

AGLOMERASYON İŞLEMİNİN YOĞURT TOZUNUN NEM SORPSİYON İZOTERMİ VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

İlyas Atalar*

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bolu, Türkiye

Geliş / *Received*: 06.07.2019; Kabul / *Accepted*: 17.08.2019; Online baskı / *Published online*: 01.09.2019

Atalar, İ. (2019). Aglomerasyon işleminin yoğurt tozunun nem sorpsiyon izotermi ve termodinamik özellikleri üzerine etkisi. *GIDA* (2019) 44 (5): 837-848 doi: 10.15237/gida.GD19100

Atalar, İ. (2019). Effect of agglomeration process on the moisture sorption isotherms and thermodynamics properties of yoghurt powder. GIDA (2019) 44 (5): 837-848 doi: 10.15237/gida.GD19100

ÖZ

Bu çalışmada farklı bağlayıcılar kullanarak aglomere edilen yoğurt tozların nem sorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla aglomere olmamış yoğurt tozu ile laktoz ve distile su bağlayıcıları kullanılarak aglomere edilmiş yoğurt tozlarının 4, 20 ve 40 °C sıcaklıklarda nem sorpsiyon izotermi tespit edilmiştir. Denge bağıl nem değerleri Oswin, BET ve GAB modellerine uyarlanmıştır. Aglomere tozların nem çekme özellikleri aglomere olmamış (kontrol) yoğurt tozuna göre farklılıklar göstermiştir. Yoğurt tozlarının yüksek sıcaklıklarda daha az higroskopik olduğu belirlenmiştir. Bağlayıcı olarak higroskopik karakterdeki laktozun kullanılması saf suya kıyasla yüksek su aktivite değerlerinde nem sorpsiyon oranını arttırmıştır. İzosterik ısı, diferansiyel entalpi ve entropi değerleri gibi termodinamik kavramlar kullanılarak sorpsiyon davranışı, nem ve enerji gereksinimleri tespit edilmiştir. Yoğurt tozlarının nem içeriği arttıkça tüm tozlarda izosterik ısı sorpsiyonu değerlerinde azalma gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Akışkan yatak aglomerasyon, yoğurt tozu, bağlayıcı etkisi, nem sorpsiyon izotermi

EFFECT OF AGGLOMERATION PROCESS ON THE MOISTURE SORPTION ISOTHERMS AND THERMODYNAMICS PROPERTIES OF YOGHURT POWDER

ABSTRACT

In this study, the effect of different binders on the sorption behavior of agglomerated yoghurt powders was presented. Moisture sorption isotherms of non-agglomerated yoghurt powder and agglomerated yoghurt powders with lactose and distilled water were determined at 4, 20 and 40 °C temperature levels. Equilibrium moisture contents of powders were fitted to mathematical models such as Oswin, BET and GAB equations. Moisture sorption properties of agglomerated powders were found as different from control yoghurt powder. It was determined that powders are less hygroscopic at higher temperatures. Using lactose binders caused to increase in water sorption values of powders at higher water activity values. Thermodynamic properties such as isosteric heat of sorption, differential entropy, and enthalpy values were assessed to provide knowledge about the properties of water and energy requirement associated with sorption behavior. Isosteric heat values decreased with increasing of moisture content of yoghurt powders.

Keywords: Fluid bed agglomeration, yoghurt powder, binder effect, moisture sorption isotherm

* Yazışmadan sorumlu yazar/*Corresponding author*

✉: ilyasatalar@ibu.edu.tr; atalarilyas@gmail.com

☎: (+90) 374 254 10 00 / 4834

☎: (+90) 374 253 45 58

GİRİŞ

Yoğurt tozu, fermente bir süt ürünü olan yoğurdun çeşitli kurutma yöntemleriyle kurutulup toz forma dönüştürülmesi ile elde edilen bir üründür. Yaygın olarak çeşitli gıda formülasyonlarında (kraker, çips, bazı çorba çeşitleri vb.) kullanılmaktadır. Gıda bileşeni olarak kullanımının yanı sıra, tekrar sulandırma işlemiyle tüketimi de söz konusudur. Püskürtmeli kurutma işlemi instant toz üretimi üzerine tek başına çözüm olamamakta, partiküller arasında yüksek kohezyon kuvvetleri meydana gelmesinden dolayı düşük instant (ıslanabilme, dağılabilmeye ve çözünürlük) özelliğine sahip tozlar üretilmektedir. Aglomerasyon (granülasyon) prosesi küçük partiküllerin büyük partiküllere dönüşümü olarak tarif edilmektedir. Islatmalı aglomerasyon teknolojisinin gıdaların çözünme, ıslanma ve batabilme gibi instant özelliklerinin iyileştirilmesinin yanı sıra, yüksek partikül büyüklüğü ve gözenekli morfoloji sağlaması, istenilen yüksek kalitede toz üretimine olanak sağlamaktadır (Atalar ve Yazıcı, 2018a).

Nem sorpsiyon izotermi gıdanın denge nem içeriği ile kendisini çevreleyen ortamın belirli bir sıcaklıktaki bağıl nemi arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır (Kumar ve Mishra, 2006). Denge nem içeriği tozların fiziksel, kimyasal ve mikrobiyel stabilitealarının yanı sıra kurutma, karışım, ambalajlama ve depolama gibi işlem koşullarındaki davranışları hakkında bilgi vermektedir. Gıdaların sorpsiyon izotermi genellikle sigmoid şekilli olup yorumlanmaları zordur. Bu nedenle bu eğrilerin açıklanabilmesi için matematiksel modeller geliştirilmiştir.

Isının sorpsiyonu gıda tozlarının depolanması boyunca önemli bir parametredir. Gıdanın en uygun nem içeriğine sahip olduğu depolama stabilitesine erişmesi için kurutulması gereken son noktayı ifade etmektedir. Aynı zamanda gıdanın belirli miktar suyun uzaklaştırılması için gerekli olan minimum enerji içeriği hakkında da bilgi vermektedir (Tatar vd., 2014). Nem sorpsiyon izotermi en az üç sıcaklık için hesaplandığında net izosterik ısı sorpsiyonu Clausius Clapeyron eşitliği kullanılarak hesaplanabilmektedir. (Edrisi Sormeli ve Langrish, 2015). Su molekülleri katı

gıda maddesi içerisinde bağlı durumdaysa saf suyun entalpisinden düşük entalpi değerine sahiptir. Dolayısıyla katı içerisindeki nem saf suya oranla daha yüksek buharlaşma ısısına sahiptir. Katı gıda maddesi içerisindeki suyun buharlaşma ısısı ile saf suyun buharlaşma gizli ısısı arasındaki fark sorpsiyonun net izosterik ısısı ya da ıslanma entalpi olarak adlandırılmaktadır. Sorpsiyonun net izosterik ısısını bilerek ürünü belirli bir nem içeriğine kurutmak için gerekli entalpi hesaplanabilmektedir (Basu vd., 2006).

Çalışmanın amacı aglomerasyon işleminin ve aglomerasyon aşamasında kullanılan bağlayıcıların yoğurt tozunun nem sorpsiyon izotermi ve izosterik ısısı üzerine etkisini belirlemektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmanın ana materyali olan yoğurt tozu (%34 protein, %1 yağ, %55 karbonhidrat ve %4.5 kül) süt firmasından (Akova Gıda, Konya) hazır olarak temin edilmiştir. Bağlayıcı olarak kullanılan laktoz ve sorpsiyon analizlerinde kullanılan tuzlar Sigma (St. Louis, MO, ABD)'dan satın alınmıştır.

Aglomerasyon İşlemi

Yoğurt tozunun aglomerasyon işlemi için laboratuvar ölçekli akışkan yatak sistemi kullanılmıştır (Mini Glatt, Almanya). Aglomerasyonda her bir denemede 150 g yoğurt tozu kullanılmıştır. Bağlayıcı çözeltisi peristatik pompa vasıtasıyla sisteme gönderilerek püskürtme hızı dakikada 2.11 mL/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Sisteme giren hava hızı tozların sistem içerisinde yeterli akışkanlıklarının sağlanabilmesi amacıyla 8-9 m³/h aralıklarında sabit tutulmuştur. Aglomerasyon işlemi bittikten sonra tozların mono-model partikül dağılımı gösterebilmeleri amacıyla eleklerden geçirilerek eleme işlemi gerçekleştirilecektir. Aglomerasyon işlem koşulları olarak 62 °C hava giriş sıcaklığı, 0.9 bar atomizasyon basıncı ve 68 g bağlayıcı miktarı kullanılmıştır (Atalar ve Yazıcı, 2018b).

Sorpsiyon İzotermi

Nem sorpsiyon izotermi gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Yoğurt tozu örnekleri kurutulduktan sonra 0.5±0.1 g yoğurt tozu olacak

şekilde plastik kaplar içerisine tartılarak farklı su aktivitesindeki kavanozlar içerisine yerleştirilmiştir. Çizelge 1'deki tuzların aşırı doymuş çözeltileri hazırlanarak farklı nem ortamları sağlanmıştır. (Kurt ve Kahyaoglu, 2014;

Sarıcaoğlu ve Turhan, 2017). Örnekler 10, 25 ve 40 ±1°C sıcaklıklarda denge neme ulaşmaları için etüvlerde bekletilmiştir. Örnekler 1mg/1g değişim seviyesinin altına düşene kadar (2- 3 hafta) her iki günde bir düzenli olarak tartılmıştır.

Çizelge 1. Üç farklı sıcaklıkta doymuş tuz çözeltilerinin su aktivitesi değerleri
Table 1. Water activity values of saturated salt solutions at three different temperature

Tuz	Sıcaklık		
	10 °C	25 °C	40 °C
NaOH	–	0.0824	0.0692
KAc	0.2338	0.2251	0.2116
MgCl ₂	0.3347	0.3278	0.3205
K ₂ CO ₃	0.4314	0.4316	0.4317
Mg ₂ NO ₃	0.5736	0.5289	0.4991
KI	0.7211	0.6886	0.6696
NaCl	0.7567	0.7529	0.7487
KCl	0.8677	0.8434	0.8295
KNO ₃	0.9596	0.9358	0.9079

Taramalı Elektron Mikroskop Görüntüleri (SEM) ve Partikül Boyutu Analizi

Yoğurt tozlarına ait SEM görüntüleri taramalı elektron mikroskopu (JSM-7001F, JEOL, Japonya) kullanarak çekilmiştir. Örnekler görüntüleme işleminden önce altın-paladyum (Quorum SC7620, İngiltere) ile kaplanmıştır. Taramalı elektron işlemi 5Kv'da 100x büyütme koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Partikül boyutu analizi ise kuru besleme ünitesine sahip lazer kırınımı prensibine göre partikül analizi cihazında (Mastersizer 3000; Malver Instruments Ltd., Worcestshire, İngiltere) tespit edilmiştir. Sauter çapı (alan-bazlı çap) (D[3,2]) ve d₅₀ (partiküllerin %50'sinin belirlenen değerden

düşük çapı olduğunu belirtmektedir) parametreleri değerlendirme kriteri olarak seçilmiştir.

Matematiksel Modeller

Yoğurt tozlarına ait nem sorpsiyon izotermeleri denge nem içeriklerinin ortam su aktivitesine karşı grafiklerinin çizilmesi ile elde edilmiştir. Çizelge 2'de gösterilen 3 farklı model Oswin (1946), Brunauer vd. (1938), Guggenheim, Anderson, ve de Boer (GAB) (Van der Berg ve Bruin, 1981) nem sorpsiyon eğrilerine uyarlanmıştır. Model parametreleri değerleri lineer olmayan regresyon analizleri ile Sigma Plot 10.0 yazılımı vasıtasıyla hesaplanmıştır.

Çizelge 2. Yoğurt tozlarının deneysel adsorpsiyon verilerine uygulanan matematiksel modeller
Table 2. Equations describing the sorption equilibrium isotherms of yoghurt powders

Model İsmi	Model
Oswin	$M = a \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^b$
BET	$M = a \left(\frac{m_0 C a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + C a_w)} \right)$
GAB	$M = a \left(\frac{m_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \right)$

a, b, C, K ve M₀ ve M denklemler katsayıları

İ. Atalar

Adsorpsiyona ait net izosterik ısı ya da differansiyel entalpi q_{st} toplam ısı adsorpsiyonundan su buharı ısısının Q_{st} çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Diferansiyel entalpi Clausiuse Clapeyron eşitliği kullanarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\left[\frac{\partial \ln a_w}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = \frac{Q_{st} - \lambda}{R} = - \frac{q_{st}}{R} \quad (1)$$

Adsorpsiyon izosterik ısı, sabit nem içeriğinde $\ln(a_w)$ değerinin $1/T$ değerine karşı eğimleri belirlenerek tespit edilmiştir. R evrensel gaz sabitidir (8.314 J/mol K).

Q_{st} değeri ise aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda \quad (2)$$

λ değeri saf suyun gizli ısısı olup sabit (43.95 kJ/mol) olarak alınmıştır. İzoterik ısı (q_{st}) ve differansiyel entropi (S_d) arasındaki ilişki aşağıdaki denkleme gösterilmiştir (Rao ve Rizvi, 1994).

$$-\partial \ln a_w |m = - \frac{q_{st}}{RT} - \frac{S_d}{R} \quad (3)$$

$\ln(a_w)$ değerini sabit nem içeriğinde $1/T$ değerine karşı bir grafiğe işlediğinde q_{st} değeri eğimden hesaplanmakta $\frac{q_{st}}{RT}$ ve S_d değeri S_d/R katsayısından hesaplanmaktadır. Entalpi-entropi dengelenme teorisine göre q_{st} ve S_d arasında lineer bir ilişki vardır ve aşağıdaki denklemden hesaplanmaktadır (Leffer ve Grunwald 1963).

$$q_{st} = T_\beta \cdot S_d = \Delta G_\beta \quad (4)$$

T_β (K) izokinetik sıcaklık iken ΔG_β (J/mol) T_β sıcaklığındaki serbest enerji olup lineer regresyonla tespit edilmektedir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Mikroskobik Görüntüleme ve Partikül Boyutu

Yoğurt tozlarına ait taramalı mikroskop görüntüleri (100x) Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'dan da görüldüğü gibi aglomere olmamış yoğurt tozlarının küçük partiküllerden oluştuğu ve partiküller arasında bağlanmayı oluşturacak köprü

kuvvetlerinin meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Şekil 1b ve 1c, sırasıyla laktoz ve distile su bağlayıcıları kullanılmış yoğurt tozlarına ait görüntülerdir. Aglomerasyon işlemiyle birlikte partiküller arası köprülerin oluştuğu, partikül boyutunun arttığı ve gözenekli yapının meydana geldiği şekillerden anlaşılmaktadır. Aglomerasyon işlemiyle meydana gelmiş yapının toz ürünlerin iyi bir şekilde rekonstitüye olması için gerekli olan yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir (Skanderby vd., 2009).

Yoğurt tozlarına ait partikül boyutu dağılım grafikleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü üzere tüm örneklerin mono-model dağılımı göstermiştir. Kontrol Yoğurt tozu ile laktoz ve distile su bağlayıcılarına ait ortalama partikül büyüklüğü parametreleri sırasıyla 66.3 ± 1.15 , 183 ± 1.25 ve 173 ± 2.65 μm bulunmuşken Sauter çapları 47.7 ± 0.8 , 139 ± 1.55 ve 132 ± 2.35 μm bulunmuştur.

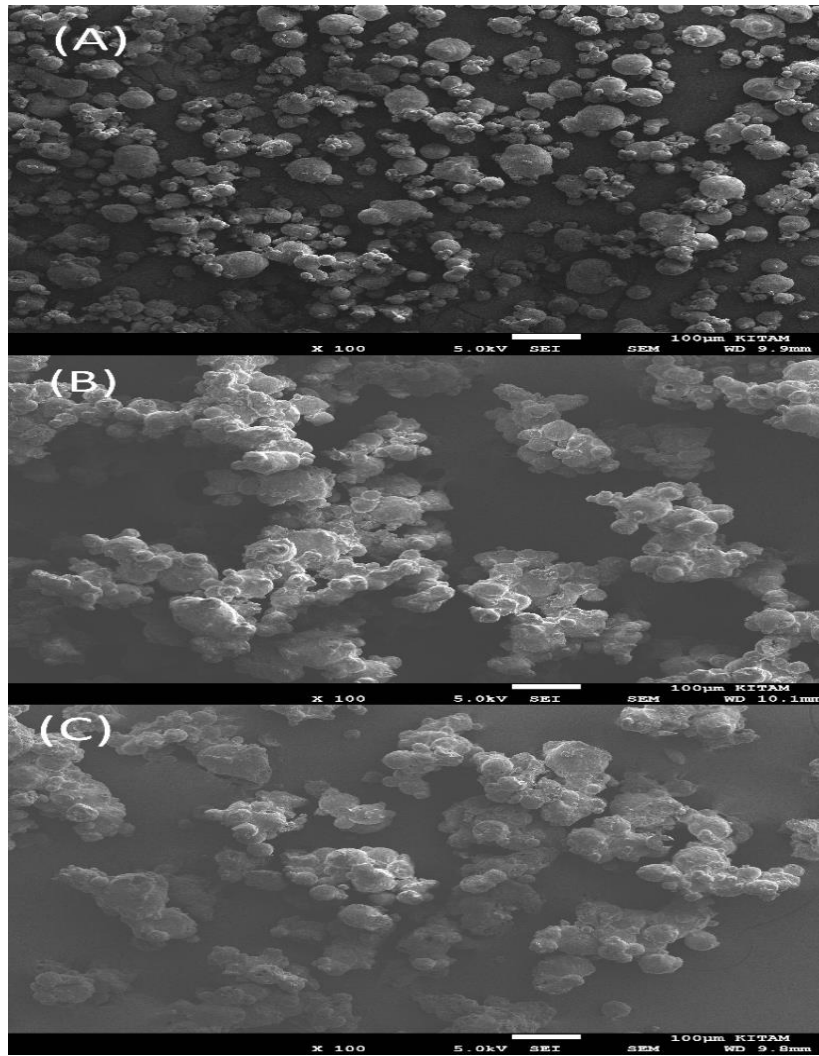
İzotermeler

Kontrol ve aglomere olmuş yoğurt tozlarına ait 10, 20 ve 40°C'deki adsorpsiyon izotermeleri Şekil 3'te gösterilmiştir. İzotermeler sigmoid şekilli olup yoğurt tozları ile ilgili önceki çalışmalarda bezer görünümler tespit edilmiştir (Koç vd., 2010; Seth vd., 2018).

Tüm örneklerde sabit su aktivitesi değerlerinde sıcaklığın azalması ile absorbe olan su oranını arttırdığı tespit edilmiştir. Denge nem içeriğinin azalmasında protein ve karbonhidratların düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklara kıyasla daha iyi nem çekmesi temel etkidir (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004). Yoğurt tozlarının yüksek sıcaklıklarda daha az higroskopik olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda su moleküllerinin kinetik enerjilerinin yüksek olduğu ve su adsorpsiyonun düşük olduğu bilinmektedir. Benzer sonuçlar yoğurt tozlarının izotermi ile ilgili çalışmalarda tespit edilmiştir (Koç vd., 2010; Seth vd., 2018). Tüm örneklerin nem adsorpsiyonunda su aktivitesinin 0.5'i geçmesinden sonra belirgin artış tespit edilmiştir. Düşük su aktivite değerlerinde (<0.52), su sadece yüzeyde adsorbe olurken, su aktivite değerleri arttıkça çözünabilir bileşenlerin çözünürlüğü artmakta ve tüm

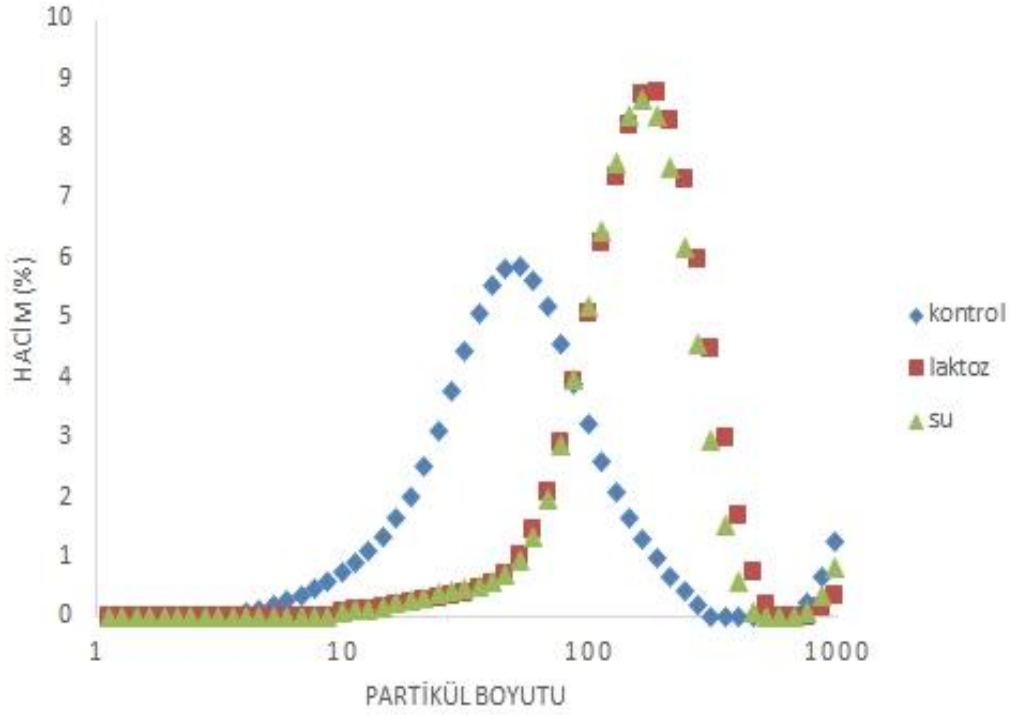
sıcaklıklarda nem içeriğinde artış meydana gelmektedir (Tatar vd., 2014). Su aktivitesinin 0.52 değerinin altında kontrol örneğinin adsorpladığı nem miktarı aglomere olmuş örneklerle kıyasla belirgin bir şekilde yüksek bulunmuştur. Bu durum düşük su aktivitesi değerlerinde suyun sadece yüzeyde adsorplanmasına bağlı olarak düşük partikül büyüklüğü gösteren kontrol örneğinde yüzey alanının fazla olması adsorplanan nem içeriğini artırmıştır. Su aktivitesinin 0.52 değerini aşmasıyla aglomere tozlar ile aglomere olmamış kontrol örneğinin nem adsorplama

değerleri birbirine yaklaşmıştır. Aglomere yoğurt tozlarında laktoz bağlayıcısının kullanılması saf suya kıyasla yüksek su aktivite değerlerinde nem adsorplama oranını arttırmıştır. Bu durumun laktozun higroskopik özellik göstermesinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Nem adsorpsiyonu için sıcaklığın etkisinin yanı sıra kimyasal kompozisyonun da önemli olduğu bilinmektedir (Tatar vd., 2014). Bu bağlamda higroskopik bağlayıcılar kullanılarak üretilmiş toz örneklerin daha düşük su aktivitele muhafaza edilmeleri gerekmektedir.



Şekil 1. Kontrol yoğurt tozu (a), laktoz bağlayıcısı kullanılarak aglomere edilmiş yoğurt tozu (b) ve distile su bağlayıcısı kullanılarak aglomere edilmiş yoğurt tozuna (c) ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri (100x)

Figure 1. Scanning electron photographs of control yoghurt powder (a), agglomerated yoghurt powder with lactose binder (b) and agglomerated yoghurt powder with distilled water(100x)



Şekil 2. Yoğurt tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri
Figure 2. Particle size distribution of yogurt powders

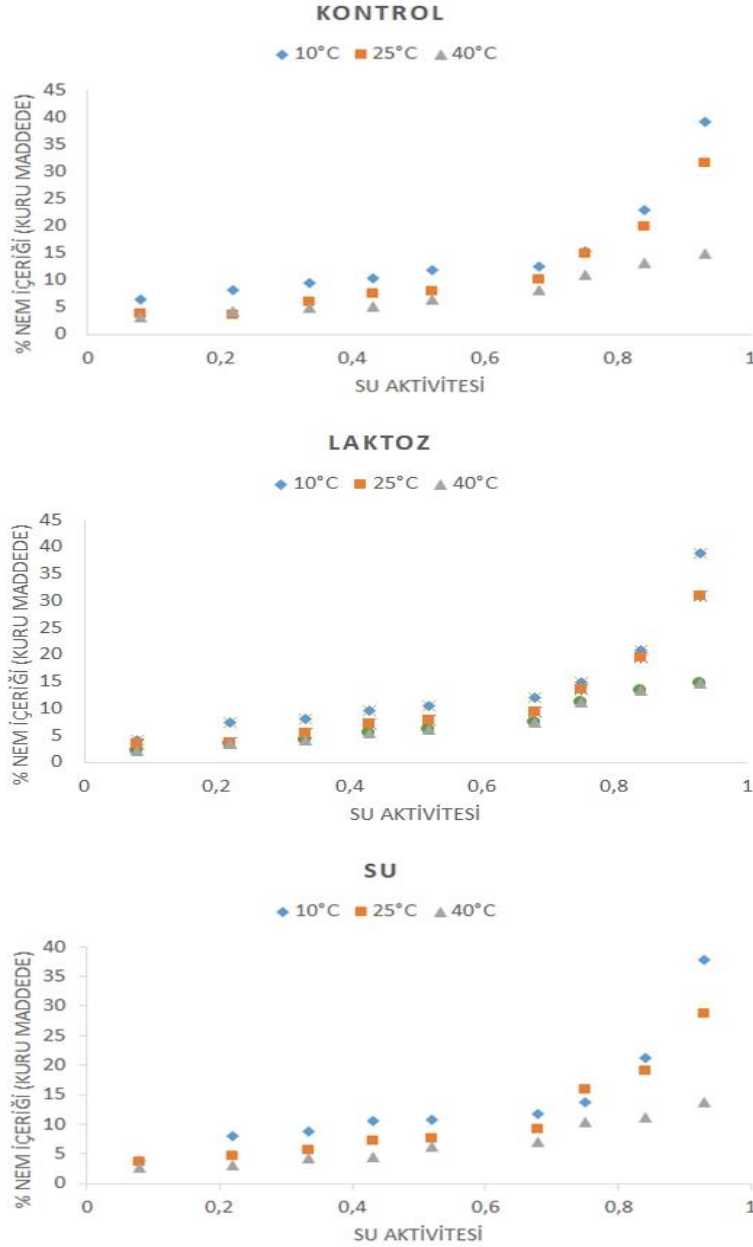
BET, GAB ve Oswin modellerine göre tahminlenen parametreler ile regresyon katsayısı (R^2) ve $RMSE$ (ortalama hata kareleri toplamı kökü) değerleri Çizelge. 3'te gösterilmiştir. Yüksek R^2 ve düşük $RMSE$ değerleri model uygunluğu açısından istenen değerlerdir. Üç model de tüm tozlar için yüksek R^2 ve düşük $RMSE$ değerlerine sahip olduğundan modelleme aşaması için uygun bulunmuştur.

Tek katman formundaki su (M_0) değeri tek tabaka su içeriğini göstermektedir. M_0 değeri bozulma reaksiyonlarının kontrol edilmesinde ve depolama koşullarının tespitinde önem taşımaktadır (Kaya ve Kahyaoglu, 2007). M_0 değeri BET ve GAB denklemleri ile hesaplanmıştır. Bağlayıcı olarak distile su kullanımı 40°C dışındaki sıcaklıklarda laktöz kullanımına göre yüksek M_0 değerine yol açmıştır. Kontrol örneğinin tek katman formundaki su içeriği aglomere olmuş tozlara kıyasla yüksek bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile M_0 değerinde azalış meydana gelmiştir. Bu durum yüksek aktivasyon enerjisi teorisi ile

açıklanabilmektedir (Seth vd., 2018). Enerji sabitleri olan C ve K değerleri sıcaklığa bağlı parametrelerdir. Sabit K değeri çoklu tabakadaki moleküller arasındaki interaksyonun ölçüsüdür. K değeri bire eşit olduğunda tekli tabakanın ötesindeki moleküllerin saf suyla aynı özellikte olduğu anlaşılmaktadır (Edrisi Sormoli ve Langrish, 2015). Tüm sıcaklıklarda tozların K değerleri 0.7932 ile 0.9463 arasında değişiklik göstermektedir. Koç vd. (2010) yoğurt tozunun GAB modeline göre belirlenmiş K değerini 0.85-0.91 arasında belirlemiştir. Seth vd. (2018) tatlandırılmış yoğurt tozuna ait K değerlerini 1-1.02 değerleri arasında bulmuştur. K değerleri sıcaklığın artmasıyla tüm tozlarda düşüş göstermiştir. İzoterm sıcaklıklarından 40 °C hariç tüm sıcaklıklarda laktöz bağlayıcısı kullanılan tozların K değerleri diğer tozlara göre az da olsa yüksek bulunmuştur. C sabiti ise ürün yüzeyi üzerindeki bağlanma bölmelerine su moleküllerin bağlanma kuvvetinin ölçüsüdür. Yüksek C değeri tek tabaka içerisindeki su molekülleri arasında güçlü bağ yapılarının bulunduğunu

göstermektedir. C değerleri K değerlerine göre tüm tozlarda yüksek bulunmuştur. C değerinin 1'den çok büyük olması K değerlerinin ise 1'e yakın olması tekli ve çoklu tabaka nem içeriklerinin bağlama kuvvetleri arasında önemli derecede farklılıklar olduğunu ve çoklu tabakanın ısı sorpsiyonunun saf suyun buharlaşma gizli ısı ile aynı olduğu anlamına gelmektedir (Quirijns vd.,

2005). Bu nedenle yüksek nem içeriklerinde yoğurt tozlarından su moleküllerinin buharlaşması için tozların nem içeriğinin tekli tabaka su içeriğine düşene kadar saf suyun buharlaşma ısısı kadar ısı gerektirmektedir. Bu noktadan sonra katı yüzeyinde güçlü bir şekilde bağlanmış su moleküllerinin uzaklaştırılması için fazla enerji kullanılmalıdır.



Şekil 3. Sıcaklığın yoğurt tozlarının su sorpsiyon izotermi üzerine etkisi
Figure 3. Effect of temperature on water adsorption isotherms of yogurt powders

İ. Atalar

Çizelge 3. Yoğurt tozlarının 10, 25 ve 40 °C'deki sorpsiyon izotermelerinin tespiti için tahmini model parametreleri

Table 3. Experimental parameters of fitted models to experimental data for the sorption isotherm of yoghurt powders at 10, 25 and 40 °C

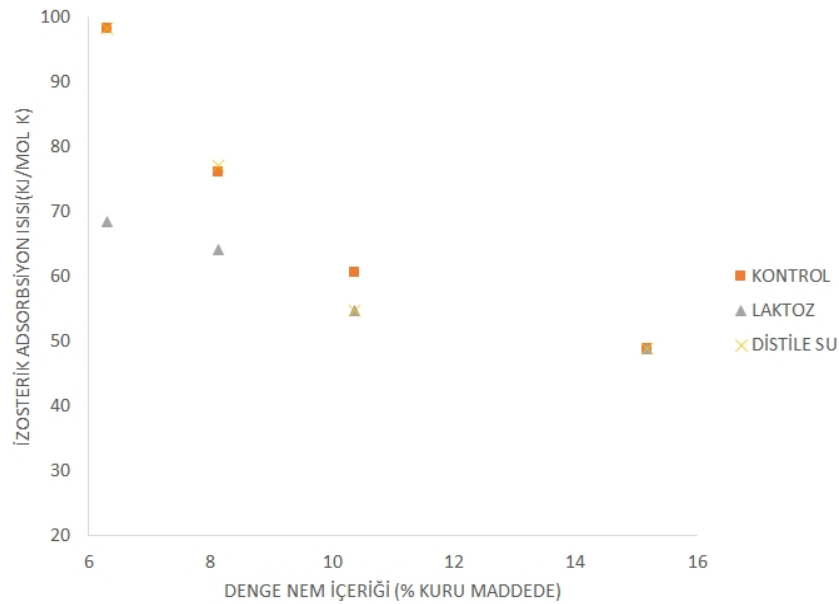
Model	Aw	Parametre	Kontrol			Laktoz			Distile Su		
			10°C	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
Oswin 0.22-0.94		a	10.7704	8.045	6.6768	9.472	7.5399	6.2624	9.7795	8.1255	5.8779
		b	0.479	0.5105	0.3683	0.5281	0.5278	0.4025	0.5033	0.4754	0.3854
		R^2	0.9511	0.9881	0.9698	0.9676	0.9855	0.9574	0.9511	0.9717	0.9556
		RMSE	2.4142	1.0618	0.772	2.0172	1.0817	0.9893	2.387	1.4944	0.8238
BET 0.22-0.53		M_0	5.9247	3.9799	3.1488	5.4931	3.8499	3.2082	5.9531	3.8486	2.8909
		C	875.907	43.4832	420.1835	38.3078	33.5194	20.3194	27.9077	79.767	63.8998
		R^2	0.9478	0.8803	0.9479	0.9292	0.9136	0.9962	0.8759	0.9377	0.883
		RMSE	0.5552	0.8131	0.3039	0.754	0.6776	0.113	1.1405	0.4805	0.5419
GAB 0.22-0.94		M_0	5.0749	4.3344	3.9358	4.5879	4.0419	4.4572	4.71	4.4408	3.5814
		C	56.2407	27.9583	41.0186	-305.77	28.4904	8.8584	-414.11	28.4821	23.9882
		K	0.9333	0.9229	0.8221	0.9463	0.9304	0.7932	0.939	0.9057	0.8234
		R^2	0.9789	0.9919	0.9822	0.9833	0.9918	0.972	0.9622	0.9783	0.9673
		RMSE	1.7262	0.9442	0.6409	1.5632	0.9399	0.8655	2.1297	1.4134	0.8164

a , b , C , K ve M_0 denklem katsayıları. R^2 regresyon katsayısı, RMSE ortalama hata kareleri toplamı kökü.

Termodinamik Özellikler

Su buharı ile adsorbant gıda maddesi arasındaki etkileşimin ölçüsü olan izosterik ısı sorpsiyonu değerleri Q_{st} sıcaklığın etkisinin tespiti açısından önem taşımaktadır. In (am) değerlerine karşı $1/T$ değerleri sabit nem içeriklerinde grafiğe işlenerek bu grafiklerin her bir nem içeriğinde eğimleri

vasıtasıyla net izosterik ısı sorpsiyonu (q_{st}) değerleri elde edilmiştir. Yoğurt tozlarına ait q_{st} değerleri denge nem içeriği değerlerine bağlılık göstermektedir. Kontrol örneği ile laktoz ve distile su ile aglomere olmuş yoğurt tozlarına ait denge nem içeriğindeki izosterik ısı adsorpsiyonu değerleri Şekil. 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Sıcaklığın yoğurt tozlarının izosterik ısı sorpsiyonu üzerine etkisi
Figure 4. Effect of temperature on isosteric heat sorption of yoghurt powders

İzoterik ısı sorpsiyonu değerleri %6 ve %8 denge nem içeriğinde laktoz kullanılarak üretilmiş aglomere yoğurt tozlarında diğer tozlara kıyasla düşük bulunmuştur. Denge nem içeriği arttıkça izosterik ısı sorpsiyonu değerleri azalarak birbirine yakınlaşmıştır. Benzer bulgular farklı çalışmalarda rapor edilmiştir (Ayrancı ve Duman, 2005; Seth vd., 2018; Tatar vd., 2014). Bu durum düşük nem içeriklerinde sorpsiyonun hidrofilik grupların üzerinde olduğunu, nem içeriği arttıkça tozun şiştiğini ve su moleküllerinin bağlanabilmesi için yüksek enerjili bölmelerin açıldığını işaret etmektedir. Böylece yüksek nem içeriğinde düşük izosterik ısı sorpsiyonu meydana gelmektedir. İzoterik ısı sorpsiyonuna ait modeller power law modeline uyarlanarak tespit edilmiştir.

$$Q_{st} = 408(EMC)^{-0.793} \quad R^2 = 0.9782 \quad (KONTROL)$$

$$Q_{st} = 423(EMC)^{-0.82} \quad R^2 = 0.9196 \quad (DİSTİLE SU)$$

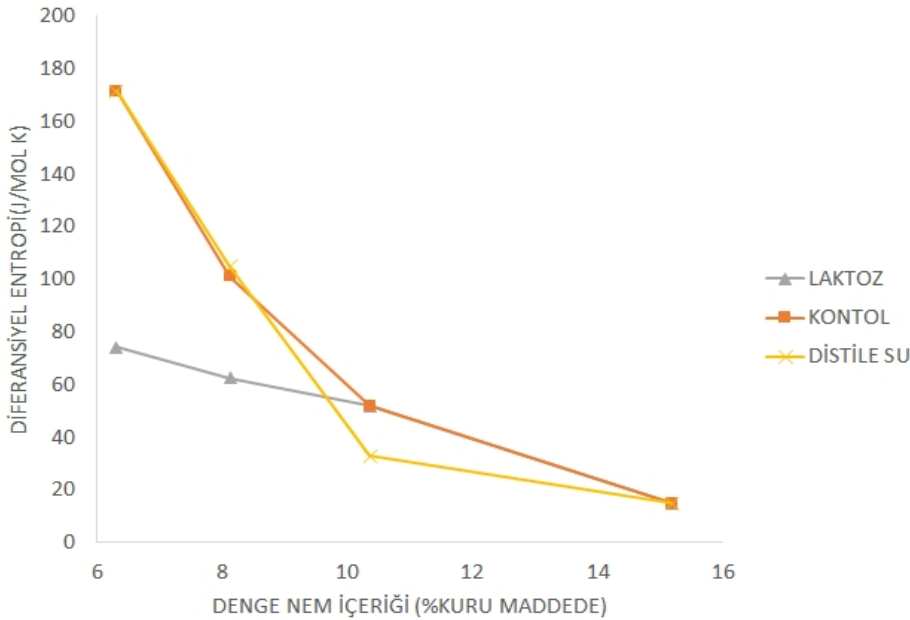
$$Q_{st} = 144(EMC)^{-0.401} \quad R^2 = 0.9705 \quad (LAKTOZ)$$

Kontrol örneği ile aglomere olmuş yoğurt tozlarına ait diferansiyel entropi değişimleri (S_d) Şekil 5'te gösterilmiştir. Değerler benzer şekilde power law modeline uyarlanmıştır.

$$S_d = 32523(EMC)^{-2.794} \quad R^2 = 0.9907 \quad (KONTROL)$$

$$S_d = 37558(EMC)^{-2.905} \quad R^2 = 0.969 \quad (DİSTİLE SU)$$

$$S_d = 2532(EMC)^{-1.805} \quad R^2 = 0.869 \quad (LAKTOZ)$$

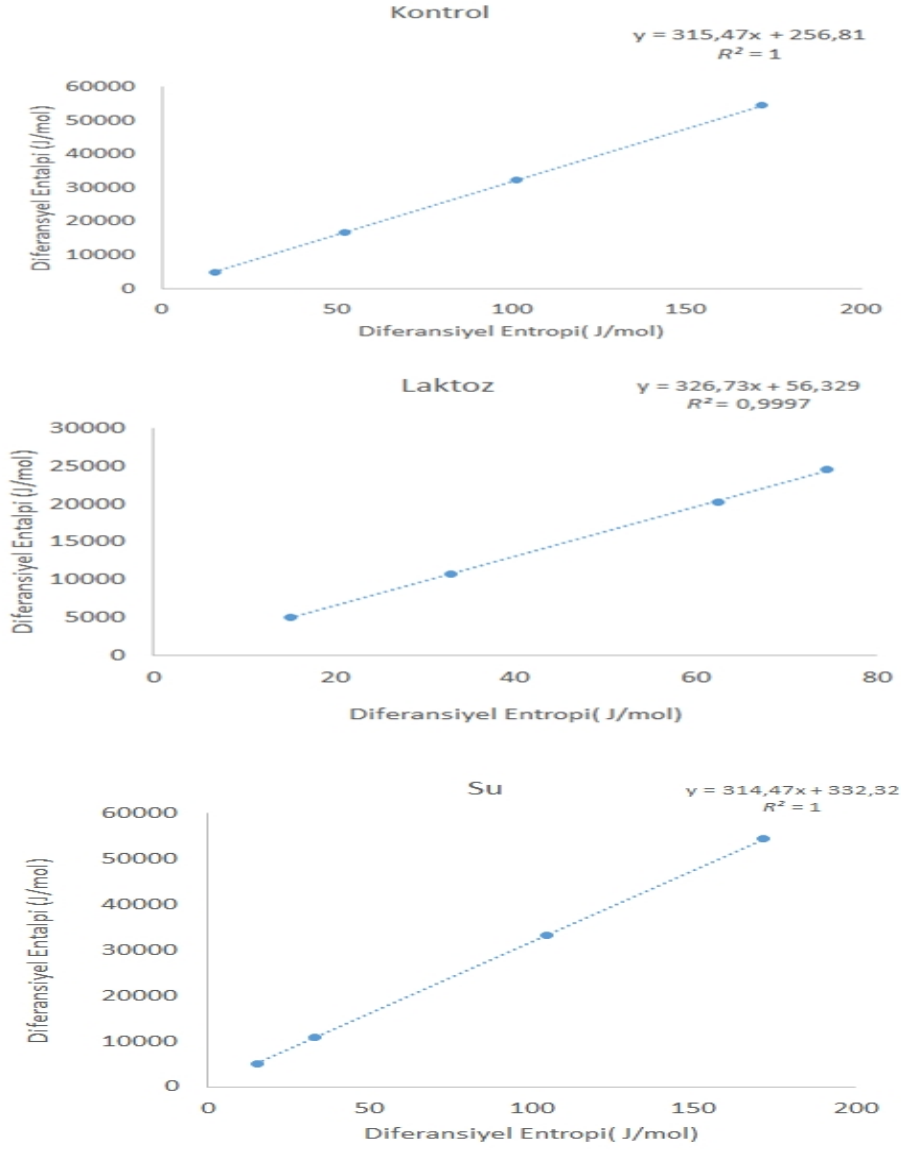


Şekil 5. Yoğurt tozlarına ait sorpsiyonun diferansiyel entropi grafikleri
Figure 5. Differential entropy of sorption of yoghurt powders

Belirli nem içeriklerine ait entalpi-entropi grafikleri lineer regresyon uygulanarak denklem 3'e göre hesaplanmıştır. Şekil 6'da diferansiyel entalpi değerleri ile entropi değerlerinde lineer bir ilişkinin mevcut olduğu elde edilen yüksek regresyon katsayısı ile tespit edilmiştir

Kontrol ile laktoz ve distile su ile aglomere edilmiş yoğurt tozları için regresyon katsayısı sırasıyla $R^2 = 1$, $R^2 = 0.999$ ve $R^2 = 1$ olarak belirlenmiştir.

İzokinetik sıcaklık (T_β) ve serbest enerji (ΔG_β) değerleri Gibbs yasası olarak da bilinen denklem 4'e göre hesaplanmıştır. Kontrol yoğurt tozu ile laktoz ve distile su bağlayıcıları kullanılarak aglomere olmuş yoğurt tozları için T_β değerleri sırasıyla 315.47, 326.73 ve 314.47 K bulunmuşken ΔG_β değerleri 0.256, 0.056 ve 0.332 kJ/mol olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. Yoğurt tozlarına ait diferansiyel entropi değerlerine karşı diferansiyel entalpi grafiği

Figure 6. Differential enthalpy values versus differential entropy values of yoghurt powders

İzokinetik sıcaklık değeri (T_{β}) aynı hızda tüm sorpsiyon reaksiyonların meydana geldiği sıcaklık olup maddenin kompozisyonuna göre değişiklik göstermektedir. T_{β} değeri kontrol yoğurt tozu ile laktoz ve distile su ile aglomere edilmiş yoğurt tozları için sırasıyla 315.47, 326.73 ve 314.47 K olarak tespit edilmiştir. Entalpi-entropi dengelenme teorisinin doğruluğu sıcaklık değerlerinin harmonik ortalamalarının ($T_{hm}=296.12K$) kıyaslanmasıyla gerçekleştiril-

miştir. T_{β} değerlerinin T_{hm} değerlerinden büyük olması sorpsiyon mekanizmasının entalpi kontrollü olduğunu göstermektedir (Spada vd., 2013). ΔG_{β} değerleri ise su için sorbent maddenin affinitesini göstermekte olup negatif olması durumunda nem sorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, pozitif olması durumunda ise olmadığını göstermektedir (Yogendrarajah vd., 2015). Tüm yoğurt tozu örneklerinde nem çekme işleminin kendiliğinden meydana geldiği ve ΔG_{β}

değerlerinin kontrol ile laktoz ve distile su ile aglomere edilmiş yoğurt tozları için sırasıyla 0.265, 0.056 ve 0.332 (kJ/mol) olduğu tespit edilmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada aglomere olmamış kontrol yoğurt tozu ve laktoz ve distile su bağlayıcıları kullanılarak üretilmiş aglomere yoğurt tozlarına ait 10, 25 ve 40°C sıcaklık derecelerindeki nem sorpsiyon izotermeleri incelenmiştir. Denge nem değerleri sıcaklığın artması ile azalma göstermiştir. Tüm örneklerin nem adsorpsiyonunda su aktivitesinin 0.5'i geçmesinden sonra belirgin artış tespit edilmiştir. Su aktivitesinin 0.52 değerinin altında kontrol örneğinin adsorpladığı nem miktarı, diğer tozlara kıyasla daha fazla yüzey alanının sahip olması nedeniyle adsorplanan nem içeriğini artmasına neden olmuştur. Su aktivitesinin 0.52 değerini aşmasıyla aglomere tozlar ile aglomere olmamış kontrol örneğinin nem adsorplama değerleri birbirine yaklaşmıştır. Laktoz bağlayıcısının kullanılması saf suya göre higroskopik özellik göstermesinden dolayı yüksek su aktivite değerlerinde nem adsorplama oranını arttırmıştır. Yoğurt tozlarının denge nem içeriği değeri arttıkça tüm tozlarda izosterik ısı sorpsiyonu değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Diferansiyel entalpi değerleri ile entropi değerlerinde lineer bir ilişkinin mevcut olduğu tespit edilmiş olup T_{β} değerlerinin T_{hm} değerlerinden büyük olması tüm yoğurt tozu örneklerinde nem çekme işleminin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Atalar, I., Yazici, F. (2018a). Effect of different binders on reconstitution behaviors and physical, structural, and morphological properties of fluidized bed agglomerated yoghurt powder. *Dry Technol*, article in press <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1529038>

Atalar, I., Yazici, F. (2018b). Influence of top spray fluidized bed agglomeration conditions on the reconstitution property and structure modification of skim yoghurt powder. *J Food Process Pres*, 42 (1): 1-10.

Ayranci, E., Duman, O. (2005). Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C. *J Food Eng*, 70 (1): 83-91.

Basu, S., Shivhare, U. S., Mujumdar, A. S. (2006). Models for sorption isotherms for foods: A review. *Dry Technol*, 24 (8): 917-930.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc*, 60: 309-319.

Edrisi Sormoli, M., Langrish, T. A. G. (2015). Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. *LWT - Food Sci Technol*, 62 (1): 875-882.

Kaya, S., Kahyaoglu, T. (2007). Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. *J Food Eng*, 78 (2): 413-421.

Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT - Food Sci Technol*, 37 (4): 429-438.

Koç, B., Yilmazer, M. S., Balkir, P., Ertekin, F. K. (2010a). Moisture sorption isotherms and storage stability of spray-dried yogurt powder. *Dry Technol*, 28 (6): 816-822.

Kumar, P., Mishra, H. N. (2006). Moisture sorption characteristics of mango-soy-fortified yogurt powder. *Int J Dairy Technol*, 59 (1): 22-28.

Kurt A, Kahyaoglu T. (2014). Characterization of a new biodegradable edible film made from safflower glucomannan. *Carbohydr Polym*, 104 (0): 50-58.

Leffer, J. E., Grunwald, E. (1963). Rates and equilibria of organic reactions. New York: John Wiley.

Oswin, C. R. (1946). The kinetics of package life, III. Isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65:419-421.

Quirijns, E. J., Van Boxtel, A. J. B., Van Loon, W. K. P., Van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *J Sci Food Agric*, 85 (11): 1805-1814.

- Rao MA, Rizvi SSH (1994) Engineering properties of foods, 2nd edn. Marcel Dekker Inc, New York
- Saricaoglu, F. T., Turhan, S. (2017). Functional and Film-forming Properties of Mechanically Deboned Chicken Meat Proteins. *Int J Food Eng*, 13 (11): 1-16.
- Seth, D., Dash, K. K., Mishra, H. N., Deka, S. C. (2018). Thermodynamics of sorption isotherms and storage stability of spray dried sweetened yoghurt powder. *J Food Sci Technol*, 55 (10): 4139-4147.
- Skanderby, M.; Westergaard, V.; Partridge, A.; Muir, D. D. (2009). Dried Milk Products. In Dairy Powders and Concentrated Products; Tamime, AY., Ed.; Wiley- Blackwell: New York, pp 180-234.
- Spada, J. C., Noreña, C. P. Z., Marczak, L. D. F., Tessaro, I. C. (2013). Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed pinhão (Araucaria angustifolia seeds) starch as wall material. *J Food Eng*, 114 (1): 64-69.
- Tatar, F., Cengiz, A., Kahyaoglu, T. (2014). Effect of Hemicellulose as a Coating Material on Water Sorption Thermodynamics of the Microencapsulated Fish Oil and Artificial Neural Network (ANN) Modeling of Isotherms. *Food Bioprocess Tech*, 7 (10): 2793-2802.
- Van den Berg, C., Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects (In Water activity: influences on food quality). New York: Academic Press.
- Yogendrarajah P, Samapundo S, Devlieghere F, de Saeger S, de Meulenaer B (2015). Moisture sorption isotherms and thermo- dynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.). *LWT - Food Sci Technol*, 64:177-188.