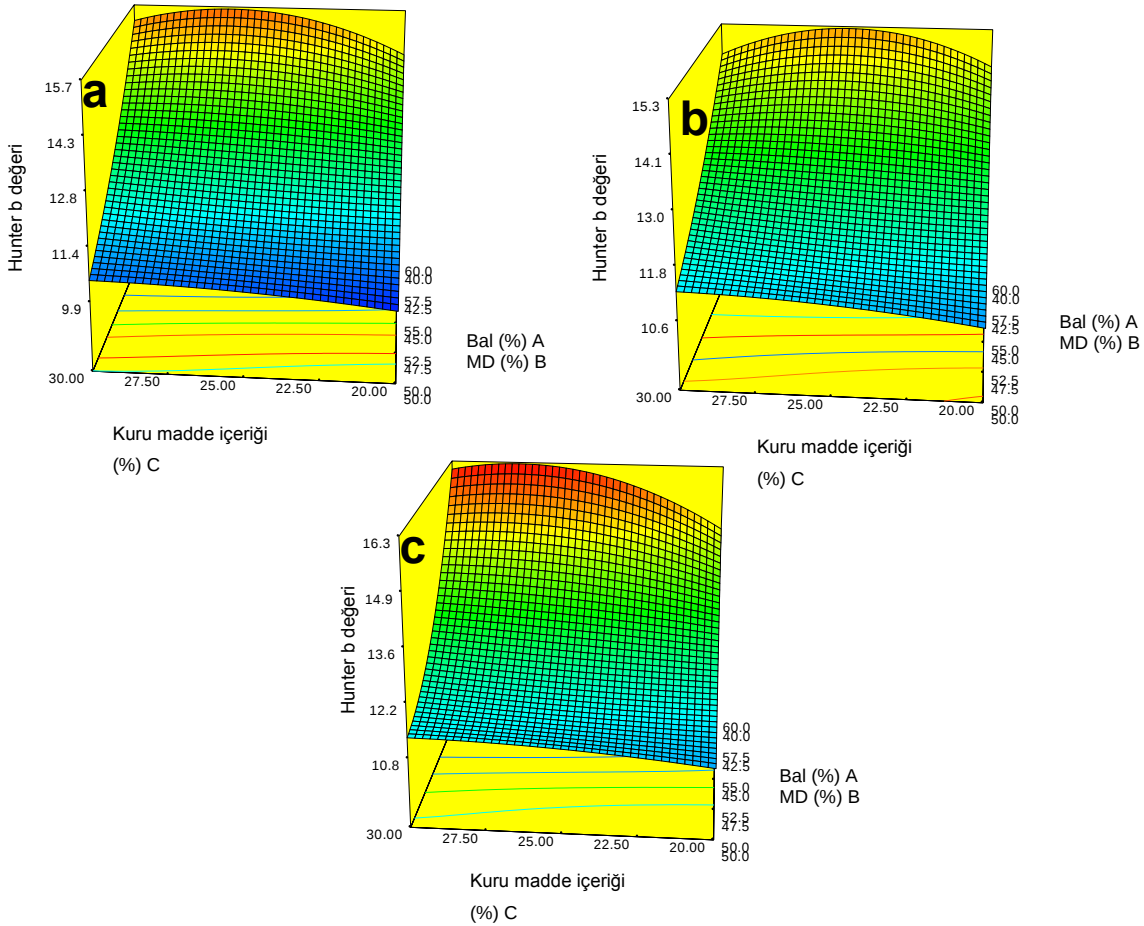
yüzey grafiği ve izohips eğrileri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Besleme karışımı içerisindeki bal oranının %55 ve altında olduğu koşullarda, kuru madde içeriğinin artmasıyla birlikte bal tozunun sarılık indeksi yükselirken, son ürünün anti-kekleşme ajanı oranının merkez noktası değerlerine (%0.38) yakın koşullarda ise bal tozunun Hunter b değeri düşmektedir (Şekil 4.10 (a) ve (b)). Besleme karışımı içerisindeki bal oranının maksimize olması durumunda, düşük kuru madde içeriğine sahip besleme karışımlarının kurutulması sonucu elde edilen bal tozunun Hunter b değeri üzerine anti-kekleşme ajanı oranının etkisiz olduğu Şekil 4.10 (c)'deki izohips eğrilerinden anlaşılmaktadır. Fakat kuru madde içeriğinin yükselmesiyle birlikte anti-kekleşme ajanı oranındaki artış bal tozunun sarılık indeksini geliştirmektedir.



Şekil 4.10 Hunter b değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) %55 Bal+%45MD, (b) %50 Bal+%50MD, (c) %60 Bal+%40MD

Püskürtmeli kurutucuya beslenecek olan karışımın kuru madde içeriğinin ve karışım değişkenlerinin fonksiyonu olarak bal tozu sarılık indeksindeki değişim, sabit son ürünün anti-kekleşme ajanı oranları için (merkez (%0.38),

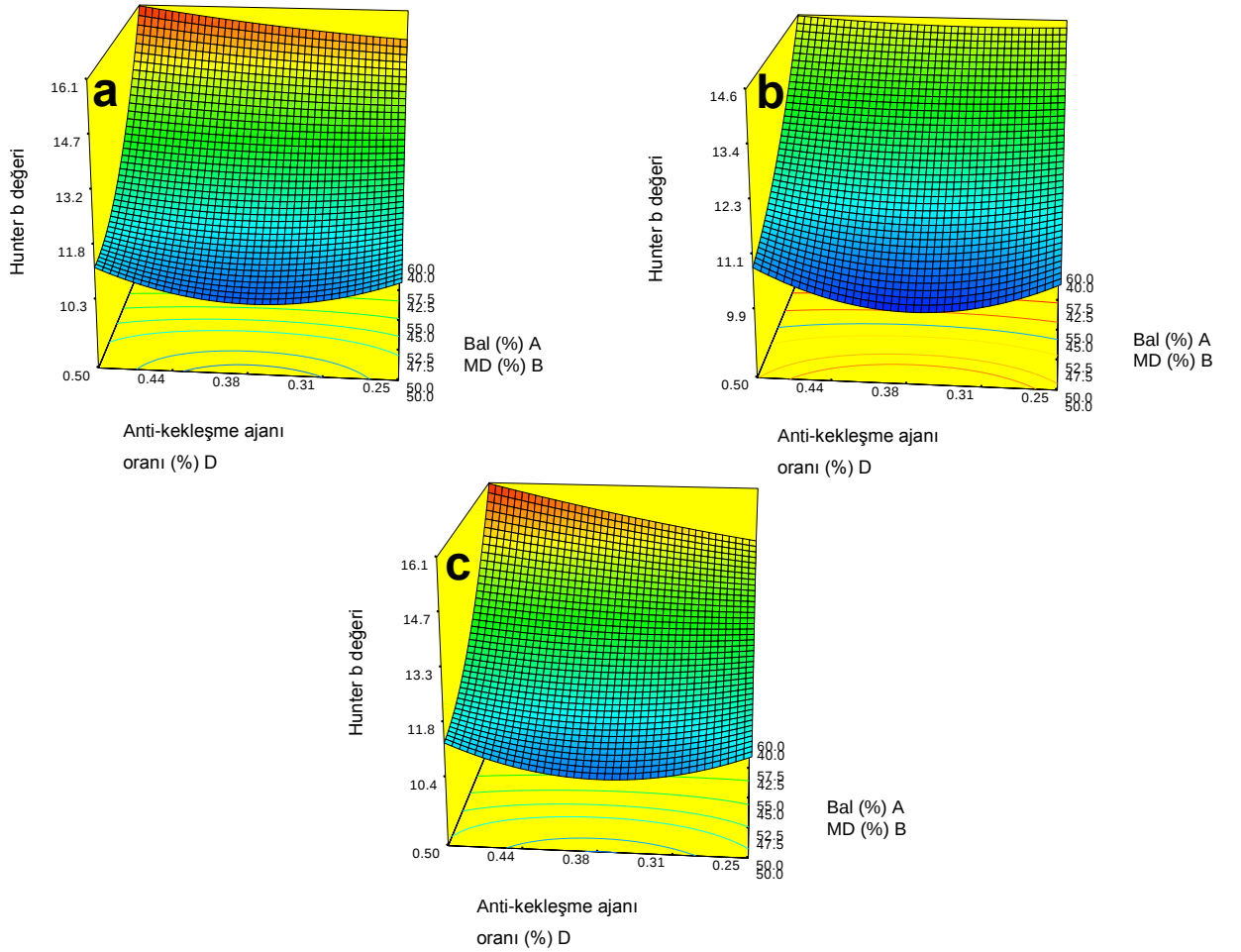
minimum (%0.25) ve maksimum (%0.50)) Şekil 4.11’de yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri ile gösterilmiştir. Besleme karışımının kuru madde içeriğinden bağımsız olarak, bal oranının yükselmesiyle birlikte bal tozunun Hunter b değeri artmaktadır (Şekil 4.11). Fakat son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranının ve besleme karışımı içerisindeki bal oranının maksimum olduğu koşullarda kuru madde içeriğindeki yükselme de bal tozunun Hunter b değerini artırmaktadır.



Şekil 4.11 Hunter b değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.38, (b) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.25, (c) sabit anti-kekleşme ajanı oranı %0.50

Püskürtmeli kurutucuya beslenecek olan karışımın kuru madde içeriğinin merkez (%25), minimum (%20) ve maksimum (%30) noktadaki sabit değerleri için, son ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranının ve karışım değişkenlerinin (bal ve maltodekstrin oranı) fonksiyonu olarak bal tozu sarılık indeksiindeki değişim Şekil 4.12’de yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri ile gösterilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozlarının sarılık indeksi besleme karışımı hazırlanırken kullanılan anti-kekleşme ajanı oranından

bağımsız olarak, karışım içerisindeki bal oranının artmasıyla birlikte yükselmektedir (Şekil 4.12). Bhusari et al. (2014) demirhindi meyvesinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile toz forma dönüştürülmesi esnasında kullanılan maltodekstrin oranının artması ile elde edilen toz ürünün Hunter b değerinin azaldığını bildirmişlerdir. Fakat karışım içerisindeki bal oranının %50 civarında olduğu koşullarda, Şekil 4.12’de parabol şeklindeki izohips eğrilerinden de anlaşılacağı üzere anti-kekleşme ajanının maksimum veya minimum olduğu noktalarda bal tozunun Hunter b değeri maksimize olmaktadır.



Şekil 4.12 Hunter b değeri için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrisi; (a) sabit kuru madde içeriği %25, (b) sabit kuru madde içeriği %20, (c) sabit kuru madde içeriği %30

4.1.2 Besleme karışım içeriğinin optimizasyonu ve deneysel doğrulama

Püskürtmeli kurutucuda bal tozu üretimi için optimum besleme çözeltisi içeriği kurutma sonunda elde edilen toz ürünün verimi, akabilirliği (CI), Hunter b değeri (sarılık indeksi) dikkate alınarak belirlenmiştir. D-Optimal birleşik dizayn deneme desenine göre gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında Carr İndeks değeri minimum, toz ürün verimi ve Hunter b değeri maksimumu sağlayan karışım ve işlem koşullarının optimum nokta olarak seçilmesi hedeflenmiştir.

Optimizasyonda D-Optimal birleşik dizayna göre karışım bağımsız değişkenleri olarak besleme çözeltisi içerisindeki bal %50-%60 ve maltodekstrin oranı %40-%50 aralığında seçilirken, işlem değişkenleri olarak ise besleme çözeltisinin kuru madde içeriği %20-%30 ve toz ürünündeki anti-kekleşme ajanı oranı %0.25-%0.5 aralığında seçilmiştir. Optimum noktanın belirlenmesinde her bir yanıt için elde edilen birleşik ikinci dereceden polinomiyal modeller kullanılmıştır.

Desirability fonksiyonu yaklaşımı uygulandığında optimum nokta için birbirine yakın 6 çözüm bulunmuştur. Bu çözümler Ek Çizelge 1’de verilmiştir. Çizelge 4.4’de optimum noktayı veren 3 çözüm görülmektedir. Optimum nokta olarak, programın (Design-Expert 7.0.0) belirlediği bu çözümlerden, birinci çözümde elde edilen karışım ve işlem seviyeleri seçilmiştir. Bu noktada karışım seviyeleri; bal ~%58 ve maltodekstrin ~%42 oranındayken, işlem değişkenleri; besleme çözeltisi kuru madde içeriği %30 ve son toz ürünündeki anti-kekleşme ajanı oranı ise %0.25’dir.

Çizelge 4.4 Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum nokta çözümleri

No	Bal (%)	Maltodekstrin (%)	KM (%)	A-C (%)	Akabilirlik (CI)	%Verim	Hunter b değeri	Desirability
1	57.98	42.02	30.00	0.25	24.60	74.25	13.7	0.775
2	58.13	41.87	30.00	0.25	24.21	73.80	13.8	0.775
3	58.08	41.92	30.00	0.25	24.35	73.96	13.8	0.775

Optimum nokta sonuçlarının deneysel doğrulanması için; belirlenen matematiksel optimum noktada; bal oranı ~%58 ve maltodekstrin oranı ~%42, besleme karışımı kuru madde içeriği %30 ve son toz üründeki anti-kekleşme ajanı oranı ise %0.25, olacak şekilde besleme karışımı hazırlanmış ve sabit püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında (hava giriş sıcaklığı 180°C, hava çıkış sıcaklığı 80°C ve atomizasyon basıncı 588 kPa) üç deneme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 3 doğrulama denemesi sonuçları, sonuçların ortalaması ve modelden tahminlenen değerler Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları

Deneme No	Akabilirlik (CI)	% Verim	Hunter b değeri
1	25.83	74.7	15.6
2	25.93	72.5	16.7
3	25.19	71.8	16.1
Ortalama	25.65	73.0	16.1
Modelden Tahminlenen	24.60	74.3	13.7

Her bir yanıt için, optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek *T* –testi uygulanarak belirlenmiştir. Tek örnek *t*–testi SPSS, 2006 (15.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için tek örnek *T* –testi sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması

Yanıtlar	Tahminlenen değer	Deneysel değer ^a	SH ^b	Fark	% Hata ^c	<i>p</i> -değeri
Akabilirlik (CI)	24.60	25.65±0.40	0.23	-1.05	4.27	0.045
% Verim	74.3	73.0±1.5	0.86	1.30	1.66	0.289
Hunter b değeri	13.7	16.1±0.5	0.31	2.40	17.43	0.017

a Deneysel sonuçlar standart sapma ile birlikte verilmiştir

b Ortalama standart hata

c % Hata = $(|y_{den} - y_{tah}|/y_{den}) \times 100$

Her bir yanıt için doğrulama denemelerinden elde edilen sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında, istatistiksel olarak önemli bir farkın olmadığı (p -değeri >0.01) saptanmıştır. Doğrulama denemelerinden elde edilen, bal tozunun akabilirliğini ifade eden Carr İndeks değeri 25.19 ile 25.93 seviyesinde değişirken, modelden tahminlenen değerin 24.60 olduğu ve denemelerden elde edilen sonuçlar ile çok iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir. Modelden tahminlenen üretim verimi %74.3 iken, denemelerden elde edilen üretim verimi değerinin %73 olduğu belirlenmiştir. Üretim verimi açısından da modelden tahminlenen değer ile deneysel olarak belirlenen ortalama değer arasında çok az bir fark vardır. Hunter b değeri modelden 13.7 olarak belirlenirken, deneysel olarak 15.6 ile 16.7 arasında değişmektedir.

4.2 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi için optimum işlem koşullarının belirlenmesi

Püskürtmeli kurutucuya beslenecek olan besleme karışımının içeriği D-Optimal birleşik dizayn deneme deseni (Çizelge 3.2) kullanılarak optimize edilmiş ve besleme karışımının içeriği; bal ~%58 ve maltodekstrin ~%42 , besleme çözeltisi kuru madde içeriği %30 ve son toz ürünündeki anti-kekleşme ajanı %0.25 olacak şekilde belirlenmiştir. Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesinin ardından CCRD deneme desenine (Çizelge 3.4) göre püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretiminde etkili bağımsız değişkenler olan hava giriş sıcaklığı (T_i , °C), hava çıkış sıcaklığı (T_o , °C) ve atomizasyon basıncının (P , kPa) etkisi incelenmiştir. Püskürtmeli kurutucu bağımsız işlem değişkenleri olan hava giriş sıcaklığı 170-200°C, hava çıkış sıcaklığı 65-80°C ve atomizasyon basıncı 294-588 kPa arasında değişmektedir. Bağımsız değişkenlerin aralıkları ön deneme çalışmaları ve literatürde gerçekleştirilmiş olan çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmasında, bu bağımsız değişkenlerin, püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi esnasında aroma içeriği, camsı geçiş sıcaklığı, HMF içeriği ve akabilirlik değeri üzerine etkileri incelenmiştir. Farklı işlem koşullarında üretilen bal tozunun aroma içeriği, camsı geçiş sıcaklığı, HMF içeriği ve akabilirlik değeri yanı sıra nem içeriği, su aktivitesi, higroskopisi, Hunter L, a ve b renk değerleri, partikül çapı, açıklık, tekdüzelik, partikül yoğunluğu, partikül morfolojisi, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, sıkıştırılabilirlik, ıslanabilirlik, dağılabilirlik ve çözünürlük değerleri analiz edilerek belirlenmiştir.

Model eşitliğindeki katsayıların belirlenmesi ve modelin oluşturulması için tasarlanan deneme planına göre elde edilen deneysel yanıtlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 “CCRD” deneme planı izlenerek elde edilen deneysel sonuçlar

Den. No	Carr İndeks (CI)	Camsı geçiş sıcaklığı (T _g) (°C)	HMF içeriği (mg/kg)	Aroma içeriği (toplam pik alanı (mV*s)) (10 ⁷)
1	43.28 ± 1.73	46.3 ± 3.6	1.105 ± 0.114	2.77 ± 0.04
2	40.71 ± 1.76	47.2 ± 3.6	0.873 ± 0.009	4.36 ± 0.04
3	45.71 ± 1.29	48.6 ± 3.8	0.860 ± 0.001	4.15 ± 0.18
4	44.41 ± 2.34	47.5 ± 3.5	0.895 ± 0.017	7.64 ± 0.12
5	38.25 ± 2.89	46.0 ± 3.4	1.028 ± 0.042	2.91 ± 0.06
6	38.38 ± 1.73	47.9 ± 3.3	0.910 ± 0.044	3.50 ± 0.03
7	42.98 ± 2.63	49.6 ± 3.7	0.842 ± 0.018	3.88 ± 0.05
8	45.64 ± 1.24	49.7 ± 3.6	0.920 ± 0.047	9.75 ± 0.07
9	50.60 ± 2.54	50.2 ± 3.7	0.912 ± 0.024	5.03 ± 0.03
10	43.64 ± 1.08	47.1 ± 3.8	0.847 ± 0.036	8.93 ± 0.06
11	31.50 ± 1.06	43.7 ± 3.4	0.898 ± 0.019	3.70 ± 0.05
12	41.84 ± 2.00	48.2 ± 3.6	0.786 ± 0.007	9.40 ± 0.09
13	50.97 ± 2.05	48.8 ± 3.3	0.873 ± 0.008	8.53 ± 0.07
14	46.64 ± 1.37	49.5 ± 3.3	0.886 ± 0.006	8.65 ± 0.09
15	44.26 ± 1.47	49.4 ± 3.2	0.837 ± 0.010	10.00 ± 0.01
16	34.64 ± 0.85	47.6 ± 3.3	0.819 ± 0.007	9.02 ± 0.15
17	41.21 ± 1.13	48.7 ± 3.3	0.776 ± 0.009	7.97 ± 0.09
18	35.75 ± 0.66	49.0 ± 3.1	0.841 ± 0.034	7.48 ± 0.09
19	38.59 ± 1.10	49.6 ± 3.3	0.824 ± 0.018	7.17 ± 0.05
20	38.81 ± 0.66	48.4 ± 3.1	0.821 ± 0.013	8.65 ± 0.04

Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, işlem değişkenlerinin her bir yanıt üzerindeki etkisi varyans analizi (ANOVA) tablosundan belirlenmiştir. Çizelge

4.8’de %95 güven seviyesinde, Carr İndeks, camsı geçiş sıcaklığı, HMF ve aroma içeriği üzerine etkili olan bağımsız değişkenler görülmektedir.

Çizelge 4.8 Her bir yanıt üzerinde bağımsız değişkenlerin etkisinin önemini gösteren ANOVA tablosu

İşlem Değişkenleri	Hata Kareler Toplamı			
	CI	T _g (°C)	HMF içeriği (mg/kg)	Aroma içeriği (toplam pik alanı (mV*s))
Hava Giriş Sıcaklığı (°C)	11.99	0.687	0.009*	2.40*10 ^{15*}
Hava Çıkış Sıcaklığı (°C)	92.31*	14.64*	0.025*	3.37*10 ^{15*}
Atomizasyon Basıncı (kPa)	19.09	1.369	0.000	1.25*10 ¹³

* %95 düzeyinde önemli

Hava çıkış sıcaklığı bal tozunun akabilirlik, camsı geçiş sıcaklığı, HMF ve aroma içeriği üzerine önemli etkiye sahipken, hava giriş sıcaklığı ise HMF ve aroma içeriği üzerine önemli etkiye sahiptir. Farklı işlem koşullarında üretilen bal tozlarının aroma içeriği, camsı geçiş sıcaklığı, HMF içeriği ve akabilirlik değeri yanı sıra nem içeriği, su aktivitesi, higroskopisi, Hunter L, a ve b renk değerleri, partikül çapı, açıklık, tekdüzellik, partikül yoğunluğu, partikül morfolojisi, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, sıkıştırılabilirlik, ıslanabilirlik, dağılabilirlik, çözünürlük değerleri de Design-Expert paket programı kullanılarak, bağımsız değişkenlerin (Hava giriş sıcaklığı, hava çıkış sıcaklığı ve atomizasyon basıncı) etkilerini belirlemek amacıyla varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur.

4.2.1 Modelin oluşturulması

Optimizasyon çalışmasında yer alan işlem değişkenleri ile her bir yanıt arasındaki ilişkiyi ifade eden matematiksel modeller çoklu lineer regresyon analizi yapılarak oluşturulmuştur. Bunun için modellere her bir değişkenin öncelikle lineer etki terimleri, daha sonra quadratik ve interaksiyon etki terimleri sırası ile toplu halde eklenmiş ve kareler toplamındaki artış ve model uygunsuzluğu testi (lack of fit) değerleri analiz edilmiştir. Her bir yanıt için varyans analizi tablosu Ek Çizelge 2’de verilmiştir.

Ek Çizelge 2’de verilen sonuçlara göre, dört yanıt (Carr İndeks, camsı geçiş sıcaklığı, HMF ve aroma içeriği) için quadratik terimlerin eklenmesinin modelleri önemli ölçüde geliştirdiği bulgulanmıştır. Başlangıçta da varsayıldığı gibi Carr İndeks, camsı geçiş sıcaklığı, HMF ve aroma içeriğinin tahminlenmesi için en uygun model tipinin ikinci dereceden polinomiyal modeller olduğu kanıtlanmıştır. Deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal modele fit ettirilmesine ilişkin varyans analizi Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Her bir yanıt üzerine lineer, quadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon Kaynağı	SD	Aroma içeriği (Pik alanı (mV*s))		HMF içeriği (mg/kg)		Camsı geçiş sıcaklığı (°C)		Akabilirlik (CI)	
		Hata Kareler Toplamı (10 ¹⁴)	p-değeri	Hata Kareler Toplamı	p-değeri	Hata Kareler Toplamı	p-değeri	Hata Kareler Toplamı	p-değeri
Model	9	97.4	0.019*	0.097	0.003*	35.21	0.009*	382.4	0.012*
X ₁ -T _i	1	24.0	0.013*	0.009	0.041*	0.687	0.368	11.99	0.279
X ₂ -T ₀	1	33.7	0.005*	0.025	0.003*	14.64	0.001*	92.31	0.010*
X ₃ -P	1	0.125	0.832	0.000	0.933	1.369	0.213	19.09	0.179
X ₁ X ₂	1	6.44	0.150	0.027	0.002*	1.777	0.160	1.810	0.665
X ₁ X ₃	1	0.235	0.772	0.003	0.198	0.495	0.442	5.550	0.454
X ₂ X ₃	1	0.813	0.591	0.000	0.684	1.073	0.266	4.320	0.507
X ₁ ²	1	14.7	0.040*	0.016	0.009*	0.107	0.718	87.98	0.011*
X ₂ ²	1	19.5	0.022*	0.006	0.084	14.36	0.002*	21.55	0.156
X ₃ ²	1	2.81	0.327	0.016	0.010*	0.269	0.568	135.4	0.003*
Kalıntı	10	26.5		0.016		7.726		91.29	
Lack of Fit	5	20.9	0.086	0.013	0.053	5.465	0.178	29.02	0.789
Saf Hata	5	5.55		0.003		2.261		62.27	
Toplam	19	124.0		0.113		42.94		473.7	

*p<0.05 seviyesinde istatistiksel olarak önemli

Çizelge 4.9’da görüldüğü üzere elde edilen tüm regresyon modellerinin %95 güven seviyesinde önemli olduğu görülmektedir. Her bir bağımsız değişkenin yanıtlar üzerindeki lineer, interaksiyon ve quadratik etkilerinin istatistiksel olarak önemliliği de Çizelge 4.9’da gösterilmiştir. Etkilerin istatistiksel olarak model açısından önemliliği F ve p-değerlerinden bulunmuştur. p-değeri 0.05’ten büyük olan etkiler önemsiz kabul edilmiş ve bu terimler model hiyerarşisine zarar vermeden modelden çıkarılmıştır. Ayrıca, bu çizelgede kalıntı hata, deneysel dizaynın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanmasıyla saf deneysel

hata ve model uygunsuzluğu (lack of fit) olarak ayrılmıştır. Besleme karışımı içeriğinin optimizasyonu aşamasında da belirtildiği üzere ideal olarak modelin, matematiksel formunun uygunsuzluğu (lack of fit) için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir. Her bir yanıt için ikinci dereceden polinomiyal model, %95 güven seviyesinde önemli ve model uygunsuzluğu (lack of fit) %95 güven seviyesinde önemsiz çıkmıştır (Çizelge 4.9).

Modellerin deneysel veriyi ne ölçüde karşıladığı regresyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş regresyon katsayısı R^2_{adj} ve varyasyon katsayısı (C.V.) hesaplanarak belirlenmiştir. Ayrıca bir regresyon modelinin daha sonra yapılacak gözlemler için bir tahminleme modeli olarak kullanılabilmesi için ise Adequate Precision, PRESS ve Pred- R^2 istatistikleri kullanılmıştır. Modellerin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler ve değerleri Çizelge 4.10’da özetlenmiştir.

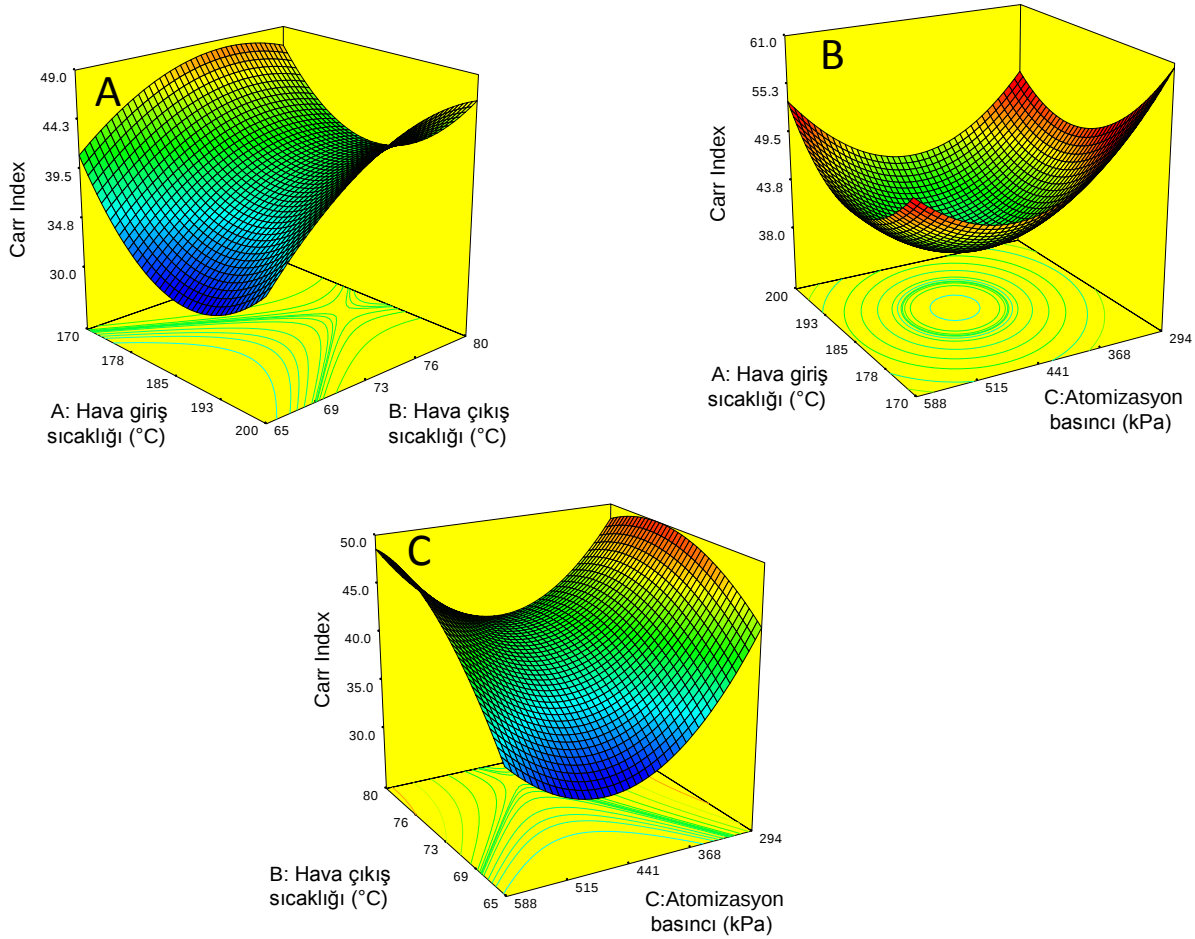
Çizelge 4.10 Modelin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler

	Akabilirlik (CI)	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	HMF (mg/kg)	Aroma içeriği (Pik alanı (mV*s))
R^2	0.807	0.820	0.859	0.786
R^2_{adj}	0.634	0.658	0.731	0.594
C.V. %	7.213	1.782	4.553	24.37
PRESS	309.7	44.78	0.105	$1.68 \cdot 10^{16}$
Adeq Precision	8.654	9.304	9.036	6.692

Model parametreleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak, bu parametrelerin ve modelin önemliliğinin test edilmesi ise varyans analizi kullanılarak yapılmıştır. Kalıntılar, rasgele hata teriminin (ϵ_i) davranışını yansıttığı için besleme karışımının içeriğinin optimizasyonu aşamasında model oluşturma için kullanılan varsayımlar bu aşamada da dikkate alınmıştır. Kalıntı analizi; kalıntıların normal olasılık grafiği, kalıntıların model tahminlerine karşı çizildiği grafik, kalıntıların deneme sırasına karşı çizildiği grafik gibi grafiksel yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için, normal olasılık grafiği Ek Şekil 4’de (Ek Şekil 4.(a) Carr İndeks için, 4.(b) camsı geçiş sıcaklığı için, 4.(c) HMF içeriği için, 4.(d) aroma içeriği için), kalıntıya karşı model tahminleri grafiği Ek Şekil 5’de (Ek Şekil 5.(a) Carr İndeks için, 5.(b) camsı geçiş sıcaklığı için, 5.(c) HMF içeriği için, 5.(d) aroma içeriği için) ve deneme sırasına karşı kalıntı grafiği ise Ek Şekil 6’de (Ek Şekil 6.(a) Carr İndeks için, 6.(b) camsı geçiş sıcaklığı için, 6.(c) HMF içeriği için, 6.(d) aroma içeriği için)

Carr İndeks değerleri için Eşitlik (42)'den tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Şekil 4.13'den, Carr İndeks değerleri için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

İşlem değişkenlerinin bal tozunun Carr İndeks değerleri üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, elde edilen modeller kullanılarak yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi birinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir.



Şekil 4.14 Bal tozu Carr İndeks değerleri için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri

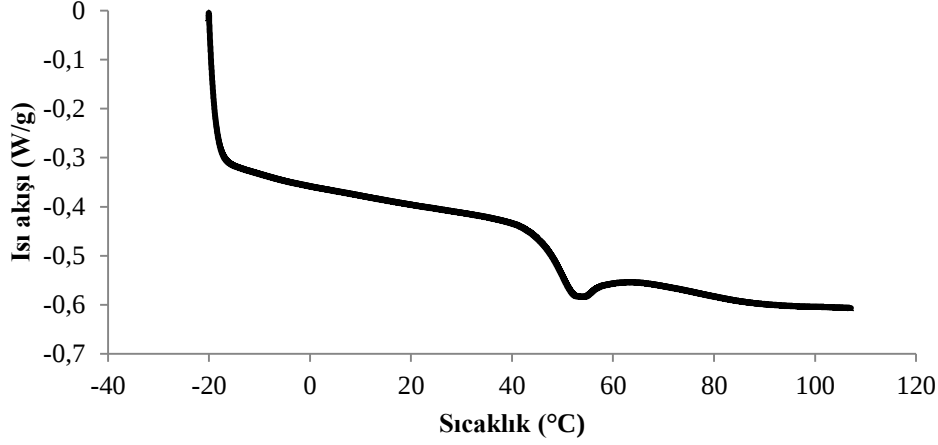
Şekil 4.14 (a) ve (c)'den görüleceği üzere bal tozunun akabilirliğini niteleyen Carr İndeks değeri hava giriş sıcaklığının ve atomizasyon basıncının merkez noktalarında azalmakta ve hava çıkış sıcaklığının yükselmesiyle birlikte

artmaktadır. Carr İndeks değerin azalması bal tozunun akabilirliğinin iyileştiği anlamına gelmektedir. Hava çıkış sıcaklığının yükselmesiyle birlikte ürünün yapışma sıcaklığı noktasına (Sticky point temperature) ulaşılmakta ve bal tozu partikülleri yapıdaki su ile de birlikte birbirlerine yapışarak akabilirlikleri kötüleşmektedir. Ayrıca Şekil 4.14 (b)'de de Carr İndeks değerin minimum olduğu nokta hava giriş sıcaklığının ve atomizasyon basıncının merkez noktalarındadır. Şekil 4.14 (b)'deki izhops eğrilerinin daireselliği de hava giriş sıcaklığının ve atomizasyon basıncının quadratik seviyede Carr İndeks değerini etkilediğini (Çizelge 4.9) açıkça göstermektedir.

4.2.1.2 Camsı geçiş sıcaklığının modelin yanıtı olarak incelenmesi

İmtiaz-Ul-Islam and Langrish (2009) şeker içeriği yüksek gıda ürünlerinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulması esnasında en önemli parametrenin camsı geçiş sıcaklığı olduğunu bildirmiştir. Literatür özetinde de belirtildiği üzere balın başlıca bileşimini fruktoz ve glikoz gibi düşük molekül ağırlığına sahip monosakkaritlerin oluşturması, balın camsı geçiş sıcaklığının oldukça düşük olmasına neden olmaktadır. Püskürtmeli kurutma işlemi esnasında uygulanan yüksek sıcaklıklar sonucunda, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip bal tozu forma geçemeyerek, plastik fazda kalmakta ve partiküllerin birbirlerine ve partiküllerin kurutma çemberi duvarına yapışmasına neden olmaktadır. Kurutma işlemi esnasında hava çıkış sıcaklığının bal tozunun camsı geçiş sıcaklığının 20°C üzerinde olduğu yapışma sıcaklıklarında, ürünün yapısı bozulmaktadır. Ayrıca düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip ürünlerin depolama stabilite de düşüktür. Bu nedenle püskürtmeli kurutucuda üretilecek olan bal tozunun camsı geçiş sıcaklığının oldukça yüksek olması gerekmektedir.

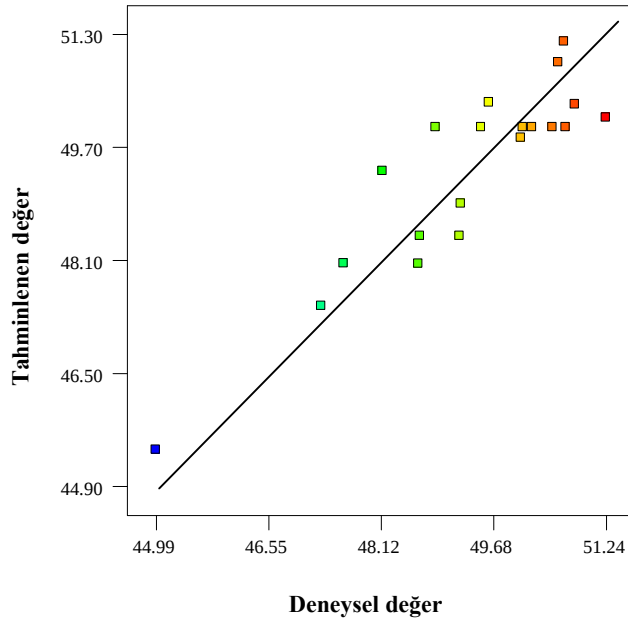
Farklı işlem koşullarında üretilen bal tozunun camsı geçiş sıcaklıkları (T_g); 39.81 – 45.86°C arasında değişmektedir (Çizelge 4.7). Şekil 4.15'de bağımsız işlem değişkenlerinin merkez noktasında (Deneme no:18 hava giriş sıcaklığı 185°C, hava çıkış sıcaklığı 72.5°C, atomizasyon basıncı 441 kPa) üretilen bal tozuna ait DSC termogramı görülmektedir. Ayrıca CCRD deneme desenine göre farklı püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında üretilen bal tozlarına ait DSC termogramları Ek Şekil 7'de verilmiştir. Bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı üzerine en etkili işlem değişkeninin ANOVA analizi sonucunda hava çıkış sıcaklığı olduğu bulgulanmıştır (Çizelge 4.9). Hava çıkış sıcaklığındaki artış ile birlikte bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı artma eğilimi göstermiştir.



Şekil 4.15 Bal tozunun (Deneme no:18) DSC termogramı

Camsı geçiş sıcaklığı için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmış değişkenler cinsinden Eşitlik (44)'de verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı için Eşitlik (44)'den tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki ise Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi, camsı geçiş sıcaklığı için modelden tahminlenen değerler, deneysel veriler ile uyum içerisindedir.

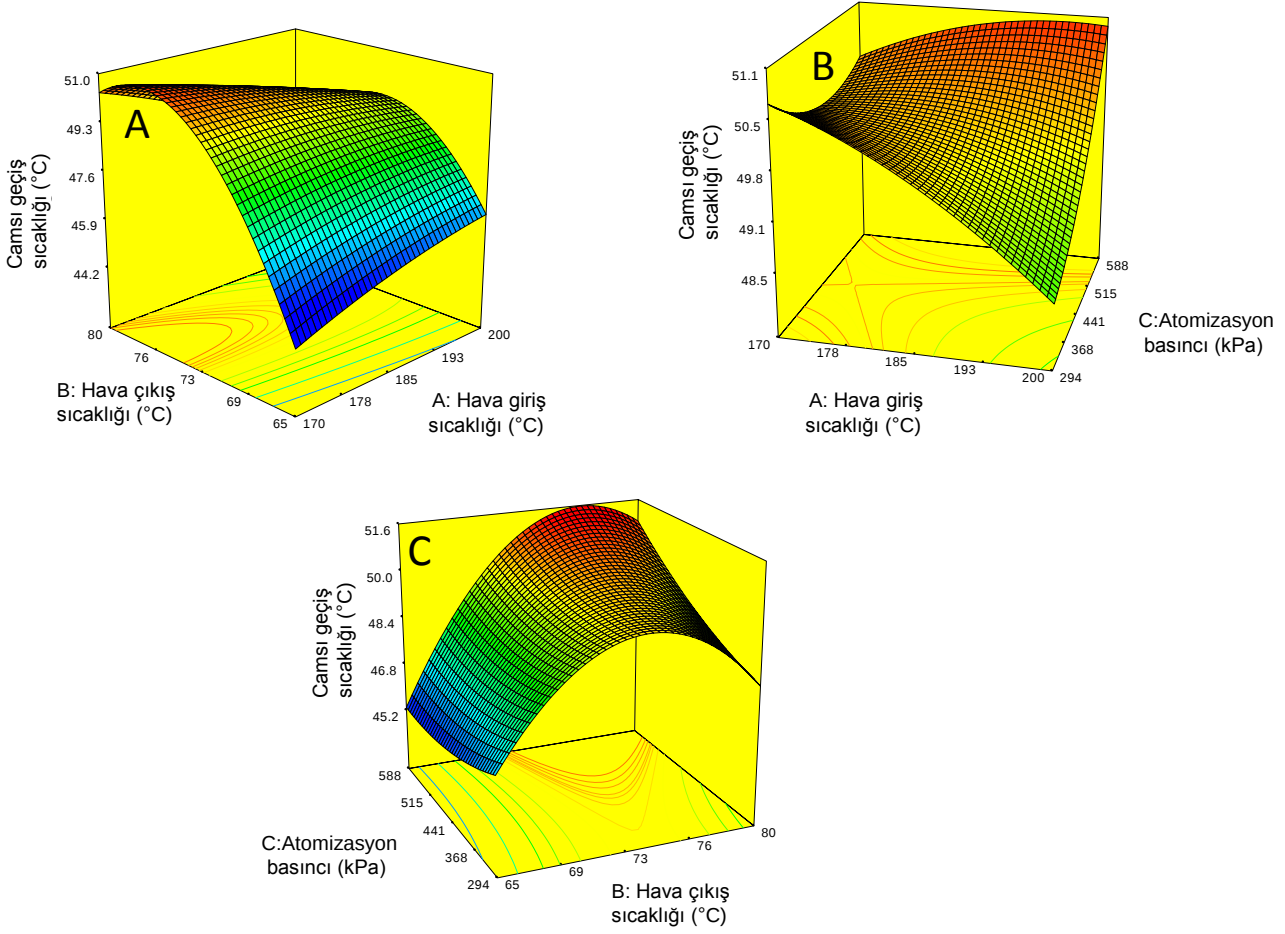
$$T_g = 49.98 + 1.04 * X_2 - X_2^2 \quad (44)$$



Şekil 4.16 Camsı geçiş sıcaklığı için modelden (Eş. 44) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

İşlem değişkenlerinin bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, elde edilen modeller kullanılarak yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi birinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile farklı işlem koşullarında üretilen bal tozunun camsı geçiş sıcaklıkları birbirine yakın olmakla birlikte hava çıkış sıcaklığının yükselmesiyle artmaktadır (Şekil 4.17 (a) ve (c)). Bu durum elde edilen toz ürünün nem içeriği ve su aktivitesi ile ilişkilidir. Suyun camsı geçiş sıcaklığı -135°C civarlarında olup, toz ürünlerde su içeriğinin artmasıyla birlikte ürünün camsı geçiş sıcaklığı azalmaktadır. ANOVA analizine göre atomizasyon basıncı her ne kadar bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkili değilse de atomizasyon basıncının artmasıyla birlikte bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı yükselmektedir (Şekil 4.17 (b)). Bu durum partikül boyutunun küçülmesiyle toz ürünündeki nem içeriğinin azalmasıyla ilişkilidir. Ayrıca Şekil 4.17 (b)'den de görüldüğü üzere bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı hava giriş sıcaklığının azalmasıyla birlikte yükselmektedir. Yüksek hava giriş sıcaklıklarında kurutma ortamına damlacık halinde beslenen bal karışımının yüzeyinde hızlı bir şekilde kabuk oluşmakta ve kurutma işleminin devamında oluşan bu kabuk nedeni ile iç kısımlarda bulunan su uzaklaşmamaktadır. Bu nedenle bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı azalmaktadır.



Şekil 4.17 Bal tozu camsı geçiş sıcaklığı için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri

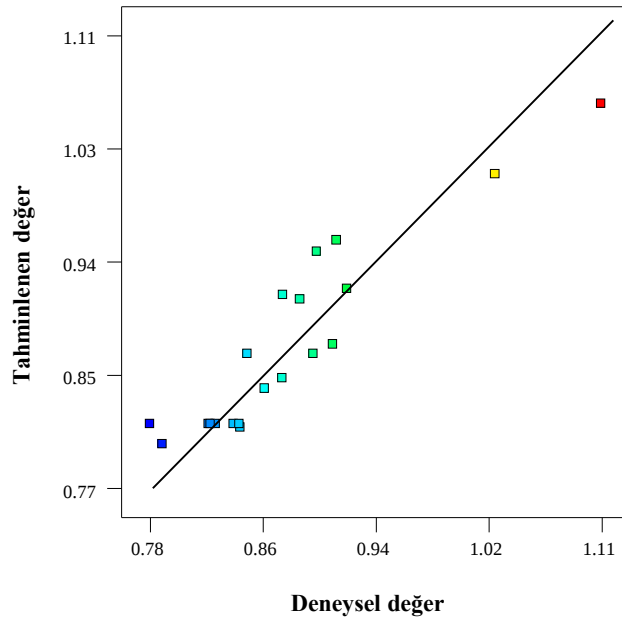
4.2.1.3 Hidroksimetilfurfural (HMF) içeriğinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

HMF (hidroksimetilfurfural), pişirme ya da sterilizasyon esnasında gıdalara uygulanan ısısal işlemler sonucu, indirgen şekerlerin aminoasitlerle oluşturduğu, enzimatik olmayan esmerleşme (Maillard) reaksiyonu ya da heksozların asit katalizörlüğünde dehidrasyonu sonucunda oluşan bir üründür. Karbonhidrat içeren birçok gıda maddesinde aşırı ısı uygulamasını önlemek için miktarı yönetmelikler ile sınırlanmıştır (Fallico et al., 2004; Khalil et al., 2010; Turhan et al., 2008; Turkmen et al., 2006). İçeriğindeki yüksek orandaki basit şekerlerin (glikoz ve fruktoz) varlığı ve birçok organik asit nedeniyle bal, HMF oluşumu için çok uygun koşullar sağlamaktadır (Khalil et al., 2010). Püskürtmeli kurutma işlemi esnasında kısa süreli uygulanan yüksek sıcaklığın etkisini belirlemek için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi ile HMF analizi gerçekleştirilmiştir. Farklı işlem koşullarında üretilen bal tozunun HMF içeriği

yaklaşık olarak 0.77 ile 1.10 mg/kg arasında değişmektedir (Çizelge 4.7). Balın HMF içeriği ise 0.64 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bal tozlarının HMF içeriği kurutma işlemi sonucu yükselmektedir. Fakat üretilen bal tozlarının HMF içerikleri, balın HMF içeriği için belirlenen yasal sınırların (40 mg/kg) oldukça altındadır. Bunun nedeni olarak bal tozu üretiminde kullanılan balın HMF içeriğinin oldukça düşük olması gösterilebilir. Nitekim Vázquez et al. (2007) İspanya’ya özgü bir şekerleme olan ve bal kullanılarak ısıl işlem sonucu üretilen “turron’un” HMF içeriğinin kullanılan balın başlangıç HMF içeriğine doğrudan bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

HMF içeriği için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomial model, kodlanmış değişkenler cinsinden Eşitlik (45)’de verilmiştir. HMF içeriği için Eşitlik (45)’den tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki ise Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Şekil 4.18’den de görüldüğü gibi, HMF içeriği için modelden tahminlenen değerler, deneysel veriler ile uyum içerisinde.

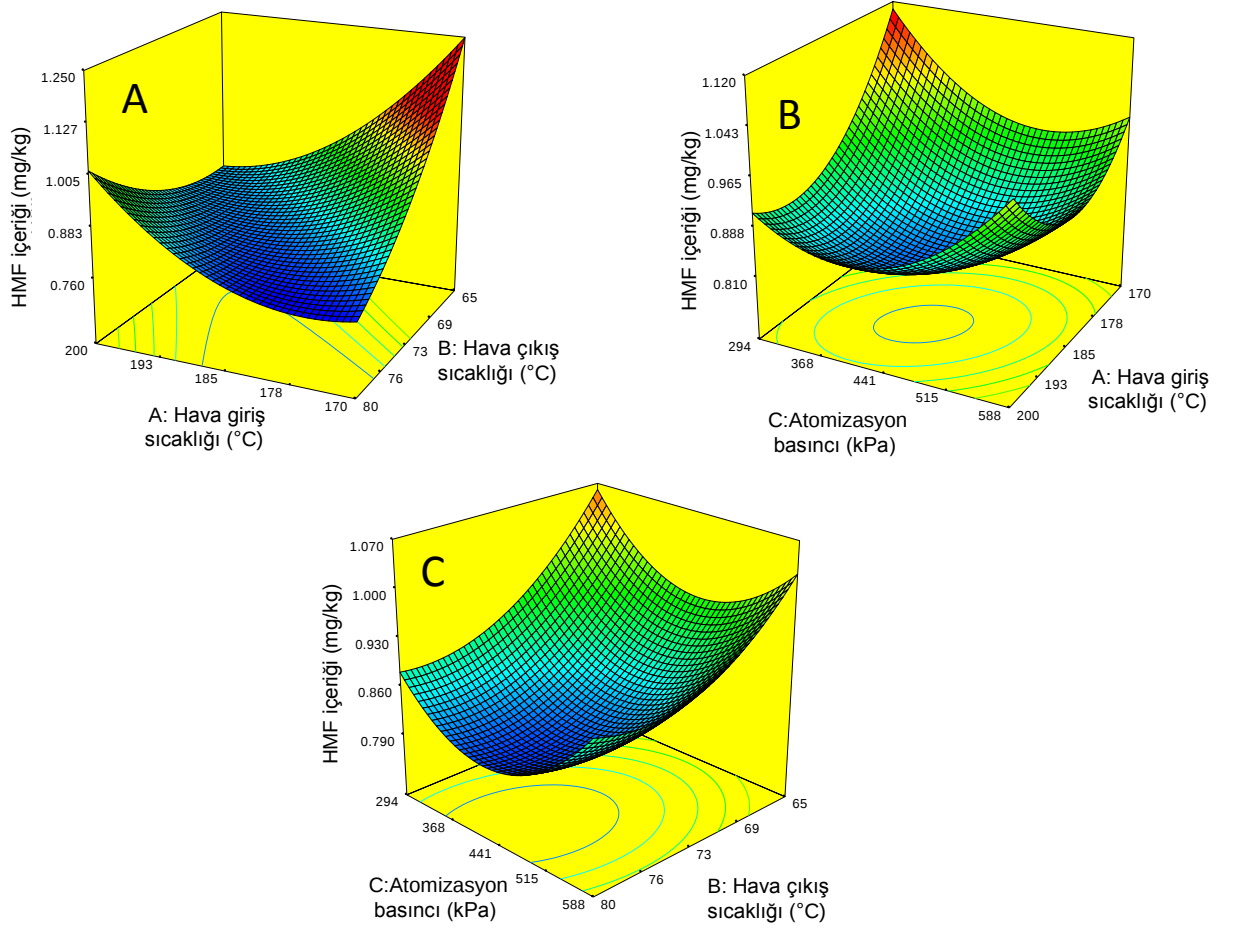
$$HMF = 0.82 - 0.025 * X_1 - 0.043 * X_2 + 0.058 * X_1X_2 + 0.034 * X_1^2 + 0.034 * X_3^2 \quad (45)$$



Şekil 4.18 HMF içeriği için modelden (Eş. 45) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

Püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinin bal tozunun HMF içeriği üzerine etkisini daha iyi açıklayabilmek amacıyla elde edilen model (Eş. (44)) kullanılarak Şekil 4.19'da yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi birinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir.

Bal tozunun HMF içeriği beklenenin aksine hava giriş ve çıkış sıcaklığının azalmasıyla birlikte artmaktadır (Çizelge 4.9). Bu durum bal tozunun su aktivitesi içeriği ile açıklanabilir. Gıdaların su aktivitesi içeriğinin 0.2'den büyük olmasıyla enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları hızlanmaktadır. Nurhadi et al. (2012) gerçekleştirdikleri çalışmada püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozlarının HMF içeriklerinin 0 ile 22.7 mg/kg arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Bartákova et al. (2011) mikrodalga ile balın ısıtılmasında HMF içeriğinin azaldığını bulgulamışlardır. Balın HMF içeriği sadece uygulanan sıcaklık işlemi ile ilişkili olmayıp depolama süresi ile de doğrudan bağlantılıdır (Kowalski et al., 2013). Şekil 4.19 (a)'da görüldüğü üzere hava giriş sıcaklığının 170°C olduğu durumda hava çıkış sıcaklığının azalmasıyla birlikte bal tozunun HMF içeriği artarken, hava giriş sıcaklığının 200°C'a yükselmesiyle birlikte hava çıkış sıcaklığındaki artış bal tozunun HMF içeriğini olumsuz yönde etkilemektedir. Şekil 4.19 (b)'dan görüldüğü üzere hava giriş sıcaklığının ve atomizasyon basıncının merkez nokta değerlerinde bal tozunun HMF içeriği minimum seviyededir.

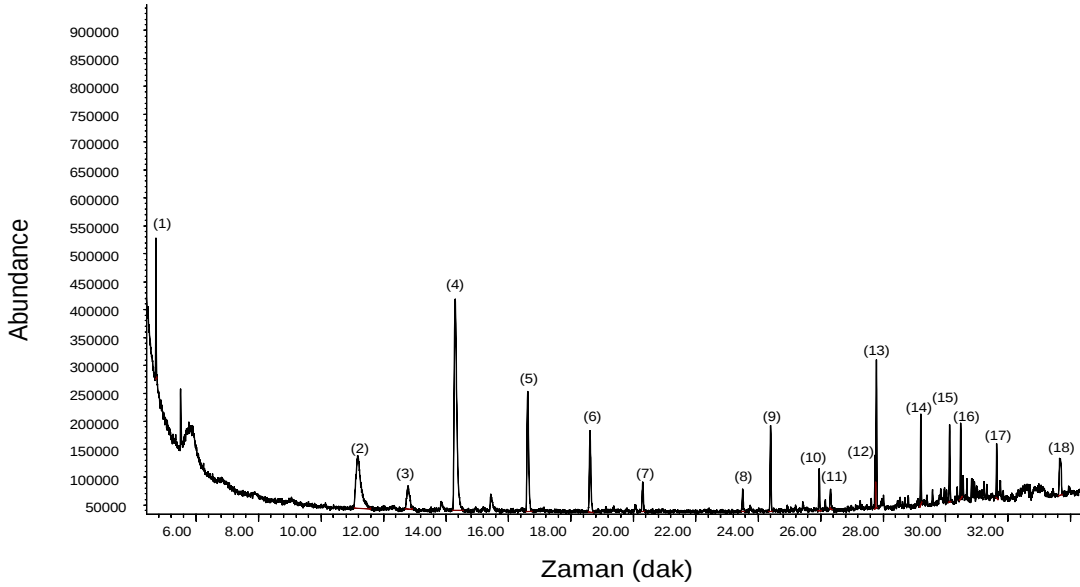


Şekil 4.19 Bal tozu HMF içeriği için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri

4.2.1.4 Aroma içeriğinin modelin yanıtı olarak incelenmesi

CCRD deneme desenine (Çizelge 3.4) göre gerçekleştirilen 20 üretim sonucunda elde edilen bal tozlarının aroma bileşimi ve içeriği (toplam pik alanı (mV*s)) Çizelge 4.7’de görülmektedir. Püskürtmeli kurutucu işlem koşullarındaki değişim bal tozunun aroma bileşimine doğrudan etki etmekte ve her deneme sonucunda elde edilen bal tozunda farklı aroma bileşenleri oluşmaktadır (Ek Çizelge 3). Bağımsız işlem değişkenlerinin merkez noktasında (Deneme no:18 hava giriş sıcaklığı 185°C, hava çıkış sıcaklığı 72.5°C, atomizasyon basıncı 441 kPa) üretilen bal tozunun, statik tepe boşluğu ekstraksiyon yöntemi ile gaz kromatografisi kütle spektrometresi kullanılarak elde edilen kromatogramı Şekil 4.20’de görülmektedir. Ayrıca CCRD deneme desenine göre farklı püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında üretilen bal tozlarının, statik tepe boşluğu ekstraksiyon yöntemi ile gaz kromatografisi kütle

spektrometresi kullanılarak elde edilen kromatogramları Ek Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 4.20 Bal tozu (Deneme no:18) aroma bileşimi GC-MS kromatogramı [(1) Asetik asit; (2) Benzaldehit; (3) Cyclotetrasiloxane, octamethyl; (4) Benzenasetaldehit; (5) Nonanal; (6) Cyclopentasiloxane, decamethyl; (7) Decanal; (8) n-Hexadecane; (9) 22-trimethylsilyloxy-3-methoxyimino-23,24-bisnorchol-4-en-3-methoxime; (10) Tridecane; (11) Spiro {6,6-dimethyl-2,3-diazobicyclo [3.1.0] hex-2-ene-4,1'-cyclopropane}, (12) 1-Octene; (13) 2-Methyl-5-(4'-methylphenyl) sulfonyl-4-nitroimidazole; (14) Tetradecane; (15) Trimethylsilyl derivative of 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-propan-1-ol; (16) Nonadecane; (17) Docosane; (18) Pentacosane]

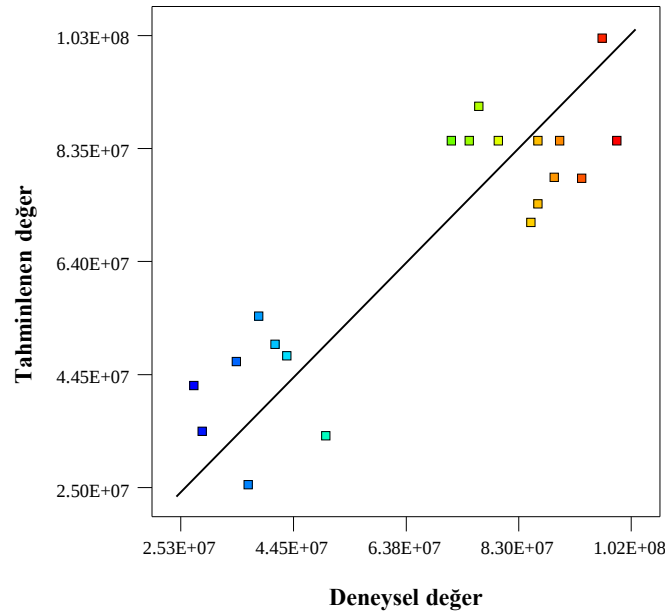
Farklı püskürtmeli işlem koşullarında üretilen bal tozlarında gerçekleştirilen aroma analizi sonucunda toplamda 18 bileşen kütle spektrometresi Wiley kütüphanesi kullanılarak belirlenmiştir. Bal tozunda en baskın aroma bileşenleri Nonanal, Benzenasetaldehit, Benzaldehit olarak tespit edilmiştir. Duyusal terim karşılığı olarak nonanal aldehit, turuncgil, kalın yağlı, çiçeğimsi, yeşil, çamımsı; benzenasetaldehit yeşil, keskin, bal; benzaldehit badem, yanık şeker şeklinde adlandırılmaktadır (Bayraktar, 2008).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi esnasında işlem değişkenlerinin ürünün aroma içeriği üzerine etkisi Design-Expert paket programı kullanılarak gerçekleştirilen ANOVA analizi (Çizelge 4.9) ile belirlenmiştir. Kurutma esnasında uygulanan hava sıcaklığı bal tozunun aroma içeriğine doğrudan etkilidir. Bal tozunun aroma içeriği için regresyon analizi

sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomial model kodlanmış değişkenler cinsinden Eşitlik 46'da verilmiştir.

$$Aroma = 8.46 * 10^7 + 1.3 * 10^7 * X_1 + 1.6 * 10^7 * X_2 - 1.01 * 10^7 * X_1^2 - 1.16 * 10^7 * X_2^2 \quad (46)$$

Eşitlik 46'dan tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki ise Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

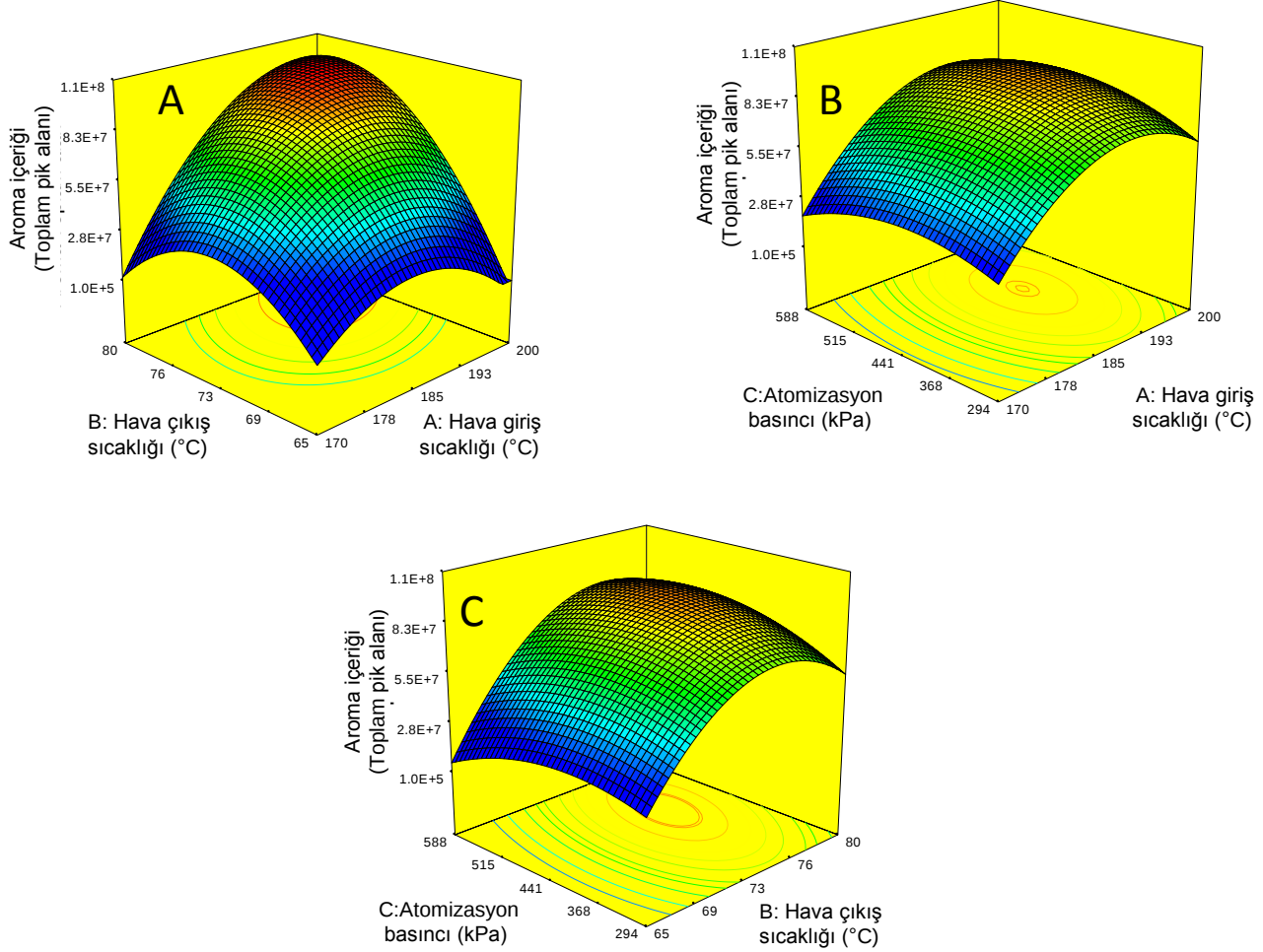


Şekil 4.21 Aroma içeriği için modelden (Eş. 46) tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler

Püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinin bal tozunun aroma içeriği üzerine etkisini daha iyi açıklayabilmek amacıyla elde edilen model (Eş. 46) kullanılarak Şekil 4.22'de yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur.

Püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinden hava giriş ve çıkış sıcaklıklarının hem lineer hem de quadratik düzeyde bal tozunun aroma içeriğini istatistiksel olarak önemli seviyede ($p < 0.05$) etkilediği görülmektedir. Hava giriş ve çıkış sıcaklığının yükselmesi ile birlikte bal tozunun aroma içeriği artmakta (Şekil 4.22 (a)) iken atomizasyon basıncının ise bal tozunun aroma içeriği üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı Şekil 4.22 (b) ve (c)'deki düz izohips

eğrilerden de görülmektedir. Kurutma sıcaklığının artmasıyla birlikte bal tozu içerisinde baskın olarak bulunan Nonanal, Benzenasetaldehit ve Benzaldehit'in de toplam aroma içeriğinde olduğu gibi artışı görülmüştür.



Şekil 4.22 Bal tozu aroma içeriği için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri

4.2.2 Bal tozunun özellikleri

4.2.2.1 Nem içeriği, Su aktivitesi ve Higroskopi

CCRD deneme desenine (Çizelge 3.4) göre gerçekleştirilen 20 üretim sonucunda elde edilen bal tozlarının nem içerikleri ve su aktivite değerleri Çizelge 4.11'de görülmektedir. Bal tozların ortalama nem içerikleri (yaş temelde) yaklaşık olarak %1.10 ile %2.49 ve su aktivitesi değerleri ise 0.090 ile 0.251 arasında değişmektedir. Literatürde bal tozu üzerine gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde su aktivitesi değerlerinin kullanılan taşıyıcı materyalin

tipine göre 0.066 ile 0.320 arasında değiştiği görülmektedir (Nurhadi et al.,2012; Samborska et al., 2015a). Nurhadi et al. (2012) tarafından gerçekleştirilen püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi çalışmasında maltodekstrin içeren bal tozu örneğinin nem içeriğini %2.2, piyasadan temin edilen kontrol örneğinin nem içeriğini ise %1.1 olarak belirlemişlerdir. Toz gıdalarda nem içeriği ürünün akabilirliliğini de önemli derecede etkilediğinden (Sims, 1989) dolayı oldukça önemlidir.

Çizelge 4.11 Bal tozu ortalama nem içeriği, su aktivitesi ve higroskopi (90 dk sonunda % kütle artışı) değerleri

Deney No	Nem (% yaş temel)	Su aktivitesi (a_w)	Higroskopi (90 dk sonunda % kütle artışı)
1	1.41 ± 0.10	0.219 ± 0.014	4.17 ± 0.41
2	1.55 ± 0.11	0.203 ± 0.025	3.84 ± 0.29
3	1.79 ± 0.13	0.134 ± 0.022	3.89 ± 0.31
4	1.54 ± 0.05	0.241 ± 0.006	2.80 ± 0.20
5	1.51 ± 0.12	0.251 ± 0.013	5.00 ± 0.01
6	1.71 ± 0.05	0.175 ± 0.014	3.45 ± 0.16
7	1.82 ± 0.10	0.125 ± 0.021	5.61 ± 0.35
8	2.49 ± 0.07	0.104 ± 0.012	3.10 ± 0.11
9	1.59 ± 0.06	0.125 ± 0.001	5.94 ± 0.26
10	1.97 ± 0.05	0.163 ± 0.005	2.98 ± 0.08
11	2.11 ± 0.09	0.231 ± 0.021	3.77 ± 0.01
12	1.32 ± 0.03	0.137 ± 0.007	2.91 ± 0.24
13	1.51 ± 0.06	0.138 ± 0.002	3.85 ± 0.23
14	1.17 ± 0.04	0.123 ± 0.002	5.60 ± 0.20
15	1.63 ± 0.07	0.104 ± 0.009	3.60 ± 0.11
16	1.49 ± 0.11	0.160 ± 0.015	3.16 ± 0.06
17	1.23 ± 0.01	0.166 ± 0.015	4.26 ± 0.12
18	1.10 ± 0.11	0.157 ± 0.023	3.64 ± 0.06
19	1.74 ± 0.10	0.091 ± 0.002	3.60 ± 0.11
20	1.71 ± 0.07	0.167 ± 0.012	4.17 ± 0.20

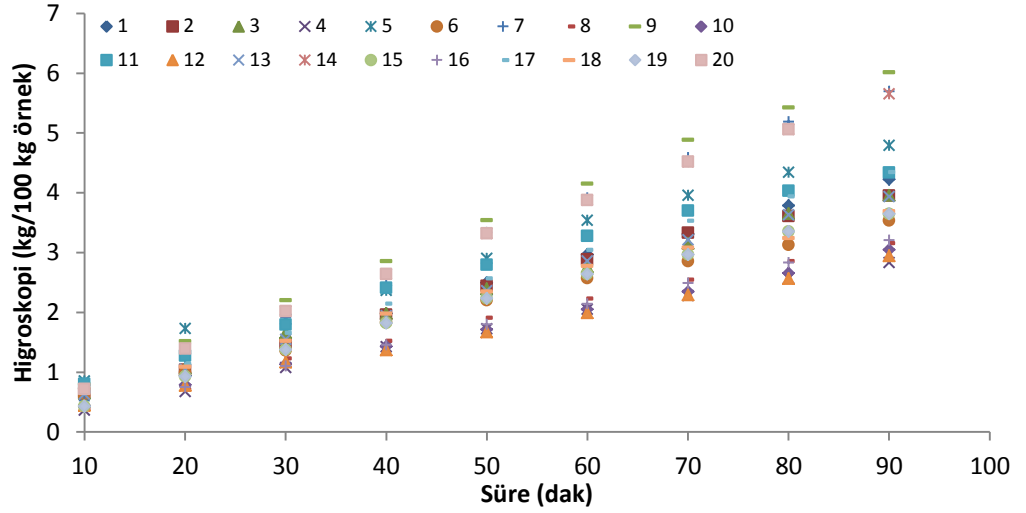
Bal tozunun nem içeriğinin püskürtmeli kurutma işlem koşullarından nasıl etkilediğini ortaya koymak için Design-Expert paket programı kullanılarak gerçekleştirilen ANOVA analizine ( izelge 4.12) göre model uyumsuzluğu görülmektedir. Bal tozu örneklerinin su aktivite değerleri ise hava çıkış

sıcaklığından ve hava çıkış sıcaklığının karesinden anlamlı seviyede etkilenmekte ($p<0.05$) ve hava çıkış sıcaklığının artmasıyla birlikte su aktivitesi azalmaktadır.

Çizelge 4.12 Nem içeriği, su aktivitesi ve higroskopi (90 dk sonunda % kütle artışı) değerleri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon Kaynağı	SD	Nem (% wb)		aw		Higroskopi (90 dk sonunda % kütle artışı)	
		Hata Kareler		Hata Kareler		Hata	
		Toplamı	p-değeri	Toplamı	p-değeri	Kareler Toplamı	p-değeri
Model	9	0.7556	0.728	0.0321	0.030*	14.712	0.0002*
X_1-T_i	1	0.1424	0.315	0.0003	0.627	7.970	<0.0001*
X_2-T_o	1	0.0017	0.910	0.0118	0.006*	0.464	0.090
X_3-P	1	0.0325	0.624	0.0020	0.188	2.141	0.002*
X_1X_2	1	0.0010	0.930	0.0040	0.074	0.373	0.123
X_1X_3	1	0.1213	0.352	0.0044	0.062	0.864	0.028*
X_2X_3	1	0.0644	0.493	0.0029	0.121	0.317	0.152
X_1^2	1	0.2354	0.204	0.0007	0.413	0.622	0.055
X_2^2	1	0.1553	0.295	0.0064	0.030*	0.508	0.078
X_3^2	1	0.0118	0.767	0.0001	0.791	1.321	0.010*
Kalıntı	10	1.2719		0.0100		1.317	
Lack of Fit	5	0.9189	0.159	0.0041	0.641	0.482	0.719
Saf Hata	5	0.3530		0.0058		0.835	
Toplam	19	0.7556	0.728	0.0321	0.030*	16.029	

* $p<0.05$ seviyesinde anlamlı



Şekil 4.23 Bal tozlarının higroskopisi (25°C ve %75.3 RH)

Farklı işlem koşullarında üretilen bal tozu örneklerinin higroskopisi değerleri ise 2.80 ± 0.20 ile 5.94 ± 0.26 arasında değişmektedir. Goula and Adamopoulos (2010) püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde ettikleri portakal suyu tozunun higroskopisi değerlerinin %4.2 ile 5.3 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Bal tozunun higroskopisi değerlerinin yüksek olmasının nedeni yapısında barındırdığı düşük molekül ağırlıklı monosakkaritlerden kaynaklanmaktadır (Samborska et al. 2015b). Örneklerin 90 dakika sonundaki kütle artışına göre belirlenen higroskopisi değerleri kurutucu işlem koşullarından hava giriş sıcaklığı ve atomizasyon basıncından etkilenmektedir ($p < 0.05$). Bal tozlarının higroskopisi püskürtmeli işlem koşullarından hava giriş sıcaklığının artmasıyla birlikte azalırken, atomizasyon basıncının yükselmesiyle ise artmaktadır. Şekil 4.23’de de görüleceği üzere özellikle hava çıkış sıcaklığının azalmasıyla birlikte bal tozu örnekleri daha hızlı nem kapmaktadır. Hava giriş sıcaklığının yükselmesi ile damlacık yüzeyinde oluşan kristal kabuk yapısı neme karşı bir bariyer etkisi gösterirken, atomizasyon basıncının artması ile genişleyen yüzey alanının etkisi ile ise neme daha duyarlı hale gelmektedir.

4.2.2.2 Renk

Çizelge 3.4’de görülen CCRD deneme planı izlenerek elde edilen bal tozlarının Hunter L, a ve b değerlerinin değişim aralıkları Çizelge 4.13’de görülmektedir. Püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinin bal tozu Hunter L, a ve b değerleri üzerine etkisi varyans analizi (ANOVA) kullanılarak belirlenmiştir. Toz örneklerin Hunter L, a ve b değerleri üzerine işlem

değişkenlerinin %95 güven seviyesinde etkilerini gösteren ANOVA tablosu Çizelge 4.14’de verilmiştir. ANOVA analizine göre bal tozlarının Hunter L ve a değerleri üzerine püskürtmeli kurutma işlem koşullarının etkisi seçilen model ile açıklanamazken, Hunter b değerinin değişimi ise seçilen quadratik model ile anlamlı ($p<0.05$) bir şekilde açıklanabilmektedir. Bal tozunun renk değerleri içerisinde dikkat edilmesi gereken kriter de sarılık indeksini gösteren Hunter b değeridir. Bal tozu örneklerinin sarılık indeksi hava giriş sıcaklığından ve hava çıkış sıcaklığının karesinden önemli seviyede ($p<0.05$) etkilenmektedir. Özellikle hava giriş sıcaklığının yükselmesiyle birlikte Hunter b değeri doğrusal bir artış göstermektedir.

Çizelge 4.13 Bal tozu ortalama Hunter L, a ve b değerleri

Deney No	L	a	b
1	87.6 ± 0.1	-0.81 ± 0.01	12.66 ± 0.11
2	88.3 ± 0.3	-0.68 ± 0.03	14.36 ± 0.18
3	90.6 ± 0.2	-0.61 ± 0.01	12.69 ± 0.19
4	89.4 ± 0.3	-0.59 ± 0.04	14.01 ± 0.15
5	90.1 ± 0.1	-0.59 ± 0.04	13.07 ± 0.12
6	89.9 ± 0.1	-0.61 ± 0.02	13.37 ± 0.05
7	90.1 ± 0.2	-0.47 ± 0.04	12.40 ± 0.05
8	88.5 ± 0.5	-0.78 ± 0.07	14.20 ± 0.23
9	91.2 ± 0.2	-0.84 ± 0.02	11.67 ± 0.27
10	89.8 ± 0.1	-0.95 ± 0.03	13.86 ± 0.14
11	89.3 ± 0.3	-0.41 ± 0.03	13.51 ± 0.18
12	87.7 ± 0.3	-0.82 ± 0.06	14.31 ± 0.27
13	90.2 ± 0.1	-0.66 ± 0.01	12.66 ± 0.11
14	89.6 ± 0.6	-0.63 ± 0.04	12.61 ± 0.34
15	90.6 ± 0.1	-0.48 ± 0.01	12.34 ± 0.07
16	90.3 ± 0.1	-0.92 ± 0.01	13.12 ± 0.07
17	89.5 ± 0.3	-0.44 ± 0.04	12.21 ± 0.14
18	89.6 ± 0.1	-0.39 ± 0.03	13.02 ± 0.18
19	90.8 ± 0.2	-0.89 ± 0.02	12.68 ± 0.63
20	89.9 ± 0.3	-0.66 ± 0.01	13.02 ± 0.18

Çizelge 4.14 Hunter L, a ve b değeri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu

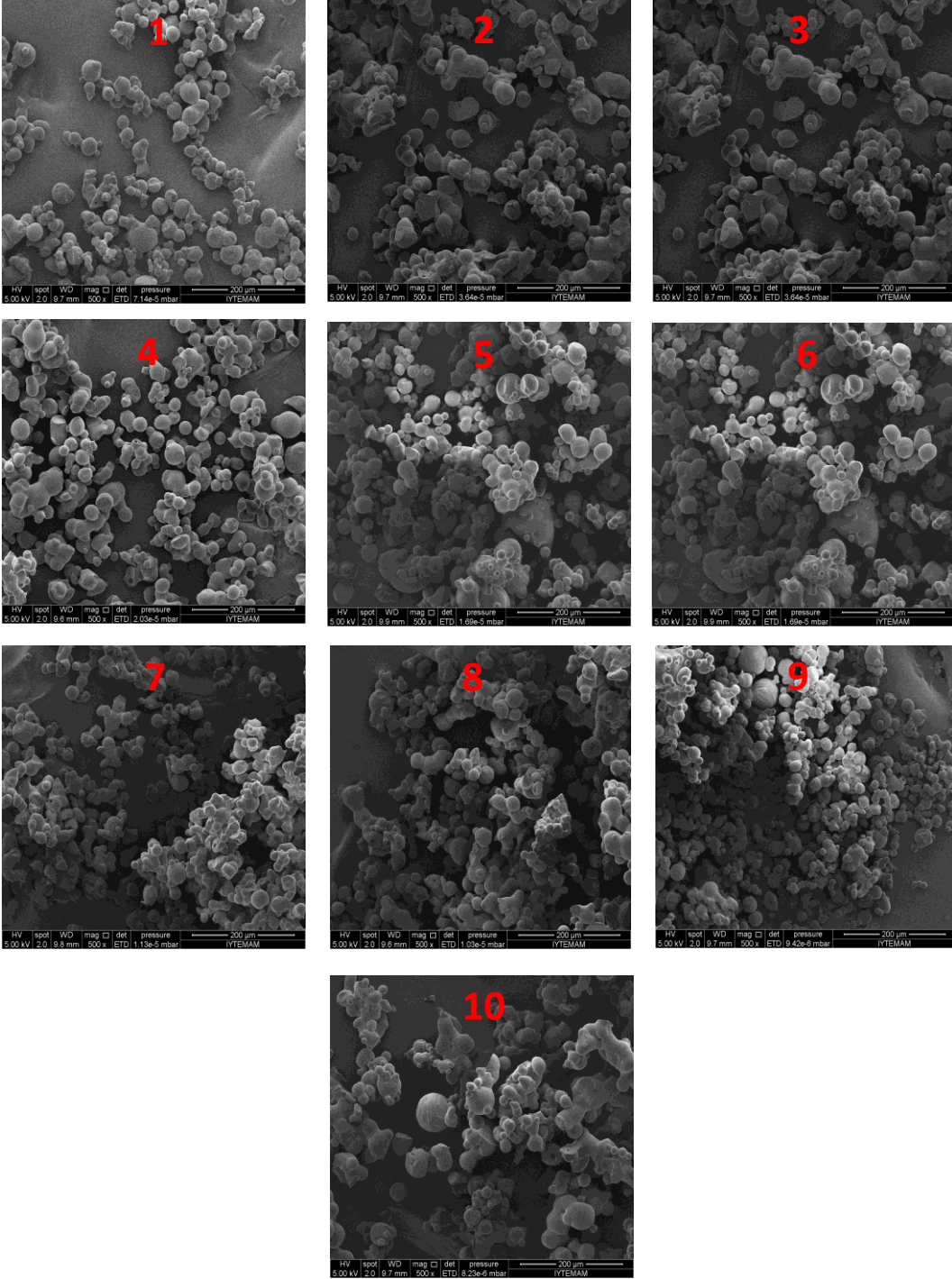
Varyasyon Kaynağı	S D	L		a		b	
		Hata Kareler Toplamı	p-değeri	Hata Kareler Toplamı	p-değeri	Hata Kareler Toplamı	p-değeri
Model	9	13.1771	0.053	0.1929	0.790	9.2443	0.004*
X ₁ -T _i	1	1.6200	0.100	0.0089	0.635	5.6951	0.0001*
X ₂ -T ₀	1	0.0001	0.987	0.0147	0.544	0.1020	0.441
X ₃ -P	1	0.2031	0.536	0.0058	0.702	0.0428	0.615
X ₁ X ₂	1	1.2090	0.149	0.0194	0.487	0.1579	0.342
X ₁ X ₃	1	0.1842	0.555	0.0295	0.394	0.1049	0.435
X ₂ X ₃	1	3.7620	0.020	0.0136	0.559	0.0298	0.674
X ₁ ²	1	0.0896	0.679	0.0843	0.164	0.0478	0.595
X ₂ ²	1	5.7974	0.007	0.0069	0.677	3.0911	0.001*
X ₃ ²	1	0.2670	0.479	0.0020	0.819	0.0018	0.916
Kalıntı	10	4.9435		0.3725		1.5869	
Lack of Fit	5	3.4882	0.180	0.1037	0.841	0.8367	0.454
Saf Hata	5	1.4553		0.2688		0.7501	
Toplam	19	18.1206		0.5654		10.8312	

*p<0.05 seviyesinde anlamlı

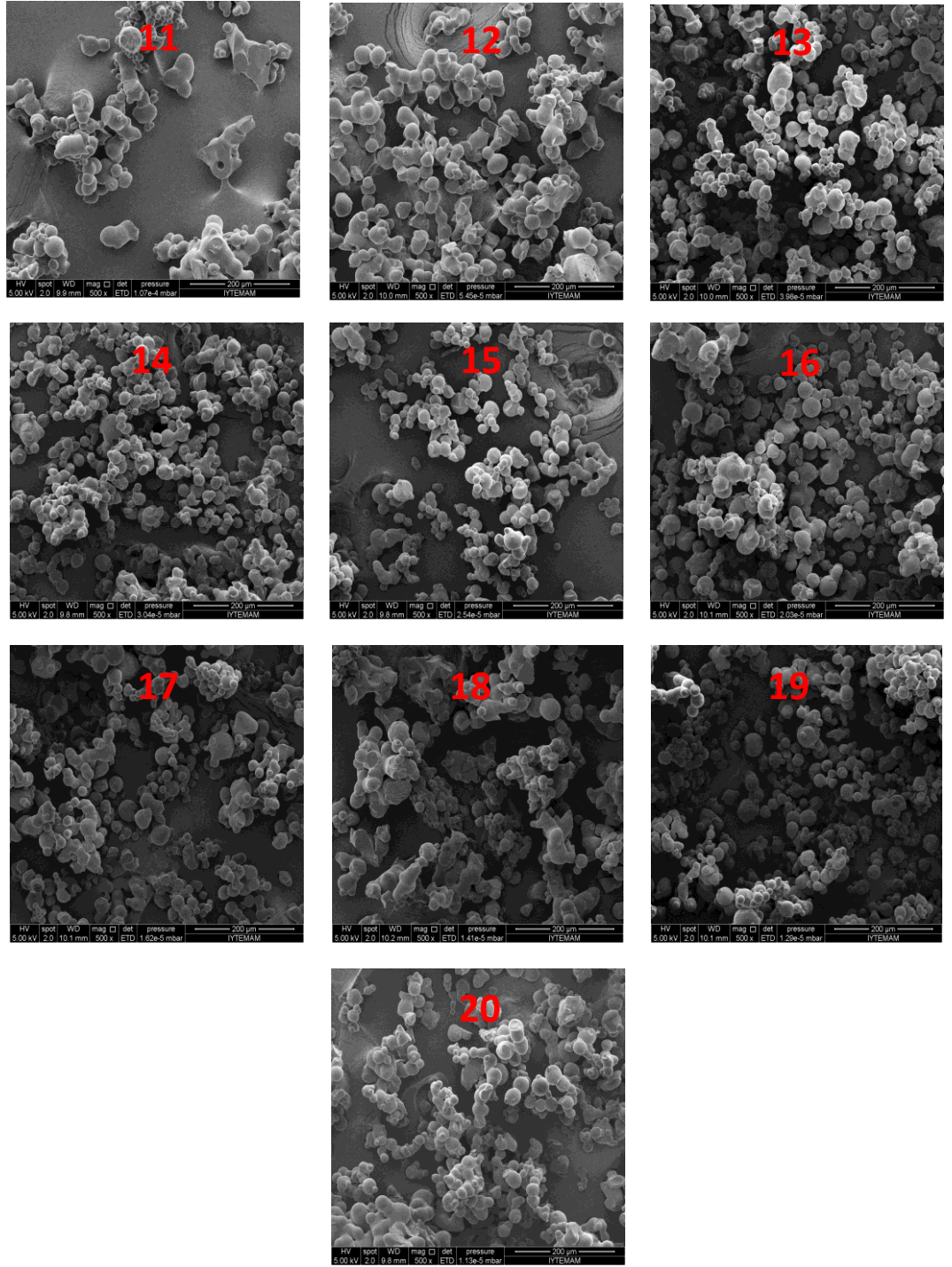
4.2.2.3 Partikül morfolojisi

CCRD deneme planı (Çizelge 3.4) izlenerek elde edilen bal tozlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.24’de gösterilmektedir. Farklı püskürtmeli kurutma işlem koşullarında üretilen bal tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde pürüzsüz, küresel, yüzey girinti ve çıkıntısız ve boyutun heterojen olduğu görülmektedir. Bal tozlarının pürüzsüz yüzey özelliği yapısında içerdiği düşük molekül ağırlıklı şekerlerden ileri gelmektedir. Loksuan (2007), β-karoteni maltodekstrin ile kapladığı çalışmada SEM görüntülerinde elde ettiği pürüzsüz yapının düşük molekül ağırlıklı şeker içeriğinin fazla olmasından kaynaklandığını belirtmiştir. Bu düşük molekül ağırlıklı şekerlerin kurutma sırasında yüzeyin büzülmesini önleyen plastikleştirici olarak hareket ettiğini belirtmiştir. Ayrıca partiküllerin yapısı ve gözenekliliği, kurutma hızı, kurutucu hava giriş ve çıkış sıcaklığı (Anker and Reineccius, 1988) ve atomizasyon basıncından etkilenmektedir. Örneklerin (Std 1, 2, 3, 4 ve 13) tanecik yapıları bir bütün olarak incelendiğinde atomizasyon

basıncının azalmasıyla partiküllerin büyüdüğü fakat birbirlerine yapışarak topaklanmadığı görülmektedir.



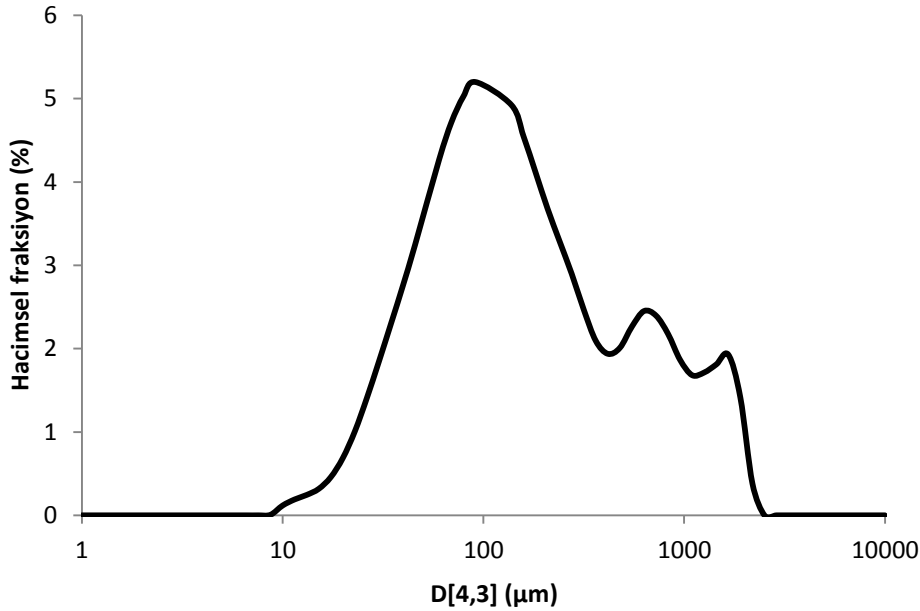
Şekil 4.24 CCRD deneme planına göre üretilen bal tozlarına ait SEM görüntüleri



Çizelge 4.24 CCRD deneme planına göre üretilen bal tozlarına ait SEM görüntüleri (devam)

4.2.2.4 Partikül boyut özellikleri ve partikül yoğunluğu

CCRD deneme deseni (Çizelge 3.4) izlenerek elde edilen bal tozlarının partikül boyut dağılım $D_{[4,3]}$ (μm), açıklık ve tekdüzelik değerleri LLD (Laser Light Diffraction) cihazında, çözügen olarak 2-propanol kullanılarak (Malvern Mastersizer Model 2000) ölçülmüştür. Şekil 4.25’de bağımsız işlem değişkenlerinin merkez noktasında (Deneme no:18 hava giriş sıcaklığı 185°C , hava çıkış sıcaklığı 72.5°C , atomizasyon basıncı 441 kPa) üretilen bal tozunun partikül boyut dağılımı görülmektedir. Ayrıca CCRD deneme desenine göre farklı püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında üretilen bal tozlarının partikül boyut dağılımları Ek Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 4.25 Bal tozlarının partikül boyut dağılımı

Örneklerin partikül boyutu, $D_{[4,3]}$ (μm) değeri $164.1 - 580.4 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir (Çizelge 4.15). Her ne kadar SEM fotoğraflarında tek bir taneciğin büyüklüğü $20-50 \mu\text{m}$ arasında değişir gibi görünse de, partikül yüzeylerinin yapışkanlık özelliğinden ötürü topaklanma meydana gelmekte ve partikül boyutu, $D_{[4,3]}$ değeri yükselmektedir. Bal tozu örneklerinin partikül yoğunlukları (ρ_{par} (kg/m^3)) ise $1377-1677 \text{ kg/m}^3$ aralığında değişmektedir. Samborska et al. (2015b) püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretiminde farklı taşıyıcı materyallerin etkisini inceledikleri çalışmalarında taşıyıcı materyalin tipine de bağlı olarak bal tozu örneklerinin partikül yoğunluğunun 1410 ile 1610 kg/m^3 arasında değiştiğini bulgulamışlardır. Abadio et al. (2004) de ananas suyunu toz

forma dönüştürdükleri çalışmalarında örneklerin partikül yoğunluğunun 1470 ile 1580 kg/m³ arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Ayrıca farklı işlem koşullarında üretilen bal tozlarının partikül yoğunluğu toz şekere (1590–1600 kg/m³) benzemektedir. Örneklerin partikül yoğunluğunun yüksek olması rekonstitüsyon özelliklerini de iyileştirmektedir.

Çizelge 4.15 Bal tozu ortalama partikül büyüklüğü ($D_{[4,3]}$), açıklık, tekdüzelik ve partikül yoğunluğu değerleri.

Deney No	$D_{[4,3]}$ (μm)	Açıklık	Tekdüzelik	ρ_{par} (kg/m ³)
1	164.1 ± 7.1	3.322 ± 0.280	1.001 ± 0.094	1475 ± 151
2	311.9 ± 15.9	4.637 ± 0.329	1.386 ± 0.096	1609 ± 39
3	206.4 ± 34.7	4.464 ± 1.397	1.245 ± 0.246	1377 ± 74
4	376.8 ± 58.1	5.478 ± 1.016	1.587 ± 0.211	1666 ± 155
5	319.2 ± 17.9	6.727 ± 0.971	1.760 ± 0.110	1677 ± 72
6	359.2 ± 48.2	4.396 ± 0.374	1.327 ± 0.099	1539 ± 52
7	417.4 ± 39.4	5.212 ± 0.688	1.582 ± 0.155	1485 ± 83
8	311.0 ± 27.2	4.425 ± 0.448	1.305 ± 0.110	1559 ± 83
9	197.4 ± 20.8	4.975 ± 1.228	1.420 ± 0.193	1473 ± 29
10	357.9 ± 40.0	6.449 ± 1.374	1.727 ± 0.172	1488 ± 58
11	361.8 ± 44.3	6.009 ± 1.138	1.634 ± 0.143	1750 ± 71
12	580.4 ± 87.8	4.257 ± 1.114	1.312 ± 0.251	1539 ± 63
13	223.1 ± 16.4	4.643 ± 0.526	1.353 ± 0.113	1473 ± 65
14	232.1 ± 44.5	5.819 ± 1.479	1.663 ± 0.308	1599 ± 21
15	301.8 ± 27.5	6.029 ± 0.435	1.680 ± 0.181	1644 ± 281
16	370.1 ± 8.4	4.544 ± 0.622	1.175 ± 0.142	1480 ± 39
17	432.9 ± 33.5	7.271 ± 0.556	1.963 ± 0.106	1480 ± 18
18	437.6 ± 54.5	5.185 ± 0.848	1.560 ± 0.178	1528 ± 27
19	303.7 ± 27.9	6.602 ± 0.893	1.855 ± 0.158	1468 ± 90
20	402.7 ± 46.9	8.521 ± 0.845	2.190 ± 0.161	1570 ± 29

Püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinin bal tozunun $D_{[4,3]}$ (μm), açıklık, tekdüzelik ve partikül yoğunluğu değerleri üzerine etkisi Design-Expert paket programında varyans analizi (ANOVA) kullanılarak belirlenmiştir. Toz örneklerin partikül boyut özellikleri ve partikül yoğunluğu üzerine püskürtmeli kurutma işlem değişkenlerinin %95 güven seviyesinde etkilerini gösteren ANOVA tablosu Çizelge 4.16’da görülmektedir.

Çizelge 4.16 Partikül büyüklüğü ($D_{[4,3]}$), açıklık, tekdüzellik ve partikül yoğunluğu değerleri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon Kaynağı	SD	$D_{[4,3]}$ (μm)		Açıklık		Tekdüzellik		ρ_{par} (kg/m^3)	
		Hata Kareler Toplamı	<i>p</i> -değeri	Hata Kareler Toplamı	<i>p</i> -değeri	Hata Kareler Toplamı	<i>p</i> -değeri	Hata Kareler Toplamı	<i>p</i> -değeri
Model	9	151765	0.012*	15.512	0.355	0.827	0.369	0.121	0.024*
X_1 - T_1	1	19924	0.040*	0.209	0.703	0.021	0.608	0.011	0.111
X_2 - T_0	1	20157	0.039*	0.439	0.582	0.006	0.774	0.023	0.027*
X_3 - P	1	9639	0.132	1.713	0.287	0.119	0.233	0.009	0.147
X_1X_2	1	1918	0.482	0.193	0.714	0.002	0.886	0.017	0.054
X_1X_3	1	18491	0.047	3.710	0.129	0.258	0.092	0.030	0.016*
X_2X_3	1	410	0.743	1.503	0.317	0.052	0.422	0.002	0.453
X_1^2	1	20095	0.040*	1.540	0.311	0.093	0.290	0.005	0.269
X_2^2	1	13889	0.078	4.070	0.114	0.193	0.138	0.023	0.030*
X_3^2	1	43670	0.006*	3.558	0.136	0.154	0.180	0.000	0.938
Kalıntı	10	35894		13.545		0.741		0.035	
Lack of Fit	5	17403	0.526	3.198	0.888	0.120	0.952	0.012	0.764
Saf Hata	5	18491		10.347		0.621		0.023	
Toplam	19	187659		29.057		1.568		0.157	

* $p < 0.05$ seviyesinde anlamlı

Bal tozlarının $D_{[4,3]}$ ve partikül yoğunlukları değerlerinin değişimi kuadratik modele istatistiksel olarak uyum ($p < 0.05$) gösterirken, açıklık ve tekdüzellik değerleri ise istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır. Örneklerin $D_{[4,3]}$ değerleri hava giriş ve çıkış sıcaklığının yükselmesi ile istatistiksel olarak önemli derecede ($p < 0.05$) artarken, partikül yoğunluğu ise hava çıkış sıcaklığının artmasıyla birlikte azalmaktadır ($p < 0.05$). Hava giriş sıcaklığının yükselmesiyle partiküllerin yüzeyi hızlıca sertleşmekte ve oluşan kabuk nedeniyle nem istenilen düzeyde uzaklaşamamaktadır. Kurutma işlemi sonrasında yapıdaki nem yüzeye transfer olarak partiküllerin birbirlerine yapışmasına ve partikül boyutunun $D_{[4,3]}$ yükselmesine neden olmaktadır. Chegini and Ghobadian (2005) portakal suyunun püskürtmeli kurutma yöntemi ile toz forma dönüştürülmesi esnasında hava giriş sıcaklığının yükselmesinin örneklerin partikül boyutunu yükselttiğini bildirmişlerdir. Örneklerin partikül boyutlarındaki $D_{[4,3]}$ değişim daha detaylı incelendiğinde ise hava çıkış sıcaklığının merkez nokta değerlerine kadar örneklerin $D_{[4,3]}$ değerleri sabitken, hava çıkış sıcaklığının daha yüksek olduğu durumlarda ise $D_{[4,3]}$ değerleri artış göstermektedir. Bunun nedeni olarak ürünün camsı geçiş sıcaklığının 20°C üzerindeki yapışma sıcaklığına ulaşması ve partiküllerin birbirlerine yapışarak boyutlarının büyümesi gösterilebilir. Ayrıca hava giriş sıcaklığının minimum (170°C) olduğu koşullarda atomizasyon

basıncının yükselmesi ile birlikte örneklerin $D_{[4,3]}$ değerleri artmaktadır. Normal şartlarda atomizasyon basıncının yükselmesi örneklerin $D_{[4,3]}$ değerlerinin azalmasına neden olmalıdır. Fakat yapısında düşük molekül ağırlıklı şekerleri yüksek oranda barındıran balın düşük giriş sıcaklığında kurutulması esnasında yüzeyde yüksek sıcaklıklara göre daha fazla nem barındırması ve bu nemin plastikleştirici olarak çalışıp partiküllerin birbirlerine yapıştırmassından dolayı örneklerin $D_{[4,3]}$ değerleri artmaktadır. Nitekim hava giriş sıcaklığının maksimum (200°C) olduğu koşullarda atomizasyon basıncının yükselmesiyle örneklerin $D_{[4,3]}$ değerleri azalmaktadır. Chegini and Ghobadian (2005) de gerçekleştirdikleri çalışmada atomizasyon basıncının artmasıyla atomizasyon işlemi sonrası daha fazla sayıda damlacık oluşturulacağını ve elde edilecek olan partiküllerin boyutunun azalacağını bildirmişlerdir.

4.2.2.5 Yığın özellikleri

Bal tozunun yığın özelliklerini belirlemek amacıyla yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk, sıkıştırılabilirlik (Hausner oranı) ve akabilirlik (Carr İndeks) değerleri incelenmiştir. Akabilirlik değerleri püskürtmeli kurutucu işlem koşullarının bal tozu üretimi için optimizasyonu aşamasında yanıt olarak da seçilmiştir. Örneklerin yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunlukları sırasıyla $283.8\text{--}425.0\text{ kg/m}^3$, $528.0\text{--}663.8\text{ kg/m}^3$ arasında değişmektedir (Çizelge 4.17). Samborska and Czelejewska (2014) püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi için taşıyıcı materyal olarak gam arabik kullandıkları çalışmalarında; örneklerin yığın yoğunluğunu $490\text{--}540\text{ kg/m}^3$ ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğunu ise $630\text{--}660\text{ kg/m}^3$ arasında olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca çalışma kapsamında gerçekleştirdikleri partikül boyut analizi ile ürettikleri bal tozu örneklerinin partikül boyutunun $10\text{ }\mu\text{m}$ civarında olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışma kapsamında üretilen bal tozu örneklerinin sıkıştırılmış yığın yoğunlukları Samborska and Czelejewska (2014) tarafından üretilen örneğe benzerlik gösterse de bal tozu örneklerinin yığın yoğunlukları açısından oldukça farklıdır. Bunun nedeni bal tozu örneklerinin partikül boyutundan (Çizelge 4.15) ileri gelmektedir. Partikül boyutunun büyümesi ile örneklerin yığın yoğunluğu azalmaktadır. Bağımsız değişken olarak seçilen hava çıkış sıcaklığının ve atomizasyon basıncının sırasıyla bal tozu yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yoğunluk değerleri üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) olduğu Çizelge 4.18’de belirlenmiştir. Ayrıca hava çıkış sıcaklığının karesi (B^2) ve hava giriş sıcaklığının atomizasyon basıncı ile interaksyonu (AC) de örneklerin yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunlukları üzerine etkili değişkenlerdir ($p<0.05$).

Çizelge 4.17 Bal tozu ortalama yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk ve sıkıştırılabilirlik (Hausner oranı) değerleri.

Deney No	ρ_b (kg/m ³)	ρ_t (kg/m ³)	HR
1	320.5 ± 5.4	565.4 ± 11.4	1.76 ± 0.05
2	371.8 ± 4.4	627.5 ± 13.1	1.69 ± 0.05
3	330.0 ± 3.9	608.2 ± 19.0	1.84 ± 0.04
4	368.8 ± 14.3	663.8 ± 25.7	1.80 ± 0.07
5	378.2 ± 30.8	612.5 ± 38.6	1.62 ± 0.08
6	341.0 ± 15.8	553.3 ± 20.2	1.62 ± 0.05
7	337.2 ± 10.4	591.7 ± 13.4	1.76 ± 0.08
8	309.3 ± 9.7	569.5 ± 29.6	1.84 ± 0.04
9	283.8 ± 9.0	575.1 ± 12.0	2.03 ± 0.10
10	338.7 ± 2.3	601.1 ± 13.5	1.77 ± 0.03
11	425.0 ± 15.3	620.3 ± 14.7	1.46 ± 0.02
12	369.2 ± 5.8	635.2 ± 17.0	1.72 ± 0.06
13	324.4 ± 17.8	662.9 ± 51.4	2.04 ± 0.09
14	292.5 ± 2.3	548.5 ± 14.4	1.87 ± 0.05
15	315.1 ± 7.6	565.7 ± 21.4	1.80 ± 0.05
16	345.1 ± 4.6	528.0 ± 6.3	1.53 ± 0.02
17	313.3 ± 2.8	533.0 ± 9.5	1.70 ± 0.03
18	353.4 ± 9.8	550.0 ± 11.9	1.56 ± 0.02
19	329.1 ± 7.5	536.1 ± 17.1	1.63 ± 0.03
20	335.3 ± 2.3	547.9 ± 6.1	1.63 ± 0.02

Örneklerin akabilirlik değerleri incelendiğinde (Çizelge 4.7) Carr İndekse göre kötü (35-45) olarak tanımlanmaktadır. Bal tozu örneklerinin akabilirlik değerlerinin kötüleşmesinin en önemli sebebi de partiküllerin su varlığında bir birlerine yapışarak kekleşmesinden ileri gelmektedir. Ayrıca elde edilen toz ürünün akabilirlik değerleri toz partiküllerin yüzey yapısından etkilenmektedir (Peleg and Mannheim 1973; Rosenberg and Young 1993). Bu mekanizma suyun partikül yüzeyindeki mikro boyutta yer alan pürüzlü yapıyı yok ederek, partikül-partikül yaklaşmasına izin vermesi ve partiküller arası çekim kuvvetini artırmasından ileri gelmektedir. Şekil 4.24'deki SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere örneklerin yüzeyleri oldukça pürüzsüzdür. Bal tozu örneklerinde de görülen topaklanmanın en önemli sebebi suyun düşük nem içeriklerinde plastikleştirici olarak çalışmasından kaynaklanmaktadır. Örneklerin yapışkanlık derecesini veya sıkıştırılabilirlik değerini gösteren Hausner oranı 1.4'den büyük olduğu durumda toz ürünün yapışkanlığının yüksek olduğunu

belirtmektedir (Hausner, 1967). Balın yapısındaki düşük molekül ağırlıklı şekerlerin yüksek higroskopisi ve çözünürlüğünden dolayı bal tozunun yapışkanlığı artmaktadır. Püskürtmeli kurutucu işlem değişkenlerinden hava çıkış sıcaklığının lineer boyuttaki etkisi ve hava giriş sıcaklığının ve atomizasyon basıncının quadratik boyuttaki etkileri istatistiksel olarak önemli seviyede ($p<0.05$) bal tozunun akabilirliğine (Carr İndeks) (Çizelge 4.9) ve yapışkanlığına (Hausner oranı) (Çizelge 4.18) etki etmektedir. Hava çıkış sıcaklığının artmasıyla birlikte bal tozu örneklerinin akabilirlikleri kötüleşirken, yapışkanlıkları da yükselmektedir.

Çizelge 4.18 Yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluk ve sıkıştırılabilirlik (Hausner oranı) değerleri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu.

Varyasyon Kaynağı	SD	ρ_b (kg/m ³)		ρ_t (kg/m ³)		HR	
		Hata		Hata		Hata	
		Kareler	<i>p</i> -değeri	Kareler	<i>p</i> -değeri	Kareler	<i>p</i> -değeri
		Toplamı		Toplamı		Toplamı	
Model	9	17749.8	0.001*	31115.7	0.000*	0.3444	0.016*
X ₁ -T ₁	1	1004.4	0.067	469.5	0.218	0.0155	0.216
X ₂ -T ₀	1	1876.9	0.018*	729.0	0.132	0.0705	0.018*
X ₃ -P	1	457.3	0.195	7983.7	<0.0001*	0.0209	0.156
X ₁ X ₂	1	1.3	0.943	116.0	0.528	0.0017	0.669
X ₁ X ₃	1	3010.0	0.005*	4948.0	0.002*	0.0052	0.463
X ₂ X ₃	1	782.5	0.099	874.0	0.103	0.0032	0.563
X ₁ ²	1	550.4	0.158	2524.8	0.012	0.0792	0.014*
X ₂ ²	1	8413.0	<0.0001*	10713.6	<0.0001*	0.0185	0.180
X ₃ ²	1	739.5	0.108	5462.6	0.001*	0.1281	0.004*
Kalıntı	10	2369.1		2710.0		0.0888	
Lack of Fit	5	1084.7	0.571	1750.5	0.263	0.0418	0.550
Saf Hata	5	1284.4		959.5		0.0470	
Toplam	19	20119.0		33825.8		0.4333	

* $p<0.05$ seviyesinde anlamlı

4.2.2.6 Rekonstitüsyon özellikleri

CCRD deneme planına (Çizelge 3.4) göre gerçekleştirilen üretimler sonucunda elde edilen bal tozlarının rekonstitüsyon değerleri Çizelge 4.19’da görülmektedir. Örneklerin ıslanabilirlikleri oldukça iyi olup, su içerisine bırakıldığı anda aynı toz şekermişçesine aşağıya doğru batmaktadır. Yüksek partikül yoğunluğu ve düşük miktarda hapsolmuş hava (partikül içerisinde kapalı kalmış olan hava) toz ürünlerin sıvı ortamda batma hızlarını arttırmaktadır (Caric

and Milanovic, 2002). Örneklerin çözünabilirlik değerleri de oldukça yüksektir (>%93). Bal tozunun yüksek şeker içeriği ortamdaki nemi hızlı bir şekilde bünyesine almasına neden olarak ıslanabilirlik ve çözünabilirlik değerlerini iyileştirmektedir (Jinapong et al., 2008). Samborska et al. (2015a) bal tozu üretimi için taşıyıcı materyal olarak gam arabik kullandıkları çalışmalarında örneklerin ıslanabilirlik değerlerini 4.5 ile 120 saniye arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışma kapsamında farklı işlem koşullarında üretilen bal tozlarının ıslanabilirlik değerleri ise 0.1 saniyeden daha düşüktür. Nurhadi et al. (2012) de maltodekstrin kullanarak ürettikleri bal tozlarının ıslanabilirlik değerleri de 0.05 ile 0.4 saniye civarındadır. Taşıyıcı materyalden kaynaklanan bu farklılığın sebebi gam arabığın hidrofobik kısımlarının maltodekstrine göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Wiliam and Philips, 2000). ANOVA analizine göre bal tozlarının çözünabilirlik değerleri hava giriş sıcaklığının artmasıyla birlikte istatistiksel olarak önemli seviyede ($p<0.05$) yükselmektedir (Çizelge 4.20).

Çizelge 4.19 Bal tozu ortalama ıslanabilirlik, çözünabilirlik ve dağılıbilirlik değerleri

Deney No	Islanabilirlik (s)	Çözünabilirlik (%)	Dağılıbilirlik (%)
1	<0.1	93.8 ± 3.5	100 ± 0.7
2	<0.1	95.7 ± 0.2	99.1 ± 2.1
3	<0.1	96.0 ± 0.1	94.5 ± 1.3
4	<0.1	95.6 ± 0.4	77.0 ± 0.7
5	<0.1	95.7 ± 0.0	95.0 ± 1.8
6	<0.1	95.8 ± 0.1	70.1 ± 2.5
7	<0.1	95.9 ± 0.3	98.6 ± 2.4
8	<0.1	95.9 ± 0.1	75.8 ± 1.5
9	<0.1	94.3 ± 1.4	89.3 ± 0.9
10	<0.1	96.1 ± 0.5	56.9 ± 2.6
11	<0.1	95.8 ± 0.1	51.3 ± 1.3
12	<0.1	95.8 ± 0.1	59.0 ± 0.7
13	<0.1	96.0 ± 0.3	74.1 ± 2.9
14	<0.1	95.8 ± 0.1	79.5 ± 7.1
15	<0.1	95.8 ± 0.1	100 ± 3.6
16	<0.1	95.9 ± 0.3	62.7 ± 0.8
17	<0.1	95.7 ± 0.3	72.6 ± 1.0
18	<0.1	95.8 ± 0.1	82.6 ± 4.1
19	<0.1	95.8 ± 0.1	98.8 ± 0.9
20	<0.1	95.9 ± 0.1	86.5 ± 2.1

Çizelge 4.20 Çözünürlük ve dağılırlık değerleri üzerine seçilen bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon Kaynağı	SD	Çözünürlük (%)		Dağılırlık (%)	
		Hata Kareler Toplamı	p-değeri	Hata Kareler Toplamı	p-değeri
Model	9	4.514	0.042*	0.198	0.627
X ₁ -T _i	1	1.600	0.010*	0.107	0.077
X ₂ -T _o	1	0.426	0.130	0.000	0.927
X ₃ -P	1	0.245	0.239	0.004	0.727
X ₁ X ₂	1	0.729	0.056	0.003	0.768
X ₁ X ₃	1	0.285	0.206	0.011	0.550
X ₂ X ₃	1	0.426	0.129	0.017	0.447
X ₁ ²	1	0.789	0.048*	0.001	0.879
X ₂ ²	1	0.007	0.842	0.046	0.225
X ₃ ²	1	0.001	0.940	0.006	0.660
Kalıntı	10	1.560		0.276	
Lack of Fit	5	1.533	0.0002*	0.168	0.318
Saf Hata	5	0.027		0.108	
Toplam	19	6.074		0.474	

*p<0.05 seviyesinde anlamlı

4.2.3 Optimizasyon ve sonuçlarının deneysel doğrulanması

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi için işlem koşulları olarak seçilen hava giriş ve çıkış sıcaklığı ve atomizasyon basıncı maksimum aroma içeriği ve camsı geçiş sıcaklığı, minimum HMF içeriği ve kabul edilebilir akabilirlik değerlerini sağlayacak şekilde Desirability fonksiyonu yaklaşımı ve izohips eğrilerinin üst üste yerleştirilmesi (superimposing) yöntemleri kullanılarak optimize edilmiştir. CCRD deneme desenine göre üretilen bal tozlarının diğer özellikleri ise optimizasyon çalışmasına katılmamıştır.

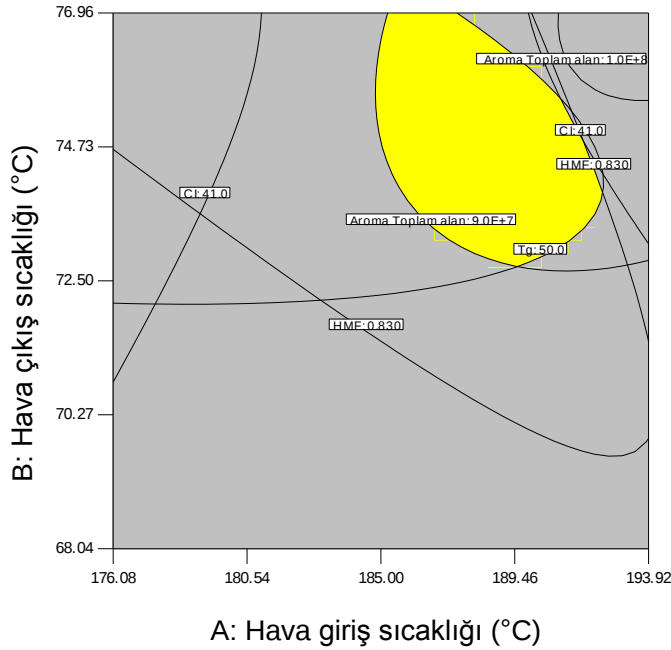
Optimizasyon çalışmasında püskürtmeli kurutucu işlem değişkenleri olan hava çıkış sıcaklığı 65-80°C, hava giriş sıcaklığı 170-200°C ve atomizasyon basıncı 294-588 kPa aralığında seçilmiştir. Optimum noktanın belirlenmesinde her bir yanıt için elde edilen ikinci dereceden polinomiyal modeller kullanılmıştır. Desirability fonksiyonu yaklaşımı uygulandığında optimum nokta için birbirine yakın 6 çözüm (Ek Çizelge 4) bulunmuştur. Çizelge 4.21'de ise optimum noktayı veren 3 çözüm görülmektedir. Optimum nokta olarak,

programın belirlediği bu çözümlerden, birinci çözümde elde edilen faktör seviyeleri seçilmiştir. Bu noktada faktör seviyeleri, hava çıkış sıcaklığı $\sim 75^{\circ}\text{C}$, hava giriş sıcaklığı $\sim 187^{\circ}\text{C}$ ve atomizasyon basıncı ~ 462 kPa olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.21 Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar

No	Hava Giriş Sıcaklığı (°C)	Hava Çıkış Sıcaklığı (°C)	Atomizasyon basıncı (kPa)	Aroma içeriği (Pik alanı (mV*s))	HMF içeriği (mg/kg)	Akabilirlik (CI)	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	Desirability
1	186.98	74.92	462.14	93703707	0.807	40	50.3	0.888
2	187.10	74.87	463.06	93831893	0.808	40	50.3	0.888
3	186.64	74.99	461.52	93248926	0.806	40	50.3	0.888

İzohips eğrilerinin üst üste yerleştirilmesi (superimposing) yöntemi ile de Desirability fonksiyonu yaklaşımı kullanılarak belirlenen optimum noktaları içeren bir küme elde edilmiştir. Bal tozu üretiminde yanıt olarak seçilen aroma içeriği, HMF içeriği, camsı geçiş sıcaklığı ve akabilirlik değerlerine ait izohips eğrilerinin üst üste yerleştirilmesi ile elde edilen küme Şekil 4.26'da görülmektedir.



Şekil 4.26 Yanıtlara ait izohips eğrilerinin üst üste yerleştirilmesi sonucunda elde edilen optimum nokta kümesi (P= ~ 462 kPa)

Optimum nokta sonuçlarının doğrulanması, belirlenen matematiksel optimum noktada; hava çıkış sıcaklığı $\sim 75^{\circ}\text{C}$, hava giriş sıcaklığı $\sim 187^{\circ}\text{C}$ ve atomizasyon basıncının $\sim 462\text{ kPa}$ 'da 'Niro Atomizör Mobile Minor' püskürtmeli kurutucuda bal tozu üretimi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 5 doğrulama denemesi sonuçları, sonuçların ortalaması ve modelden tahminlenen değerler Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Her bir yanıt için, optimum nokta doğrulama denemelerinden elde edilen ortalama sonuçlar ile modelden tahminlenen değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olup olmadığı tek örnek *t*-testi uygulanarak belirlenmiştir. Tek örnek *t*-testi SPSS, 2006 (15.0 for Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yanıt için tek örnek *t*-testi sonuçları Çizelge 4.23'de görülmektedir.

Çizelge 4.22 Optimum nokta doğrulama denemeleri sonuçları

Deneme No	Aroma içeriği (Pik alanı (mV*s)) (10^8)	HMF içeriği (mg/kg)	Akabilirlik (CI)	Camsı geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
1	1.33	0.7441	40.17	49.5
2	1.37	0.8047	38.62	49.4
3	1.53	0.7683	40.00	49.9
4	1.22	0.7725	41.20	49.4
5	-	0.7275	41.48	50.5
Ortalama	1.36	0.7634	40.30	49.7
Modelden Tahminlenen	0.94	0.807	40	50.3

Çizelge 4.23 Optimum noktada ortalama deneysel değerlerin modelden tahminlenen değerler ile karşılaştırılması

Yanıtlar	Tahminlenen değer	Deneysel değer ^a	SH ^b	Fark	% Hata ^c	p-değeri
Aroma içeriği (pik alanı (mV*s))	9.37*10 ⁷	1.36*10 ⁸ ±1.3*10 ⁷	6.49*10 ⁶	-4.24*10 ⁷	31.17	0.007
HMF içeriği (mg/kg)	0.807	0.763±0.030	0.013	0.044	5.709	0.069
Akabilirlik (CI)	40.00	40.30±1.13	0.507	-0.294	0.730	0.593
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	50.30	49.74±0.47	0.211	0.560	1.126	0.057

a Deneysel sonuçlar standart sapma ile birlikte verilmiştir

b Ortalama standart hata

c % Hata = $(|y_{den} - y_{tah}|/y_{den}) \times 100$

Doğrulama denemeleri sonucunda elde edilen bal tozu analiz sonuçlarına göre aroma içeriği hariç diğer tüm yanıtlar modelden tahminlenen değerlere oldukça yakın olup, istatistiksel olarak da aralarındaki fark önemsizdir ($p>0.05$). Aroma içeriğinde ise optimum noktada üretilen örneklerde pozitif yönde bir aroma artışı gözlenmektedir.

4.3 Dondurarak ve püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi

D-Optimal birleşik dizayn deneme deseni kullanılarak ~%58 bal ve ~%42 maltodekstrin, %30 besleme çözeltisi kuru madde içeriği ve %0.25 son toz ürünündeki anti-kekleşme ajanı olacak şekilde optimize edilen besleme karışımı, dondurularak ve püskürtmeli kurutma yöntemleri ile kurutularak bal tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. İki farklı kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun nem içeriği, su aktivitesi (aw), Hunter L, a, b, yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, partikül yoğunluğu, akabilirlik, sıkıştırılabilirlik, rekonstitüsyon özellikleri, camsı geçiş sıcaklığı, partikül morfolojisi, partikül dağılımı, Hidroksimetilfurfural (HMF) ve aroma içeriği karşılaştırılmıştır.

Dondurarak kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi: Optimum karışım oranlarına ve kuru madde içeriğine sahip bal çözeltisi cam petri kaplarına 20 g olacak şekilde yayılmış ve hava üfleli dondurucuda (Frigoscandia, Helsinborg, Sweden) iki saat içerisinde çok hızlı bir şekilde dondurulup, -25°C'deki soğuk hava deposunda 1 gün süreyle bekletilmiştir. Dondurulmuş örnekler 2 kg su/gün uzaklaştırma kapasitesine sahip laboratuvar ölçekli

dondurarak kurutucuda (liyofilizatör) (Armfield Limited-FT33 Vacuum Freeze Drier) kurutulmuştur.

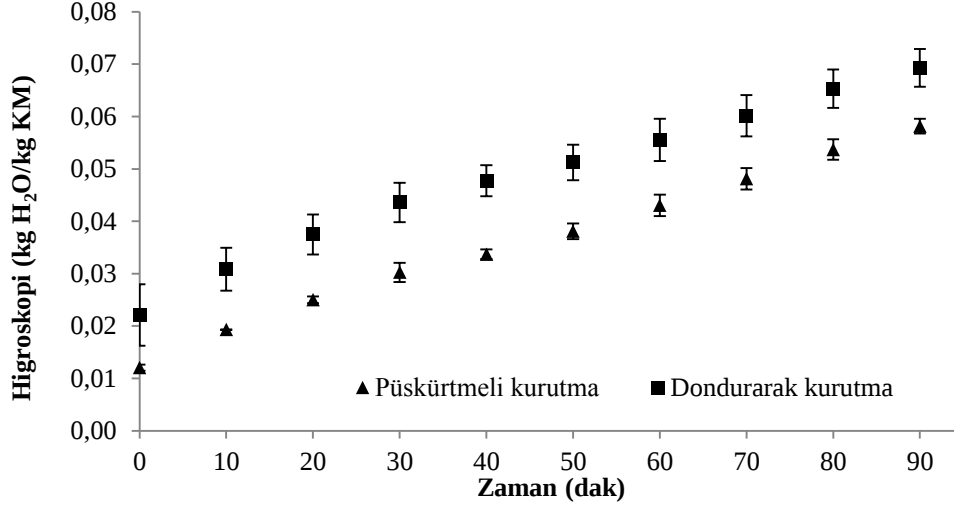
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi: Kurutma işlemi Niro-Atomizör Mobile Minor modeli pilot ölçekli püskürtmeli kurutucuda gerçekleştirilmiştir. CCRD deneme desenine göre optimize edilen püskürtmeli kurutma işlem koşullarında (hava giriş sıcaklığı 187°C, hava çıkış sıcaklığı 75°C ve atomizasyon basıncı 462 kPa) bal tozu üretimi gerçekleştirilmiştir.

İki farklı kurutma yöntemi ile üretilen bal tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.24’de görülmektedir.

Çizelge 4.24 Dondurarak ve püskürtmeli kurutma yöntemleri ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	Dondurarak kurutma			Püskürtmeli kurutma		
Nem içeriği (% yaş temelinde)	3.88	±	0.09	0.97	±	0.05
a_w	0.265	±	0.002	0.188	±	0.010
ρ_b (kg/m ³)	336.6	±	4.17	397.4	±	3.8
ρ_t (kg/m ³)	563.2	±	8.63	616.7	±	7.5
HR	1.67	±	0.02	1.55	±	0.03
CI	40.23	±	0.88	35.56	±	1.31
ρ_{Par} (kg/m ³)	1494	±	17	1424	±	5
Çözünürlük (%)	95.96	±	0.18	95.59	±	0.34
Dağılılabilirlik (%)	64.97	±	4.1	62.11	±	2.55
Islanabilirlik (s)	<0.1			<0.1		
Hunter “L” değeri	90.47	±	0.02	84.40	±	0.09
Hunter “a” değeri	-0.29	±	0.01	0.45	±	0.02
Hunter “b” değeri	10.93	±	0.04	16.51	±	0.17
$D_{[4,3]}$ (µm)	51.28	±	2.62	82.56	±	0.84
Span	1.490	±	0.123	1.823	±	0.018
Tekdüzelik	0.475	±	0.038	0.608	±	0.032
HMF (mg/kg)	1.32	±	0.01	1.25	±	0.00
T_g (°C)	45.39	±	0.49	49.80	±	0.34
Aroma içeriği (toplam pik alanı (mV*s))	2.82*10 ⁸	±	1.99*10 ⁶	2.44*10 ⁸	±	4.62*10 ⁶
Duyusal özellikler						
Topaklanma durumu	3.40	±	0.55	4.60	±	0.55
Renk	3.20	±	0.45	3.80	±	0.45
Bal lezzeti yoğunluğu	4.80	±	0.45	4.60	±	0.55
Yanık lezzet	5.00	±	0.00	5.00	±	0.00
Yabancı lezzet	5.00	±	0.00	5.00	±	0.00

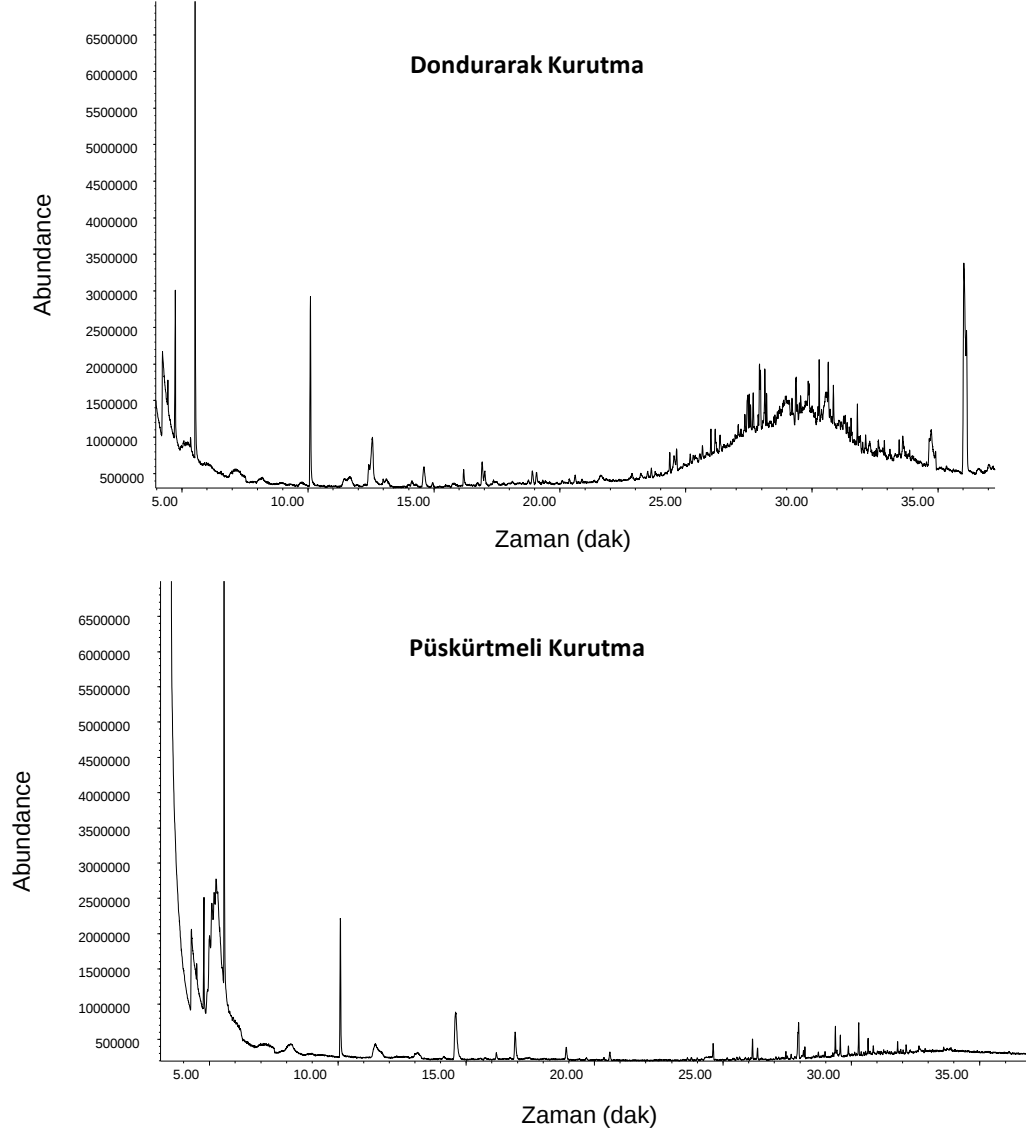
Dondurarak kurutma yöntemi ile üretilen bal tozu örneklerinin nem içeriği ve su aktivitesi değerleri püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen örnekten oldukça yüksektir. Şekil 1’de görülen higroskopisite değişimi de bu duruma paraleldir.



Şekil 4.27 İki farklı kurutma yöntemi ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin higroskopisite özelliklerinin değişimi

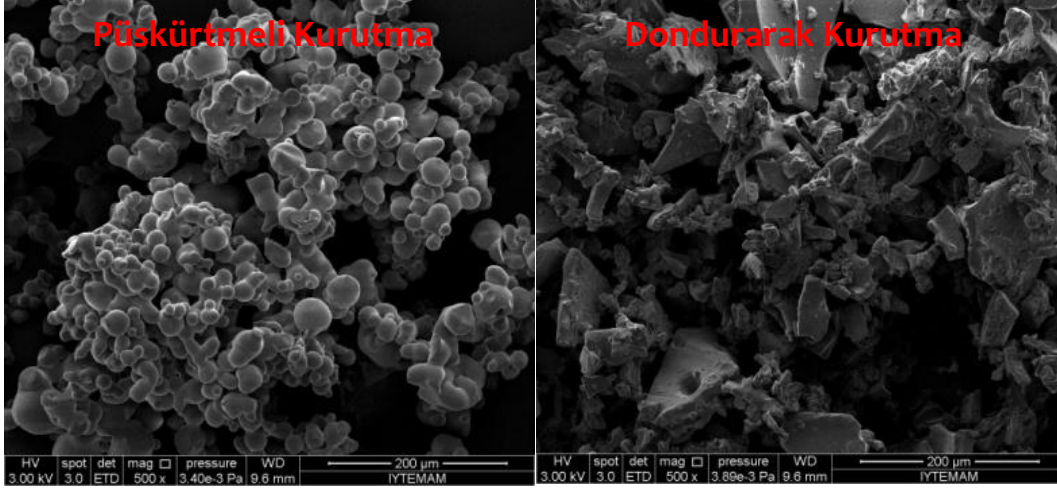
Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilmiş bal tozu örneğinin nem içeriği, su aktivitesi ve higroskopisite değerlerinin yüksek olmasının nedeni elde edilen örneğin partikül boyutunun oldukça düşük olmasından ileri gelmektedir. Bal tozu Şekil 4.27’den de görüleceği üzere oldukça higroskopik bir materyaldir. Partikül boyutunun azalması ile birlikte yüzey alanı genişlemekte ve daha fazla suyu bünyesine hapsedmektedir. Bu durum neticesinde ürünün yapışkanlığı artmakta (HR: 1.67) ve akabilirliği (CI>40) kötüleşmektedir. Ayrıca dondurarak kurutma yöntemi ile üretilen bal tozu daha fazla suyu bağlayabilmesinden dolayı camsı geçiş sıcaklığı, püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen bal tozu örneğinkine göre daha düşüktür. Camsı geçiş sıcaklığının azalmasıyla birlikte ürünün depolama stabilitesi düşecektir. İki kurutma yöntemi ile de elde edilen bal tozu örneklerinin rekonstitüsyon özellikleri ise birbirlerine oldukça yakındır. Özellikle her iki örneğin de ıslanabilirlik değeri 0.1 saniyeden az, çözünübilirlikleri %95’in üzerindedir. Rekonstitüsyon özelliklerinin bu kadar iyi olması ürünün kullanım alanını genişletmektedir. Örneklerin özellikle partikül yoğunluklarının suyun yoğunluğundan oldukça yüksek olması rekonstitüsyon özelliklerini iyileştirmektedir. Örneklerin HMF içerikleri ise oldukça düşük olup, ulusal ve uluslararası standartlar (<40 mg/kg) içerisinde yer almaktadır. Bal tozu örneklerinin aroma analizi sonucunda toplam pik alanı dikkate alındığında,

dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen ürünün daha yüksek aroma içeriğine sahip olduğu görülmektedir. İki farklı kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozlarının aroma profillerini gösteren GC-MS kromatogramları Şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28 İki farklı kurutma yöntemi ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin aroma bileşimi GC-MS kromatogramı

Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun SEM görüntüsü (Şekil 4.29) incelendiğinde partikül morfolojisinin pürüzsüz, küresel, yüzey girinti ve çıkıntısız ve boyutun heterojen olduğu görülmektedir. Bal tozlarının pürüzsüz yüzey özelliği yüksek kurutma sıcaklıklarında hızlı bir şekilde kabuk oluşturan düşük molekül ağırlıklı şekerlerden ileri gelmektedir. Dondurarak kurutulmuş bal tozunun partikül morfolojisi (Şekil 4.29) ise küresellikten uzak, pürüzlü, yüzey girinti ve çıkıntılarına sahip şekilde tanımlanabilir.



Şekil 4.29 İki farklı kurutma yöntemi ile elde edilmiş bal tozu örneklerinin SEM görüntüleri

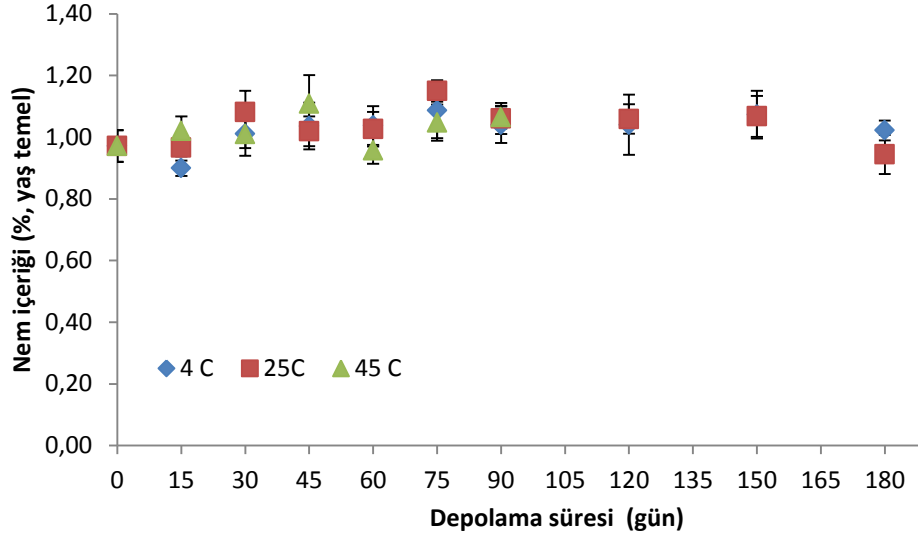
Bal tozlarının duyu özellikleri incelendiğinde dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen örneğin bal lezzeti yoğunluğu püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen örneğe göre yüksektir. Aroma içeriği sonuçları ile bal lezzetinin uyumlu olduğu Çizelge 4.24’de görülmektedir. Fakat püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun topaklanma durumu ve renk açısından değerlendirildiğinde panalistler tarafından daha çok kabul edildiği anlaşılmaktadır. Her iki kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunda yanık tat ve yabancı lezzete rastlanmamıştır.

4.4 Depolama

D-Optimal birleşik dizayn deneme deseni kullanılarak ~%58 bal ve ~%42 maltodekstrin, %30 besleme çözeltisi kuru madde içeriği ve %0.25 son toz ürünündeki anti-kekleşme ajanı olacak şekilde optimize edilen besleme karışımı, CCRD deneme desenine göre tespit edilen optimum püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında (hava giriş sıcaklığı 187°C, hava çıkış sıcaklığı 75°C ve

atomizasyon basıncı 462 kPa) kurutularak üretilen bal tozu 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta depolanmıştır. Püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örnekleri 45°C sıcaklıkta 90 gün, 4 ve 25°C sıcaklıkta ise 180 gün süresince alüminyum kaplı polietilen (ALPE) (12 µm PET + 8 µm AL + 50 µm LDPE) ambalaj materyali içerisinde vakum uygulanmaksızın havası alınarak depolanmıştır. İlk 90 günlük depolama süresince püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 15 günlük periyotlarda izlenirken, son 90 gün süresince ise 30 günlük periyotlarda analizler gerçekleştirilmiştir. Püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin; nem içeriği, su aktivitesi (a_w), renk, yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, partikül yoğunluğu, akabilirlik, sıkıştırılabilirlik, rekonstitüsyon özellikleri, camsı geçiş sıcaklığı, partikül morfolojisi, partikül dağılımı, Hidroksimetilfurfural (HMF) ve aroma içeriği depolama süresince incelenmiştir.

Nem içeriği ve su aktivitesi değerleri toz ürünlerin depolanması sırasında önemli bir faktör olup (Botrel et al., 2011), nem içeriği toz ürünün akabilirliğini de önemli derecede etkilemektedir (Sims, 1989). Bu sebeple bal tozunun nem içeriği ve su aktivitesi depolama sırasında kontrol altında tutulması gereken parametrelerin başında gelmektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun üç farklı sıcaklıkta (4, 25 ve 45°C) depolama süresince nem içeriğindeki değişim Şekil 4.30'da ve su aktivitesi değerlerindeki değişim ise Şekil 4.31'de görülmektedir. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.25) göre 4, 25 ve 45°C'ta depolanmış bal tozu örneklerinin nem içerikleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiştir ($p<0.05$). Fakat örneklerin depolama süresince nem içerikleri bir miktar yükselse de başlangıç nem içeriğine oldukça yakındır. Depolama denemelerinde ambalaj materyali olarak kullanılan ALPE'nin su buharı geçirgenliğinin çok düşük (Koç et al., 2015) olmasından ötürü bal tozu örneklerinin nem içerikleri çok büyük değişim göstermemiştir. Depolama süresince elde edilen nem içeriği sonuçları gıda sanayinde kurutulmuş ürünler için maksimum nem limitleri olan %3-4 değerlerinin oldukça altındadır (Klinkesorn et al., 2006). Toz gıda ürünlerinin depolama stabilitesi üzerine nem içeriği oldukça etkili olup, Nurhadi et al. (2012) tarafından gerçekleştirilen püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi çalışmasında maltodekstrin içeren bal tozu örneğinin nem içeriği %2.2, kontrol örneğinin nem içeriği ise %1.1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.30 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince nem içeriği değişimi

Çizelge 4.25 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin nem içeriği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

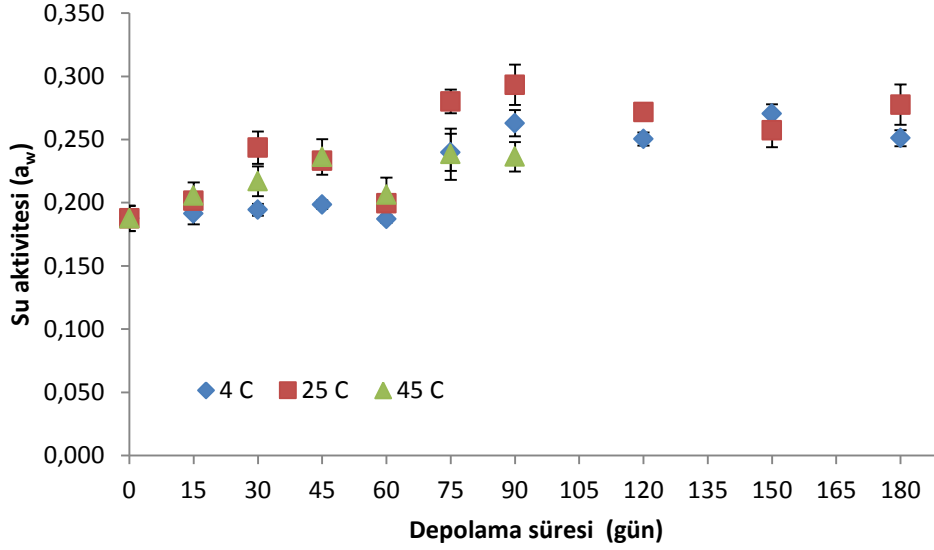
Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
4	Gruplar arasında	9	0.007	0.029
	Gruplar içinde	10	0.002	
	Toplam	19		
25	Gruplar arasında	9	0.009	0.001
	Gruplar içinde	10	0.001	
	Toplam	19		
45	Gruplar arasında	6	0.007	0.000
	Gruplar içinde	7	0.000	
	Toplam	13		

Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun su aktivitesi değerleri ise ilk 60 gün süresince stabil durumda iken, 60. gün sonrasında artış göstermiştir (Şekil 4.31). Çizelge 4.26'da görülen ANOVA sonuçlarına göre bal tozunun su aktivitesi değerleri 4 ve 25°C'ta depolanma için istatistiksel olarak depolama süresinden anlamlı düzeyde etkilenmektedir ($p < 0.05$). Literatürde bal tozu üzerine gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde su aktivitesi değerlerinin kullanılan

taşıyıcı materyalin tipine göre 0.066 ile 0.320 arasında değiştiği görülmektedir (Nurhadi et al.,2012; Samborska et al., 2015). Bal tozu örneklerinin nem içerikleri ANOVA sonuçlarının (Çizelge 4.25) aksine depolandığı üç farklı sıcaklıkta (4, 25 ve 45°C) depolama süresince değişmezken, örneklerin su aktivitesi değerleri ise yükselmektedir. Su aktivitesi değerlerinin depolama süresince artması için bal tozu örneklerinin nem içeriklerinin de yükselmesi beklenirken böyle bir durum söz konusu değildir. Nem içeriğinin sabit kalıp su aktivitesinin artışı şu şekilde açıklanabilir; püskürtmeli kurutma işlemi esnasında yüksek buharlaşma hızından ötürü üretilen partiküller amorfoz yapıdadır. Özellikle düşük molekül ağırlıklı şeker içeriğine sahip balın kurutulması sonucunda bileşenler kristalize olarak amorfoz yapıya dönüşmektedirler. Depolama esnasında amorfoz yapıdan tekrar kristal yapıya geçen partiküller bir miktar su açığa çıkmasına neden olmakta, bu durumda partiküllerin sabit nem içeriğine sahip olsalar bile su aktivitesi değerlerinin yükselmesine neden olmaktadır (Truong et al., 2005; Das and Langrish 2012). Samborska and Bieńkowska (2013) tarafından gerçekleştirilen bal tozu çalışmasında da benzer durum ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.26 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin su aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
4	Gruplar arasında	9	0.002	0.002
	Gruplar içinde	10	0.000	
	Toplam	19		
25	Gruplar arasında	9	0.003	0.001
	Gruplar içinde	10	0.000	
	Toplam	19		
45	Gruplar arasında	6	0.005	0.306
	Gruplar içinde	7	0.003	
	Toplam	13		

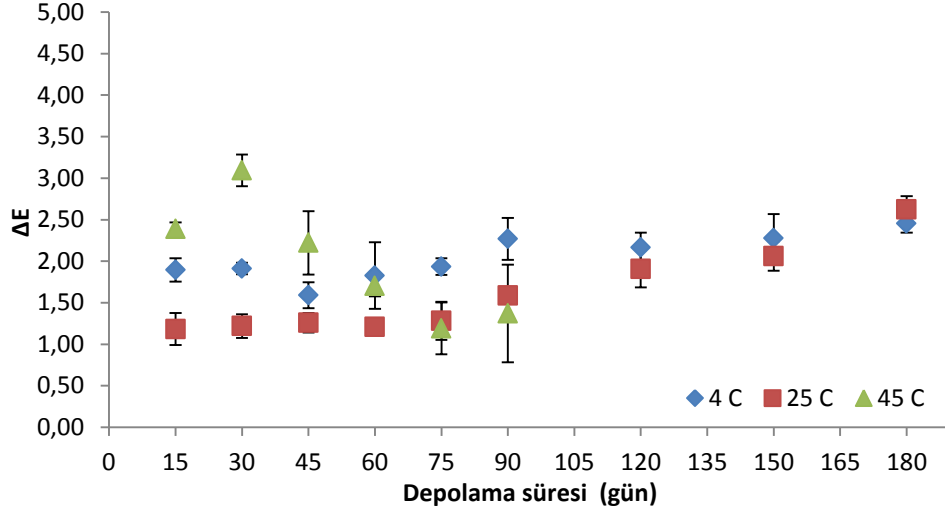


Şekil 4.31 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince su aktivitesi değişimi

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilmiş bal tozunun, 4, 25 ve 45°C sıcaklıktaki depolama süresinceki Hunter “L”, “a”, “b”, Hue ve Croma renk değerleri Çizelge 4.27’de, renk değişim (ΔE) değerleri ise Şekil 4.32’de görülmektedir. 4 ve 25°C’ta depolanan örneklerin sarılık indeksini ifade eden Hunter b değeri depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte azalırken, 45°C’ta depolanan bal tozunun Hunter b değeri başlangıç değerine oldukça yakın düzeyde kalmaktadır. 4, 25 ve 45°C sıcaklıktaki depolama denemeleri süresince tüm bal tozu örneklerinin Hunter L değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Beyazlık indeksi olarak nitelenen Hunter L değerinin artışı bal tozunun depolama süresince renginin açıldığını göstermektedir. Bal tozu örneklerinin Hue ve Croma değerleri ise depolama süresince değişmemekte ve stabil kalmaktadır. Sayısal olarak elde edilen Hue değerleri incelendiğinde bal tozunun turuncu ile sıcak sarı arası bir renge sahip olduğu söylenebilir. Depolama süresinin ve sıcaklığının etkisinin açıkça görüldüğü bal tozunun renk değişim değerleri (ΔE) ise özellikle 4 ve 25°C’ta depolanan örneklerde 75 günden sonra artış gösterirken, 45°C’ta depolanan bal tozunun ΔE değerleri ise azalmaktadır. Çizelge 4.28’de görülen ANOVA sonuçlarına göre 4 ve 25°C sıcaklıkta depolanan bal tozunun depolama süresi ile renk değerlerindeki değişim istatistiksel olarak önemli ($p < 0.05$) iken 45°C’ta depolanan bal tozunun renk değerlerindeki depolama süresince gözlenen değişim istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0.05$).

Çizelge 4.27 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolanması süresince ortalama Hunter “L”, “a”, “b”, Hue ve Croma renk değerleri

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	L	a	b	Hue	Croma
4	0	84.40 ± 0.09	0.45 ± 0.02	16.51 ± 0.17	1.544 ± 0.001	16.52 ± 0.17
	15	86.20 ± 0.11	0.27 ± 0.03	15.99 ± 0.14	1.554 ± 0.000	15.99 ± 0.21
	30	86.15 ± 0.06	0.31 ± 0.05	16.02 ± 0.13	1.551 ± 0.001	16.02 ± 0.73
	45	83.16 ± 0.05	0.26 ± 0.03	15.54 ± 0.03	1.551 ± 0.004	15.64 ± 0.14
	60	85.83 ± 0.30	0.34 ± 0.06	15.41 ± 0.31	1.549 ± 0.005	15.42 ± 0.15
	75	86.09 ± 0.05	0.28 ± 0.02	15.61 ± 0.08	1.553 ± 0.000	15.61 ± 0.11
	90	86.29 ± 0.38	0.25 ± 0.05	15.37 ± 0.05	1.555 ± 0.006	15.37 ± 0.11
	120	86.29 ± 0.09	0.27 ± 0.05	15.52 ± 0.20	1.553 ± 0.003	15.52 ± 0.21
	150	85.57 ± 0.32	0.24 ± 0.03	14.93 ± 0.21	1.555 ± 0.004	14.93 ± 0.61
	180	86.45 ± 0.11	0.36 ± 0.04	15.19 ± 0.06	1.547 ± 0.001	15.19 ± 0.03
25	0	84.40 ± 0.09	0.45 ± 0.02	16.51 ± 0.17	1.544 ± 0.001	16.52 ± 0.17
	15	85.50 ± 0.19	0.23 ± 0.03	16.25 ± 0.17	1.557 ± 0.003	16.25 ± 0.26
	30	85.57 ± 0.13	0.36 ± 0.02	16.44 ± 0.18	1.549 ± 0.002	16.45 ± 0.06
	45	85.35 ± 0.19	0.37 ± 0.11	15.97 ± 0.46	1.548 ± 0.004	15.98 ± 0.03
	60	85.19 ± 0.13	0.45 ± 0.03	15.65 ± 0.16	1.542 ± 0.001	15.66 ± 0.05
	75	85.51 ± 0.29	0.41 ± 0.05	16.04 ± 0.11	1.545 ± 0.009	16.04 ± 0.47
	90	85.60 ± 0.13	0.29 ± 0.02	15.57 ± 0.07	1.552 ± 0.003	15.57 ± 0.15
	120	85.94 ± 0.14	0.29 ± 0.04	15.48 ± 0.18	1.552 ± 0.007	15.48 ± 0.10
	150	85.57 ± 0.24	0.24 ± 0.04	14.94 ± 0.14	1.555 ± 0.003	14.94 ± 0.55
	180	86.65 ± 0.17	0.35 ± 0.05	15.20 ± 0.18	1.548 ± 0.001	15.20 ± 0.07
45	0	84.40 ± 0.09	0.45 ± 0.02	16.51 ± 0.17	1.544 ± 0.001	16.52 ± 0.17
	15	86.68 ± 0.07	0.25 ± 0.02	15.87 ± 0.03	1.555 ± 0.000	15.87 ± 0.17
	30	87.45 ± 0.15	0.38 ± 0.03	16.99 ± 0.07	1.549 ± 0.007	16.99 ± 0.06
	45	86.57 ± 0.38	0.35 ± 0.06	16.45 ± 0.34	1.557 ± 0.010	13.73 ± 3.85
	60	86.08 ± 0.07	0.35 ± 0.02	16.47 ± 0.17	1.549 ± 0.003	16.47 ± 0.04
	75	85.56 ± 0.29	0.42 ± 0.05	16.57 ± 0.19	1.545 ± 0.002	16.58 ± 0.04
	90	84.82 ± 0.56	0.37 ± 0.06	16.21 ± 0.54	1.548 ± 0.008	16.21 ± 0.80

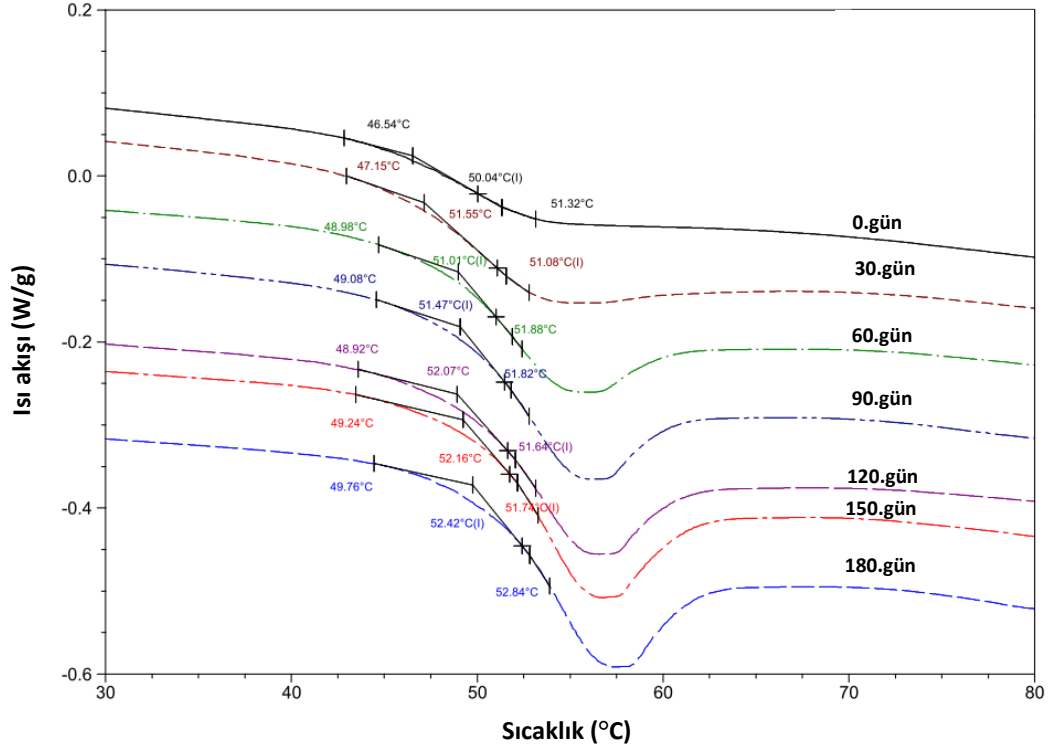


Şekil 4.32 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince renk değişim (ΔE) değerleri

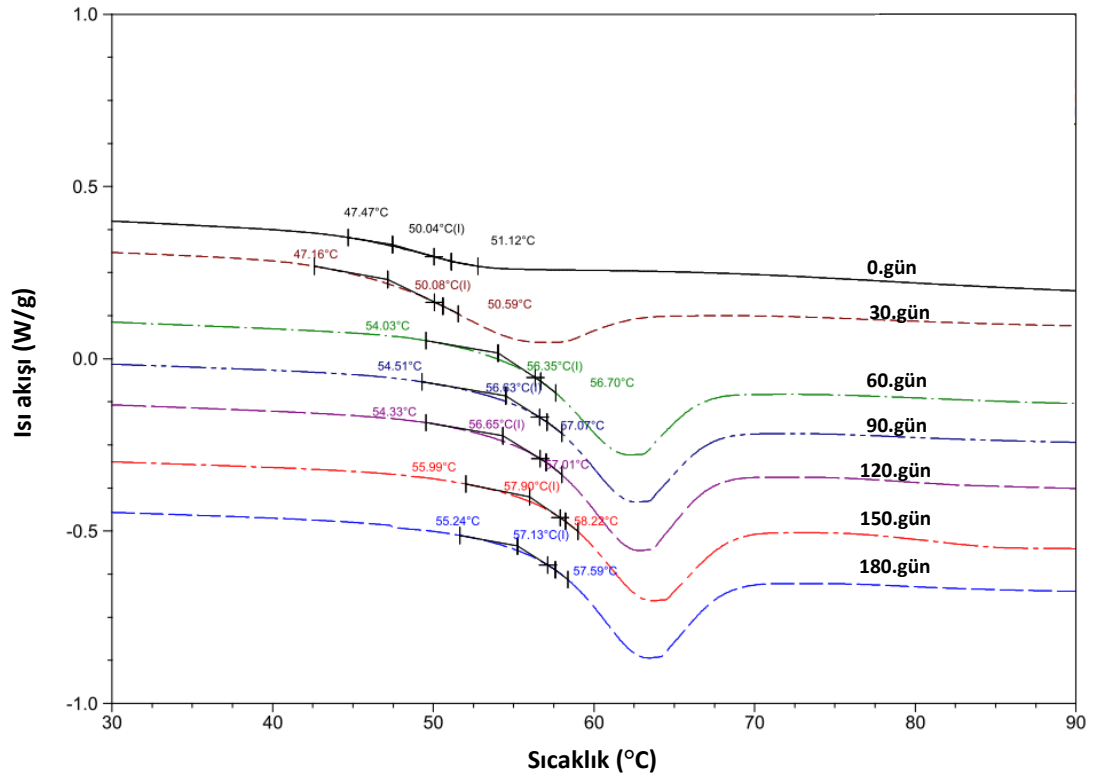
Çizelge 4.28 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin renk değerleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	L		a		b		ΔE	
			Kareler Ort.	p-değeri	Kareler Ort.	p-değeri	Kareler Ort.	p-değeri	Kareler Ort.	p-değeri
4	Gruplar arasında	9	2.280	0.001	0.008	0.039	0.440	0.019	0.152	0.042
	Gruplar içinde	10	0.248		0.002		0.106		0.044	
	Toplam	19								
25	Gruplar arasında	9	0.639	0.031	0.013	0.079	0.572	0.001	0.512	0.034
	Gruplar içinde	10	0.181		0.005		0.065		0.138	
	Toplam	19								
45	Gruplar arasında	6	12.43	0.524	0.016	0.273	2.352	0.463	10.87	0.404
	Gruplar içinde	7	13.28		0.010		2.217		8.964	
	Toplam	13								

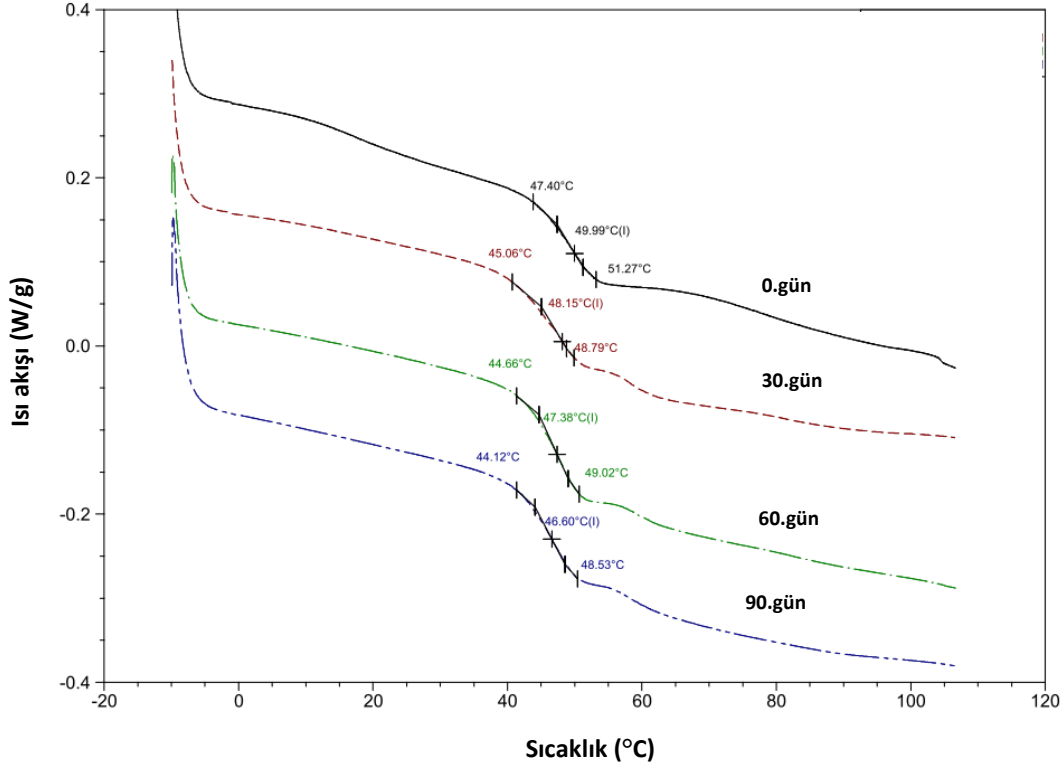
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta depolanması süresince DSC termogramları ve başlangıç camsı geçiş sıcaklığı (T_0), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve camsı geçiş sıcaklığı sonu (T_e) değerleri sırası ile Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35’de görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.36’da püskürtülerek kurutulmuş bal tozlarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerindeki değişim verilmiştir.



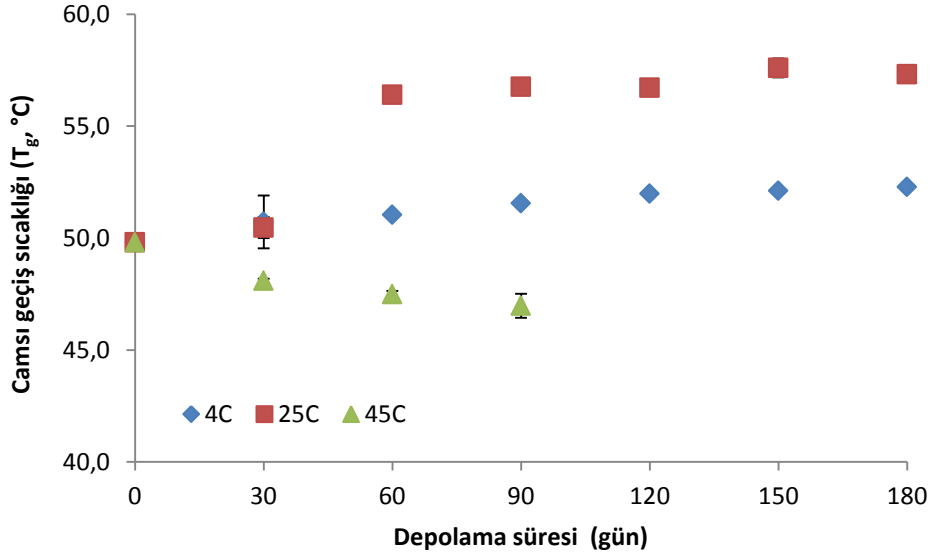
Şekil 4.33 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4°C sıcaklıkta depolama süresince DSC termogramları ve camısı geçiş sıcaklığı değerleri



Şekil 4.34 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 25°C sıcaklıkta depolama süresince DSC termogramları ve camısı geçiş sıcaklığı değerleri



Şekil 4.35 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 45°C sıcaklıkta depolama süresince DSC termogramları ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri



Şekil 4.36 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerindeki değişim

Şekil 4.36’da da görüldüğü üzere bal tozunun 4 ve 25°C sıcaklıkta depolanması süresince örneklerin camsı geçiş sıcaklığı yükselmekte, 45°C sıcaklıkta depolanan bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı ise depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte azalmaktadır. Çizelge 4.29’da görülen ANOVA sonuçlarına göre ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolama denemelerinde, depolama süresinin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisi istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.05$).

Çizelge 4.29 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

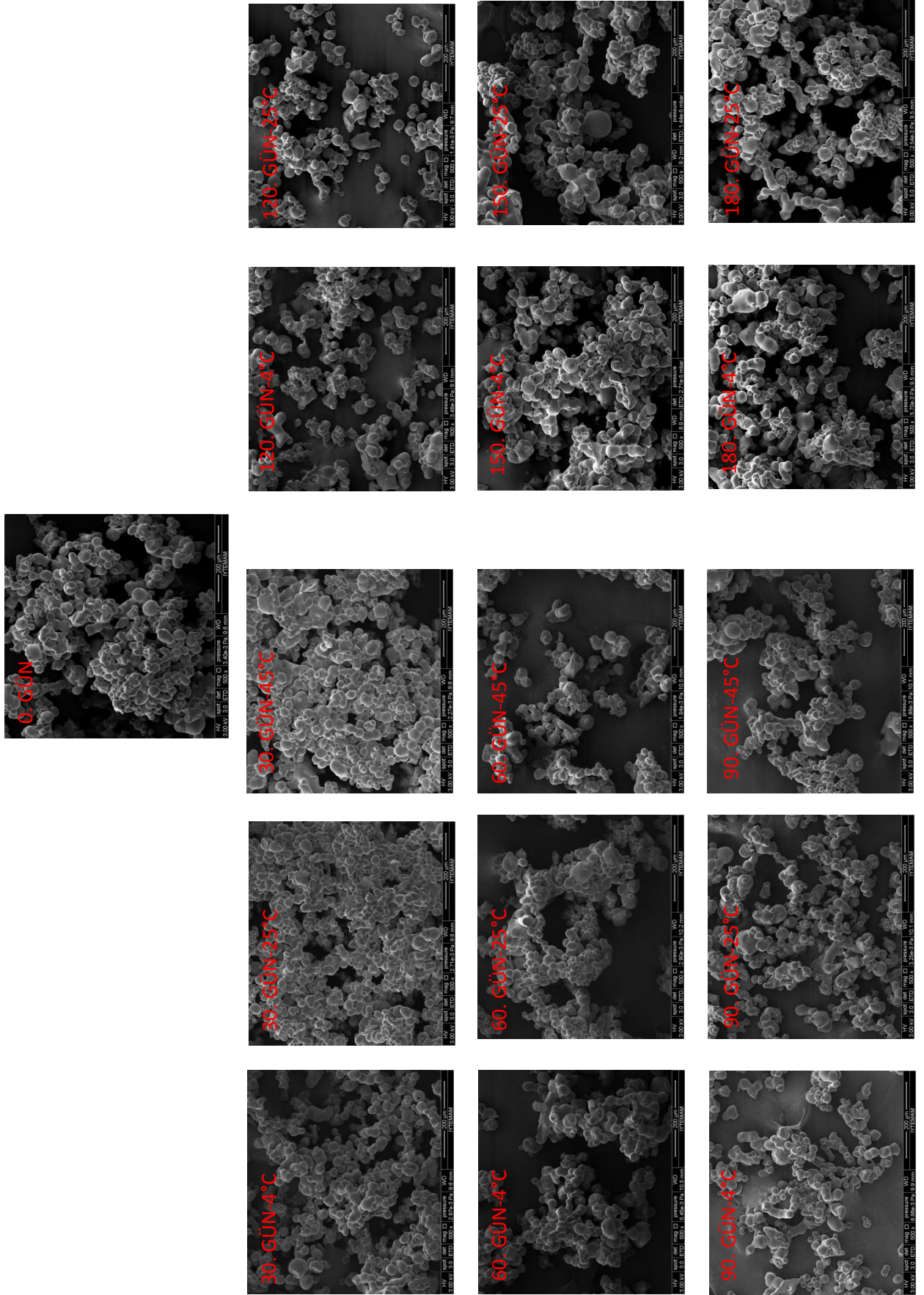
Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	Kareler Ortalaması	p-değeri
4	Gruplar arasında	6	1.59	0.011
	Gruplar içinde	7	0.23	
	Toplam	13		
25	Gruplar arasında	6	22.53	0.000
	Gruplar içinde	7	0.09	
	Toplam	13		
45	Gruplar arasında	3	3.02	0.004
	Gruplar içinde	4	0.11	
	Toplam	7		

4 ve 25°C sıcaklıkta depolanan bal tozlarının camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin yükselmesinin nedeni, ürünün depolama öncesi camsı geçiş sıcaklığı değeri ile depolama sıcaklığı arasındaki farkın yüksek olmasından ileri gelmektedir. Şekil 4.33 ve 4.34’de gösterilen DSC termogramlarından da görüleceği üzere depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte erime pikleri netleşmektedir. Depolama sıcaklığı ile bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı arasındaki farkın yükselmesiyle birlikte ürün kristallenmekte ve camsı geçiş sıcaklığı yükselmektedir. Zeleznak and Hosney (1987), Levine and Slade (1988) ve Roos and Karel (1991), depolama süresince oluşan yüksek kristalizasyonun ürünün camsı geçiş sıcaklığını yükseltebileceğini bildirmişlerdir. Fan and Angell (1995) ve Truong et al. (2004) fruktozun camsı geçiş sıcaklığının depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte yükseldiğini ve depolama sıcaklığının bu yükselişe doğrudan etki ettiğini bildirmişlerdir. Fiziksel değişimlerin yanı sıra toz gıdaların camsı geçiş sıcaklığı, depolama sıcaklığının ürünün camsı geçiş sıcaklığının üzerinde veya altında olması durumunda değişmekte olup, bu yapı ürünün bileşimine bağlı olarak da değişim

göstermektedir (Truong et al., 2002). Depolama sıcaklığının 45°C ve bal tozunun camsı geçiş sıcaklığına oldukça yakın olduğu durumda ise Şekil 4.35'deki DSC termogramlarından da anlaşılabacağı üzere bal tozu kristallenmemiştir. Depolama sıcaklığının (45°C) yükselmesiyle birlikte bal tozu lastiğimsi faza doğru kaymaktadır. Bu durum sonucunda bal tozunun yapışkanlığı artmakta ve ürünün akabilirliği olumsuz yönde etkilenmektedir.

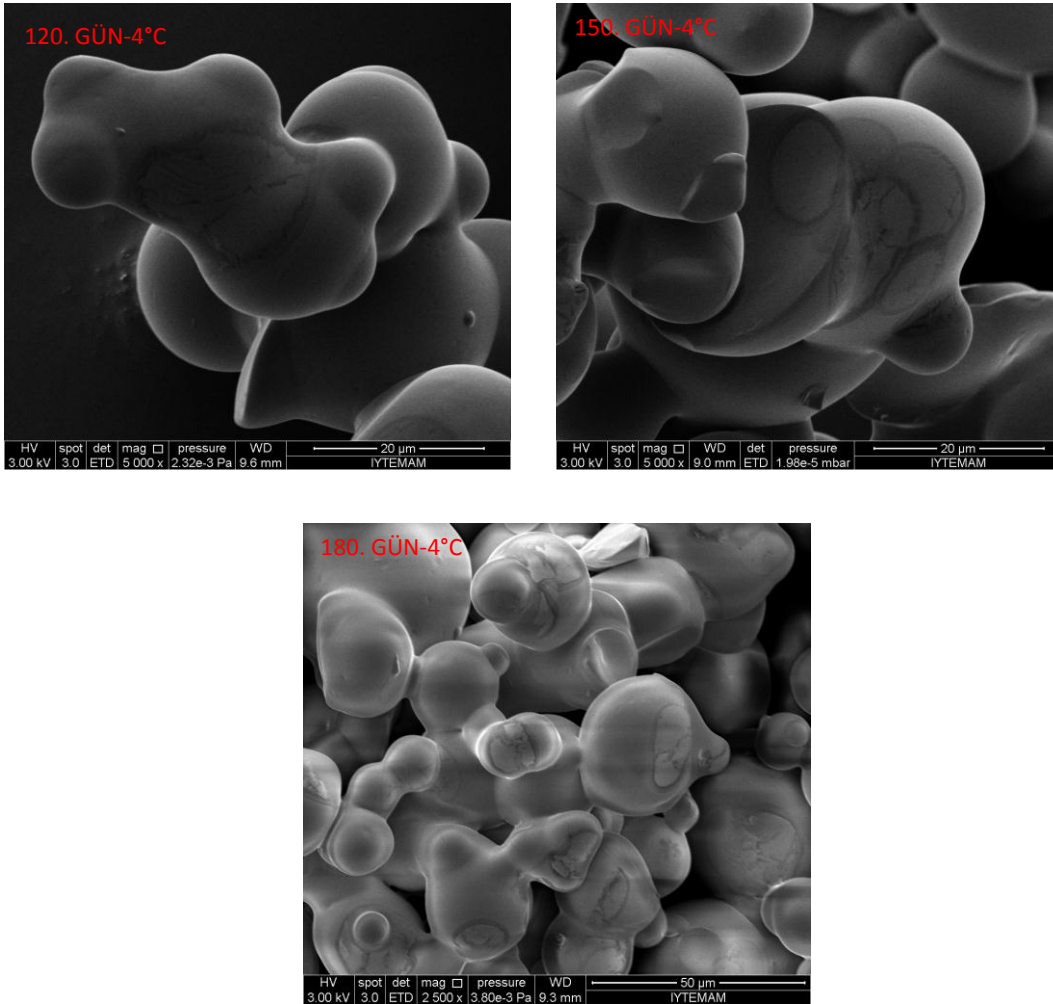
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıktaki depolama süresince partikül özelliklerini belirlemek amacıyla partikül yoğunluğu, partikül boyutu ($D_{[4,3]}$, μm), açıklık (span), tekdüzelik (uniformity) ve partikül morfolojisi (SEM analizi) incelenmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş ve üç farklı sıcaklıkta depolanmış bal tozlarının partikül morfolojisini gösteren taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Şekil 4.37'de görülmektedir.



Şekil 4.37 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince SEM görüntüleri (500x)

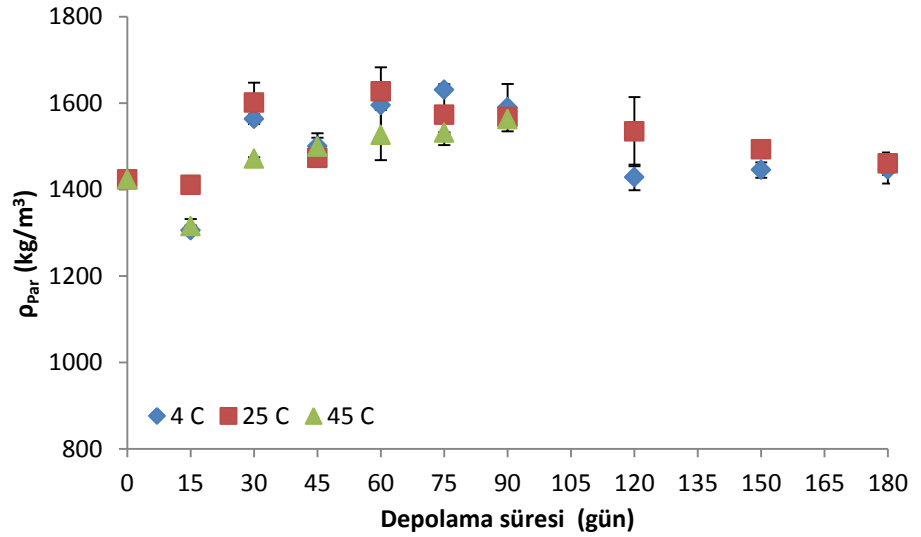
Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen depolama denemeleri süresince bal tozu partiküllerinin yüzeylerinin pürüzsüz, küresel, girinti ve çıkıntısız olduğu görülmektedir. Fakat depolama süresinin ilerlemesi (120 güne kadar) ile birlikte SEM fotoğraflarından görüleceği üzere kümelenmiş haldeki bal tozu partikülleri bir birlerinden ayrılarak daha küçük kümeler oluşturmaktadır. 120 gün sonrasında çekilen SEM görüntülerinde ise bal tozu partiküllerinin tekrar daha büyük kümeler oluşturduğu görülmektedir. Bu morfolojik yapıdaki değişim bal tozunun diğer partikül özelliklerine ve yığın özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Ayrıca 4°C'taki depolama denemelerinde 90 günün sonunda partiküllerin yüzeyinde çatlakların oluştuğu görülmüştür. 90. gün sonrasında 4°C'ta depolanan bal tozlarına ait büyütülmüş (2500x ve 5000x) SEM görüntüleri Şekil 4.38'de görülmektedir.



Şekil 4.38 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4°C sıcaklıkta 120, 150 ve 180. depolama günlerine ait detaylı SEM görüntüleri

Oluşan bu çatlak yapıların miktarı Şekil 4.38'den de görüleceği üzere depolama süresinin ilerlemesi ile birlikte artmıştır. Depolama süresince su aktivitesindeki değişim kısmında da belirtildiği üzere, püskürtmeli kurutma işlemi sonrası amorf yapıda elde edilen bal tozları depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte kristalize olmaktadır. Buna kanıt olarak Şekil 4.38'deki partikül yüzeyindeki çatlak yapılar gösterilebilir. Üç farklı sıcaklıkta depolanan bal tozlarının tümünün su aktivitesi depolama süresince artarken, sadece 4°C'ta depolanan örneklerde ortaya çıkan bu çatlak yapı ise ürünün camsı geçiş sıcaklığı ile depolama sıcaklığı arasındaki farktan ileri gelmektedir. Bu farkın büyümesi kristalizasyon oranını ve hızını artırmaktadır.

Koç vd. (2011) püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen toz gıdaların genellikle homojen olmayan partiküllere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda depolanan bal tozunun, depolama süresince partikül yoğunluğundaki değişim Şekil 4.39'da görülmektedir. Partikül yoğunluğu, toplam partikül kütlesinin toplam partikül hacmine bölünmesiyle belirlenmektedir. Partikül yoğunluğu toz ürünün yığın yapısı ve partikül büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir (Okuyama and Kousaka, 1991). Ayrıca partikül yoğunluğu toz gıdaların rekonstitüsyon özelliklerini doğrudan etkilemektedir.



Şekil 4.39 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince partikül yoğunluğu değerlerindeki değişim

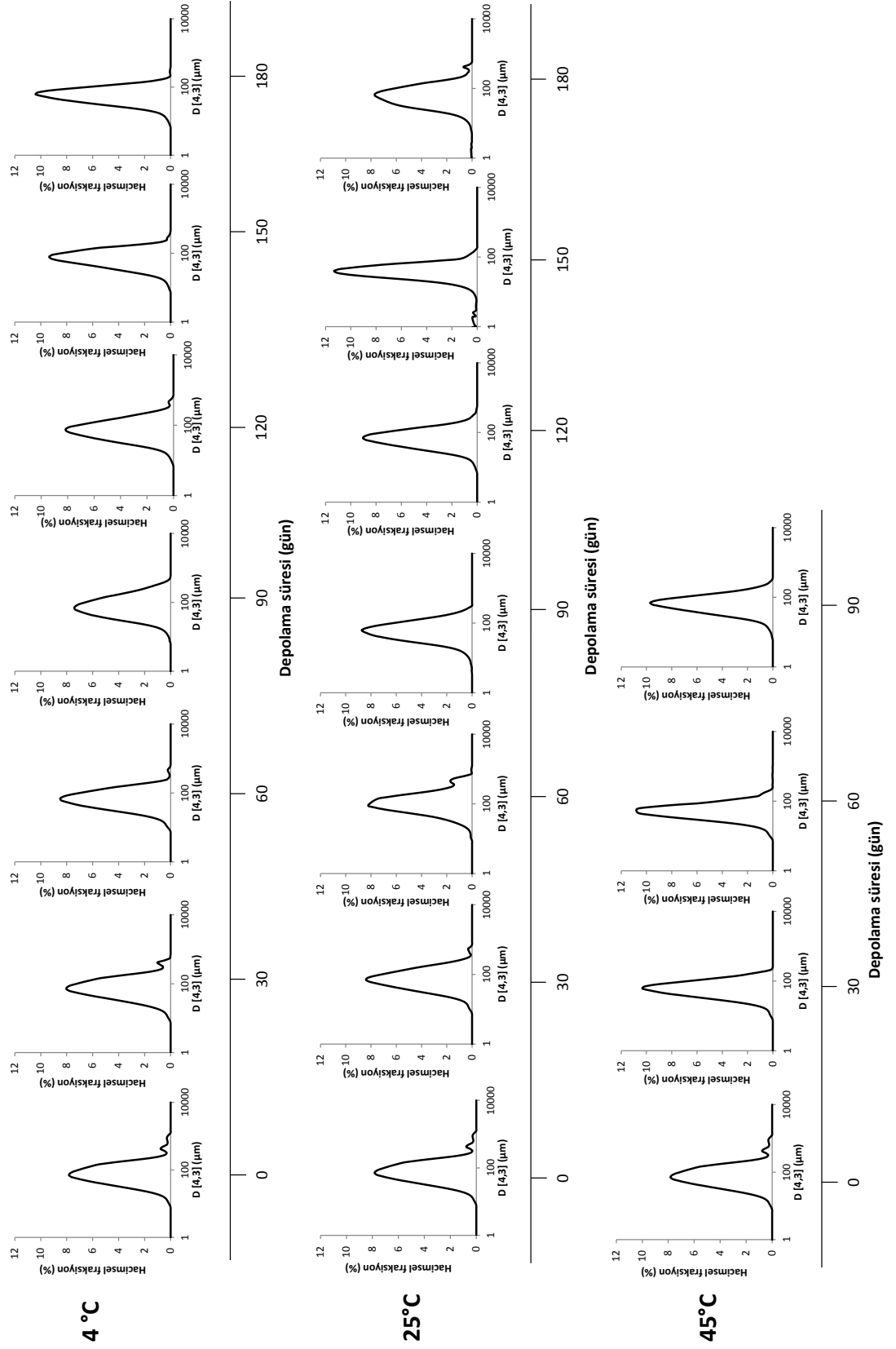
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen bal tozunun partikül yoğunluğu depolama işlemi öncesi $1424 \pm 5 \text{ kg/m}^3$ 'dir. Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen depolama denemeleri için depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte ilk 90 gün boyunca bal tozunun partikül yoğunluğu artış göstermiştir. İlk 90 gün sonunda 4

ve 25°C'ta devam eden depolama denemelerinde ise bal tozunun partikül yoğunlukları azalmaktadır. Şekil 4.37'deki SEM görüntülerinden de görüleceği üzere kümeler halindeki partiküllerin arasında kalan hava boşlukları, bal tozunun partikül yoğunluğuna doğrudan etki etmektedir. Hava boşluklarının artmasıyla birlikte bal tozunun partikül yoğunluğu düşmektedir. ANOVA sonuçlarına göre depolama boyunca bal tozunun partikül yoğunluğu değişimi depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmektedir ($p<0.05$) (Çizelge 4.30).

Çizelge 4.30 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin partikül özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

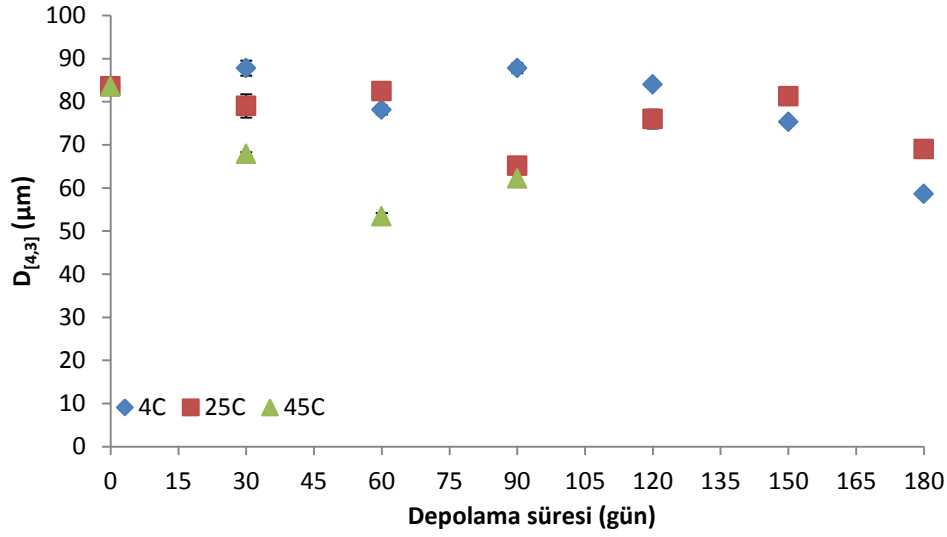
Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	ρ_{Par} (kg/m ³)		SD	$D_{[4,3]}$ (µm)		Açıklık		Tekdüzelik	
			Kareler Ort.	p-değeri		Kareler Ort.	p-değeri	Kareler Ort.	p-değeri	Kareler Ort.	p-değeri
4	Gruplar arasında	8	20495	0.000	6	210	0.000	0.15	0.000	0.02	0.000
	Gruplar içinde	9	1425		7	0.92		0.00		0.00	
	Toplam	17			13						
25	Gruplar arasında	8	11377	0.002	6	100	0.000	0.02	0.003	0.00	0.027
	Gruplar içinde	9	1548		7	3.00		0.00		0.00	
	Toplam	17			13						
45	Gruplar arasında	5	14041	0.000	3	322	0.000	0.09	0.000	0.01	0.002
	Gruplar içinde	6	606		4	0.62		0.00		0.00	
	Toplam	11			7	210	0.000				

Şekil 4.40'da püskürtmeli kurutma yöntemiyle elde edilmiş bal tozunun depolama süresince değişen partikül boyut dağılım grafikleri görülmektedir. Depolamanın başlangıcında bal tozunun partikül boyut dağılımı bimodal dağılım gösterirken, depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte partikül boyut dağılımı homojenleşerek unimodal dağılım göstermektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen ve farklı depolama sıcaklığında depolanan bal tozlarının partikül boyutlarının en fazla 30 ile 100 µm arasında değiştiği Şekil 4.40'da görülmektedir. Partikül boyut farklılıkları toz gıdaların sorpsiyon izoterm ve yığın özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir; küçük tanecikler büyük taneciklere kıyasla daha fazla su adsorplarlar ve daha az akabilirliğe ve ıslanabilirliğe sahiptirler (Kurozawa et al. 2009). Depolama süresince örneklerin $D_{[4,3]}$ (µm), açıklık ve tekdüzelik değerlerindeki değişim sırası ile Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43'de verilmiştir. Gerçekleştirilen ANOVA analizi sonuçlarına (Çizelge 4.30) göre depolama süresinin, bal tozu örneklerinin partikül çapı, açıklık ve tekdüzelik değerleri değişimi üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli seviyededir ($p<0.05$).

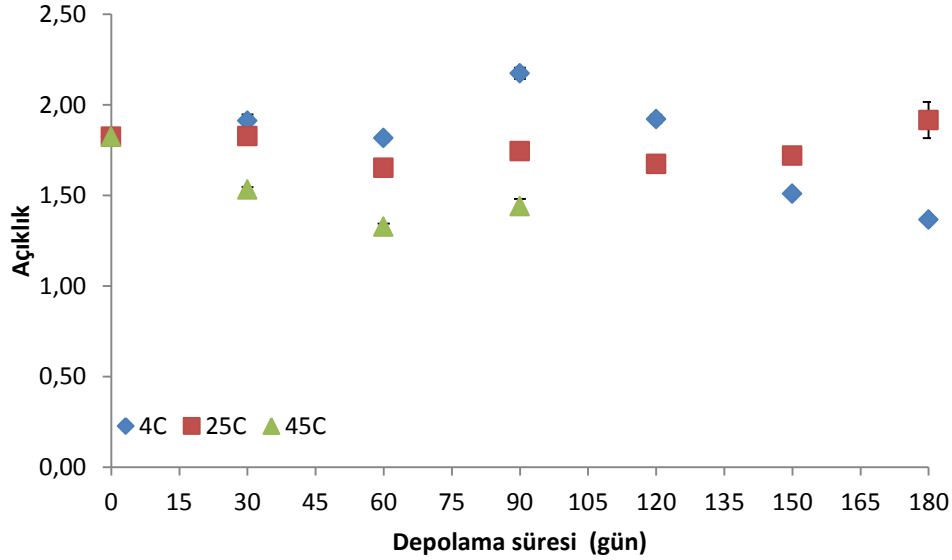


Şekil 4.40 Bal tozlarının depolama süresince partikül boyut dağılımı

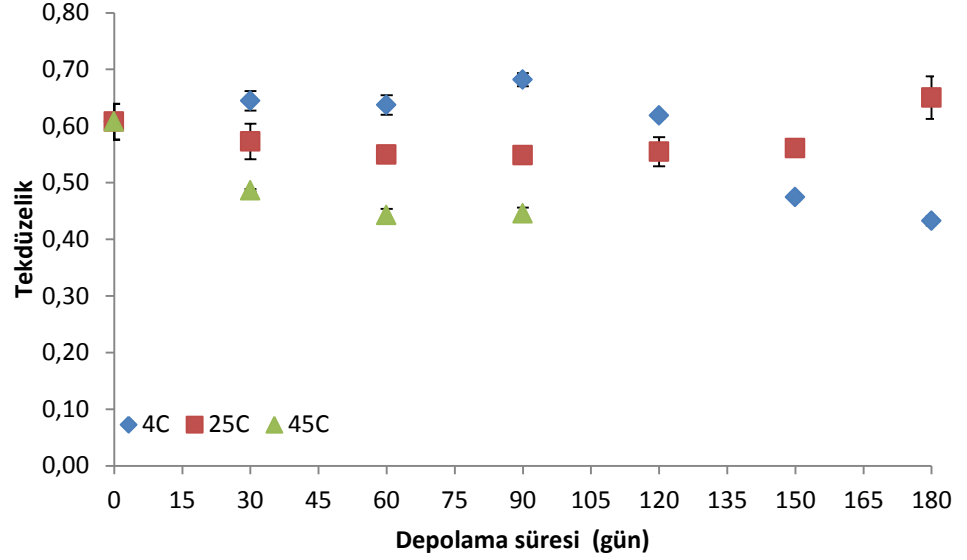
Depolama süresinin ilerlemesi ile birlikte örneklerin partikül çapı küçülmektedir. SEM fotoğraflarından da (Şekil 4.37) görüleceği üzere başlangıçta büyük kümeler halinde olan partiküller bir birlerinden ayrışarak partikül çapının azalmasına neden olmaktadır. Şekil 4.40'da görülen partikül dağılım grafiklerinden de anlaşılabacağı üzere, depolama başlangıcında eğri açıklığı depolama sonuna doğru azalmaktadır. Özellikle 45°C sıcaklıkta gerçekleştirilen depolama denemelerindeki bal tozu örneklerinin partikül boyutları diğer depolama sıcaklıklarına göre daha hızlı azalmaktadır (Şekil 4.41).



Şekil 4.41 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince $D_{[4,3]}$ (µm) değerlerindeki değişim



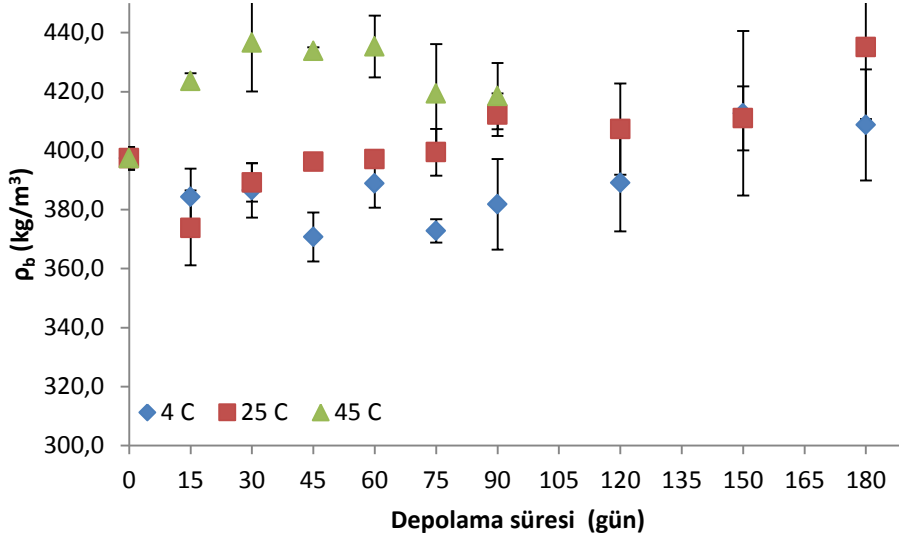
Şekil 4.42 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince açıklık değerlerindeki değişim



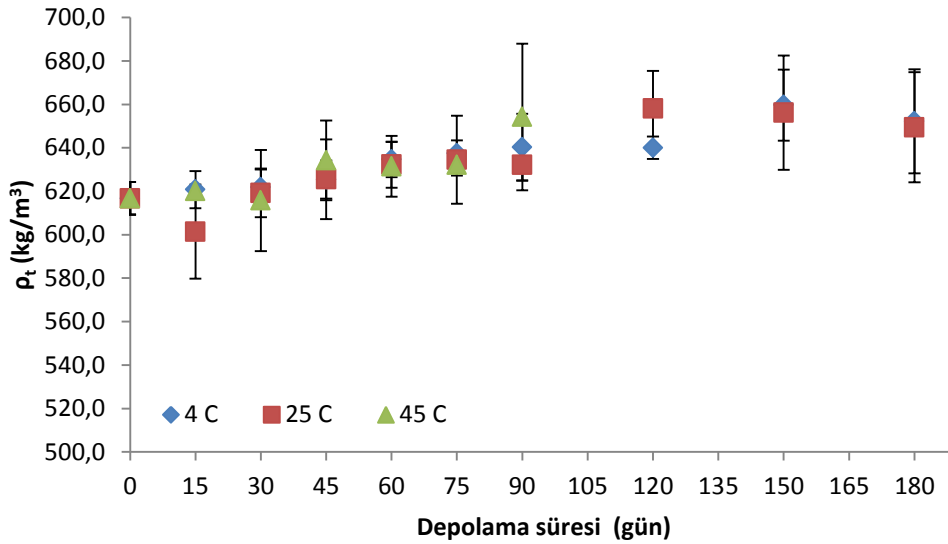
Şekil 4.43 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince tekdüzellik değerlerindeki değişim

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta depolanması süresince yığın yoğunluğu ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerlerindeki değişim Şekil 4.44 ve 4.45’de görülmektedir. Depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte üç farklı sıcaklıkta depolanan bal tozlarının tümünün yığın yoğunluğu yükselmektedir. Fakat bal tozunun yığın yoğunluğu depolama sıcaklığının artmasıyla birlikte daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Nitekim en yüksek yığın yoğunluğu değerleri, 45°C sıcaklıkta depolanan bal tozu örneklerine aittir. Teunou and Fitzpatrick (2000) depolama süresinin ilerlemesiyle un ve peynir altı suyu proteininin yığın yoğunluğunun arttığını ve bu durumun toz ürünlerin akabilirliği üzerine etkisinin olduğunu bildirmişlerdir. Domian and Poszytek (2005), buğday ununun yığın yoğunluğunun depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte arttığını ve bu durumun toz ürünün kendi ağırlığı ile zamana bağlı olarak sertleşmesinden ve yapıdaki nem içeriğinden kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Yüksek yığın yoğunluğu, partiküller arası boşlukların azalarak, hava kanallarının sayısının düşmesinden ileri gelmektedir. Bir çok araştırmacı (Kwapinska and Zbicinski, 2005; Goula and Adamopoulos, 2008; Kurozawa et al., 2009; Koç et al., 2011) bu durumun toz gıdaların oksidasyon seviyeleri üzerine etkili olduğunu da bildirmişlerdir. Şeker içeriği yüksek ürünlerde depolama süresinin ilerlemesi ile yığın yoğunluğunun artmasının nedenini Das and Langrish (2012) şu şekilde açıklamaktadır; kristalizasyon sonucunda amorföz yapıda yer alan suyun yüzeye

transfer olması ile partiküller arasında sıvı köprüleri oluşmakta ve partiküller bir birlerine yapışarak hava boşluklarının daha az olduğu kümeler oluşturmaktadır.



Şekil 4.44 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince yığın yoğunluğu değişimi



Şekil 4.45 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değişimi

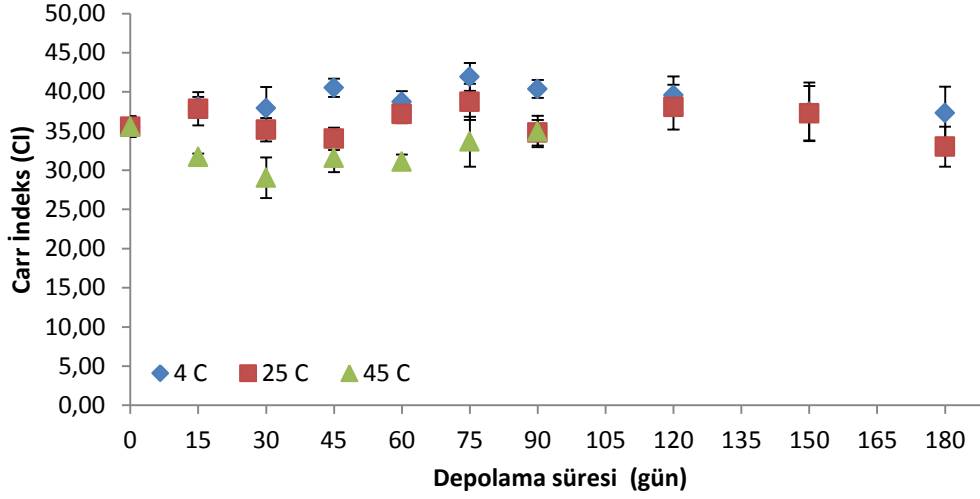
Depolama süresinin etkisini gösteren ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.31) göre sadece 25°C'ta depolanan örneklerin yığın yoğunluğu değerleri depolama süresinden önemli seviyede ($p < 0.05$) etkilenirken, 45°C'ta depolanan bal

tozlarının hem yığın hem de sıkıştırılmış yığın yoğunluğu değerleri depolama süresinden önemli seviyede etkilenmemektedir ($p>0.05$).

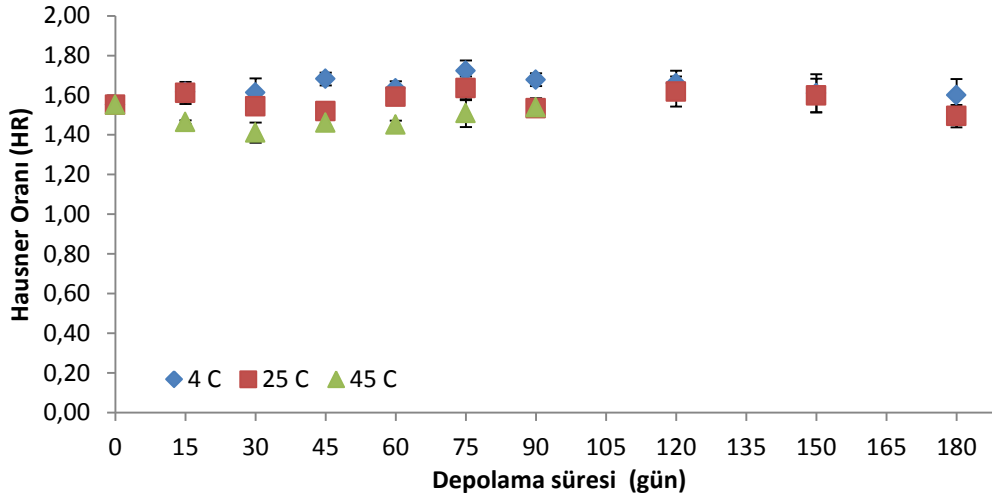
Çizelge 4.31 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin yığın özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	ρ_b (kg/m ³)		ρ_t (kg/m ³)		CI		HR	
			Kareler Ort.	p- değeri	Kareler Ort.	p- değeri	Kareler Ort.	p- değeri	Kareler Ort.	p- değeri
4	Gruplar arasında	9	457.0	0.221	368.0	0.002	6.87	0.415	0.005	0.381
	Gruplar içinde	10	275.9		47.3		6.00		0.004	
	Toplam	19								
25	Gruplar arasında	9	904.8	0.015	757.2	0.013	8.63	0.286	0.005	0.294
	Gruplar içinde	10	204.0		165.7		5.97		0.004	
	Toplam	19								
45	Gruplar arasında	6	505.9	0.434	334.1	0.371	13.72	0.297	0.007	0.357
	Gruplar içinde	7	449.5		259.5		9.04		0.005	
	Toplam	13								

Yığın ve sıkıştırılmış yığın yoğunluğu toz ürünün akabilirliğini ve sıkıştırılabilirliğini belirlediği için oldukça önemlidir. Çizelge 4.31’de verilen ANOVA sonuçlarına göre her üç depolama sıcaklığı için de depolama süresinin bal tozunun akabilirlik ve sıkıştırılabilirlik değerlerinin göstergesi olan sırası ile Carr İndeks (CI) ve Hausner Oranı (HR) üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı bulgulanmıştır ($p>0.05$). Depolama süresince bal tozunun Carr İndeks değerleri ~30 ile 40 (Şekil 4.46), Hausner oranları ise ~1.40 ile 1.70 (Şekil 4.47) arasında değişmektedir. Bu değerler doğrultusunda bal tozunun akabilirliğinin kötü (Carr, 1965) yapışkanlığının ise yüksek (Hausner, 1967) olduğu söylenebilir. Balın yapısındaki düşük molekül ağırlıklı şekerlerin yüksek higroskopisi ve çözünürlüğünden dolayı bal tozunun yapışkanlığı artmakta ve akabilirliği kötüleşmektedir. Üç farklı sıcaklıkta depolanan bal tozlarının Carr İndeks ve Hausner oranları üzerine depolama sıcaklığının etkisi ise sırası ile Şekil 4.46 ve 4.47’de görülmektedir. Depolama sıcaklığının azalması ile bal tozunun akabilirliği daha da kötüleşirken (Carr İndeks değeri artmakta), yapışkanlığı ise daha da yükselmektedir (Hausner oranı artmakta). Bu durum bal tozunun depolama sıcaklığı ile camsı geçiş sıcaklığı arasındaki farkın açılması ile alakalıdır. Depolama sıcaklığı ile camsı geçiş sıcaklığı arasındaki farkın yükselmesiyle birlikte kristalizasyon hızı ve oranı artmakta ve partiküllerin yapışkanlığı yükselmektedir (Ebrahimi and Langrish, 2014).



Şekil 4.46 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince Carr İndeks (CI, akabilirlik) değişimi



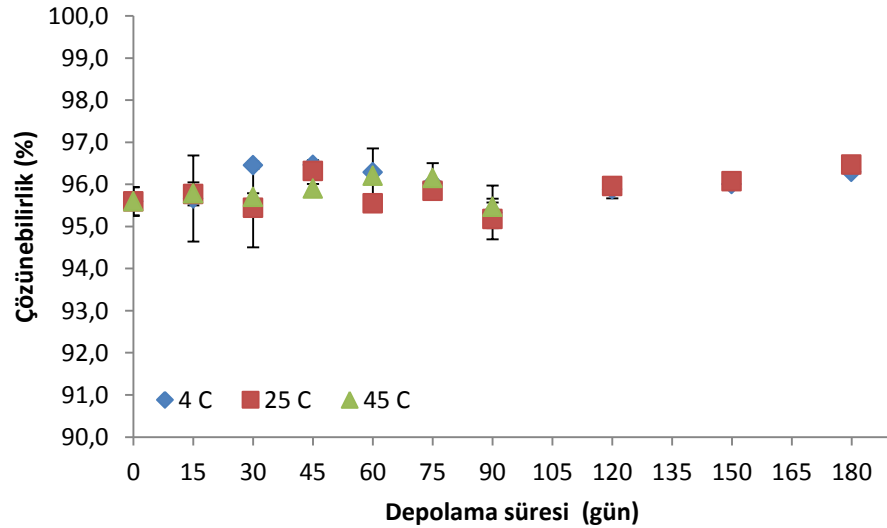
Şekil 4.47 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince Hausner Oranı (HR, sıkıştırılabilirlik) değişimi

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş olan bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolama denemeleri süresince rekonstitüsyon özellikleri kapsamında ıslanabilirlik, çözünabilirlik ve dağılılırlikleri incelenmiştir. Sulu ortama ilave edilen bal tozunun suyu absorbe ederek ıslanmasını ifade eden ıslanabilirlik özelliği depolama süresince sabit olup depolama sıcaklığından etkilenmemiş ve 0.1 saniyenin altında bir değere sahiptir. Bu ıslanabilirlik değeri bal tozunun sulu ortama ilave edildiği anda hemen ıslanarak batmasını göstermektedir. Toz gıda ürünlerinin ıslanabilirlik değeri

partikül yoğunluğu ile ilgili olup, yüksek partikül yoğunluğu toz ürünlerin sıvı ortamda batma hızlarını arttırmaktadır (Caric and Milanovic, 2002). Üç farklı sıcaklıkta depolanan bal tozu örneklerinin çözünübilirlik değerleri ise ANOVA sonuçlarının (Çizelge 4.32) aksine, depolama süresince ~%95'in üzerinde olup, depolama sıcaklıkları arasında çözünübilirlik açısından çok önemli bir fark görülmemektedir (Şekil 4.48).

Çizelge 4.32 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin rekonstitüsyon özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

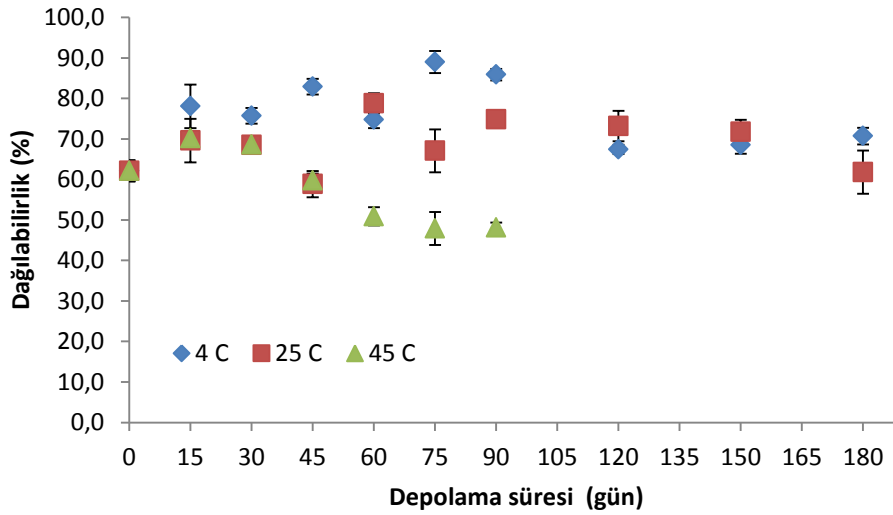
Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	Çözünübilirlik (%)		Dağılılırlik (%)	
			Kareler Ort.	p-değeri	Kareler Ort.	p-değeri
4	Gruplar arasında	9	0.320	0.031	162.4	0.162
	Gruplar içinde	10	0.090		84.5	
	Toplam	19				
25	Gruplar arasında	9	0.336	0.077	82.0	0.858
	Gruplar içinde	10	0.129		171.1	
	Toplam	19				
45	Gruplar arasında	6	0.173	0.046	336.8	0.631
	Gruplar içinde	7	0.043		450.8	
	Toplam	13				



Şekil 4.48 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince çözünübilirlik (%) değerlerindeki değişim

Samborska and Bieńkowska (2013) gerçekleştirdikleri çalışmada bal tozunun çözünübilirliğinin yüksek olduğunu ve kullanılan taşıyıcı materyalin tipine göre değişim gösterdiğini bildirmişlerdir. Fazaeli et al. (2012) şeker içeriği yüksek karadut suyunun düşük dekstroza eşdeğerliğine sahip maltodekstrin ile püskürtmeli kurutucuda kurutulması sonucunda elde edilen toz ürünün çözünübilirliğinin %87 civarında olduğunu bildirmişlerdir.

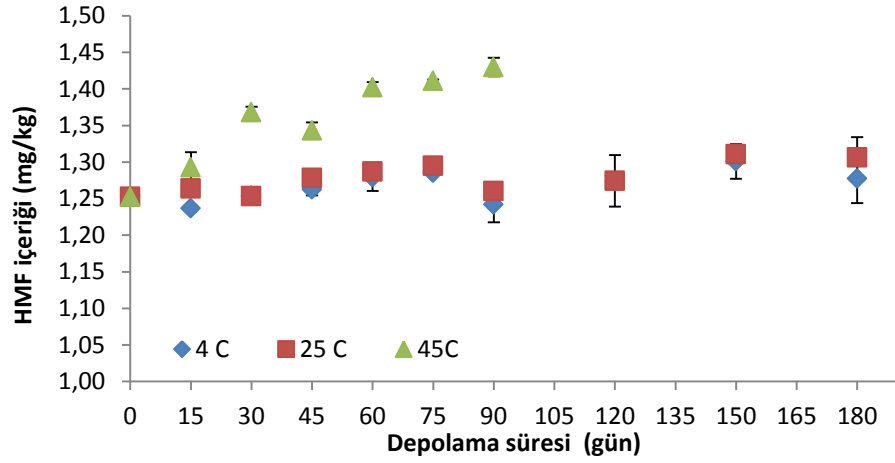
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş bal tozunun depolama süresince dağılıbilirlik değerleri %50 ile %85 arasında değişmekte olup (Şekil 4.49), Bhusari et al. (2014) ve Jaya and Das (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen dağılıbilirlik sonuçları ile uyumludur. Bal tozunun dağılıbilirlik değerleri depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte azalmasına rağmen ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.32) göre depolama süresinin etkisi istatistiksel olarak önemsizdir ($p>0.05$).



Şekil 4.49 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince dağılıbilirlik (%) değerlerindeki değişim

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF içeriğindeki değişim Şekil 4.50’de görülmektedir. Püskürtmeli kurutucuda kullanılan balın başlangıç HMF içeriğinin çok düşük olması nedeni ile bal tozunda depolama süresince çok yüksek HMF değerlerine ulaşılmamıştır. Vázquez et al. (2007) bal bazı ürünlerin üretiminde uygulanan sıcaklık işlemi yanı sıra kullanılan balın başlangıç HMF içeriğinin elde edilecek olan ürünün HMF içeriğine doğrudan

etki ettiğini bildirmişlerdir. Şekil 4.50'den de görüleceği üzere depolama sıcaklığının ve süresinin artmasıyla birlikte bal tozunun HMF içeriği yükselmektedir. Kowalski et al. (2013) balın HMF içeriğinin uygulanan sıcaklık işleminden daha çok depolama süresinden etkilendiğini bildirmişlerdir. En düşük HMF içeriğine 4°C'ta depolanan bal tozu sahip olup, Çizelge 4.33'de verilen ANOVA sonuçlarından da görüleceği üzere bu sıcaklıkta depolanan bal tozunun HMF içeriği depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmemektedir ($p>0.05$). Depolama sıcaklığının 4°C olduğu durumda bal tozunun 180 günlük depolama sonunda HMF içeriği yalnız %2 oranında yükselmiştir. Depolama sıcaklığının 45°C olduğu durumda ise 90 günlük depolama sonunda bal tozunun HMF içeriği %14 oranında artış göstermiştir.



Şekil 4.50 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince HMF içeriğindeki (mg/kg) değişim

Çizelge 4.33 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin HMF içeriği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	HMF içeriği (mg/kg)	
			Kareler Ort.	p-değeri
4	Gruplar arasında	9	0.001	0.052
	Gruplar içinde	10	0.000	
	Toplam	19		
25	Gruplar arasında	9	0.001	0.024
	Gruplar içinde	10	0.000	
	Toplam	19		
45	Gruplar arasında	6	0.009	0.000
	Gruplar içinde	7	0.000	
	Toplam	13		

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen bal tozlarının 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta depolanması süresince statik tepe boşluğu yöntemi kullanılarak izole edilen aroma bileşenleri ve toplam pik alanları sırası ile her bir sıcaklık için Çizelge 4.34, 4.35 ve 4.36’da verilmiştir. Balın aroma bileşimini açıklamak için bileşenlerin pik alanları kullanılmıştır. Plutowska et al. (2011), Cui et al. (2008) ve Soria et al. (2003) balın aroma bileşimini açıklarken GC-MS kromatogramlarında elde edilen bileşenlerin pik alanlarını kullanmışlardır.

Çizelge 4.34 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulmuş bal tozunun 4°C sıcaklıkta depolanması süresince değişen aroma bileşimi ve pik alanları (mV*s)

Bileşen	t _R (dak)	Depolama süresi (gün)									
		0	30	60	90	120	150	180			
Acetic acid	4.7	24793815 ± 347166	31000608 ± 1517661	27932491 ± 3327542	18330567 ± 3095455	26821944 ± 2905945	12423187 ± 173951	18069973 ± 4059354			
Benzene, 1,4-dimethyl	8.2	25853421 ± 369316	9998890 ± 479808	9807053 ± 1567272	8797991 ± 334522	9148848 ± 1074729	6412008 ± 91595	8016624 ± 203587			
Oxime methoxyphenyl	10.1	42887738 ± 923641	27398914 ± 5888074	4306670 ± 435939	2255828 ± 97657	966620 ± 8069	4232354 ± 91149	2099658 ± 476047			
Benzaldehyde	11.5	20132039 ± 1095039	18599851 ± 8555074	16084969 ± 2418736	16884739 ± 3525392	17695605 ± 188688	21937702 ± 1193254	15453369 ± 1664172			
Benzeneacetaldehyde	14.6	43245467 ± 2548264	43323026 ± 622341	32586237 ± 4141854	32383425 ± 1238145	28023305 ± 417020	38154938 ± 1957071	29044333 ± 1346983			
Nonanal	16.9	15551850 ± 797697	10189815 ± 605566	10580475 ± 3492643	11425333 ± 236112	7908395 ± 371359	8025333 ± 56527	10445972 ± 1504019			
6-Aza-5,7,12,14-tetrathiapentacene	18.9	6824182 ± 97483	6985934 ± 622412	5735102 ± 151055	4381163 ± 454581	4164797 ± 205061	8959758 ± 391887	8493410 ± 213001			
Decanal	20.6	3709886 ± 162265	2191813 ± 326920	2154933 ± 523159	1474190 ± 94651	1515146 ± 276213	1993147 ± 132820	1727210 ± 156886			
Tris Trimethylsilyl	24.6	5785704 ± 385550	5646237 ± 65711	5369315 ± 39495	4150017 ± 638578	4109420 ± 621351	9248570 ± 65072	8101605 ± 202498			
1-Decene	26.2	5557641 ± 39103	4959756 ± 1147093	5179512 ± 1041800	4761979 ± 445307	4629797 ± 774126	6522935 ± 41326	6632034 ± 323418			
Pentasiloxane dodecamethyl	28.0	16527565 ± 104710	8647571 ± 538439	8127732 ± 240075	13947794 ± 481622	7729347 ± 648568	7359796 ± 321907	9712851 ± 189104			
Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)	28.1	4070757 ± 271268	2088643 ± 648064	1267840 ± 613421	1765855 ± 110406	1054543 ± 20314	537282 ± 23500	379732 ± 65480			
Burylated Hydroxytoluene	28.2	2791440 ± 122094	3036826 ± 202629	1862131 ± 355260	1815176 ± 366967	1694953 ± 39533	2496020 ± 72039	1632409 ± 443944			
1-Undecene	29.4	7912990 ± 228381	4561551 ± 339155	5071576 ± 909086	4933820 ± 1197436	4941943 ± 229453	5723702 ± 123267	3400763 ± 153286			
1-Tetracosanol	29.6	6022348 ± 129699	1698742 ± 79689	2538043 ± 265760	-	-	-	-			
Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	30.3	7947511 ± 113530	2522179 ± 33877	2606505 ± 710399	-	-	-	1738056 ± 40710			
1-Nonene	30.7	4123861 ± 58909	2341119 ± 183392	-	2814403 ± 1240468	3663140 ± 151159	-	-			
Nonadecane	31.8	-	-	2002726 ± 759561	2173696 ± 821616	2623929 ± 326099	-	-			

Çizelge 4.35 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulmuş bal tozunun 25°C sıcaklıkta depolanması süresince değişen aroma bileşimi ve pik alanları (mV*s)

Bileşen	t _R (dak)	Depolama süresi (gün)						
		0	30	60	90	120	150	180
Acetic acid	4.7	24793815 ± 347166	33454383 ± 118465	32047781 ± 1967327	20022039 ± 17411670	27762758 ± 388737	13431832 ± 597765	22333726 ± 319037
Benzene, 1,4-dimethyl	8.2	25853421 ± 369316	9678381 ± 664591	8339646 ± 910483	10918325 ± 2310581	8765016 ± 188766	7968533 ± 2363112	7407425 ± 159528
Oxime methoxyphenyl	10.1	42887738 ± 923641	15510077 ± 3818052	3622764 ± 969337	5696857 ± 5607912	1124985 ± 61191	3103687 ± 351403	2058167 ± 74633
Benzaldehyde	11.5	20132039 ± 1095039	20540687 ± 1000053	16639937 ± 3171613	26371216 ± 13829673	13971025 ± 823251	13181094 ± 158390	19461593 ± 1146785
Benzeneacetaldehyde	14.6	43245467 ± 2548264	40887144 ± 1217888	31528242 ± 4603169	22009490 ± 9846207	28402947 ± 405736	22332374 ± 2104699	10971901 ± 156733
Nonanal	16.9	15551850 ± 797697	10635242 ± 1026590	7174613 ± 2006826	5511801 ± 3621035	7430552 ± 325002	11927809 ± 2037416	8798359 ± 384828
6-Aza-5,7,12,14-tetrathiapentacene	18.9	6824182 ± 97483	7368386 ± 744080	4470083 ± 260272	3936105 ± 293938	3416267 ± 227654	8548704 ± 685069	7020933 ± 467863
Decanal	20.6	3709886 ± 162265	2529679 ± 703991	1267921 ± 154637	1729748 ± 394735	1292561 ± 9094	2105582 ± 202921	1560119 ± 10977
Tris Trimethylsilyl	24.6	5785704 ± 385550	5867557 ± 390024	4746638 ± 1013665	4021306 ± 326893	3191843 ± 20222	7905304 ± 336113	7264807 ± 484115
1-Decene	26.2	5557641 ± 39103	5182635 ± 367614	4115211 ± 1096907	5468641 ± 246946	4765837 ± 317587	6801731 ± 599149	6731416 ± 294422
Pentasiloxane dodecamethyl	28.0	16527565 ± 104710	10534992 ± 256630	7999545 ± 2729279	7302538 ± 747011	616013 ± 26944	10499495 ± 516520	8975890 ± 193307
Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)	28.1	4070757 ± 271268	4331014 ± 31212	2487496 ± 1088793	1917226 ± 990543	6199063 ± 178914	426246 ± 123153	302965 ± 4328
Butylated Hydroxytoluene	28.2	2791440 ± 122094	3108054 ± 252748	1795185 ± 519715	4170950 ± 2913254	1292834 ± 27843	2091739 ± 248875	1483479 ± 21191
1-Undecene	29.4	7912990 ± 228381	6073216 ± 499216	5227984 ± 1638968	3698843 ± 294076	1449788 ± 20710	5578828 ± 1534317	-
1-Tetracosanol	29.6	6022348 ± 129699	-	-	-	4522882 ± 64609	-	-
Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	30.3	7947511 ± 113530	3412522 ± 128284	2918477 ± 1159212	-	1885968 ± 26408	2245184 ± 259889	5768632 ± 124235
1-Nonene	30.7	4123861 ± 58909	4222944 ± 141339	3937615 ± 2487448	3625775 ± 1756428	2894324 ± 4097	-	2126653 ± 29778
Nonadecane	31.8	-	2997788 ± 66875	3594469 ± 1979083	3760203 ± 2285200	2115989 ± 14888	-	-

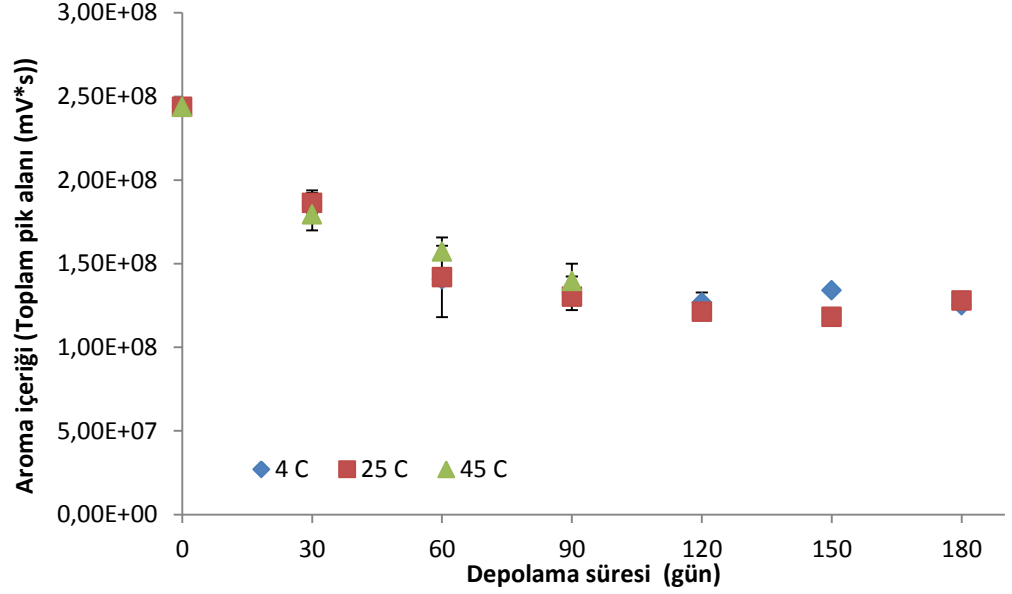
Çizelge 4.36 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulmuş bal tozunun 45°C sıcaklıkta depolanması süresince değişen aroma bileşimi ve pik alanları (mV*s)

Bileşen	t _R (dak)	Depolama süresi (gün)			
		0	30	60	90
Acetic acid	4.7	24793815 ± 347166	15498774 ± 4304212	14925178 ± 2557866	17998013 ± 3310795
Benzene, 1,4-dimethyl	8.2	25853421 ± 369316	29675773 ± 6719726	23517846 ± 4776525	13503386 ± 233227
Oxime methoxyphenyl	10.1	42887738 ± 923641	9096573 ± 2101301	3014890 ± 120203	-
Benzaldehyde	11.5	20132039 ± 1095039	24715667 ± 939356	22596323 ± 2088195	20878158 ± 2021673
Benzeneacetaldehyde	14.6	43245467 ± 2548264	41692601 ± 1057456	45720339 ± 4119079	43934820 ± 5264098
Nonanal	16.9	15551850 ± 797697	11113277 ± 1181765	8289541 ± 596686	7237365 ± 110100
6-Aza-5,7,12,14-tetrathiapentacene	18.9	6824182 ± 97483	6275780 ± 517413	5220448 ± 550663	4751321 ± 590712
Decanal	20.6	3709886 ± 162265	1995537 ± 334000	1646005 ± 152905	1201926 ± 70552
Tris Trimethylsilyl	24.6	5785704 ± 385550	5319944 ± 770957	4492177 ± 376285	4253692 ± 484458
1-Decene	26.2	5557641 ± 39103	5506885 ± 35575	4959645 ± 203789	5046866 ± 207039
Pentasiloxane dodecamethyl	28.0	16527565 ± 104710	9256448 ± 1291149	7077395 ± 268806	7148645 ± 466327
Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)	28.1	4070757 ± 271268	3271530 ± 636936	2025204 ± 63326	1746036 ± 36043
Butylated Hydroxytoluene	28.2	2791440 ± 122094	1844395 ± 319936	826826 ± 98027	1147994 ± 214504
1-Undecene	29.4	7912990 ± 228381	5706266 ± 20857	5071506 ± 485214	4564052 ± 612974
1-Teracosanol	29.6	6022348 ± 129699	-	-	-
Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	30.3	7947511 ± 113530	2811225 ± 212575	2154093 ± 287547	-
1-Nonene	30.7	4123861 ± 58909	3244893 ± 186949	3089019 ± 364570	3078749 ± 790750
Nonadecane	31.8	-	2429722 ± 22982	2592279 ± 308781	3001289 ± 934070

Çizelge 4.34, 4.35 ve 4.36'dan görüldüğü üzere bal tozlarının farklı sıcaklıkta depolanması süresince 18 farklı aroma bileşeni izole edilmiştir. Bal tozlarının depolanması süresince sırası ile en baskın olan aroma bileşenleri benzenasetaldehit, asetik asit, benzaldehit ve nonanal'dir. Benzenasetaldehit duyuşal terim karşılığı olarak yeşil, keskin ve bal olarak tanımlanmaktadır (Bayraktar, 2008). Cui et al. (2008) vakum mikrodalga kurutma tekniğı kullanarak ürettikleri bal tozunda gerçekleştirdikleri aroma analizi sonucunda etanolden sonra en baskın aroma bileşeninin benzenasetaldehit olduğunu bulgulamışlardır. Çiçek ballarında aroma bileşimi için gerçekleştirilen GC-MS sonuçlarına göre asetik asit (Uçkun ve Selli, 2012) miktarı asitler içerisinde oldukça düşükken, Plutowska et al. (2011) ve Campos et al. (2000) asetik asidi salgı ballarında indikatör bileşen olarak tanımlamışlardır. Cui et al. (2008) tarafından yapılan çalışmada da aromatik bileşenler içerisinde yer alan asitler grubunda en baskın bileşenin asetik asit olduğu görülmüştür. Asetik asit içeriğinin aroma bileşeninde bu kadar baskın olmasına rağmen bal tozlarında asidik tadın hissedilememesinin nedeni; yapıda yüksek oranda yer alan şekerler tarafından asidik tadın maskelenmesinden ileri gelmektedir (Ball, 2007). Bal tozunun yapısında baskın halde bulunan diğeri bir aroma bileşeni ise benzaldehit olup, duyuşal terim karşılığı acı badem, kokulu, aromatik, tatlı (SAFC, 2006) ve yanık şeker (Bayraktar, 2008) şeklindedir. Jerković et al. (2009) gerçekleştirdikleri çalışmada balda aroma bileşeni olarak baskın halde bulunan maddelerden birinin benzaldehit olduğunu bildirmişlerdir. Cui et al. (2008) balın kurutulması sonucunda benzaldehit içeriğinin sıvı bala oranla %200 oranında artığını bulgulamışlardır. Bal tozlarının yapısında baskın olarak bulunan son aroma bileşeni ise nonanal olup, Bayraktar (2008) nonanalın duyuşal terim karşılığını yeşil ve çamımsı olarak tanımlamışlardır. Ayrıca Bayraktar and Onoğur (2011) farklı bölgelerden temin ettikleri çam ballarında nonanalın baskın olarak bulunduğunu bildirmişlerdir.

Depolama süresi ve sıcaklığı ile bal tozunun aroma içeriğinin değişimi Şekil 4.51'de görülmektedir. Depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte bal tozunun aroma içeriğı düşmektedir. 4, 25 ve 45°C'ta gerçekleştirilen depolama denemelerinde bal tozunun aroma içeriğı ilk 90 gün içerisinde hızlı bir azalma gösterirken, 4 ve 25°C'ta son 90 günlük depolama periyodunda ise bal tozunun aroma içeriğı değişmemiştir. Çizelge 4.37'deki ANOVA sonuçlarına göre de 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta bal tozunun aroma içeriğı depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmektedir ($p<0.05$). Senoussi et al. (1995) püskürtülerek kurutulmuş laktoz ve yağsız süt içerisinde uçucu bileşen olarak

diasetil içeriğinin depolama sıcaklığı ile toz ürünün camsı geçiş sıcaklığı arasındaki farktan etkilendiğini bildirmişlerdir. Depolama sıcaklığı ile toz ürünün camsı geçiş sıcaklığı arasındaki farkın yükselmesiyle amorf fazdan kristal faza geçiş esnasında partikül yüzeyinde mikro düzeyde açıklık meydana gelmekte ve uçucu bileşenlerin kaybı gerçekleşmektedir. Levi and Karel (1995) amorf yapıdaki sakkaroz içerisinde yer alan 1-n-propanol uçucu bileşeninin kaybının kristalizasyon sonucunda olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.51 Püskürtülerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolama süresince aroma içeriğindeki (toplam pik alanı (mV*s)) değişim

Çizelge 4.37 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin aroma içeriği üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	Aroma içeriği (toplam pik alanı (mV*s))	
			Kareler Ort.	p-değeri
4	Gruplar arasında	6	3.87*10 ¹⁵	0.000
	Gruplar içinde	7	3.48*10 ¹³	
	Toplam	13		
25	Gruplar arasında	6	4.25*10 ¹⁵	0.000
	Gruplar içinde	7	9.48*10 ¹³	
	Toplam	13		
45	Gruplar arasında	3	4.12*10 ¹⁵	0.001
	Gruplar içinde	4	5.85*10 ¹³	
	Toplam	7		

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta depolanması süresince duyuşal özelliklerindeki değişim Çizelge 4.38’de görölmektedir. Farklı sıcaklıklarda depolanan bal tozlarının duyuşal özellikleri açısından topaklanma durumu, renk, bal lezzeti yoğunluğu, yanık lezzet ve yabancı lezzet yarı eğitilmiş 5 panelist tarafından değerlendirilmiştirtir.

Çizelge 4.38 Püskürtölerek kurutulmuş bal tozunun 4, 25 ve 45°C sıcaklıklarda depolanması süresince duyuşal özelliklerindeki değişim

Depolama sıcaklığı (°C)	Depolama süresi (gün)	Duyuşal Özellikler					
		Topaklanma durumu	Renk	Bal lezzeti yoğunluğu	Yanık lezzet	Yabancı lezzet	
4	0	4.60 ± 0.55	3.80 ± 0.45	4.60 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	30	4.40 ± 0.89	4.00 ± 0.71	4.80 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	60	4.00 ± 1.00	3.40 ± 0.55	4.60 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	90	3.60 ± 0.55	3.60 ± 0.55	4.40 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	120	3.40 ± 0.55	2.80 ± 0.84	4.20 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	150	3.60 ± 0.55	2.80 ± 0.84	3.80 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	180	3.20 ± 0.45	2.60 ± 0.55	3.60 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
25	0	4.60 ± 0.55	3.80 ± 0.45	4.60 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	30	4.80 ± 0.45	3.60 ± 0.55	4.40 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	60	4.80 ± 0.45	3.40 ± 0.55	4.20 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	90	4.20 ± 0.45	3.80 ± 0.45	3.80 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	120	3.80 ± 0.45	3.40 ± 0.55	3.40 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	150	3.60 ± 0.55	3.40 ± 0.55	3.20 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	180	3.40 ± 0.55	3.20 ± 0.84	3.20 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
45	0	4.60 ± 0.55	3.80 ± 0.45	4.60 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	30	4.20 ± 0.45	4.40 ± 0.55	4.20 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	60	3.40 ± 0.55	3.60 ± 0.55	3.40 ± 0.55	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	
	90	3.20 ± 0.45	4.20 ± 0.45	3.20 ± 0.45	5.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	

Duyuşal analiz sonuçlarına göre püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen bal tozunda depolama süresince yanık ve yabancı lezzete rastlanmamıştır.

Topaklanma durumu açısından bal tozları değerlendirildiğinde ise depolama sıcaklığının yükselmesi ve depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte kabul edilebilirlikleri düşmektedir. Çizelge 4.39'daki ANOVA sonuçlarına göre de 4, 25 ve 45°C sıcaklıkta bal tozunun duyuşal özellikleri içerisinde topaklanma durumu depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmektedir ($p<0.05$). Depolama sıcaklığının 4°C olduğu koşulda bal tozunun renk özelliği başlangıçta açık kremi sarı olarak nitelenmesine rağmen depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte renk açılarak beyaza doğru gitmektedir. Depolama sıcaklığının 25 ve 45°C olduğu koşullarda ise bal tozlarının rengi panelistler tarafından daha stabil kabul edilmiştir. Çizelge 4.39'da görülen ANOVA sonuçlarına göre de 4°C'ta depolanan bal tozunun rengindeki değişim istatistiksel olarak anlamlı ($p<0.05$) iken, 25 ve 45°C'ta depolanan örneklerin rengindeki değişim istatistiksel olarak önemsizdir ($p>0.05$). Bal lezzetinin yoğunluğu ise aroma sonuçları ile paralellik göstererek, depolama süresinin ilerlemesiyle birlikte azalmakta, fakat depolama sıcaklığının düşmesiyle ise bal lezzeti daha yoğun hissedilmektedir. ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.39) göre de farklı sıcaklıklarda depolanan bal tozlarının bal lezzeti yoğunluğu depolama süresinden istatistiksel olarak anlamlı seviyede etkilenmektedir ($p<0.05$).

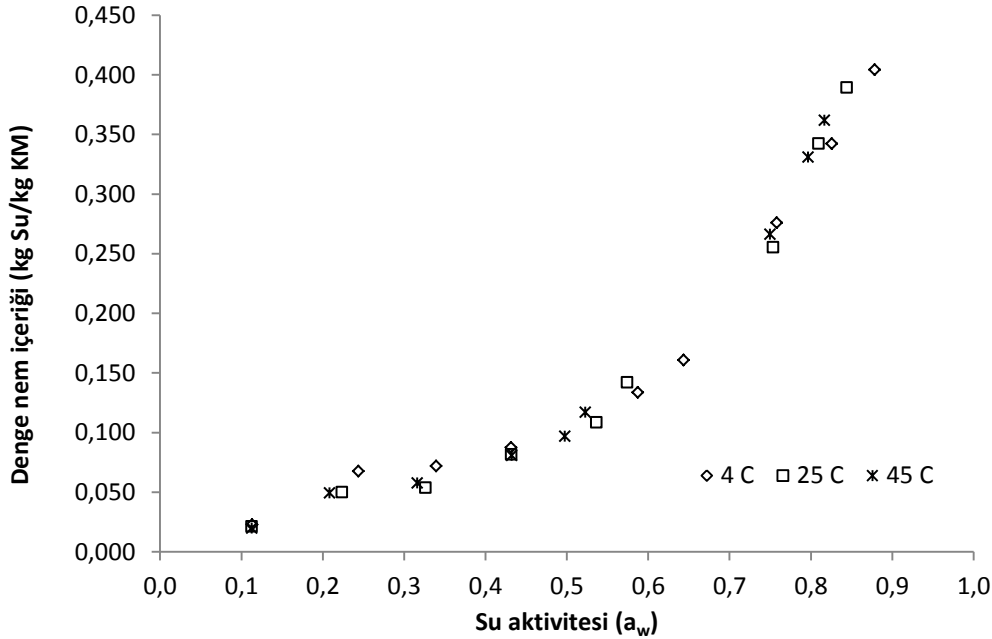
Çizelge 4.39 Depolama süresinin püskürtülerek kurutulmuş bal tozu örneklerinin duyuşal özellikleri üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama Sıcaklığı (°C)	Varyasyon kaynağı	SD	Topaklanma durumu		Renk		Bal lezzeti yoğunluğu	
			Kareler Ort.	p -değeri	Kareler Ort.	p -değeri	Kareler Ort.	p -değeri
4	Gruplar arasında	6	1.362	0.022	1.524	0.010	0.990	0.006
	Gruplar içinde	28	0.457		0.429		0.257	
	Toplam	34						
25	Gruplar arasında	6	1.695	0.000	0.257	0.591	1.695	0.000
	Gruplar içinde	28	0.243		0.329		0.243	
	Toplam	34						
45	Gruplar arasında	3	2.183	0.001	0.667	0.083	2.183	0.001
	Gruplar içinde	16	0.250		0.250		0.250	
	Toplam	19						

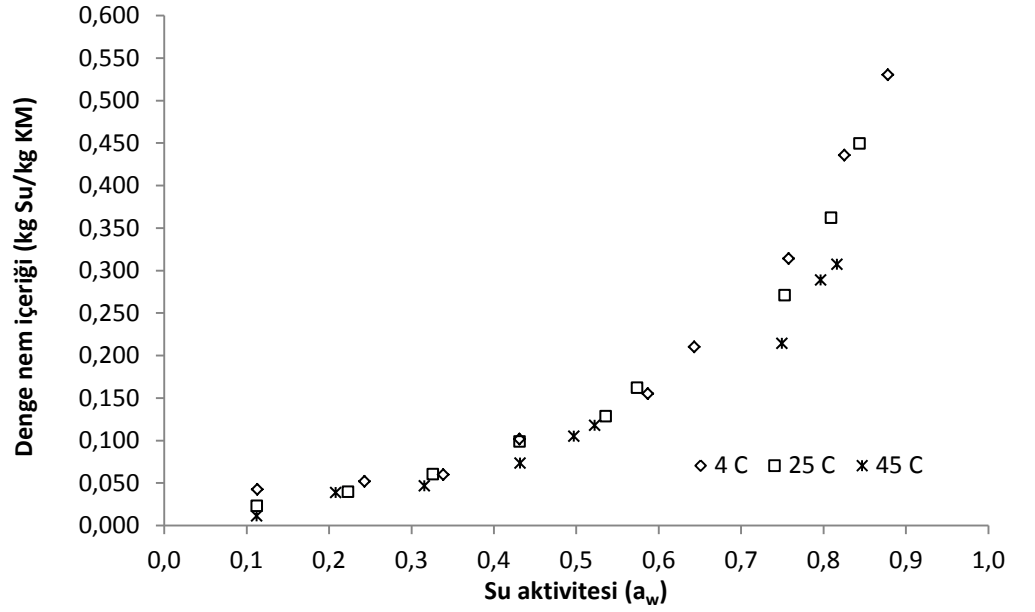
4.5 Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Verilerinin Matematiksel Modellenmesi

Gıda maddelerinin nem miktarları ürünlerin kurutma, konsantre etme, depolama ve ambalajlama koşullarının belirlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır (Gamli, 2012). Denge nem içeriği, ortam sıcaklığı ve bağıl neme bağlı olarak değişmekte, sabit sıcaklıklarda farklı bağıl nem değerlerindeki ortamlarda bekletilen örneklerin denge nem miktarları ise, ortamın bağıl nemine bağlı olarak artmaktadır. Gıda maddelerinde meydana gelen reaksiyonlarda nem miktarının etkisi, su aktivitesi (a_w) ile ifade edilmekte; bunun sonucu olarak reaksiyonların kontrol edilmesi ve gıdaların stabilitelerinin sağlanması söz konusu olmaktadır (Nelson and Labuza, 1994). Gıdaların stabiliteleri için a_w değerlerinin önemli bir faktör olduğu; sorpsiyon izotermi ise, gıdaların kurutma işlemlerinde ürünlerin optimum nem değerleri (Wang and Brennan, 1991), uygun ambalajlama sistemleri ve depolama koşullarının belirlenmesinde kullanılabileceği belirtilmektedir (Saracavos et al., 1986).

Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemi kullanılarak elde edilen bal tozlarının 4, 25 ve 45°C'taki adsorpsiyon izotermi sırası ile Şekil 4.52 ve 4.53'de gösterilmiştir. Her a_w değerindeki denge nem içeriği 3 paralel ve 2 tekrarın ortalama değeridir.



Şekil 4.52 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun 4, 25 ve 45 °C'taki adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.53 Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun 4, 25 ve 45 °C'taki adsorpsiyon izotermi

Düşük a_w değerlerinde her iki kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozlarının nem içeriklerinde çok yavaş bir artış gözlenmektedir. Su aktivitesi değerinin 0,4'ün üzerine çıkmasıyla birlikte bal tozlarının denge nem içeriğinde daha hızlı bir artış gözlemlenmiştir. Şekerler ve düşük molekül ağırlıklı bileşenler su aktivitesinin artmasıyla birlikte su adsorbe eder ve bu da izotermi yukarı doğru kıvrılmasına neden olmaktadır. 4, 25 ve 45°C'ta gerçekleştirilen sorpsiyon denemelerinde, her iki kurutma yöntemi ile üretilen bal tozu için geçerli olmak üzere 4°C'ta bal tozları %43 ve daha düşük relatif rutubete sahip ortamda toz formda serbest akabilirliğe sahipken, daha yüksek relatif rutubetlerde toz partiküllerinin birbirine yapıştığı ve %82 ve üzerindeki relatif rutubetlerde ise sıvılaştığı görülmüştür. 25 ve 45°C'ta ise toz formda serbest akabilirliğe sahip olduğu relatif rutubet değerleri sırası ile %32 ve altı ve %11'dir. Sorpsiyon sıcaklığının yükselmesiyle birlikte her iki kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozları ortam relatif rutubetine karşı daha duyarlı olmaktadır. Kristalizasyon içeriğinin artmasıyla birlikte toz ürünün higroskopisi azalmakta ve ürün ortam rutubetine daha dayanıklı hale gelmektedir (Pisecky, 1985). Tonon et al. (2009) püskürtmeli kurutma yöntemi ile ürettikleri açai meyve suyu tozunun 25°C'ta gerçekleştirilen sorpsiyon denemelerinde ortam relatif rutubetinin %43'ün üzerine çıktığında toz ürünün serbest akabilirliğinin kaybolduğunu bildirmişlerdir. Aguilera et al. (1995), toz ürünlerin akabilirliğinin kaybolması sonucu ortaya çıkan kekleşmiş yapının partiküller arası boşluğun azalarak partiküller arasında köprü kurulmasından ileri geldiğini

bildirmiştir. Ayrıca kekleşme sonrası daha ileri süreçte ortaya çıkan sıvılaşmanın ise düşük moleküler ağırlığa sahip bileşenlerin (monosakkaritler) çözünerek, partiküller arasında oluşan köprünün yok olmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Bal tozlarının 4, 25 ve 45°C'taki adsorpsiyon verileri GAB, BET ve Çizelge 2.5'de verilen sıcaklıktan bağımsız ve sıcaklığa bağımlı eşitliklere fit edilmiş, uygulanan non-lineer regresyon analiz sonuçları ve hesaplanan %P, %RMSE ve R^2 değerleri Çizelge 4.40'da (sıcaklıktan bağımsız eşitlikler için) ve Çizelge 4.41'de (sıcaklığa bağımlı eşitlikler için) gösterilmiştir.

GAB modeli, geniş su aktivitesi aralığında (0.11-0.90) bal tozları için deneysel veriler ile oldukça iyi bir uyum göstermiştir. K ve C katsayısı bal tozları için sırası ile 0.878-0.995 ve 1.012-2.588 aralığında değişmektedir. Tonon et al. (2009) farklı taşıyıcı materyaller kullanarak ürettikleri acai meyve suyu tozunun 25°C'taki sorpsiyon denemeleri sonucunda GAB modeli terimlerinden K katsayısını 0.962-0.996 arasında bulmuşlardır. Ayrıca araştırmacılar dekstroz eşdeğerliği 10 olan maltodekstrin kullanarak ürettikleri acai meyve suyu tozunun 25°C'taki sorpsiyon denemeleri sonucunda GAB modeli terimlerinden c katsayısını 2.830 olarak hesaplamışlardır. K katsayısı çoklu tabakalar içindeki moleküller arasında interaksiyonun bir ölçütü olarak kullanılmaktadır. K katsayısının 1'e eşit olması çoklu tabakaların sıvı fazında su tabakası özelliği gösterdiğini ifade etmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte K katsayısı yükselmektedir. C katsayısı ise sıcaklıkla değişimi düzenli değildir. Perez-Alonso et al. (2006), C katsayısının fiziksel bir anlam ifade etmekten daha çok matematiksel bir terim olduğunu ve gerçekleştirdikleri çalışmada C katsayısının sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir değişim göstermediğini bildirmişlerdir. Tek tabaka nem içeriği, M_0 , enzim aktivitesi, enzimatik olmayan esmerleşme, lezzetin korunumu ve ürün yapısı üzerine doğrudan etkili olduğundan gıda maddesinin fiziksel ve kimyasal stabilitesini tanımlamaya yardımcı olmaktadır. Bal tozları için sıcaklıktan bağımsız GAB modelinden elde edilen M_0 değerleri (0.075-0.159) kg su/kg KM aralığında bulunmuştur. Ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte M_0 değerleri azalmaktadır.

Çizelge 4.40 Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile elde edilen bal tozları için öngörülen sıcaklıktan bağımsız adsorpsiyon model sabitleri ve R^2 , %P ve %RMSE değerleri

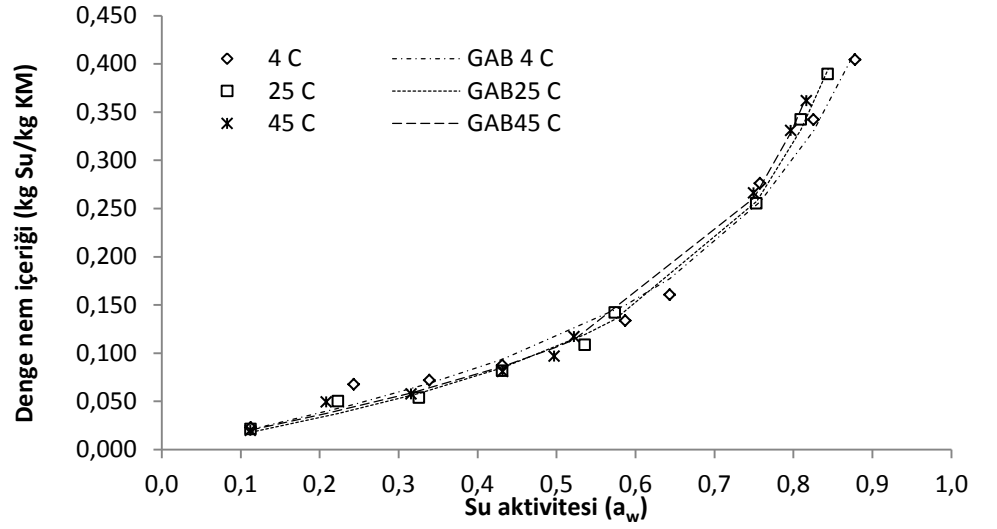
Model	Parametre	Sıcaklık (°C)					
		4	25	45	4	25	45
		Dondurarak Kurutma			Püskürtmeli Kurutma		
Halsey	k	0.091	0.108	0.086	0.059	0.085	0.087
	n	0.941	0.832	0.887	1.112	0.907	0.912
	P (%)	9.566	7.626	15.44	14.04	10.37	10.56
	RMSE (%)	16.69	10.71	30.68	29.05	18.09	21.21
	R^2	0.984	0.985	0.965	0.974	0.985	0.985
Oswin	k	0.132	0.116	0.098	0.118	0.106	0.107
	n	0.724	0.719	0.768	0.648	0.718	0.821
	P (%)	12.54	4.707	16.00	12.38	6.521	5.441
	RMSE (%)	17.01	5.975	28.57	15.55	8.809	9.975
	R^2	0.991	0.997	0.993	0.985	0.996	0.998
Iglesias-Chirife	k	1.582	1.461	1.208	1.341	1.448	1.437
	c	-1.360	-1.352	-1.336	-1.349	-1.437	-1.426
	M0.5	0.125	0.118	0.106	0.108	0.099	0.098
	P (%)	26.58	21.96	19.93	22.47	24.29	23.52
	RMSE (%)	50.01	39.23	30.78	37.57	40.60	38.51
	R^2	0.891	0.915	0.936	0.902	0.904	0.91
Peleg	k	-0.156	42.35	40.75	0.522	-106.6	-102.9
	n	2.712	2.406	2.060	4.306	2.434	2.302
	c	0.883	-41.73	-40.31	0.121	107.1	103.4
	b	2.712	2.406	2.060	0.588	2.434	2.302
	P (%)	28.40	24.96	17.08	10.44	25.83	24.12
	RMSE (%)	42.33	36.74	26.92	18.04	39.37	37.88
	R^2	0.978	0.973	0.980	0.995	0.978	0.980
Ferro Fontan	a	1.088	1.447	2.964	1.273	1.239	1.195
	c	0.138	0.343	0.884	0.194	0.206	0.188
	r	0.818	0.528	0.310	0.725	0.659	0.688
	P (%)	9.711	2.741	8.273	10.97	7.099	8.134
	RMSE (%)	18.87	2.981	12.94	18.69	11.38	14.85
	R^2	0.985	0.997	0.987	0.979	0.990	0.988
BET ^a	M0	0.060	0.108	0.087	0.062	0.059	0.059
	c	7.907	1.365	1.411	6.437	4.487	4.965
	P (%)	15.74	7.191	15.60	15.76	10.33	9.774
	RMSE (%)	16.66	10.67	19.42	22.04	11.57	14.65
	R^2	0.814	0.987	0.967	0.892	0.947	0.976
GAB	M0	0.159	0.083	0.075	0.107	0.091	0.075
	C	1.012	2.588	2.335	1.927	1.802	2.536
	K	0.878	0.980	0.958	0.883	0.946	0.995
	P (%)	12.09	5.165	14.09	9.302	8.158	5.661
	RMSE (%)	20.98	7.149	24.36	12.32	10.95	8.906
	R^2	0.985	0.997	0.993	0.989	0.997	0.998

^a BET denklemi a_w aralığı 0.11-0.50'dir.

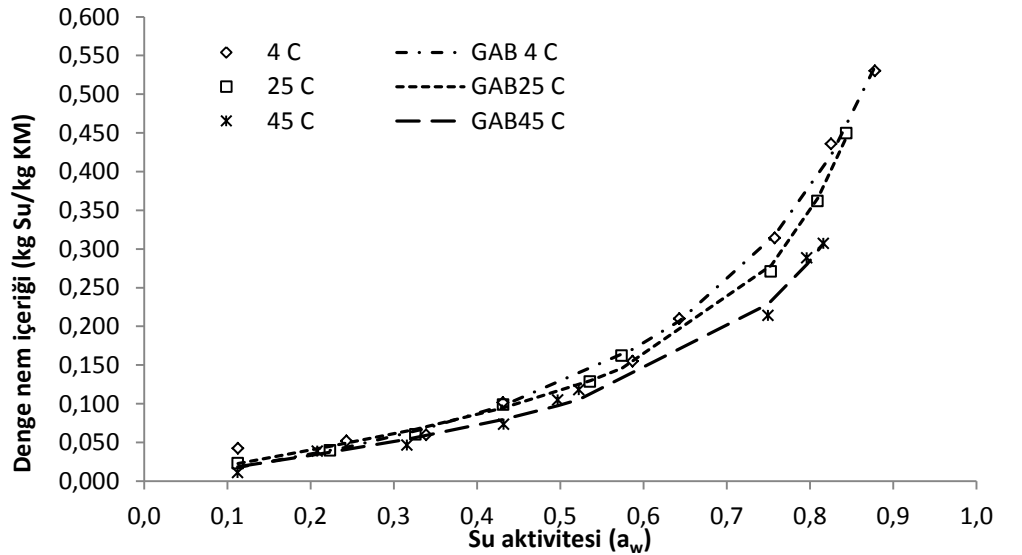
Çizelge 4.41 Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile elde edilen bal tozları için öngörülen sıcaklığa bağlı adsorpsiyon model sabitleri ve R^2 , %P ve %RMSE değerleri

Model	Parameters	Dondurarak Kurutma	Püskürtmeli Kurutma
GAB	M0	0.116	0.096
	C0	0.014	0.071
	K0	0.76	1.384
	ΔH_c (kJ/mol)	11.34	8.00
	ΔH_k (kJ/mol)	0.448	-0.98
	P (%)	9.78	8.43
	RMSE (%)	14.84	12.14
	R^2	0.991	0.994
Chung-Phost	k	4.550	4.623
	c	7.21	7.70
	P (%)	18.04	19.59
	RMSE (%)	32.33	30.96
	R^2	0.943	0.932
Smith	a	-0.122	0.086
	b	0	0
	c	0.727	0.036
	d	0	0
	P (%)	20.90	22.25
	RMSE (%)	35.32	34.03
	R^2	0.978	0.98
Henderson	k	0.014	0.016
	n	0.854	0.901
	P (%)	6.07	8.95
	RMSE (%)	10.20	12.89
	R^2	0.981	0.972
Modified Halsey	k	-0.005	-0.002
	c	-0.839	-2.092
	n	0.885	0.958
	P (%)	11.81	12.04
	RMSE (%)	22.90	23.01
	R^2	0.977	0.977
Modified Oswin	a	0.301	0.002
	b	-0.001	0
	c	0.748	0.733
	P (%)	12.56	10.12
	RMSE (%)	23.03	13.82
	R^2	0.99	0.987
Modified Henderson	a	0.023	0.002
	b	0.86	0.893
	c	-114.1	2792.0
	P (%)	5.87	8.07
	RMSE (%)	10.00	11.49
	R^2	0.983	0.976
Modified Chung-Phost	a	429	3.017
	b	722	759.15
	c	-64.745	1331.37
	P (%)	17.92	19.57
	RMSE (%)	32.14	31.15
	R^2	0.943	0.935

Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozları için 4, 25 ve 45°C'ta geniş su aktivitesi aralığında (0.11-0.90) deneysel veriler ile en iyi uyumu gösteren ($R^2 > 0.985$) GAB modeli kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması sırası ile Şekil 4.54 ve 4.55'de gösterilmiştir.



Şekil 4.54 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozları için 4, 25 ve 45°C'ta GAB eşitliği kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması



Şekil 4.55 Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozları için 4, 25 ve 45°C'ta GAB eşitliği kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması

GAB modeli yanı sıra Halsey, Oswin ve Ferro Fontan modelleri geniş su aktivitesi aralığında (0.11-0.90) bal tozları için deneysel veriler ile iyi bir uyum göstermiştir. Şeker ve nişasta içeriği yüksek ürünlerin adsorpsiyon izotermelerinin açıklanmasında, deneysel veriler Halsey ve Oswin modelleri ile uyum göstermektedir (Al-Muhtaseb et al., 2002). Kaymak-Ertekin and Gedik (2004) şeker içeriği yüksek üzümün adsorpsiyon izoterminin Halsey ve GAB modelleri ile uyumlu olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar bu çalışmalarında nişasta içeriği yüksek olan patatesin adsorpsiyon izoterminin Halsey, GAB, Oswin ve Modifiye Halsey sorpsiyon modelleri ile uyumlu olduğunu bulgulamışlardır.

Bir eşitliğin sorpsiyon izotermini tanımlama özelliği incelenen su aktivitesi aralığı daraltılarak arttırılabilir. Sonuçta herhangi bir sorpsiyon modelinin deneysel ürünlere iyi uyumunun sorpsiyon işleminin doğasından çok matematiksel kaliteyi gösterdiğine daima dikkat edilmelidir (Rao et al., 2005).

5. SONUÇ

Bal tozu üretimi için kurutucu sisteme beslenecek olan besleme çözeltisinin içeriği, sabit püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında (hava giriş sıcaklığı 180°C, hava çıkış sıcaklığı 80°C ve atomizasyon basıncı 588 kPa) üretilen bal tozunun akabilirlik (CI), toz ürün verimi ve Hunter b değeri (sarılık indeksi) dikkate alınarak D-Optimal Birleşik Dizayna göre belirlenmiştir. Bal ve maltodekstrin oranı karışım değişkenleri olarak seçilirken, besleme çözeltisinin kuru madde içeriği ve anti-kekleşme ajanının son ürünlerdeki oranı ise işlem değişkeni olarak seçilmiştir. Sonuç olarak besleme karışımının kuru madde içeriğinin yükselmesiyle birlikte bal tozunun akabilirliği iyileşmekte, üretim verimi ve sarılık indeksi olan Hunter b değeri yükselmektedir. Besleme karışımı içerisinde bal oranının yükselmesi de toz ürünün akabilirliğini iyileştirmekte ve Hunter b değeri daha yüksek toz ürün elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Fakat karışım içerisindeki bal oranının %55'in üzerine çıkması durumunda ise bal tozu üretim verimi düşmektedir. Anti-kekleşme ajanının bal tozunun üretim verimi, akabilirliği ve sarılık indeksi üzerine etkisi diğer bağımsız değişkenlere göre sınırlı düzeyde kalmıştır. D-Optimal birleşik dizayn deneme desenine göre gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında Carr İndeks değeri minimum, toz ürün verimi ve Hunter b değeri maksimumu sağlayan karışım ve işlem koşulları; bal ~%58 ve maltodekstrin ~%42 oranındayken, işlem değişkenleri; besleme çözeltisi kuru madde içeriği %30 ve son toz ürünlerdeki anti-kekleşme ajanı oranı ise %0.25 olacak şekilde belirlenmiştir.

Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesinin ardından CCRD deneme desenine göre püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretiminde etkili bağımsız değişkenler olan hava giriş sıcaklığı (T_i , °C), hava çıkış sıcaklığı (T_o , °C) ve atomizasyon basıncının (P , kPa) etkisi incelenmiştir. Design-Expert paket programı kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında bağımsız işlem değişkenleri olarak seçilen püskürtmeli kurutucu işlem koşullarının bal tozunun aroma içeriği, camsı geçiş sıcaklığı, HMF içeriği ve akabilirliği üzerine etkisi incelenmiştir. CCRD deneme desenine göre farklı işlem koşullarında üretilen bal tozlarının ayrıca nem içeriği, su aktivitesi, higroskopisi, Hunter L, a ve b renk değerleri, partikül çapı, açıklık, tekdüzelik, partikül yoğunluğu, partikül morfolojisi, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, sıkıştırılabilirlik, ıslanabilirlik, dağılılabilirlik ve çözünürlük değerleri de analiz edilerek belirlenmiştir.

Farklı püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında üretilen bal tozunun akabilirliğini niteleyen Carr İndeks değeri hava giriş sıcaklığının ve atomizasyon basıncının merkez noktalarında (185°C ve 442 kPa) azalmakta ve hava çıkış sıcaklığının yükselmesiyle birlikte artmaktadır. Carr İndeks değerinin azalması bal tozunun akabilirliğinin iyileştiği anlamına gelmektedir. Bal tozunun camsı geçiş sıcaklığı üzerine en etkili bağımsız değişkenin hava çıkış sıcaklığı olduğu belirlenmiş ve hava çıkış sıcaklığının yükselmesiyle birlikte bal tozunun camsı geçiş sıcaklığının arttığı görülmüştür. Bal tozlarının HMF içeriği kurutma işlemi sonucu yükselmektedir. Fakat üretilen bal tozlarının HMF içerikleri, balın HMF içeriği için belirlenen yasal sınırların (40 mg/kg) oldukça altındadır. Hava giriş ve çıkış sıcaklığının yükselmesi ile birlikte bal tozunun aroma içeriği artarken atomizasyon basıncının ise bal tozunun aroma içeriği üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Kurutma sıcaklığının artmasıyla birlikte bal tozu içerisinde baskın olarak bulunan Nonanal, Benzenasetaldehit ve Benzaldehit'in de toplam aroma içeriğinde olduğu gibi arttığı görülmüştür.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi için işlem koşulları olarak seçilen hava giriş ve çıkış sıcaklığı ve atomizasyon basıncı maksimum aroma içeriği ve camsı geçiş sıcaklığı, minimum HMF içeriği ve kabul edilebilir akabilirlik değerlerini sağlayacak şekilde optimize edilmiş ve püskürtmeli kurutma yöntemi ile bal tozu üretimi için optimum işlem koşulları; hava çıkış sıcaklığı ~75°C, hava giriş sıcaklığı ~187°C ve atomizasyon basıncı ~462 kPa olarak bulunmuştur.

Optimum içeriğe sahip besleme karışımı, püskürtmeli kurutma yöntemi yanı sıra dondurarak da kurutulmuş ve elde edilen bal tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Dondurarak kurutma yöntemi ile üretilen bal tozu örneklerinin nem içeriği, su aktivitesi, Carr İndeks, Hausner oranı, Hunter L değeri ve aroma içeriği püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen örnekten oldukça yüksektir. Dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun partikül boyutunun küçük ve yüksek nem içeriğinden dolayı camsı geçiş sıcaklığının düşük olması püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozuna göre daha düşük depolama stabilitesine sahip olacağını göstermektedir. Nitekim dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozunun akabilirliği püskürtmeli kurutucuda elde edilen ürüne göre oldukça kötüdür.

CCRD deneme desenine göre tespit edilen optimum püskürtmeli kurutucu işlem koşullarında (hava giriş sıcaklığı 187°C, hava çıkış sıcaklığı 75°C ve

atomizasyon basıncı 462 kPa) optimum içeriğe sahip besleme karışımının kurutulması sonucunda üretilen bal tozu 45°C sıcaklıkta 90 gün, 4 ve 25°C sıcaklıkta ise 180 gün süresince alüminyum kaplı polietilen ambalaj materyali içerisinde depolanmıştır. Farklı sıcaklıklarda depolanan bal tozlarının fiziksel özellikleri açısından en uygun depolama sıcaklığının 25°C olduğu görülürken, HMF ve aroma içeriği açısından ise 4°C depolama sıcaklığının en uygun olduğu tespit edilmiştir.

Depolama süresince gerçekleştirilen duyusal analiz sonuçları da göz önünde bulundurulduğunda 4°C'ta depolanan örneklerin renklerinin açıldığı ve panalistler tarafından kabul edilebilirliğinin azaldığı görülmüştür. Duyusal değerlendirme kapsamında incelenen bal lezzeti yoğunluğu GC-MS'de gerçekleştirilen aroma analizi sonuçları ile paralellik göstermektedir. 4°C'ta depolanan örneklerin bal lezzeti yoğunluğu 25 ve 45°C'ta depolanan örneklere göre panalistler tarafından daha çok hissedilmiştir.

Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen bal tozları için 4, 25 ve 45°C'ta geniş su aktivitesi aralığında (0.11-0.90) deneysel veriler ile en iyi uyumu gösteren modelin GAB modeli ($R^2 > 0.985$) olduğu tespit edilmiştir. Diğer uyumlu modeller ise Halsey, Oswin, Peleg ve Ferro Fontan olarak belirtilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abadio, F.D.B., Domingues, A.M., Borges, S.V. and Oliveira, V.M.,** 2004, Physical properties of powdered pineapple (*Ananas comosus*) juice-effect of malt dextrin concentration and atomization speed, *Journal of Food Engineering*, 64(3):285-287 pp.
- Abu-Jdayil, B., Ghzawi, A.M., Al-Malah, K. and Zaitoun, S.,** 2002, Heat effect on rheology of light- and dark-colored honey, *Journal of Food Engineering*, 51:33-38 pp.
- Acevedo, N., Schebor, C. and Buera, M.P.,** 2006, Water-solids interactions, matrix structural properties and the rate of non-enzymatic browning, *Journal of Food Engineering*, 77:1108-1115 pp.
- Adamiec, J.,** 2009, Moisture sorption characteristics of peppermint oil microencapsulated by spray drying, *International Journal of Drying Technology*, 27(12):1363-1369 pp.
- Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B.R. and Langrish, T.A.G.,** 2009, Effect of addition of proteins on the production of amorphous sucrose powder through spray drying, *Journal of Food Engineering*, 94:144-153 pp.
- Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B.R. and Truong, V.,** 2000, Experimental studies and kinetics of single drop drying and their relevance in drying of sugar-rich foods. A review, *International Journal of Food Properties*, 3:323-351 pp.
- Aguilera, J.M., Del Valle, J.M. and Karel, M.,** 1995, Caking phenomena in amorphous food powders, *Trends in Food Science & Technology*, 6:149-155 pp.
- Akçadağ, F.,** 2014, Balda HMF, glikoz, fruktoz ve sakkaroz tayini yeterlilik testi raporu (Rapor No: KAR-G3RM-580.2014.02), Tübitak Ulusal Metroloji Enstitüsü Referans Malzemeler Laboratuvarı, 1-16 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Al-Mamary, M., Al-Meer, A. and Al-Habori, M.**, 2002, Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutrition research*, 22(9):1041-1047 pp.
- Alexander, K. and King, C.J.**, 1985, Factors governing surface morphology of spray-dried amorphous substances, *Drying Technology*, 3(3):321-348 pp.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMin, W.A.M., and Magee, T.R.A.**, 2002, Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Food and Bioprocess Processing*, 80(2):118-128 pp.
- Alissandrakis, E., Daferera, D., Tarantilis, P.A., Polissiou, M. and Harizanis, P.C.**, 2003, Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from citrus flowers and citrus honey, *Food Chemistry*, 82(4):575-582 pp.
- Andrade, I. and Flores, H.**, 2004, Optimization of spray drying of roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.), 14th International Drying Symposium, São Paulo.
- Anker, M.H. and Reineccius, G.A.**, 1988, Encapsulated orange oil: influence of spray-dryer air temperatures on retention and shelf life, Flavor Encapsulation, Risch, S.J. and Reineccius, G.A. (Eds), American Chemical Society, Washington, DC.
- Anonim**, 2012, Tük Gıda Kodeksi, Bal Tebliği (2012/58). Başbakanlık Basımevi, Ankara.
- Antony, S., Rieck, J.R., Acton, J.C., Han, I.Y., Halpin, E.L. and Dawson, P.L.**, 2006, Effect of dry honey on the shelf life of packaged turkey slices, *Poultry science*, 85(10):1811-1820 pp.
- Anupama, D., Bhat, K.K. and Sapna, V.K.**, 2003, Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey. *Food Research International*, 36:183-191 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- AOAC**, 1995, Official Methods of Analysis, 14th Ed., Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC.
- Arcot, J. and Brand-Miller, J.**, 2005, A preliminary assesment of the glycemic Index of honey, RIRDC, Barton, Australia 1-24 pp.
- ASEA**, 1983, Moisture relationships of grains ASEA standart D245.4, Agricultural Engineering Yearbook, 28th Ed., St. Joseph, MI
- Azeredo, L., Azeredo, M.A.A., De Souza, S.R. and Dutra, V.M.L.**, 2003, Protein contents and physicochemical properties in honey samples of *Apis mellifera* of different floral origins, *Food Chemistry*, 80(2): 249-254 pp.
- Babić, J., Cantalejo, M.J. and Arroqui, C.**, 2009, The effects of freeze-drying process parameters on Broiler chicken breast meat, *LWT-Food Science and Technology*, 42(8):1325-1334 pp.
- Ball, D.W.**, 2007, The chemical composition of honey, *Journal of chemical education*, 84(10): 1643-1646 pp.
- Barbosa-Canovas, G.V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P. and Yan, H.**, 2005, Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality, Kluwer Academic/Plenum, New York.
- Bartáková K., Dračková M., Borkovcová I. and Vorlova L.**, 2011, Impact of microwave heating on hydroxymethylfurfural content in Czech honeys, *Czech Journal of Food Sciences*, 29:328-336 pp.
- Bath, P.K. and Singh, N.**, 1999, A comparison between *helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey, *Food Chemistry*, 67:389-397 pp.
- Bayraktar, D. and Altuğ-Onoğur T.**, 2011, Investigation of the aroma impact volatiles in Turkish pine honey samples produced in Marmaris, Datça and Fethiye regions by SPME/GC/MS technique. *International Journal of Food Science and Technology*, 46:1060-1065 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bayraktar, D.**, 2008, Muğla ve yöresinde üretilen çam ballarının aroma bileşenlerinin SPME/GC/MS tekniği ile belirlenmesi, Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Bellows, R.J. and King, C.J.**, 1972, Freeze-drying of aqueous solutions: Maximum allowable operating temperature, *Cryobiology*, 9(6):559-561 pp.
- Bhandari, B., D’Arcy, B. and Chow, S.**, 1999, Rheology of selected Australian honeys, *Journal of Food Engineering*, 41: 65-68 pp.
- Bhandari, B., Patel, K.C. and Chen, X.D.**, 2008, Spray drying of food materials-Process and product characteristics, *Drying Technologies in Food Processing*, 113-159 pp.
- Bhandari, B.R. and Hartel, R.W.**, 2005, Phase transitions during food powder production and powder stability 261–292 pp, Encapsulated and Powdered Foods, Onwulata C. (Ed)., Taylor & Francis, Boca Raton, USA.
- Bhandari, B.R. and Howes, T.**, 1990, Implications of glass transition for the drying and stability of dried foods, *Journal of Food Engineering*, 40:71-79 pp.
- Bhandari, B.R., Datta, N. and Howes, T.**, 1997, Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technology*, 15(2):671-684 pp.
- Bhandari, B.R., Datta, N., D’Arcy, B.R. and Rintoul, G.B.**, 1998, Co-crystallization of honey with sucrose. *LWT-Food Science and Technology*, 31:138-142 pp.
- Bhandari, B.R., Dumoulin, E.D., Richard, H.M.J., Noleau I. and Lebert A.M.**, 1992, Flavour encapsulation by spray-drying: Application to citral and linalyl acetate. *Journal of Food Science*, 57:217-221 pp.
- Bhusari, S.N., Muzaffar, K. and Kumar, P.**, 2014, Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder, *Powder Technology*, 266:354-364 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Biliaderis, C.G., Lazaridou, A. and Arvanitoyannis, I.**, 1999, Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan–starch blends at low moisture, *Carbohydrate Polymers*, 40(1): 29-47 pp.
- Bogdanov, S.**, 1997, Nature and origin of the antibacterial substances in honey, *LWT-Food Science and Technology*, 30:748-753 pp.
- Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R. and Gallmann, P.**, 2008, Honey for nutrition and health: A review, *Journal of the American College of Nutrition*, 27(6):677-689 pp.
- Boonyai, P., Howes, T. and Bhandari, B.**, 2006, Applications of the cyclone stickiness test for characterization of stickiness in food powders, *Drying technology*, 24(6):703-709 pp.
- Boquet, R., Chirife, J. and Iglesias, H.A.**, 1978, Equations for fitting water sorption isotherms of foods. II. Evaluation of various two-parameter models, *Journal of Food Technology*, 13:319-327 pp.
- Borgognoni, C.F., Polakiewicz B. and Nogueira de Moraes, R.**, 2008, Moisture sorption isotherm characteristics of freeze-dried d-limonene emulsions in modified chitosan and maltodextrin, *Drying technology*, 26:956-962 pp.
- Borhan, F.P., Abd Gani, S.S. and Shamsuddin, R.**, 2014, The use of D-Optimal mixture design in optimising okara soap formulation for stratum corneum application. *The Scientific World Journal*, 1-8 pp.
- Botrel, D.A., Borges, S.V., Fernandes, R.V., Viana, A.D., Costa J.M. and Marques, G.R.**, 2011, Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil, *International Journal of Food Science and Technology*, 47:2289-2296 pp.
- Box, G.E. and Wilson, K.B.**, 1951, On the experimental attainment of optimum conditions, *Journal of the Royal Statistical Society Series B (Methodological)*, 13(1):1-45 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Box, G.E., Hunter, J.S. and Hunter, W.G.**, 2005, Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey.
- Box, G.E.P. and Draper, N.R.**, 2007, Empirical Model Building and Response Surfaces, John Wiley and Sons, New York.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E.**, 1938, Adsorption of gases in multimolecular layer, *Journal of American Chemists Society*, 60:309-319 pp.
- Bruns, R.E., Scarminio, I.S. and de Barros Neto, B.**, 2006. Statistical Design-Chemometrics, Elsevier B.V., Amsterdam.
- Campos, G., Nappi, G.U., Raslan, D.S. and Augusti, R.**, 2000, Volatile substances in floral honey and honeydew honey, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 20:18-22 pp.
- Cano-Chauca, M., Stringheta, P.C., Ramos, A.M. and Cal-Vidal, J.**, 2005, Effect of the carriers on the microstructure of mango powder spray drying and its functional characterization, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6:420-428 pp.
- Caric, M. and Milanovic, S.**, 2002, Milk powders: Physical and functional properties of milk powders, *Encyclopedia of Dairy Sciences*, 1:1874-1880 pp.
- Carr, R.L.**, 1965, Evaluating flow properties of solids, *Chemical Engineering*, 72:163-168 pp.
- Castillo, E.D.**, 2007, Process Optimization, a Statistical Approach. Springer Science Business Media, LLC, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cevallos, P.A.P., Buera, M.P. and Elizalde, B.E.**, 2010, Encapsulation of cinnamon and thyme essential oils components (cinnamaldehyde and thymol) in β -cyclodextrin: Effect of interactions with water on complex stability, *Journal of Food Engineering*, 99(1):70-75 pp.
- Chegini, G.R. and Ghobadian, B.**, 2005, Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder, *Drying Technology*, 23:657-668 pp.
- Chen, X.D.**, 2007, Conformability of the kinetics of cohesion/stickiness development in amorphous sugar particles to the classical Arrhenius law, *Journal of Food Engineering*, 79:675-680 pp.
- Chirife, J. and Iglesias, H.A.**, 1978, Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1- a review, *International Journal of Food Science & Technology*, 13(3):159-174 pp.
- Chirife, J.**, 1983, Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods, *Advances In Drying*. Vol. 1., Majumdar, A.K. (Ed), Hemisphere Publishing Corp, Washington. D.C.
- Chung, D.S. and Pfof, H.B.**, 1967, Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part I. Heat and free energy changes of adsorption and desorption, *Transaction of the ASEA*, 10:549-551 pp.
- Cochran, W.G. and Cox, G.M.**, 1957, *Experimental Designs*. John Wiley and Sons, New York.
- CODEX**, 2001, Revised Codex Standard for Honey, CODEX STAN 12-1981, 1-7 pp, Codex Alimentarius Commission, FAO/OMS, Rome, Italy.
- Crane, E.**, 1975, *Honey: A Comprehensive Survey*, Marrson and Gibb Ltd, London.
- Crane, E.**, 1976, *Honey: A comprehensive survey*, International Bee Research Association, Heinemann, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Crane, E.**, 1996, The removal of water from honey, *Bee World*, 77:120-129 pp.
- Cui, W., Mazza, G., Oormah, B.D. and Biliaderis, C.G.**, 1994, Optimization of an aqueous extraction process for flaxseed gum by response surface methodology, *LWT-Food Science and Technology*, 27:363-369 pp.
- Cui, Z.W., Sun, L.J., Chen, W. and Sun, D.W.**, 2008, Preparation of dry honey by microwave-vacuum drying, *Journal of Food Engineering*, 84(4):582-590 pp.
- D'Arcy, B., Caffin, N., Bhandari, B., Squires, N., Fedorow, P. and Mackay, D.**, 1999, Australian liquid honey in commercial bakery products, Australian Government Rural Industries Research and Development Corporation, RIRDC, Barton, Australia 1-85 pp.
- Das, D. and Langrish T.A.G.**, 2012, Combined crystallization and drying in a pilot-scale spray dryer, *Drying Technology*, 9(30):998-1007 pp.
- de Vilder, J., Martens, R. and Naudts, M.**, 1976, Influence of process variables on some whole milk powder characteristics, *Milchwissenschaft*, 31(7):396-401 pp.
- Derringer, G. and Suich, R.**, 1980, Simultaneous Optimization of Several Response Variables, *Journal of Quality Technology*, 12(4):214-219 pp.
- Domian, E. and Poszytek, K.**, 2005, Wheat flour flowability as affected by water activity, storage time and consolidation, *International agrophysics*, 19(2):119-124 pp.
- Donner, L.W.**, 1977, The sugars of honey-a review, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28:443-456 pp.
- Duckworth, R.B.**, 1983, Future needs in water sorption in foodstuffs, Physical Properties of Foods, Jowitt, R., Escher, F., Hallström, B., Mefert, H. and Spiess, W. (Eds), Applied Science Publishers, Vos G. London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dyce, E.J.**, 1979, Producing finely granulated or creamed honey, 293-306pp, Honey-A Comprehensive Survey, Crane, E. (Ed), Heinemann, London.
- Ebrahimi, A. and Langrish, T.A.G.**, 2014, Spray drying and crystallization of lactose with humid air in a straight-through system, *Drying Technology*, 33(7):808-816 pp.
- Eren, İ. and Kaymak-Ertekin, F.**, 2007, Optimization of osmotic dehydration of potato using response surface methodology, *Journal of Food Engineering*, 79:344-352 pp.
- Eren, İ.**, 2004, Patateslerin osmotik dehidrasyonunun “response surface” metodu kullanılarak optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eriksson, L.**, 2008, Design of experiments: principles and applications, 217-223 pp, MKS Umetrics AB.
- Fallico, B., Zappala, M., Arena, E. and Verzera, A.**, 2004, Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys, *Food Chemistry*, 85:305-313 pp.
- Fan, J. and Angell, C.A.**, 1995, Relaxational transitions and ergodicity breaking within the fluid state: the sugars fructose and galactose, *Thermochimica ACTA*, 266:9-30 pp.
- FAO**, 2015, Food and Agriculture Organization/WHO (World Health Organization), <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QL/E>. Erişim tarihi:26 Mayıs 2015.
- Fazaeli, M., Emam-Djomeh, Z., Kalbasi Ashtari, A. and Omid, M.**, 2012, Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder, *Food and Bioprocess Processing*, 90:667-675 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ferro Fontan, C., Chirife, J., Sancho, E. and Iglesias, H.A.**, 1982, Analysis of A Model for Water Sorption Phenomena in Foods, *Journal of Food Science*, 47:1590-1594 pp.
- Flink, J.M.**, 1977, A simplified cost comparison of a freeze-dried food with its canned and frozen counterparts (United States), *Food Technology (USA)*, 31(4):50 pp.
- Foster, K.D., Bronlund, J.E. and Paterson, A.H.J.**, 2006, Glass transition related cohesion of amorphous sugar powders, *Journal of Food Engineering*, 77:997-1006 pp.
- Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L. and Anderson, L.B.**, 1976, Principles of Unit Operations, John Willey and Sons, New York.
- Gal, S.**, 1981, Techniques for obtaining complete sorption isotherms, Water Activity: Influences on Food Quality, Rockland, L.B. and Steward, G.F. (Eds) Academic Press, New York.
- Gamli, O.F., Hayoglu, I. and Turkoglu, H.**, 2012, Moisture adsorption characteristics of pistachio nut cream: a new food product, *Italian Journal of Food Science*, 24(4):339-344 pp.
- Geankoplis, C.J.**, 1983, Transport Processes and Unit Operations, Allyn and Bacon Series in Engineering, USA.
- Genin, N. and René, F.**, 1995, Analyse du rôle de la transition vitreuse dans les procédés de conservation agro-alimentaires, *Journal of Food Engineering*, 26(4):391-408 pp.
- Gheldof, N., Wang, X.H. and Engeseth, N.J.**, 2003, Buckwheat honey increases serum antioxidant capacity in humans, *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(5):1500-1505 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Goldblith, S.A., Rey, L. and Rothmayr, W.W.**, 1975, Freeze-drying and Advanced Food Technology, Academic Press Inc. Ltd., London.
- Gonnet, M.**, 1992, Cristalización dirigida de mieles, *Vida Apícola*, 51:46-55 pp.
- Goula, A.M. and Adamopoulos, K.G.**, 2005, Spray drying of tomato pulp in dehumidified air: I. The effect on product recovery, *Journal of Food Engineering*, 66(1):25-34 pp.
- Goula, A.M. and Adamopoulos, K.G.**, 2008, Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. Powder properties, *Drying Technology*, 26:726-737 pp.
- Goula, A.M. and Adamopoulos, K.G.**, 2010, A new technique for spray drying orange juice concentrate, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11:342-351 pp.
- Grabowski, J.A., Troung, V.D. and Daubert, R.C.**, 2006, Spray-Drying of Amylase Hydrolyzed Sweetpotato Puree and Physicochemical Properties of Powder, *Journal of Food Science*, 71(5):209-217 pp.
- Graham, J. M.**, 1992, The Hive and the Honeybee, Dadant & Sons, Hamilton, IL.
- Greenspan, L.**, 1977, Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81a:89-112 pp.
- Halsey, G.**, 1948, Physical adsorption on non-uniform surfaces, *Journal of Chemistry and Physics*, 16:931-937 pp.
- Hammami, C. and Rene, F.**, 1997, Determination of freeze-drying process variables for strawberries, *Journal of Food Engineering*, 32:133-154 pp.
- Harrington, E.C.**, 1965, The desirability function, *Industrial Quality Control*, 21:494-498 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hausner, H.H.**, 1967, Friction conditions in a mass of metal powder, *International Journal of Powder Metallurgy*, 3:7-13 pp.
- Hayashi, H.**, 1989, Drying technologies of foods their history and future, *Drying Technology*, 7(2):315-369 pp.
- Hebbbar, U., Subramanian, R., Jayaprakash, N. and Rastogi, N.K.**, 2002, An improved process for the preparation of spray dried honey powder, Indian Patent, 1562/DEL/02.
- Henderson, S.M.**, 1952, A basic concept of equilibrium moisture, *Agricultural Engineering*, 33:29-32 pp.
- Hunter, R.S.**, 1975, Scales for measurements of color differences, 133-140pp, *The Measurement of Appearance*, John Willy & Sons, New York.
- Iglesias, H.A. and Chirife, J.**, 1976, Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material, *International Journal of Food Science & Technology*, 11(2):109-116 pp.
- İlcalı, C. ve Aslan, A.**, 1993, α -amilaz ve Peynir Mayasının (Rennet) Püskürtmeli Kurutucuda Optimum Kurutma Koşullarının Saptanması, *Doğa-Tr. Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 17:139-144 pp.
- İmtiaz-Ul-Islam, M. and Langrish, T.A.G.**, 2009, Comparing the crystallization of sucrose and lactose in spray dryers, *Food and Bioproducts Processing*, 87(2):87-95 pp.
- Jaekel, T., Dautel, K. and Ternes, W.**, 2008, Preserving functional properties of hen's egg yolk during freeze-drying, *Journal of Food Engineering*, 87(4):522-526 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jakubczyk, E., Ostrowska-Ligeza, E. and Gondek, E.,** 2010, Moisture sorption characteristics and glass transition temperature of apple puree powder, *International Journal of Food Science and Technology*, 45:2515-2523 pp.
- Janković, M.,** 1993, Physical properties of convectively dried and freeze-dried berrylike fruits, *Publication of Faculty of Agriculture, Belgrade*, 38(2):129-135 pp.
- Jaya, S. and Das H.,** 2004, Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties, *Journal of Food Engineering*, 63:125-134 pp.
- Jerković, I., Marijanović, Z., Kezić, J. and Gugić, M.,** 2009, Headspace, volatile and semi-volatile organic compounds diversity and radical scavenging activity of ultrasonic solvent extracts from *Amorpha fruticosa* honey samples, *Molecules*, 14(8):2717-2728 pp.
- Jimenez, M., Mateo, J.J., Huerta, T. and Mateo, R.,** 1994, Influence of the storage conditions on some physicochemical and mycological parameters of honey, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 64:67-74 pp.
- Jinapong N., Suphantharika M. and Jamnong P.,** 2008, Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration, *Journal of Food Engineering*, 84:194-205 pp.
- Jittanit, W., Niti-Att, S. and Techanuntachaikul, O.,** 2010, Study of spray drying of pineapple juice using maltodextrin as an adjunct, *Chiang Mai Journal of Science*, 37(3):498-506 pp.
- Junzheng, P. and Changying, J.,** 1998, General rheological model for natural honey in China, *Journal of Food Engineering*, 36:165-168 pp.
- Karadal, F., ve Yıldırım, Y.,** 2012, Balın kalite nitelikleri, beslenme ve sağlık açısından önemi, *Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 9(3):197-209 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kassama, L.S., Shi, J. and Mittal, G.S.**, 2008, Optimization of supercritical fluid extraction of lycopene from tomato skin with central composite rotatable design model, *Separation and Purification Technology*, 60(3):278-284 pp.
- Kaymak-Ertekin, F. and Gedik, A.**, 2004, Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT-Food Science and Technology*, 37(4):429-438 pp.
- Kaymak-Ertekin, F. and Sultanoğlu, M.**, 2001, Moisture sorption isotherm characteristics of peppers, *Journal of Food Engineering*, 47(3):225-231 pp.
- Kayral, N. ve Kayral, G.**, 1984, Yeni teknik arıcılık, *Teknik Arıcılık*, 4:425 s.
- Kekeçoğlu, M., Gürcan, E.K. ve Soysal, M.İ.**, 2007, Türkiye Arı Yetiştiriciliğinin Bal Üretimi Bakımından Durumu, *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 4(2):227-236 s.
- Kelly, J., Kelly, P.M. and Harrington, D.**, 2002, Influence of processing variables on the physicochemical properties of spray-dried fat-based milk powders, *Lait*, 82:401-412 pp.
- Khalil, M.I., Sulaiman, S.A. and Gan, S.H.**, 2010, High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year, *Food and Chemical Toxicology*, 48:2388-2392 pp.
- Khan, F.R., Abadin Z.U. and Rauf, N.**, 2007, Honey: Nutritional and Medicinal Value, *International Journal of Clinical Practice*, 61(10):1705-1707 pp.
- Khuri, A.I. and Cornell, J.A.**, 1996, Response Surfaces: Designs and Analyses, Marcel Dekker Inc, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kim, E.H.J., Chen, X.D. and Pearce, D.**, 2009, Surface composition of industrial spray-dried milk powders. 2. Effects of spray drying conditions on the surface composition, *Journal of Food Engineering*, 94(2):169-181 pp.
- King, C.J.**, 1971, Freeze-drying of foods, Butterworth & Co.(Publishers) Ltd., London, UK.
- Klinkesorn, U., Sophanodora, P., Chinachoti, P., Decker, E.A. and McClements, D.J.**, 2006, Characterization of spray-dried tuna oil emulsified in two-layered interfacial membranes prepared using electrostatic layer-by-layer deposition, *Food Research International*, 39(4):449-457 pp.
- Koc, B. ve Kaymak-Ertekin, F.**, 2010, Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları, *Gıda*, 35(1):63-70 s.
- Koc, B., Yilmazer, M.S., Balkır, P. and Ertekin, F.K.**, 2010, Spray drying of yogurt: Optimization of process conditions for improving viability and other quality attributes, *Drying Technology*, 28(4):495-507 pp.
- Koç, B., Koç, M., Güngör, Ö., Sakin Yilmazer, M., Kaymak-Ertekin, F., Susyal, G. and Bağdatlıoğlu, N.**, 2012, Effects of formulation on stability of spray dried egg, *Drying Technology*, 30(1):63-71 pp.
- Koç, M., Güngör, Ö., Zungur, A., Yalçın, B., Selek, İ., Ertekin, F.K. and Ötles, S.**, 2015, Microencapsulation of extra virgin olive oil by spray drying: effect of wall materials composition, process conditions, and emulsification method, *Food and Bioprocess Technology*, 8(2):301-318 pp.
- Koç, M., Koç B. ve Kaymak-Ertekin, F.**, 2011, Toz Gıdaların Fiziksel Karakterizasyon Özellikleri, *Akademik Gıda*, 9(4):60-70 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Koç, M., Koç, B., Sakin-Yilmazer, M., Kaymak-Ertekin, F., Susyal, G. and Bağdatlıoğlu, N.**, 2011, Physicochemical Characterization of Whole Egg Powder Microencapsulated by Spray Drying, *Drying Technology*, 29:780-788 pp.
- Kowalski, S., Lukasiewicz, M., Duda-Chodak, A. and Zięć, G.**, 2013, 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF)-Heat-Induced Formation, Occurrence in Food and Biotransformation-a Review, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 63(4):207-225 pp.
- Krokida, M.K., Maroulis, Z.B. and Saravacos, G.D.**, 2001, The effect of the method of drying on the colour of dehydrated products, *International Journal of Food Science & Technology*, 36(1):53-59 pp.
- Kumova, U.**, 2000, Ülke arıcılığını çağdaşlaştırma konusunda öneriler, *Teknik Arıcılık*, 70:5-10 s.
- Kurozawa, E.L., Park, K.J. and Hubinger, M.P.**, 2009, Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein, *Journal of Food Engineering*, 91:287-296 pp.
- Kwapińska, M. and Zbiciński, I.**, 2005, Prediction of final product properties after cocurrent spray drying, *Drying Technology*, 23(8):1653-1665 pp.
- Labuza, T.P.**, 1975, Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water, *Water Relations in Foods*, Duckworth, R. (Ed) Academic Press, New York.
- Labuza, T.P.**, 1984, Application of Chemical Kinetics to Deterioration of Foods, *Journal of Chemistry Education*, 61:348-358 pp.
- Labuza, T.P.**, 1985, Water binding of humectants, 421-445 pp, *Properties of Water in Foods*, Springer, Netherlands.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Labuza, T.P., Kaanane, A. and Chen, J.Y.**, 1985, Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods, *Journal of Food Science*, 50(2):385-392 pp.
- Lachman, J., Orsák, M., Hejtmánková, A. and Kovářová, E.**, 2010, Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys, *LWT-Food Science and Technology*, 43(1):52-58 pp.
- Lazar, M.E., Brown, A.H., Smith, G.S., Wang, F.F. and Lindquist, F.E.**, 1956, Experimental production of tomato powder by spray drying, *Food Technology*, 129-134 pp.
- Lazaridou, A., Biliaderis, C., Bacandritsos, N. and Sabatini, A.G.**, 2004, Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys, *Journal of Food Engineering*, 64:9-21 pp.
- Lazić, Ž.R.**, 2004, Design of Experiments in Chemical Engineering. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Levi, G. and Karel, M.**, 1995, The effect of phase transitions on release of n-propanol entrapped in carbohydrate glasses, *Journal of Food Engineering*, 24(1):1-13 pp.
- Levine, H. and Slade, L.**, 1988, Principles of "Cryostabilization" technology from structure/property relationship of carbohydrate/water systems-A review, *Cryoletters*, 9:21-63 pp.
- Li, Y., Li, X. and Li, J.**, 2002, Pear, peach and apricot honey sugar slab for prevention and cure of cough and asthma. Chinese Patent, CN1448081A.
- Lievonen, S.M., Laaksonen, T.J. and Roos, Y.H.**, 2002, Nonenzymatic browning in food models in the vicinity of the glass transition: effects of fructose, glucose, and xylose as reducing sugar, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50:7034-7041 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ling, H.I., Birch, J. and Lim, M.**, 2005, The glass transition approach to determination of drying protocols for colour stability in dehydrated pear slices, *International Journal of Food Science and Technology*, 40:921-927 pp.
- Loksuwan, J.**, 2007, Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin, *Food Hydrocolloids*, 21:928-935 pp.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. and Labuza, T.P.**, 1985, Evaluation of food moisture sorption isotherm equations, Part I. Fruit, vegetable and meat products, *LWT - Food Science and Technology*, 18:111-117 pp.
- Mackenzie, A.P.**, 1966, Basic principles of freeze-drying for pharmaceuticals, *Bulletin of the Parenteral Drug Association*, 26:101-129 pp.
- Mafart, P.**, 1991, Food Industry Engineering, 1. Physical processes involved in conservation, Technique et Documentation Lavoisier.
- Malika, N., Mohamed F. and Chakib, E.A.**, 2004, Antimicrobial activities of natural honey from aromatic and medicinal plants on tibio-resistant strains of bacteria, *International Journal of Agriculture & Biology*, 6(2):289-293 pp.
- Masters, K.**, 1972, Spray Drying, Leonard Hill Books, London, England.
- Mazza. G. and La Maguer, M.**, 1978, Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa* L.), *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 11:189-193 pp.
- Mellor, J.D.**, 1978, Fundamentals of Freeze-drying. Academic Press Inc. Ltd., London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Miao, S. and Roos, Y.H.**, 2006, Isothermal study of nonenzymatic browning kinetics in spray dried and freeze-dried systems at different relative vapor pressure environments, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 7:182-194 pp.
- Millman, M.J., Liapis, A.I. and Marchello, J.M.**, 1985, An analysis of the lyophilization process using a sorption-sublimation model and various operational policies, *AIChE Journal*, 31(10):1594-1604 pp.
- Mohapatra, D.P., Thakur, V. and Brar, S.K.**, 2011, Antibacterial efficacy of raw and processed honey, *Biotechnology Research International*, Article ID 917505, 6 pages doi:10.4061/2011/917505.
- Molan, P.C.**, 1992, The antibacterial activity of honey. 1. The nature of the antibacterial activity, *Bee World*, 73:5-28 pp.
- Montgomery, D.C.**, 2001, Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, New York.
- Morse, R.A.**, 2000, Making creamed honey, *Bee Culture*, 128:43-45 pp.
- Mossel, B., Bhandari, B., D'Arcy, B. and Caffin, N.**, 2000, Use of Arrhenius model to predict rheological behaviour in some Australian honeys, *LWT-Food Science and Technology*, 33:545–552 pp.
- Moy, J.H.**, 1971, Vacuum-puff freeze drying of tropical fruit juices, *Journal of Food Science*, 36(6):906-910 pp.
- Mumenthaler, M. and Leuenberger, H.**, 1991, Atmospheric spray-freeze drying: a suitable alternative in freeze-drying technology, *International Journal of Pharmaceutics*, 72(2):97-110 pp.
- Mundra, P., Desai, K. and Lele, S.S.**, 2007, Application of response surface methodology to cell immobilization for the production of palatinose, *Bioresource Technology*, 98:2892–2896 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mun-Kwu, P.**, 2005, Method for producing honey powder and foods using the honey powder WO 2005053431A1 patent.
- Mussatto, S.I., Machado, E.M., Martins, S. and Teixeira, J.A.**, 2011, Production, composition, and application of coffee and its industrial residues, *Food and Bioprocess Technology*, 4(5):661-672 pp.
- Myers, R.H. and Montgomery, D.C.**, 1995, Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley and Sons, New York.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Vining G.G., Borror, C.M. and Kowalski, S.M.**, 2004, Response surface methodology: A retrospective and literature survey, *Journal of Quality Technology*, 36:53-77 pp.
- Nagai, T., Sakai, M., Inoue, R., Inoue, H. and Suzuki, N.**, 2001, Antioxidative activities of some commercially honeys, royal jelly, and propolis, *Food chemistry*, 75(2):237-240 pp.
- Nelson, K.A. and Labuza, T.P.**, 1994, Water activity and food polymer science: implications of state on Arrhenius and WLF models in predicting shelf life, *Journal of Food Engineering*, 22(1):271-289 pp.
- Nikzade, V., Tehrani, M.M. and Saadatmand-Tarzjan, M.**, 2012, Optimization of low-cholesterol-low-fat mayonnaise formulation: Effect of using soy milk and some stabilizer by a mixture design approach, *Food Hydrocolloids*, 28(2):344-352 pp.
- Nobuhiko, A., Katsuya, N. and Nagataka, Y.**, 1992, Honey containing powder and its production, Japanese Patent, JP4148654.
- Nurhadi, B., Andoyo, R. and Indianto, R.**, 2012, Study the properties of honey powder produced from spray drying and vacuum drying method, *International Food Research Journal*, 19(3):907-912 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Okuyama, K. and Kousaka, Y.**, 1991. Particle density, Powder Technology Handbook, Iinoya, K., Gotoh, K. and Higashitani, K. (Eds.), Marcel Dekker, New York.
- Olaitan, P.B., Adeleke, O.E. and Iyabo, O.O.**, 2007, Honey: a reservoir for microorganisms and an inhibitory agent for microbes, *African Health Sciences*, 7(3):159-165 pp.
- Oswin, C.R.**, 1946, The kinetics of packing life. III. The isotherm, *Journal of Chemical Industry*, 65:419-423 pp.
- Ötleş, S.**, 1995. Bal ve Bal Teknolojisi (Kimyası ve Analizleri), Alaşehir Meslek Yüksekokulu Yayınlar, No:2, İzmir.
- Patil, V., Chauhan, A.K. and Singh, R.P.**, 2014, Optimization of the spray-drying process for developing guava powder using response surface methodology, *Powder Technology*, 253:230-236 pp.
- Peleg, M. and Mannheim, C.H.**, 1973, Effect of conditioners on the flow properties of powdered sucrose, *Powder Technology*, 35:2352-2357 pp.
- Peleg, M.**, 1977, Flowability of food powders and methods for its evaluation-a review, *Journal of Food Process Engineering*, 1:303-328 pp.
- Peleg, M.**, 1988, An Empirical Model for The Description of Moisture Sorption Curves, *Journal of Food Science*, 53:1249-1251 pp.
- Pérez-Alonso, C., Beristain, C.I., Lobato-Calleros, C., Rodriguez-Huezo, M.E. and Vernon-Carter, E.J.**, 2006, Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers, *Journal of Food Engineering*, 77(4):753-760 pp.
- Phanindrakumar, H.S., Radhakrishna, K., Mahesh, S., Jagannath, J.H. and Bawa, A.S.**, 2005, Effect of pretreatments and additives on the thermal behavior and hygroscopicity of freeze-dried pineapple juice powder, *Journal of Food Processing and Preservation*, 29:307-318 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pikal, M.J.**, 1990, Freeze-drying of proteins. Part I: process design, *BioPharm*, 3:18-28 pp.
- Pikal, M.J., Shah, S., Roy, M.L. and Putman, R.**, 1990, The secondary drying stage of freeze drying: drying kinetics as a function of temperature and chamber pressure, *International Journal of Pharmaceutics*, 60:203–217 pp.
- Pisecky, J.**, 1985, Standards, specifications and test methods for dry milk products, 203-220 pp, *Concentration and Drying of Foods*; Diarmuid, M.C. (Ed), Elsevier science publishing Inc., New York.
- Plutowska, B., Chmiel, T., Dymerski, T. and Wardencki, W.**, 2011, A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography, *Food Chemistry*, 126(3):1288-1298 pp.
- Quek, S.Y., Chok, N.K. and Swedlund, P.**, 2007, The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(5):386-392 pp.
- Ram, A.K.**, 2011, Production of spray-dried honey powder and its application in bread. MSc thesis, Louisiana State University, Baton Rouge, LA, USA.
- Rao, M.A., Rizvi, S.S. and Datta, A.K.**, 2005, *Engineering Properties of Foods*, CRC press, New York.
- Rapusas, R.S., Driscoll, R.H. and Buckle, K.A.**, 1993, Moisture desorption characteristics of raw onion slices, *Food Australia*, 45(6):278-284 pp.
- Ratti, C.**, 2001, Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review, *Journal of Food Engineering*, 49(4):311-319 pp.
- Righetto, A.M. and Netto, F.M.**, 2005, Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola, *International Journal of Food Properties*, 8:337-346 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Rockland, L.B. and Stewart, G.F.**, 1981, Water Activity: Influence on Food Quality, Academic Press, New York.
- Roos, Y.H. and Karel, M.**, 1991, Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars, *Biotechnology Progress*, 7:49-53 pp.
- Roos, Y.H.**, 1987, Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry, *Journal of Food Science*, 52:146-149 pp.
- Roos, Y.H.**, 1995, Glass transition-related physicochemical changes in foods, *Food Technology*, 49:97-107 pp.
- Rosenberg, M. and Young S.L.**, 1993, Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milk fat-structure evaluation, *Food Structure*, 12:31-41 pp.
- Rosenberg, M., Talmon, Y. and Kopelman, I.J.**, 1988, The microstructure of spray-dried microcapsules, *Food Microstructure*, 7:15-23 pp.
- Roustapour, O.R., Azad, N.M. and Sarshar, M.**, 2012, Determination of pomegranate juice powder properties produced by a pilot plant spray dryer with a two-fluid nozzle, *Drying Technology*, 30(16):1906-1917 pp.
- Sacchetti, G., Gianotti, A. and Dalla Rosa, M.**, 2001, Sucrose-salt combined effects on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatment, *Journal of Food Engineering*, 49:163-173 pp.
- Sadıkoğlu, H. ve Özdemir, M.**, 2003, Dondurarak kurutma teknolojisi ve evreleri, *Gıda Dergisi*, 8(6):643-649 s.
- SAFC**, 2006, Flavors and fragrances, European edn. SAFC Specialities, Madrid, Spain.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sagar, V.R. and Kumar, R.**, 2014, Effect of drying treatments and storage stability on quality characteristics of bael powder, *Journal of Food Science and Technology*, 51(9):2162-2168 pp.
- Sahu, J.K.**, 2008, The effect of additives on vacuum dried honey powder properties, *International Journal of Food Engineering*, 4(8):1556-3758 pp.
- Samborska, K. and Bienkowska, B.**, 2013, Physicochemical properties of spray dried honey preparations, *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 575:91-105 pp
- Samborska, K. and Czelejewska, M.**, 2014, The influence of thermal treatment and spray drying on the physico-chemical properties of Polish honeys, *Journal of Food Processing and Preservation*, 38:413-419 pp.
- Samborska, K., Gajek, P. and Kaminska-Dworznicka, A.**, 2015a, Spray drying of honey: the effect of drying aids on powder properties, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, DOI: 10.2478/pjfn-2013-0012.
- Samborska, K., Langa, E., Kamińska-Dwórznička, A. and Witrowa-Rajchert, D.**, 2015b, The influence of sodium caseinate on the physical properties of spray-dried honey, *International Journal of Food Science & Technology*, 50:256-262 pp.
- Saner, G., Yücel, B., Yercan, M., Karaturhan, B., Engindeniz, S., Çukur, F. ve Köseoğlu, M.**, 2011, Organik ve Konvansiyonel Bal Üretiminin Teknik ve Ekonomik Yönden Geliştirilmesi ve Alternatif Pazar Olanaklarının Saptanması Üzerine Bir Araştırma: İzmir İli Kemalpaşa İlçesi Örneği, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, Yayın No:195, Ankara.
- Sanz, M.L., Polemis, N., Morales, V., Corzo, N., Drakoularakou, A., Gibson, G. R. and Rastall, R.A.**, 2005, In vitro investigation into the potential prebiotic activity of honey oligosaccharides, *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(8):2914-2921 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Saravacos, G.D., Tsiourvas, D.A. and Tsami, E.,** 1986,. Effect of tempreature on the water adsorption isotherms sultana raisins, *Journal of Food Science*, 51:381-394 pp.
- Schmitt, E.A., Law, D., Geoff, G. and Zhang, Z.,** 1999, Nucleation and crystallization kinetics of hydrated amorphous lactose above the glass transition temperature, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 88(3):291-296 pp.
- Schuck, P.,** 2002, Spray drying of dairy products: state of the art, *Lait*, 82:375-382 pp.
- Selvamuthukumaran, M. and Khanum, F.,** 2014, Effect of Modified Atmosphere Packaging on Physicochemical, Sensory and Microbiological Properties of Spray-Dried Sea Buckthorn Fruit Juice Powder, *Journal of Food Quality*, 37(3):149-156 pp.
- Senoussi, A., Dumoulin, E.D. and Berk, Z.,** 1995, Rentention of diacetyl in milk during spray-drying and storage, *Journal of Food Science*, 60(5):894-905 pp.
- Shaviklo, A.R. and Rafipour, F.,** 2014, Consumer-based development and optimization of fish strudel using D-Optimal mixture design, *Journal of Food Processing and Preservation*, 38(3):845-855 pp.
- Shi, Q., Fang, Z. and Bhandari, B.,** 2013, Effect of addition of whey protein isolate on spray-drying behavior of honey with maltodextrin as a carrier material, *Drying Technology*, 31(13-14):1681-1692 pp.
- Silici, S. ve Soylu, M.,** 2015, Bal ve Glisemik İndeks, *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3(5):283-293 s.
- Sims, R.J.,** 1989, Spray dried emulsion, *Develop Food Science*, 19:495-509 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Slade, L., Levine, H. and Reid, D.S.**, 1991, Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 30(2-3):115-360 pp.
- Snowdon, J.A. and Cliver, D.O.**, 1996, Microorganisms in honey, *International Journal of Food Microbiology*, 31(1):1-26 pp.
- Sopade, P.A., Halley, P., Bhandari, B., D'Arcy, B., Doebler, C. and Caffin, N.**, 2003, Application of the Williams-Landel-Ferry model to the viscosity-temperature relationship of Australian honeys, *Journal of Food Engineering*, 56:67-75 pp.
- Soria, A.C., Martínez-Castro, I. and Sanz, J.**, 2003, Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Separation Science*, 26(9-10):793-801 pp.
- Spiess, W.E.L. and Wolf, W.**, 1983, The results of the COST 90 project on water activity, 65-91 pp, Physical properties of Foods, Jowitt, R. (Ed), Applied Science Publishers, London.
- Stern, R.M. and Storrs, A.**, 1969, Method of drying sugar-containing materials, U.S. Patent No 3,483,032.
- Sunay, E.A., Altıparmak, Ö., Doğaroğlu, M. ve Gökçen, J.**, 2003, Türkiye ve Dünya'da Bal Üretimi, Ticareti ve Karşılaşılan Sorunlar. II. Marmara Arıcılık Kongresi. 28-30 Nisan 2003, Yalova.
- Şahin Nadeem, H., Torun, M. and Özdemir, F.**, 2011, Spray drying of the mountain tea (*Sideritis stricta*) water extract by using different hydrocolloid carriers, *LWT-Food Science and Technology*, 44(7):1626-1635 pp.
- Tadao, M.**, 1983, Production of honey candy. Japanese Patent, JP60098942A2.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Takashi, I.**, 1984, Preparation of powder of honey or honey containing liquid food. Japanese Patent, JP59085262.
- Tang, X.C. and Pikal, M.J.**, 2004, Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals: practical advice, *Pharmaceutical Research*, 21(2):191-200 pp.
- Telis, V.R.N. and Martinez-Navarrete, N.**, 2009, Collapse and color changes in grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition, and addition of carbohydrate polymers, *Food Biophysics*, 4:83-93 pp.
- Teunou, E. and Fitzpatrick, J.J.**, 1999, Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability, *Journal of Food Engineering*, 42(2):109-116 pp.
- Teunou, E. and Fitzpatrick, J.J.**, 2000, Effect of storage time and consolidation on food powder flowability, *Journal of Food Engineering*, 43(2):97-101 pp.
- Tew, J.E.**, 1992, Honey and wax-consideration of production, processing and packaging techniques, 699-703 pp, *The Hive and the Honey Bee*, Graham J.M. (Ed), Dadant Publishing & Sons: Hamilton, Illinois.
- To, E.C. and Flink, J.M.**, 1978, Collapse, a structural transition in freeze dried carbohydrates II. Effect of solute composition, *Journal of Food Technology*, 13:567-581 pp.
- Toledo, R.T.**, 1979, Fundamentals of Food Process Engineering, AVI, Publishing Co, Wetsport, Conn.
- Tolstoguzov, V.B.**, 1999, The importance of glassy polymer components in foods, *Nahrung*, 44:76-84 pp.
- Tong, Q., Zhang, X., Wu, F., Tong, J., Zhang, P. and Zhang, J.**, 2010, Effect of honey powder on dough rheology and bread quality, *Food Research International*, 43(9):2284-2288 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tonon, R.V., Baroni, A.F., Brabet, C., Gibert, O., Pallet, D. and Hubinger, M.D.**, 2009, Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea Mart.*) juice, *Journal of Food Engineering*, 94(3):215-221 pp.
- Torr, D.**, 1966, Dried honey-milk product. U.S. Patent No. 3,244,528. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Truong, V., Bhandari, B.R. and Howes, T.**, 2005, Optimization of co-current spray drying process for sugar-rich foods. Part II-Optimization of spray drying process based on glass transition concept, *Journal of Food Engineering*, 71:55-65 pp.
- Truong, V., Bhandari, B.R., Adhikari, B. and Howes, T.**, 2002, Physical ageing of amorphous fructose, *Journal of Food Science*, 67:3011-3018 pp.
- Truong, V., Bhandari, B.R., Howes, T. and Adhikari, B.**, 2004, Glass transition behaviour of fructose, *International Journal of Food Science & Technology*, 39(5):569-578 pp.
- Tsourouflis, S., Flink, J.M. and Karel, M.**, 1976, Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions: effect of temperature, moisture content and composition, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 27(6):509-519 pp.
- TÜİK**, 2015, Türkiye İstatistik Kurumu Kayıtları, (Erişim tarihi: 20.05.2015).
- Tuley, L.**, 1989, Don't forget the honey, *Food Manufacture*, 64:24-25 pp.
- Tunick, M.H.**, 2008, Whey protein production and utilization: a brief history 1-13 pp, Whey processing, functionality and health benefits, Onwulata, C. and Huth, P. (Eds), Wiley-Blackwell, Iowa, USA.
- Turhan, I., Tetik, N., Karhan, M., Gurel, F. and Tavukcuoglu, H.R.**, 2008, Quality of honeys influenced by thermal treatment, *LWT-Food Science and Technology*, 41:1396-1399 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Turkmen, N., Sari, F., Poyrazoglu, E.S. and Velioglu Y.S.**, 2006, Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey, *Food Chemistry*, 95:653-657 pp.
- Turkot, V.A., Eskew, R.K. and Claffey, J.B.**, 1960, A continuous process for dehydrating honey, *Food Technology*, 14:387-390 pp.
- Twomey, M., Keogh, M.K., O’Kennedy, B.T., Auty, M. and Mulvihill, D.M.**, 2000, Effect of milk composition on selected properties of spray-dried high-fat and skim milk powders, *Irish Journal Agricultural and Food Research*, 39:79-94 pp.
- Uçkun, O. ve Selli, S.**, 2012, Kayseri ili çiçek balının aroma maddeleri bileşimi, *Gıda*, 37(3):157-164 s.
- Umesh Hebbar, H., Rastogi, N.K. and Subramanian, R.**, 2008, Properties of dried and intermediate moisture honey products: A review, *International Journal of Food Properties*, 11 (4):804-819 pp.
- Ürküt, Z., Dağbaşı, S. and Göksungur, Y.**, 2007, Optimization of pullulan production using Ca-alginate-immobilized *Aureobasidium pullulans* by response surface methodology, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(9):837-846 pp.
- Van den Berg, C. and Bruin, S.**, 1981, Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects, Water Activity; Influence on Food Quality, Rockland, L.B. and Stewart, G.E. (Eds), Academic Press, New York.
- Van den Berg, C.**, 1985, Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; theory and relevance, Properties of Water in Foods, Simatos, D. and Multon, J.L. (Eds), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vázquez, L., Verdú, A., Miquel, A., Burló, F. and Carbonell-Barrachina, A.A.,** 2007, Changes in physico-chemical properties, hydroxymethylfurfural and volatile compounds during concentration of honey and sugars in Alicante and Jijona turrón, *European Food Research and Technology*, 225(5-6):757-767 pp.
- Venir, E., Munari, M., Tonizzo, A. and Maltini, E.,** 2007, Structure related changes during moistening of freeze dried apple tissue, *Journal of Food Engineering*, 81:27-32 pp.
- Wallack, D.A., El-Sayed, T.M. and King, C.J.,** 1990, Changes in particle morphology during drying of drops of carbohydrate solutions and food liquids. 2. Effects on drying rate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29:2354-2357 pp.
- Wang, N. and Brennan, J.G.,** 1991, Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures, *Journal of Food Engineering*, 14:269-282 pp.
- Wang, S. and Langrish, T.,** 2010, The use of surface active compounds as additives in spray drying, *Drying Technology*, 28(3):341-348 pp.
- Weisser, H.,** 1985, Influence of temperature on sorption equilibria, Properties of Water in Foods, Simatos, D. and Multon, J.L. (Eds), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht.
- White, J.W.,** 1978, Honey. *Advance Food Research*, 24:288-354 pp.
- White, J.W.,** 1979, Physical characteristics of honey, 207-239 pp, Honey A Comprehensive Survey, Crane, E. (Ed), Heinemann Publishers Ltd., London, UK.
- White, J.W.,** 1992, Honey in the hive and the honey bee, 873 p, Graham J.M. (Ed) Dadant and Sons, Hamilton, IL.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wiliam, P.A. and Philips, G.O.**, 2000, Gum Arabic, 155-168 pp, Handbook of Hydrocolloids, Philips, G.O. and Williams, P.H. (Eds), Woodhead Publishing Limited, Boca Raton.
- Wilson, R.B. and Crane, E.**, 1976, Uses and products of honey, 378 p, Honey: A Comprehensive Survey, Crane, E. (Ed), Heinemann Publishers Ltd., London, UK.
- Wolf, W. and Jung, G.**, 1985, Water-vapor sorption data for food drying, *International Lebensmittel Technology*, 36:68-79 pp.
- Wolf, W., Spiess, W.E.L. and Jung, G.**, 1973, Die Wasserdampfsorptionsisothermen einiger in der Literature bislang wenig berücksichtigter Lebensmittel, *LWT - Food Science and Technology*, 6:94-96 pp.
- Wolf, W., Spiess, W.E.L. and Jung, G.**, 1985, Standardisation of isotherm measurements (COST-project 90 and 90 BIS, 661p, Properties of Water in Foods, Simatos D. and Multon J.L. (Eds), Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- Wolf, W., Spiess, W.E.L., Jung, G., Weisser, H., Bizot, H. and Duckworth, R.B.**, 1984, The water vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch: results of a collaborative study, *Journal of Food Engineering*, 3:51-72 pp.
- Wolf, W., Walker, J.E. and Kapsalis, J.G.**, 1972, Water vapour sorption hysteresis in dehydrated food, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 20:1073-1077 pp.
- Wootten, M., Edwards, R.A., Faraji-Haremi, R. and Johnson, A.T.**, 1976, Effect of accelerated storage conditions on the chemical composition and properties of Australian honeys. 1. Colour, acidity and total nitrogen content, *Journal of Apicultural Research*, 15:23-28 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yanniotis, S., Skaltsi, S. and Karaburnioti, S.,** 2006, Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures, *Journal of Food Engineering*, 72(4):372-377 pp.
- Yoshihide, H. and Hideaki. H.,** 1993, Production of honey powder, Japanese Patent, JP5049417.
- Zelevnak, K.J. and Hoseney, R.,** 1987, The Glass transition in starch, *Cereal Chemistry*, 64(2):121-124.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Zürich/İsviçrede doğdu. 2007 yılında lisans eğitimini Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde tamamlamış olup aynı yıl içerisinde Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Yüksek lisans eğitimini iki yıl içerisinde tamamlayıp, 2009 yılında aynı bölümde doktora eğitimine başlamıştır. 2011 yılı itibari ile Adnan Menderes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Kurutma teknolojisi, mikroenkapsülasyon ve toz gıdalar konusunda çalışmaları bulunmaktadır.

EKLER

Ek 1 Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesinde desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum nokta çözümleri

Ek 2 Püskürtmeli kurutucu işlem koşullarının optimizasyonunda yanıtlara ait varyans analiz tabloları

Ek 3 CCRD deneme planına göre üretilen bal tozlarının aroma bileşimi ve içeriği (pik alanı (mV*s))

Ek 4 Püskürtmeli kurutucu işlem koşullarının optimizasyonunda desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar

Ek 5 Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesinde her bir yanıtı ait normal % olasılık, kalıntıya karşı model tahminleri ve deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri

Ek 6 Püskürtmeli kurutucu işlem koşullarının belirlenmesinde her bir yanıtı ait normal % olasılık, kalıntıya karşı model tahminleri ve deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri

Ek 7 DSC termogramları

Ek 8 GC-MS kromatogramları

Ek 9 Partikül boyut dağılım grafikleri

Ek 1 Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesinde desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum nokta çözümleri

Ek Çizelge 1. Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesinde desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum nokta çözümleri

No	Bal (%)	Maltodekstrin (%)	KM (%)	A-C (%)	Akabilirlik (CI)	%Verim	Hunter b değeri	Desirability
1	57.98	42.02	30.00	0.25	24.60	74.25	13.7	0.775
2	58.13	41.87	30.00	0.25	24.21	73.80	13.8	0.775
3	58.08	41.92	30.00	0.25	24.35	73.96	13.8	0.775
4	57.70	42.30	30.00	0.25	25.31	75.05	13.6	0.774
5	58.04	41.96	29.93	0.25	24.47	74.00	13.8	0.773
6	60.00	40.00	30.00	0.27	20.04	67.54	14.7	0.694

Ek 2 Püskürtmeli kurutucu işlem koşullarının optimizasyonunda yanıtlara ait varyans analiz tabloları

Ek Çizelge 2 (a). Carr İndeks için Varyans Analizi Tablosu

Ek Çizelge 2 (a) 1. Carr İndeks için Ardışık Model Kareler Toplamı

Varyasyon	Kareler	Serbestlik	Kareler	F-Değeri	p-Değeri
Kaynağı	Toplamı	Derecesi	Ortalaması		
Ortalama	35095.61	1	35095.61		
Lineer	123.39	3	41.13	1.88	0.1738
2FI	11.67	3	3.89	0.15	0.9282
Quadratik	247.29	3	82.43	9.03	0.0034
Kübik	14.89	4	3.72	0.29	0.8730
Kalıntı	76.40	6	12.73		
Toplam	35569.26	20	1778.46		

Ek Çizelge 2 (a) 2. Carr İndeks için Model Uygunsuzluğu Testi

Varyasyon	Kareler	Serbestlik	Kareler	F-Değeri	p-Değeri
Kaynağı	Toplamı	derecesi	Ortalaması		
Lineer	287.99	11	26.18	2.10	0.2128
2FI	276.31	8	34.54	2.77	0.1381
Quadratik	29.02	5	5.80	0.47	0.7891
Kubik	14.13	1	14.13	1.13	0.3355
Saf Hata	62.27	5	12.45		

Ek Çizelge 2 (a) 3. Carr İndeks için Model İstatistikleri

Varyasyon	Standart	R ²	Adj-R ²	Pred R ²	PRESS
Kaynağı	Hata				
Lineer	4.68	0.2605	0.1219	-0.1691	553.73
2FI	5.10	0.2852	-0.0448	-0.2316	583.34
Quadratik	3.02	0.8073	0.6338	0.3462	309.66
Kubik	3.57	0.8387	0.4892	-5.7648	3204.14

Ek Çizelge 2 (b). Camsı geçiş sıcaklığı için Varyans Analizi Tablosu

Ek Çizelge 2 (b) 1. Camsı geçiş sıcaklığı için Ardışık Model Kareler Toplamı

Varyasyon	Kareler	Serbestlik	Kareler	F-Değeri	p-Değeri
Kaynağı	Toplamı	Derecesi	Ortalaması		
Ortalama	48669.96	1	48669.96		
Lineer	16.69852	3	5.566173	3.394011	0.0438
2FI	3.344738	3	1.114913	0.633051	0.6067
Quadratik	15.16944	3	5.056481	6.544931	0.0100
Kübik	5.445231	4	1.361308	3.5815	0.0801
Kalıntı	2.280566	6	0.380094		
Toplam	48712.9	20	2435.645		

Ek Çizelge 2 (b) 2. Camsı geçiş sıcaklığı için Model Uygunsuzluğu Testi

Varyasyon	Kareler	Serbestlik	Kareler	F-Değeri	p-Değeri
Kaynağı	Toplamı	derecesi	Ortalaması		
Lineer	23.97898	11	2.179907	4.82067	0.0476
2FI	20.63424	8	2.57928	5.703848	0.0356
Quadratik	5.464797	5	1.092959	2.416982	0.1775
Kubik	0.019566	1	0.019566	0.043268	0.8434
Saf Hata	2.261	5	0.4522		

Ek Çizelge 2 (b) 3. Camsı geçiş sıcaklığı için Model İstatistikleri

Varyasyon Kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj-R ²	Pred R ²	PRESS
Lineer	1.280624	0.388894	0.274312	-0.03779	44.56119
2FI	1.327092	0.46679	0.220693	-0.2915	55.45516
Quadratik	0.878965	0.820073	0.658139	-0.04284	44.77804
Kubik	0.616518	0.946888	0.831811	0.823789	7.566248

Ek Çizelge 2 (c). HMF içeriği için Varyans Analizi Tablosu

Ek Çizelge 2 (c) 1. HMF içeriği için Ardışık Model Kareler Toplamı

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Değeri	p-Değeri
Ortalama	15.4056	1	15.4056		
Lineer	0.034005	3	0.011335	2.300332	0.1162
2FI	0.030215	3	0.010072	2.692718	0.0894
Quadratik	0.032658	3	0.010886	6.81807	0.0088
Kübik	0.002089	4	0.000522	0.225776	0.9143
Kalıntı	0.013878	6	0.002313		
Toplam	15.51845	20	0.775922		

Ek Çizelge 2 (c) 2. HMF içeriği için Model Uygunsuzluğu Testi

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Değeri	p-Değeri
Lineer	0.076143	11	0.006922	12.83047	0.0056
2FI	0.045927	8	0.005741	10.64115	0.0093
Quadratik	0.013269	5	0.002654	4.918999	0.0526
Kubik	0.01118	1	0.01118	20.72321	0.0061
Saf Hata	0.002698	5	0.00054		

Ek Çizelge 2 (c) 3. HMF içeriği için Model İstatistikleri

Varyasyon Kaynağı	Standart Hata	R ²	Adj-R ²	Pred R ²	PRESS
Lineer	0.070196	0.30134	0.170342	-0.15304	0.130115
2FI	0.061159	0.5691	0.370223	-0.84939	0.208695
Quadratik	0.039958	0.858509	0.731167	0.068312	0.105136
Kubik	0.048093	0.87702	0.610562	-20.8741	2.468387

Ek Çizelge 2 (d). Aroma içeriği için Varyans Analizi Tablosu

Ek Çizelge 2 (d) 1. Aroma içeriği için Ardışık Model Kareler Toplamı

Varyasyon	Kareler	Serbestlik	Kareler	F-Değeri	p-Değeri
Kaynağı	Toplamı	Derecesi	Ortalaması		
Ortalama	8.91*10 ¹⁶	1	8.91*10 ¹⁶		
Lineer	5.78*10 ¹⁵	3	1.93*10 ¹⁵	4.675961	0.0157
2FI	7.49*10 ¹⁴	3	2.50*10 ¹⁴	0.555121	0.6538
Quadratik	3.20*10 ¹⁵	3	1.07*10 ¹⁵	4.035836	0.0404
Kübik	1.88*10 ¹⁴	4	4.70*10 ¹³	0.114648	0.9725
Kalıntı	2.46*10 ¹⁵	6	4.10*10 ¹⁴		
Toplam	1.01*10 ¹⁷	20	5.07*10 ¹⁵		

Ek Çizelge 2 (d) 2. Aroma içeriği için Model Uygunsuzluğu Testi

Varyasyon	Kareler	Serbestlik	Kareler	F-Değeri	p-Değeri
Kaynağı	Toplamı	derecesi	Ortalaması		
Lineer	6.04*10 ¹⁵	11	5.49*10 ¹⁴	4.952828	0.0451
2FI	5.29*10 ¹⁵	8	6.62*10 ¹⁴	5.965822	0.0324
Quadratik	2.09*10 ¹⁵	5	4.18*10 ¹⁴	3.770015	0.0858
Kubik	1.90*10 ¹⁵	1	1.90*10 ¹⁵	17.15661	0.0090
Saf Hata	5.55*10 ¹⁴	5	1.11*10 ¹⁴		

Ek Çizelge 2 (d) 3. Aroma içeriği için Model İstatistikleri

Varyasyon	Standart	R ²	Adj-R ²	Pred R ²	PRESS
Kaynağı	Hata				
Lineer	2.03*10 ⁷	0.467162	0.367255	0.14759	1.06*10 ¹⁶
2FI	2.12*10 ⁷	0.527670	0.309671	-1.08909	2.59*10 ¹⁶
Quadratik	1.63*10 ⁷	0.786348	0.594062	-0.35780	1.68*10 ¹⁶
Kubik	2.02*10 ⁷	0.801519	0.371476	-32.9432	4.20*10 ¹⁷

Ek 3 CCRD deneme planına göre üretilen bal tozlarının aroma bileşimi ve içeriği
(pik alanı (mV*s))

Ek Çizelge 3. CCRD deneme planına göre üretilen bal tozlarının aroma bileşimi ve içeriği
(pik alanı (mV*s))

Aroma bileşimi	Deneme No									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Acetic acid	3379979	2859223	3957000	6231786	4563719	4828733	3489357	2015309	4112037	3614396
Benzaldehyde	2153758	5321478	5759213	9245844	3246176	6080528	7392051	17252858	11614381	13193534
Cyclotetrasiloxane, octamethyl	-	1063648	1774941	3818757	1640616	1630953	1569389	3795738	-	3412849
2,3-Dihydrofuran	-	-	-	2761044	-	-	-	-	-	1556835
Benzeneacetaldehyde	7162411	9387586	10958647	9810759	4667760	7751471	11818717	30454837	6198860	21998111
1-Octanol	121186	1103933	915455	-	-	-	-	-	-	-
Nonanal	3501101	4987507	4262483	6911789	3524866	3157511	3440835	6843644	2021578	6311733
Cyclopentasiloxane, decamethyl	1126274	2208783	2924329	6074658	2012743	1625889	2239234	6861265	2978892	7223690
dodecane, 1,1-difluoro-	357438	441052	304033	655248	-	364251	399953	591099	1186918	955597
Decanal	811734	787748	639439	990863	-	339521	416408	973561	-	964072
Cyclopropane, 1,1-dimethyl	-	-	370145	-	-	-	-	-	-	-
n-Hexadecane	831116	958409	497295	1610762	989104	741396	946177	1336542	2474074	1785153
2,4-Nonadien-1-al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22-trimethylsilyloxy-3-methoxyimino-23,24-bisnorchol-4-en-3-methoxime	505761	1077089	845489	3522327	1003152	993420	1409486	3927598	2612742	4750320
Tridecane	997764	1249231	881131	2064724	947141	888721	1196727	2020341	2683177	2549523
1,5-Hexadiene, 2,5-dimethyl	280535	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spiro { 6,6-dimethyl-2,3-diazobicyclo [3.1.0] hex-2-ene-4,1'-cyclopropane }	1376419	5052367	3076952	4937106	-	-	-	1674814	2586370	4905818
1-Octene	491885	620934	678218	1345498	412062	496631	672743	1577611	1684982	1689568
2-Methyl-5-(4'-methylphenyl)sulfonyl-4-nitroimidazole	918960	1494310	981506	3290547	1123102	1098909	1880740	4792986	4698709	4554662
1-Pentadecene	668580	1084118	-	3178662	2795325	1867759	-	-	-	-
Tetradecane	1134873	1136078	1087832	1842522	786928	1037003	808670	2210257	2092741	3265552
Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	-	479707	-	-	-	509274	-	-	-	-
Trimethylsilyl derivative of 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-propan-1-ol	651764	860402	661503	1778370	792561	664935	1104247	2492529	3336470	3062420
Nonadecane	765939	723132	562051	-	-	468724	-	1027729	-	1927480
Decanal	450751	297191	-	-	-	-	-	-	-	-
Docosane	-	430739	408719	-	-	417079	-	-	-	1576248
Pentacosane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dotriacontane	-	-	-	6358746	617093	-	-	7623163	-	-

Ek Çizelge 3 (devam). CCRD deneme planına göre üretilen bal tozlarının aroma bileşimi ve içeriği (pik alanı (mV*s))

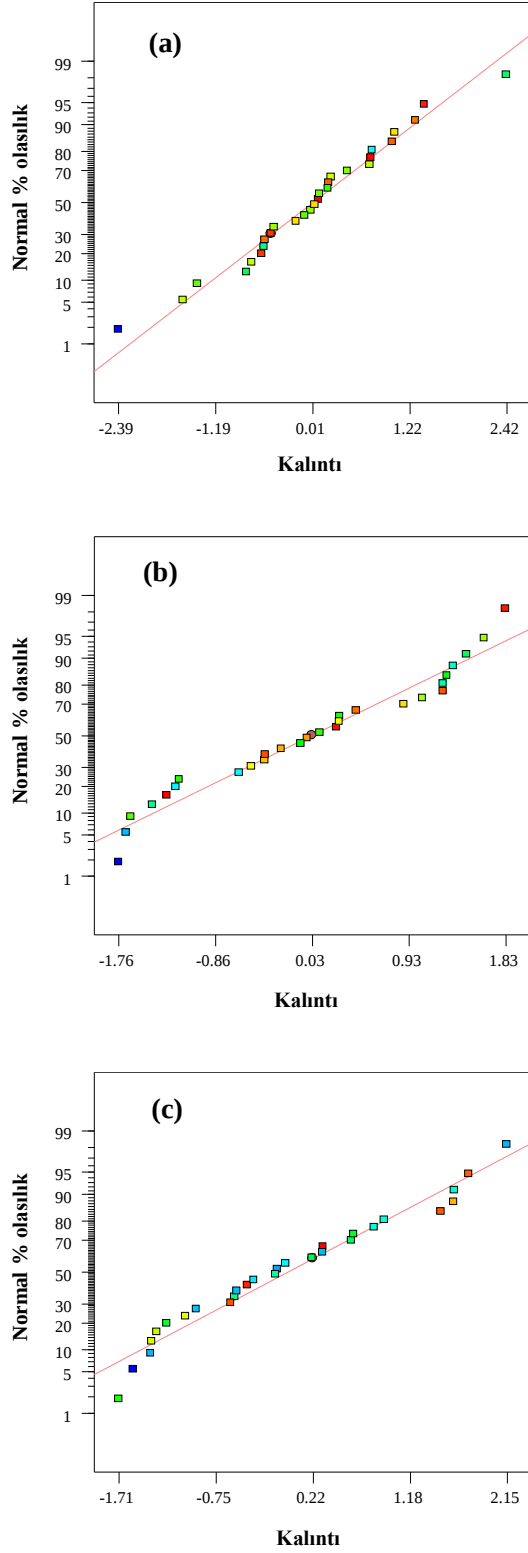
Aroma bileşimi	Deneme No									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Acetic acid	2083881	3555587	4083077	6142788	3809141	3893995	4598324	2672112	5576719	4633925
Benzaldehyde	6790701	17815106	13145792	14911297	13960399	15760207	12688419	10521129	11652745	14291265
Cyclotetrasiloxane, octamethyl	1449442	2270220	4192362	3283499	3014654	4117241	3179192	2600183	2857749	3656768
2,3-Dihydrofuran	-	-	-	1413711	1301747	1595943	1868463	-	-	2129162
Benzeneacetaldehyde	14154689	27781472	21543350	24096897	27724342	27647592	19204844	21910577	18688314	23189780
1-Octanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonanal	3903164	6807804	6152108	6516867	6089449	6787101	5807532	7937136	7556831	7656946
Cyclopentasiloxane, decamethyl	1695305	7676011	7969742	7392604	7497221	7222159	7334498	4807175	5305414	6707494
dodecane, 1,1-difluoro-	-	-	707345	872586	652915	719477	609954	-	614674	592316
Decanal	519204	-	1020195	940131	1068914	874724	804146	1368052	1080828	1187373
Cyclopropane, 1,1-dimethyl	409032	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Hexadecane	651285	-	1932372	1611741	1424318	2387328	1777545	900257	1379333	1324727
2,4-Nonadien-1-al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	634983
22-trimethylsilyloxy-3-methoxyimino-23,24-bisnorchol-4-en-3-methoxime	973610	3614690	4429511	3173877	3971347	4601903	4321898	3331108	3352875	3570637
Tridecane	1029802	1758708	2451619	2188389	2348811	2405074	2122932	1369747	1626474	1719858
1,5-Hexadiene, 2,5-dimethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spiro { 6,6-dimethyl-2,3-diazobicyclo [3.1.0] hex-2-ene-4,1'-cyclopropane }	-	7933474	6142485	1337146	4599561	1993687	3317847	837256	822328	1703803
1-Octene	571095	1496869	1228222	1753445	1664069	1021366	1160330	1341184	1038552	1193838
2-Methyl-5-(4'-methylphenyl)sulfonyl-4-nitroimidazole	1031822	4408662	4659236	3006244	5206446	4535518	3955467	4217189	3533692	4674377
1-Pentadecene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetradecane	1046400	2273615	2055773	2736668	2792244	1787517	2245910	2548365	1862772	2361530
Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	-	-	-	-	-	-	-	-	890058	-
Trimethylsilyl derivative of 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-propan-1-ol	710695	4182829	3569470	2406748	3573226	2861377	2944742	2337401	2225126	5289201
Nonadecane	-	1290878	-	1684204	1580259	-	1054557	1966731	956292	-
Decanal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Docosane	-	1117555	-	1011479	1118230	-	717667	1342538	662218	-
Pentacosane	-	-	-	-	-	-	-	2769808	-	-
Dotriacontane	-	-	-	-	6561704	-	-	-	-	-

Ek 4 Püskürtmeli kurutucu işlem koşullarının optimizasyonunda desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar

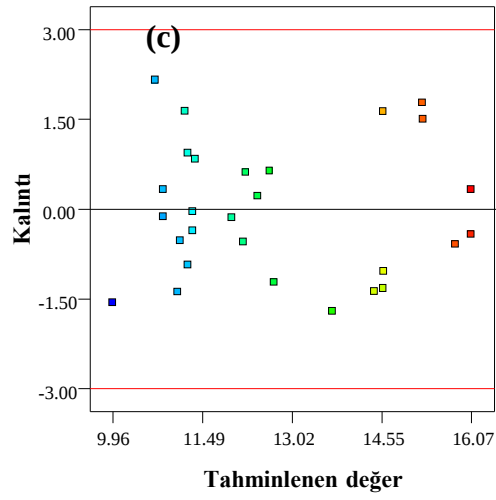
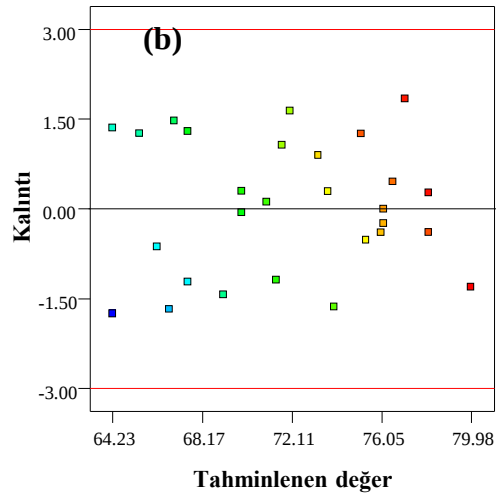
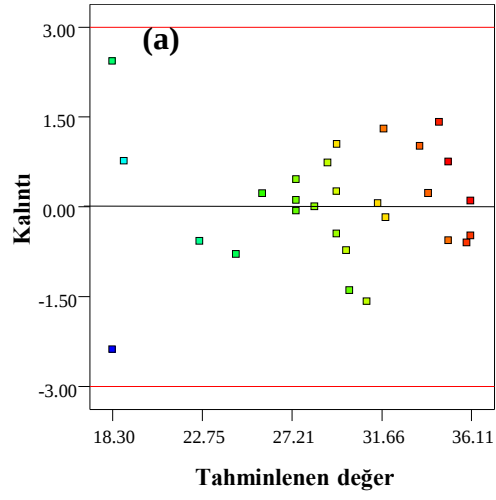
Ek Çizelge 4. Desirability fonksiyonu yaklaşımı ile belirlenen optimum noktalar

No	Hava Giriş Sıcaklığı (°C)	Hava Çıkış Sıcaklığı (°C)	Atomizasyon basıncı (kPa)	Aroma içeriği (Pik alanı (mV*s))	HMF içeriği (mg/kg)	Akabilirlik (CI)	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	Desirability
1	186.98	74.92	462.14	93703707	0.807	40	50.3	0.888
2	187.10	74.87	463.06	93831893	0.808	40	50.3	0.888
3	186.64	74.99	461.52	93248926	0.806	40	50.3	0.888
4	187.30	74.78	464.26	94017755	0.809	40	50.3	0.888
5	187.14	74.77	465.85	93768425	0.809	40	50.3	0.888
6	187.27	75.04	452.66	94143242	0.806	40	50.2	0.886

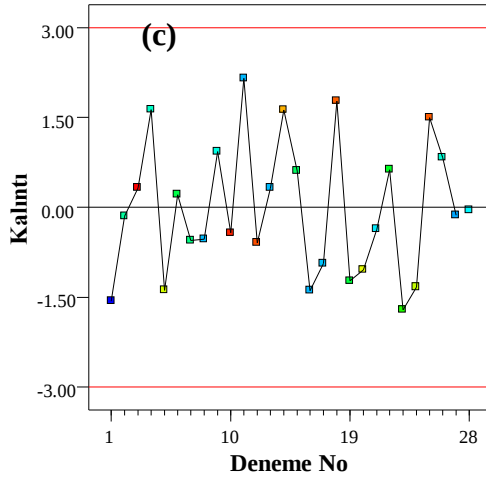
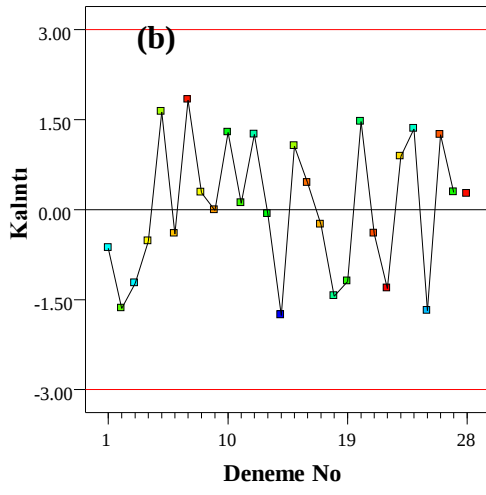
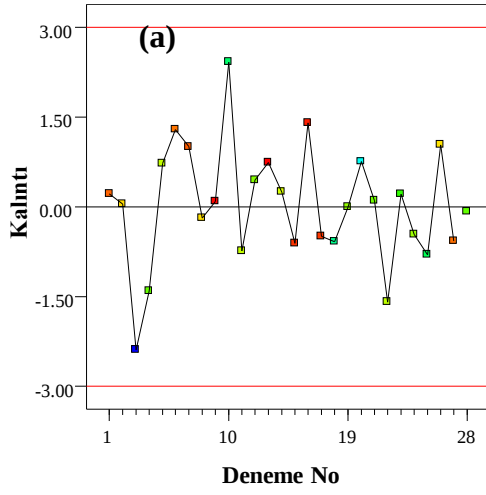
Ek 5 Besleme karışımının içeriğinin belirlenmesinde her bir yanıtı ait normal % olasılık, kalıntıya karşı model tahminleri ve deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri



Ek Şekil 1. Her bir yanıt için normal % olasılık grafikleri (a). Carr İndeks (b). Üretim verimi (c). Hunter b değeri

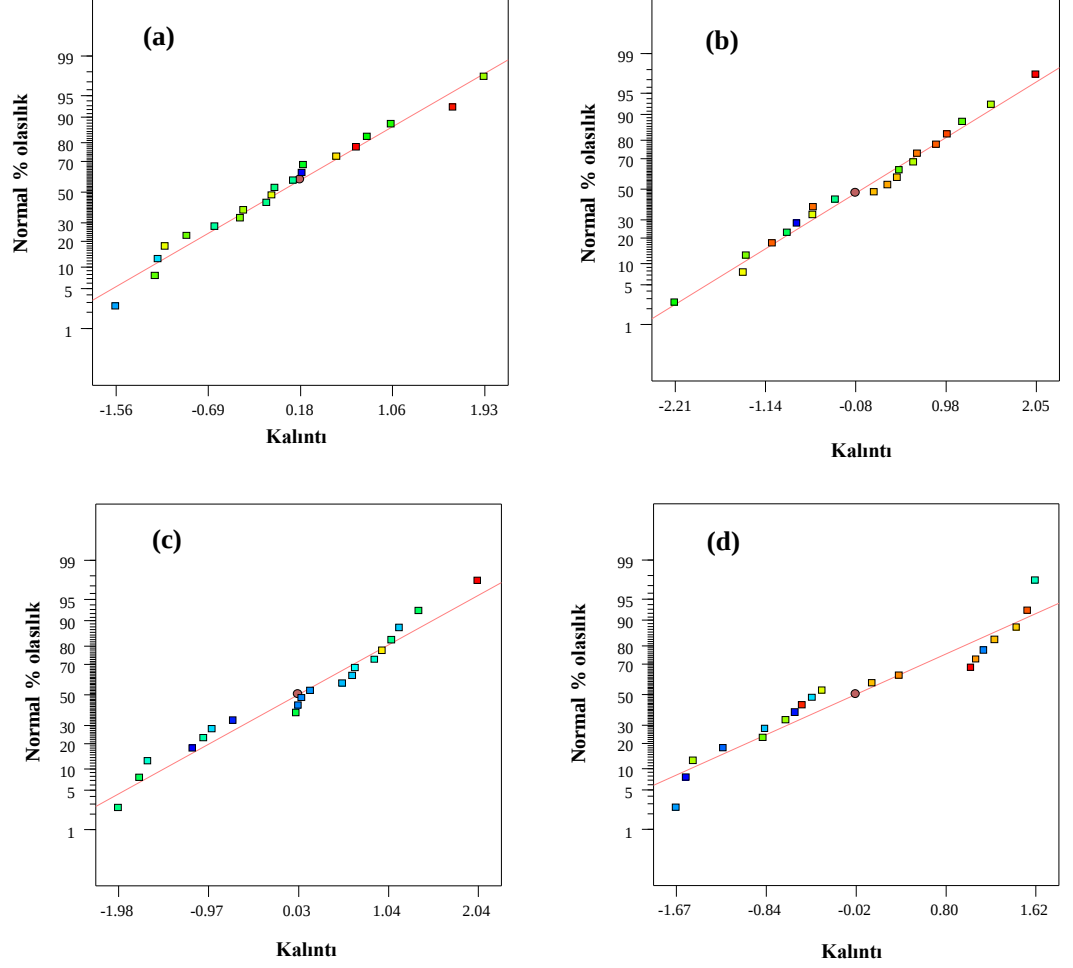


Ek Şekil 2. Her bir yanıt için kalıntıya karşı model tahminleri grafikleri (a). Carr İndeks (b). Üretim verimi (c). Hunter b değeri

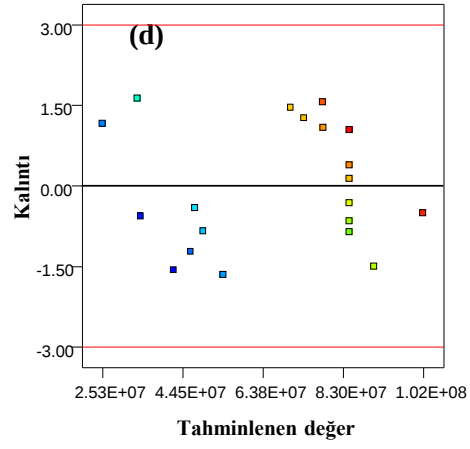
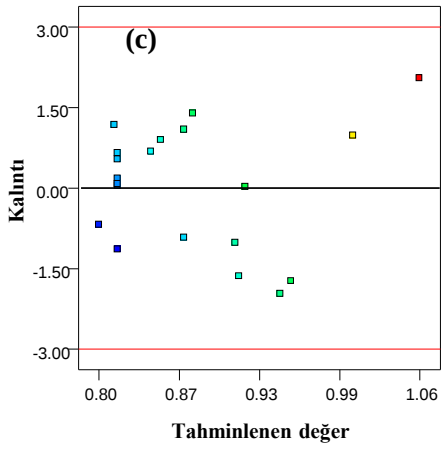
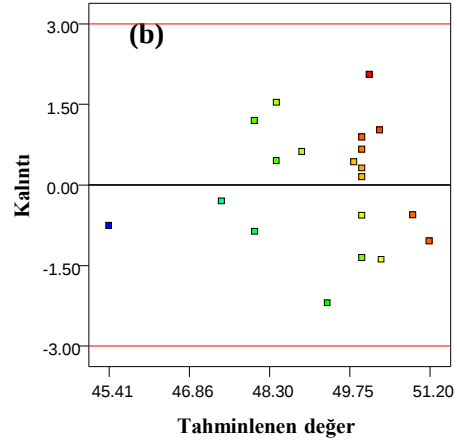
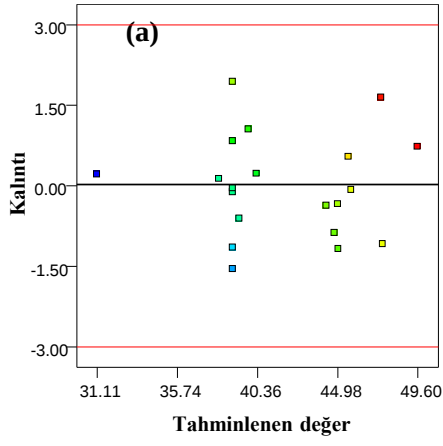


Ek Şekil 3. Her bir yanıt için deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri (a). Carr İndeks (b). Üretim verimi (c). Hunter b değeri

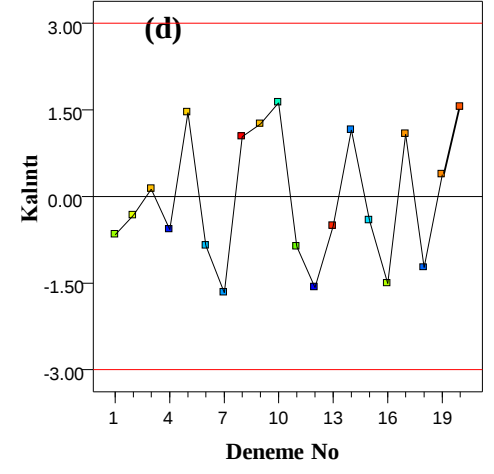
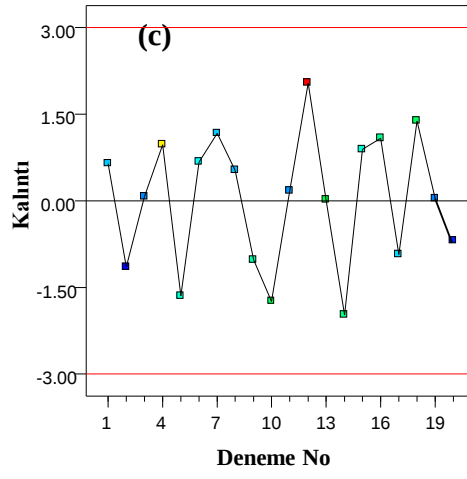
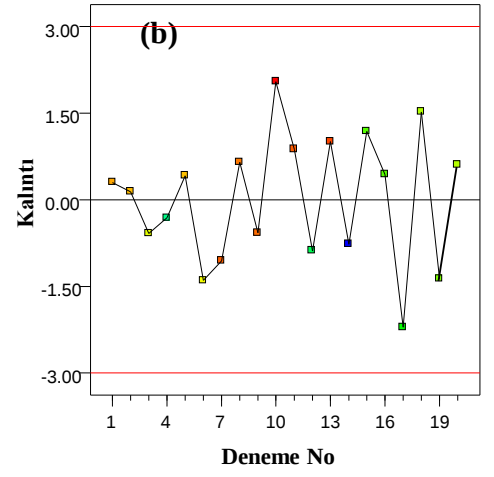
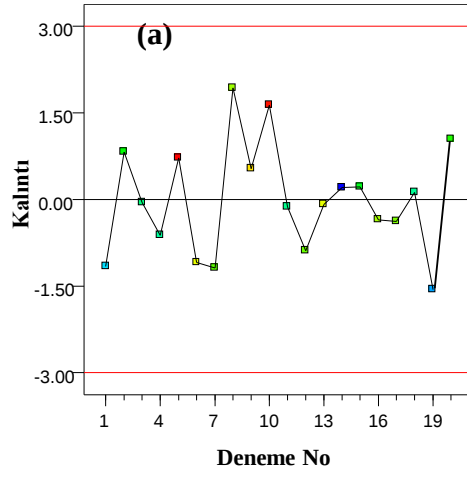
Ek 6 Püskürtmeli kurutucu işlem koşullarının belirlenmesinde her bir yanıtı ait normal % olasılık, kalıntıya karşı model tahminleri ve deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri



Ek Şekil 4. Her bir yanıt için normal % olasılık grafikleri (a). Carr İndeks (b). Camsı geçiş sıcaklığı (c). HMF içeriği (d). Aroma içeriği

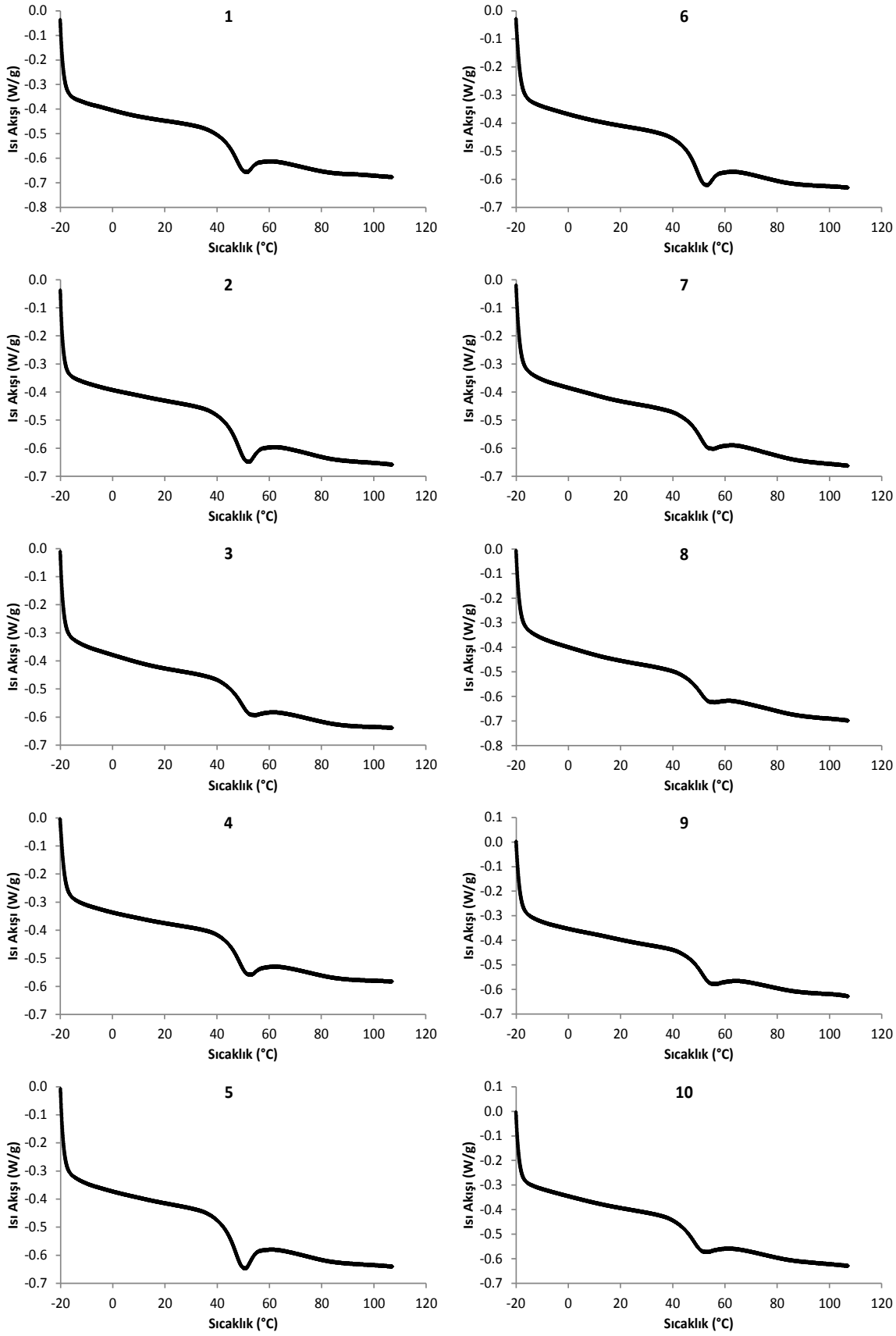


Ek Şekil 5. Her bir yanıt için kalıntıya karşı model tahminleri grafikleri (a). Carr İndeks (b). Camış geçiş sıcaklığı (c). HMF içeriği (d). Aroma içeriği

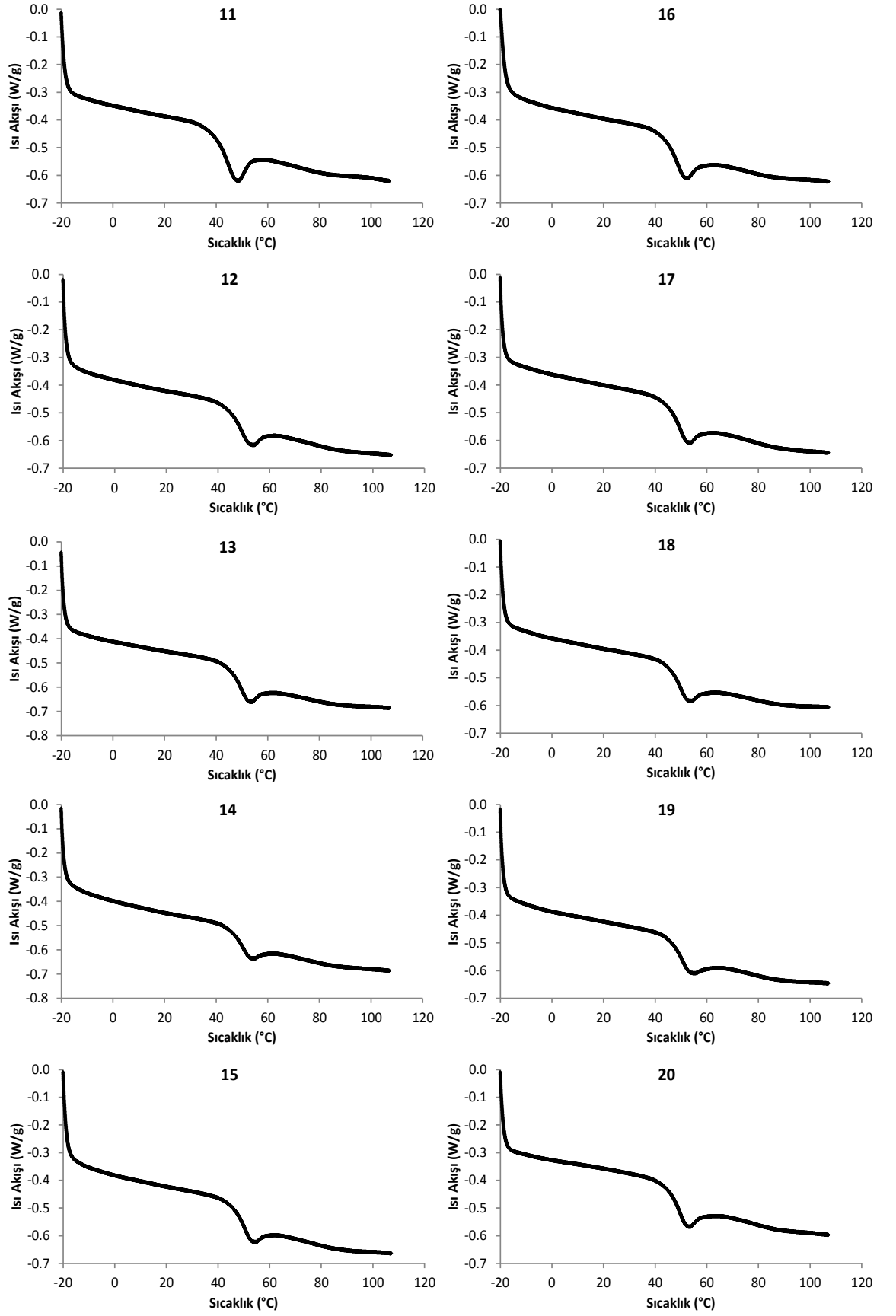


Ek Şekil 6. Her bir yanıt için deneme sırasına karşı kalıntı grafikleri (a). Carr İndeks (b). Camısı geçiş sıcaklığı (c). HMF içeriği (d). Aroma içeriği

Ek 7 DSC termogramları

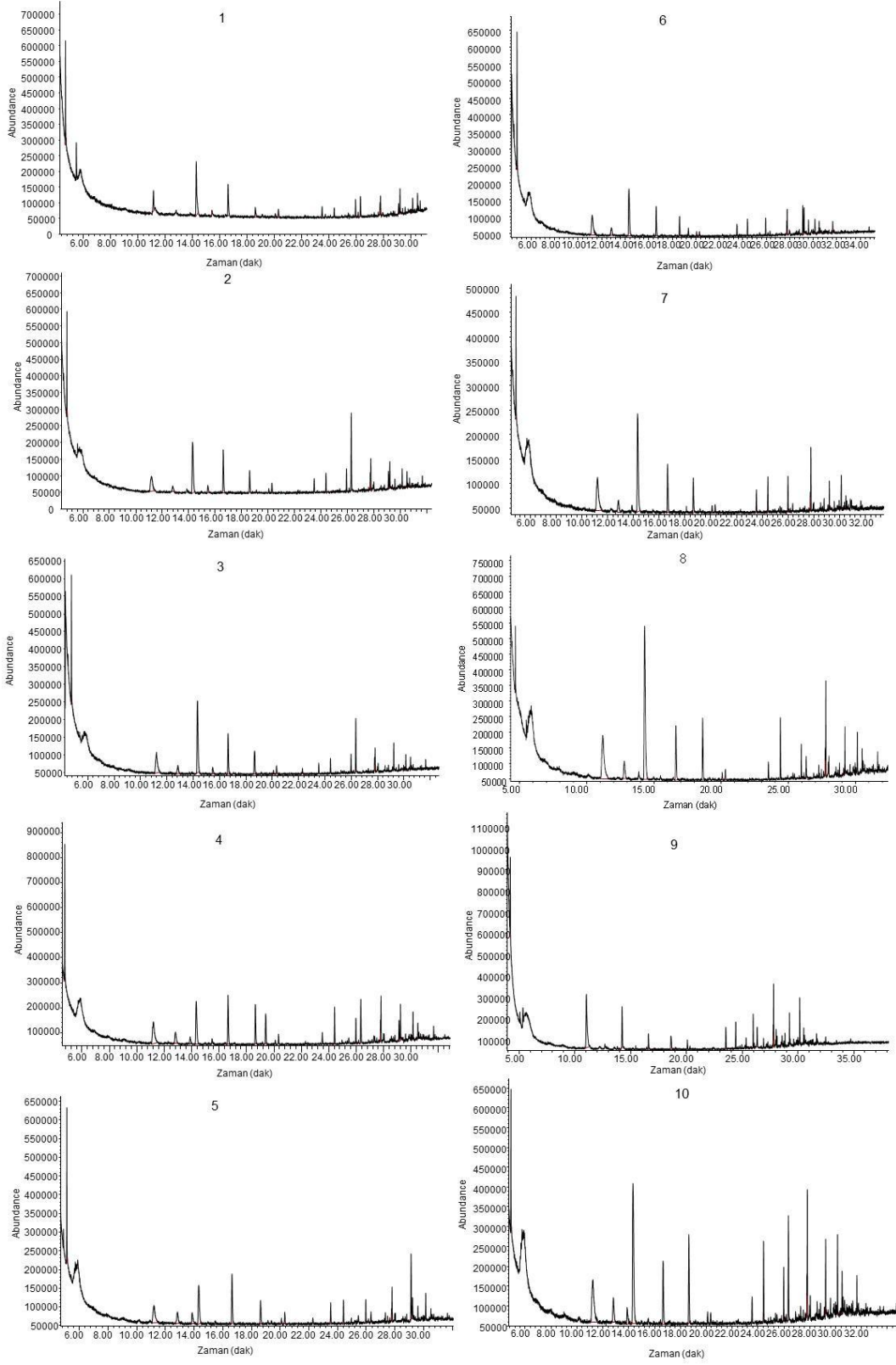


Ek Şekil 7. CCRD deneme desenine göre üretilen bal tozlarına ait DSC termogramları

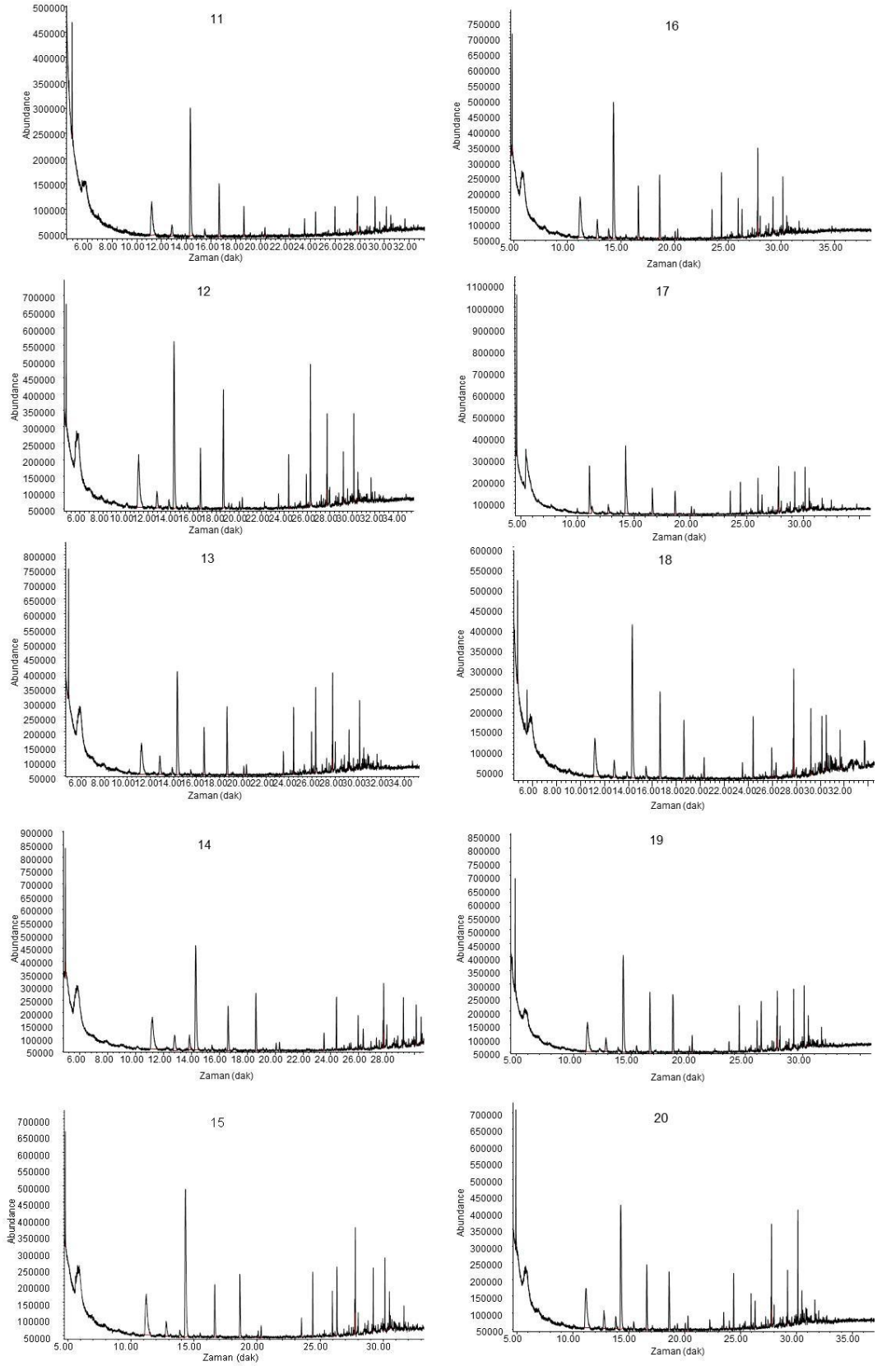


Ek Şekil 7(devam). CCRD deneme desenine göre üretilen bal tozlarına ait DSC termogramları

Ek 8 GC-MS kromatogramları

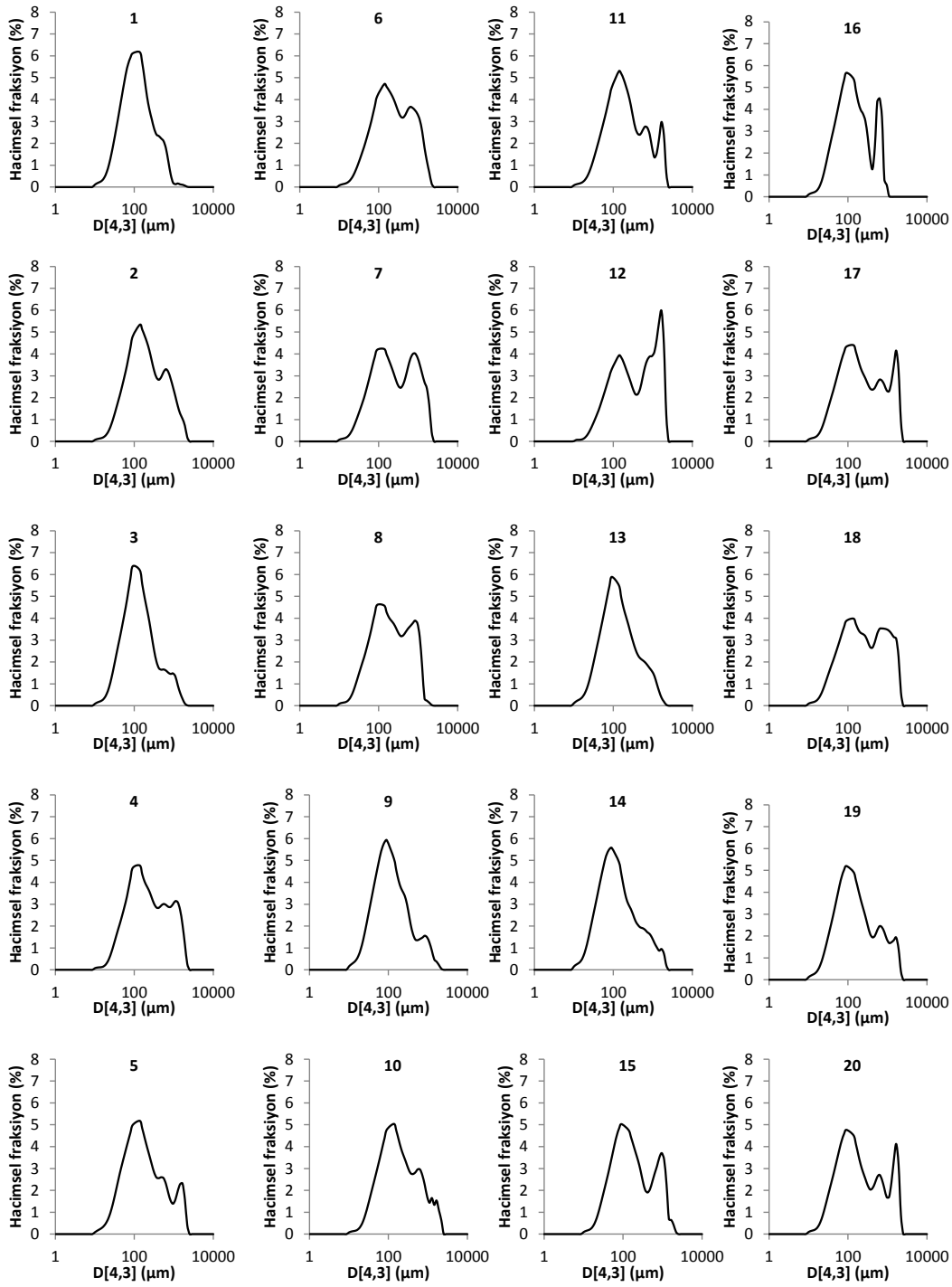


Ek Şekil 8. CCRD deneme desenine göre üretilen bal tozlarına ait GC-MS kromatogramları



Ek Şekil 8 (devam). CCRD deneme desenine göre üretilen bal tozlarına ait GC-MS kromatogramları

Ek 9 Partikül boyut dağılım grafikleri



Ek Şekil 9. CCRD deneme desenine göre üretilen bal tozlarının partikül boyut dağılımı

