

**T.C.**  
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**  
**2021-YL-078**

**ENKAPSÜLE PROPOLİS TOZUNUN NEM SORPSİYON**  
**İZOTERMİ, TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ VE KİNETİK**  
**STABİLİTESİ**

**BENGİSU DUMANOĞLU**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**  
**Doç. Dr. Mehmet KOÇ**

Bu tez Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından MF-20016 proje numarası ile desteklenmiştir.

**AYDIN-2021**

## TEŞEKKÜRLER

Yüksel lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mehmet KOÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında desteğini hiç esirgemeyen bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, ilgi ve desteğini gördüğüm, her soruma cevap veren ve her zaman yanımda olan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Aslı ZUNGUR BASTIOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Çalışma süresince yardımlarını ve desteğini her zaman hissettiğim Ulaş BAYSAN ve Semra BOZKURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Manevi olarak bana hep destek olan arkadaşlarım Ayşegül Cemile ROLLAS, Özge AKAR, Öznur COŞKUN ve Ömer Cem ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan canım annem Belma DUMANOĞLU, babam İbrahim DUMANOĞLU ve abim Raif DUMANOĞLU'na çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

KABUL VE ONAY .....	i
TEŞEKKÜRLER .....	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
ÖZET .....	xiii
ABSTRACT .....	xv
1. GİRİŞ.....	17
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	21
2.1. Propolis.....	21
2.1.1. Propolisin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	21
2.1.2. Propolisin Kullanım Alanları.....	22
2.2. Enkapsülasyon .....	24
2.2.1. Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon .....	27
2.2.2. Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon .....	28
2.3. Nem Sorpsiyon İzotermi.....	29
2.3.1. Su.....	29
2.3.2. Gıdaların Nem Sorpsiyon İzotermi .....	33
2.3.3. Sorpsiyon İzotermi Üzerine Etki Eden Faktörler.....	36
2.3.4. Nem Sorpsiyon İzoterm Tayini .....	37
2.3.5. Sorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi.....	38
2.3.6. İzotermilerin Modellenmesi .....	41
2.4. Termodinamik Özellikler.....	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
3.1. Materyal.....	51

3.2. Yöntem .....	51
3.2.1. Enkapsüle Propolis Tozlarını Nem Sorpsiyon Eğrilerinin Belirlenmesi.....	51
3.2.2. Termodinamik Özelliklerin Hesaplanması .....	53
3.2.3. Depolama Analizleri ve Kinetik Stabilitenin Belirlenmesi .....	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	58
4.1. Enkapsüle Propolis Tozlarının Nem Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Verilerinin Matematiksel Modellenmesi .....	58
4.2. Termodinamik Özellikler.....	67
4.2.1. Sorpsiyon Isısı (Diferansiyel entalpi) ve Diferansiyel Entropi.....	67
4.2.2. Gibbs Serbest Enerji ( $\Delta G$ ) .....	70
4.2.3. Yayılma Basıncı .....	72
4.2.4. İntegral Entalpi ve İntegral Entropi.....	73
4.3. Depolama Analizleri.....	75
4.3.1. Nem içeriği, Su aktivitesi ve Camsı Geçiş Sıcaklığı.....	76
4.3.2. Toplam Fenolik Madde, Yüzey Fenolik Madde ve Antioksidan Aktivite .....	83
4.3.3. Kinetik Modelleme.....	91
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR .....	95
EKLER.....	116
BİLİMSEL ETİK BEYANI .....	119
ÖZ GEÇMİŞ.....	120

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><math>a_w</math></b>	: Su aktivitesi
<b><math>a,b,c,d,k,n</math></b>	: Sorpsiyon izoterm model sabiti
<b><math>A_m</math></b>	: Su molekülü alanı
<b><math>D_s</math></b>	: Diferansiyel entalpi
<b><math>D_h</math></b>	: Diferansiyel entropi
<b><math>F_w</math></b>	: Bir sistemdeki suyun fugasitesi
<b><math>F_{w_0}</math></b>	: Saf sıvı su fugasitesi
<b><math>H_l</math></b>	: Su buharının yoğunlaşma ısısı (kJ/mol)
<b><math>H_m</math></b>	: Tek tabaka su sorpsiyon ısısı (kJ/mol)
<b><math>H_n</math></b>	: Çok tabaka su sorpsiyon ısısı (kJ/mol)
<b><math>M</math></b>	: Nem içeriği (kg su/kg kuru madde)
<b><math>M_w</math></b>	: Denge nem miktarı (g su/g kuru madde)
<b><math>M_0</math></b>	: Tek tabaka nem içeriği (kg su/kg kuru madde)
<b><math>M_{0,5}</math></b>	: $a_w=0,5$ 'te nem içeriği (kg su/kg kuru madde)
<b><math>MC</math></b>	: Nem içeriği (%)
<b><math>N</math></b>	: Deneysel veri sayısı
<b><math>P</math></b>	: Gıdada bulunan suyun buhar basıncı ve basıncı
<b><math>P_0</math></b>	: Saf su buhar basıncı

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<b>P<sub>2</sub></b>	: Dış basınç
<b>R</b>	: Gaz sabiti (kJ/mol.K)
<b>R<sup>2</sup></b>	: Regresyon katsayısı
<b>RH</b>	: Relatif rutubet
<b>RMSE</b>	: Standart hatanın kara kökü
<b>SD</b>	: Serbestlik derecesi
<b>S<sub>d</sub></b>	: Diferansiyel sorpsiyon ısısı
<b>T</b>	: Mutlak sıcaklık (K)
<b>T Sıcaklık (°C)</b>	: Sıcaklık (°C)
<b>t</b>	: Süre (s)
<b>KB</b>	: Boltzmann sabiti
<b>VL</b>	: Molar hacim
<b>T<sub>g</sub></b>	: Camı geçiş sıcaklığı (°C)
<b>Q<sub>s</sub></b>	: Sorpsiyon ısısı
<b>Q<sub>st</sub></b>	: Toplam sorpsiyon ısısı
<b>q<sub>st</sub></b>	: Net izosterik sorpsiyon ısısı
<b>ΔH<sub>c</sub></b>	: Su sorpsiyon ısısının fonksiyonu (kJ/mol)
<b>ΔH<sub>k</sub></b>	: Su sorpsiyon ısısının fonksiyonu (kJ/mol)
<b>φ</b>	: Yayılma basıncı
<b>λ</b>	: Suyun buharlaşma ısısı

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
<b>BET</b>	BET Brunauer-Emmet-Teller
<b>DSC</b>	Diferansiyel taramalı kalorimetre
<b>GAB</b>	Guggenheim-Anderson de Boer

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kapsül çeşitleri .....	25
Şekil 2.2 Püskürtmeli kurutucu ile kapsülleme işlemi akım şeması.....	27
Şekil 2.3 Su aktivitesinin bir fonksiyonu olarak gıda stabilite haritası. ....	32
Şekil 2.4 Genel nem sorpsiyon izotermi.....	34
Şekil 2.5 Histeresiz etkisini gösteren tip II sorpsiyon izotermi.....	35
Şekil 2.6 Genelleştirilmiş sorpsiyon izotermlerinde sıcaklığın sorpsiyon izotermi üzerine etkisi.....	36
Şekil 2.7 Sorpsiyon izoterm tipleri.....	39
Şekil 3.8 Clausius-Clapeyron eşitliğine göre $\ln(a_w)$ ve $1/T$ arasındaki ilişki.....	49
Şekil 4.1 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun 4, 25 ve 35 °C'deki adsorpsiyon izotermi.....	60
Şekil 4.2 Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun 4, 25 ve 35 °C'deki adsorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 4.3 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35 °C'de GAB eşitliği kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	66
Şekil 4.4 Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C'de GAB eşitliği kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	66
Şekil 4.5 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun diferansiyel entalpisi ( $q_{st}$ , J/mol) ve diferansiyel entropisi ( $\Delta S$ , J/mol K) .....	69
Şekil 4.6 Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun diferansiyel entalpisi ( $q_{st}$ , J/mol) ve diferansiyel entropisi ( $\Delta S$ , J/mol K) .....	69
Şekil 4.7 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C'de depolanan örneklerin Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ,kJ/mol).....	71
Şekil 4.8 Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C'de depolanan örneklerin Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ,kJ/mol).....	71
Şekil 4.9 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C'de depolanan örneklerin Yayılma basıncı ( $J/m^2$ ).....	73
Şekil 4.10 Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C'de depolanan örneklerin Yayılma basıncı ( $J/m^2$ ).....	73



<b>Şekil 4.11</b> Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için integral entalpi (h) ve integral entropi (s)değerleri.....	74
<b>Şekil 4.12</b> Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için integral entalpi (h) ve integral entropi (s) değerleri.....	75
<b>Şekil 4.13</b> Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince nem içeriğindeki (%) değişim.....	77
<b>Şekil 4.14</b> Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince nem içeriğindeki (%) değişim.....	77
<b>Şekil 4.15</b> Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince su aktivitesindeki değişim .....	78
<b>Şekil 4.16</b> Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince su aktivitesindeki değişim .....	78
<b>Şekil 4.17</b> Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince camsı geçiş sıcaklığı (°C) değişimi .....	80
<b>Şekil 4.18</b> Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince camsı geçiş sıcaklığı (°C) değişimi .....	81
<b>Şekil 4.19</b> Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince toplam fenolik madde miktarındaki (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değişim.....	84
<b>Şekil 4.20</b> Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince toplam fenolik madde miktarındaki (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değişim.....	84
<b>Şekil 4.21</b> Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince yüzey fenolik madde miktarındaki (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değişim.....	85
<b>Şekil 4.22</b> Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince yüzey fenolik madde miktarındaki (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değişim.....	86
<b>Şekil 4.23</b> Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince enkapsülasyon etkinliği (%) değişimi .....	86

<b>Şekil 4.24</b> Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince enkapsülasyon etkinliği (%) değişimi .....	87
<b>Şekil 4.25</b> Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl nem içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince antioksidan aktivitesindeki (mg troloks / g kuru ağırlık) değişim .....	88
<b>Şekil 4.26</b> Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl nem içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince antioksidan aktivitesindeki (mg troloks / g kuru ağırlık) değişim .....	88

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1</b> Gıda bileşenlerinin kapsüllenmesinde kullanılan kaplama malzemeleri .....	26
<b>Çizelge 2.2</b> Sorpsiyon izoterminde kullanılan matematiksel modelleri .....	44
<b>Çizelge 2.3</b> Sorpsiyon izotermi ile ilgili yapılan çalışmalar .....	45
<b>Çizelge 3.1</b> COST- 90 Projesine göre doygun tuz çözeltilerinin hazırlama özellikleri .....	52
<b>Çizelge 3.2</b> Doygun tuz çözeltilerinin 4, 25 ve 35 °C'deki su aktivitesi değerleri .....	52
<b>Çizelge 3.3</b> Doygun tuz çözeltilerinin 60 °C'deki su aktivitesi değerleri .....	55
<b>Çizelge 4.1</b> Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis örnekleri için öngörülen sıcaklıktan bağımsız adsorpsiyon model sabitleri ve $R^2$ , %P ve %RMSE değerleri.....	63
<b>Çizelge 4.2</b> Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis örnekleri için öngörülen sıcaklığa bağlı adsorpsiyon model sabitleri ve $R^2$ , %P ve %RMSE değerleri.....	64
<b>Çizelge 4.3</b> Depolama süresinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin nem içeriği ve su aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu .....	79
<b>Çizelge 4.4</b> Depolama süresinin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin nem içeriği ve su aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu .....	79
<b>Çizelge 4.5</b> Depolama süresince enkapsülasyon yönteminin ve depolama bağıl neminin enkapsüle propolis tozunun nem içeriği ve su aktivitesi değerleri üzerine etkisini gösteren t testi .....	79
<b>Çizelge 4.6</b> Depolama süresinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	81
<b>Çizelge 4.7</b> Depolama süresinin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	82
<b>Çizelge 4.8</b> Depolama süresince enkapsülasyon yönteminin ve depolama bağıl neminin enkapsüle propolis tozunun camsı geçiş sıcaklığı değerleri üzerine etkisini gösteren t testi tablosu .....	82

<b>Çizelge 4.9</b> Depolama süresinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde, yüzey fenolik madde ve antioksidan aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	89
<b>Çizelge 4.10</b> Depolama süresinin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde, yüzey fenolik madde ve antioksidan aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu.....	90
<b>Çizelge 4.11</b> Depolama süresince enkapsülasyon yönteminin ve depolama bağıl neminin enkapsüle propolis tozunun TFM, YFM ve DPPH değerleri üzerine etkisini gösteren t testi tablosu .....	90
<b>Çizelge 4.12</b> Enkapsüle propolis tozların toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesinin (AA) zamanla değişimi belirlenerek; sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik model sonuçları	92

## ÖZET

### ENKAPSÜLE PROPOLİS TOZUNUN NEM SORPSİYON İZOTERMİ, TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ VE KİNETİK STABİLİTESİ

**Dumanoğlu B. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Programı, Yüksek Lisans Tezi, Aydın, 2021.**

**Amaç:** Enkapsüle propolis tozlarının 4, 25 ve 35 °C de nem sorpsiyon izotermi, termodinamik özelliklerinin ve üç farklı depolama bağıl nem içeriğinde tozların depolama stabilitesinin belirlenmesi.

**Materyal ve Yöntem:** Tez çalışması kapsamında hammadde olarak püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile mikroenkapsüle edilmiş propolis tozları kullanılmıştır. Standart statik, gravimetrik yöntem kullanılarak 4, 25 ve 35 °C'de nem sorpsiyon izotermi dokuz farklı bağıl nem değeri sağlayan doygun tuz çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. Literatürde bulunan 12 farklı model sonuçlara fit edilmiştir. Termodinamik özellikler nem sorpsiyon izotermi üzerinden hesaplanmıştır. Depolama analizleri 26 gün boyunca 60 °C sıcaklık ve % 17, 29 ve 42 depolama bağıl nem içeriğinde gerçekleştirilmiştir.

**Bulgular:** Sorpsiyon analizleri sonucunda her iki yöntem ve her üç sıcaklık için kritik su aktivitesi değerinin 0,7, ve izoterm şeklinin Tip III izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının en iyi GAB ve Ferro Fanton modellerine uyum sağladığı belirlenmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının sorpsiyon ısı ve diferansiyel entropi değerlerinin denge nem içeriğinin artması ile azaldığı, Gibbs serbest enerji değerinin sıcaklık artışıyla azaldığı ve negatif değerde olduğu, yayılma basıncının ise sıcaklığın artması ile yükseldiği; her iki yöntemle de enkapsüle edilen propolis tozlarının adsorpsiyonu için integral entalpi ve entropi değerlerinin artan nem içeriği ile azaldığını açıkça göstermektedir. Enkapsüle edilen propolis tozlarının depolaması sonucunda depolama süresi ilerledikçe nem içeriklerinin arttığı, su aktivitesinin ise belirli bir güne kadar arttığı daha sonra stabil kaldığı, camsı geçiş sıcaklığının her iki yöntem içinde depolama bağıl neminin artması ile düştüğü, toplam fenolik madde içeriğinin ise depolama süresince azaldığı saptanmıştır. Enkapsüle propolis tozların toplam fenolik madde miktarının birinci derece kinetik bozunma modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

**Sonuç:** Enkapsüle ürünlerdeki kaplama malzemesinin sorpsiyon izoterm tipini belirlemede oldukça etkili olduğunu anlaşılmıştır. Depolama sırasındaki toplam fenolik ve yüzey fenolik madde miktarındaki değişimlerin yüksek olmaması etkili bir enkapsülasyon işleminin yapıldığını ve üretilen tozun depolama koşullarında stabil olduğunu göstermiştir. Diğer analizler için kinetik modelleme sonucu anlamlı sonuç bulunamamıştır. Bunun için daha uzun depolama süresi, yüksek sıcaklık veya daha yüksek depolama bağıl nem içeriklerinde depolama analizlerinin gerçekleştirilmesi önerilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Enkapsülasyon, Kinetik Stabilite, Nem Adsorpsiyon İzotermi Propolis, Termodinamik Özellikler

## ABSTRACT

### MOISTURE SORPTION ISOTHERM, THERMODYNAMIC PROPERTIES AND KINETIC STABILITY OF ENCAPSULATED PROPOLIS POWDER

**Dumanoğlu B. Aydın Adnan Menderes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Food Engineer Program, Master Thesis, Aydın, 2021.**

**Objective:** Determination of the moisture sorption isotherm, thermodynamic properties of encapsulated propolis powders at 4, 25 and 35 °C and the storage stability of the powders at three different storage relative humidity contents.

**Material and Methods:** Within the scope of the thesis, spray dried and freeze dried microencapsulated propolis powders were used as raw materials. Moisture sorption isotherms at 4, 25 and 35 °C were determined using a standard static, gravimetric method using saturated salt solutions providing nine different relative humidity values. The results were fitted to 12 different models in the literature. Thermodynamic properties were calculated from moisture sorption isotherms. Storage analyses were carried out at 60 °C for 26 days and at of 17, 29 and 42% storage relative humidity.

**Results:** As a result of the sorption analysis, it was found that the critical water activity value for both methods and all three temperatures was 0.7, and the isotherm shape was suitable for Type III isotherm. It was determined that the encapsulated propolis powders fit the best GAB and Ferro Fanton models. The sorption heat and differential entropy values of the encapsulated propolis powders decreased with the the equilibrium moisture content. The Gibbs free energy value was negative and decreased with the increase in temperature. In constant, the spreading pressure increased with the increase in temperature. It clearly shows that the integral enthalpy and entropy values for the adsorption of propolis powders encapsulated by both methods decrease with increasing moisture content. As a result of the storage of the encapsulated propolis powders, it was found that the moisture content increased as the storage period progressed, the water activity increased until a certain day, then remained stable, the glass transition temperature decreased with the increase of the storage relative humidity in both methods. The total phenolic substance content decreased during the

storage period. It was determined that the total phenolic content of the encapsulated propolis powders was suitable for the first order kinetic degradation model.

**Conclusion:** It has been understood that the coating material in the encapsulated products is quite effective in determining the sorption isotherm type. The fact that the changes in the amount of total phenolic and surface phenolic substances during storage were not high showed that an effective encapsulation process was carried out and the produced powder was stable under storage conditions. No significant results were found as a result of kinetic modeling for other analyses. Thus, it has been suggested to carry out storage analyzes at longer storage times at high temperature or higher storage relative humidity contents.

**Keywords:** Encapsulation, Kinetic Stability, Moisture Adsorption Isotherm, Propolis, Thermodynamic Properties



## 1. GİRİŞ

Propolis, arılar (*Apis mellifera L.*) tarafından çeşitli tomurcuk ve bitkilerin farklı salgılarından kovan girişini korumak amacı ile üretilen kompleks reçineli bir maddedir. Rengi yeşil, kırmızıdan koyu kahveye değişir ve kendine has bir kokusu vardır (Baysan vd., 2019; Ghisalberti, 1979). Yapısında flavonoidler, aromatik asitler ve bunların esterlerini içeren fenolik bileşikler yüksek miktarda bulunur (Russo vd., 2002). Propolisin sahip olduğu kimyasal bileşimlerden kaynaklı propolis özütlerinin, antimikrobiyal, antiinflamatuvar, iyileştirici, anestezik, antikaryojenik, antiviral, antikarsinojenik ve antioksidan gibi sağlık açısından birçok yararlı özelliğe sahip olduğu gösterilmiştir (Busch vd., 2017; F. C. Da Silva vd., 2013). Çok çeşitli biyolojik ve farmakolojik özelliklerden dolayı propolis, farklı endüstrilerde farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Kowalski ve Makarewicz, 2017).

Gıda endüstrisinde ise doğal katkı maddelerine olan ilginin artması ile, propolisin sahip olduğu antimikrobiyal ve antioksidan özellikleri, lipid oksidasyonunu geciktirmesindeki potansiyel etkisi, sağlık üzerindeki olumlu etkileri, gıdanın raf ömrünü ve işlevselliğini artırması nedeniyle propolis değerli bir ürün olarak kabul edilmiştir (Viuda-Martos vd., 2008). Ancak bunların yanında, propolisin sahip olduğu bazı özelliklerinden dolayı gıdaya uygulanması zorlaşmaktadır. Bu özelliklerin başında propolisin suda çözünmemesi ve güçlü aroması gelmektedir. Propolisin içerdiği biyoaktif bileşiklerin potansiyeli yüksek olsa da, bu bileşikler yüksek sıcaklık, ışık ve oksijen varlığı gibi olumsuz çevre koşullarında son derece kararsız oldukları bilinmektedir (Zuidam ve Nedović, 2010). Bu kararsız maddelerin yapılarını ve özelliklerini korumalarında kullanılabilecek teknolojilerden biri de enkapsülasyondur.

Bir maddenin veya karışımın başka bir kabuk veya matris oluşturularak hapsedilmesi işlemi enkapsülasyon olarak tanımlanmaktadır (Koç ve Sakin, 2010). Enkapsülasyon işlemi biyoaktif bileşiklerin işlenmesi, depolanması dahil olmak üzere çevresel koşullar altında antioksidan aktivitesini, biyo-yararlanımını, stabilitesini korumak, geliştirmek için alternatif olarak uygulanabilir bir yöntemdir (Karla vd., 2018; Nori vd., 2011). Enkapsülasyon işlemi için birçok farklı yöntem kullanılmasına rağmen püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma en çok kullanılan kapsülleme yöntemleridir (Özkan ve Ersus Bilek, 2014). Püskürtmeli kurutma işlemi, genellikle sıvı formdaki gıda ürünlerinin toz ürüne dönüştürülmesinde tercih

edilen, gıda maddelerinin kapsüllemesinde ise farklı yönlerde avantajlar sağladığı için en fazla kullanılan enkapsülasyon yöntemlerinden biridir. Biyoaktif bileşikler hidrofobik özelliğe sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı genel olarak çok düşük çözünürlük ve biyo-yararlanım sunarlar. Püskürtmeli kurutucu kullanılarak enkapsülasyon işlemi sonucunda elde edilen toz, bu bileşiklerin çözünürlüğünü ve emilimini artırıcı, çevresel ve ısısız bozulmaları ise azaltıcı bir etkiye sahip olduğu için önemlidir (Di Battista vd., 2015; Pang vd., 2014). Dondurarak kurutma ile enkapsülasyon yöntemi ise genellikle ısıya duyarlı canlı mikroorganizmalar, aroma maddeleri, proteinler gibi maddelerin korunması ve stabilitesinin sağlanması için kullanılır (Atak vd., 2017; Desai ve Park, 2005). Dondurarak kurutma işlemi, vakum altında işlemden önce materyalin içindeki suyun dondurulmasını ve dondurulmuş halde liyofilizasyonunu içeren basit bir enkapsülasyon işlemidir (Desai ve Park, 2005). Bunun yanında dondurarak kurutma işleminin işlem süresinin uzunluğu ve yüksek maliyet gibi dezavantajları vardır.

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi kullanılarak propolisin kapsüllemesi sonucunda propolisin sahip olduğu istenmeyen duyuşal özelliklerden kaçınmak, biyoaktivitesini korumak ve suda çözünür bir kapsülleme matrisi oluşturulması ile ürün miktarını arttırmak için bir seçenek olarak görünmektedir (Bruschi vd., 2003; I. A. A. da Silva vd., 2013). Enkapsülasyon yöntemi seçilirken gıda bileşeninin ve kaplama malzemesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kaplanacak gıda bileşenlerinin kullanılacağı yer oldukça önemlidir (Koç vd., 2010). Kaplama materyali olarak genellikle protein yapısında jelatin, peynir altı suyu proteinleri, kazein ve kazeinatlar; karbonhidrat yapısında nişasta, maltodekstrin, pullulan, sakkaroz, maltoz, gam arabik; lipit yapısında hidrojenize bitkisel yağlar, yağ asitleri ve mumlar tercih edilmektedir (Rokka ve Rantamäki, 2010). Kaplama materyallerinin ve kaplama yönteminin stabil bir enkapsüle edilmiş toz üretiminde önemli olduğu kadar bu ürünlerin içermiş olduğu su miktarı ve bu suyun formu da stabiliteye ve ürünün kararlılığına etki etme potansiyeline sahiptir.

Gıda maddelerinin ana bileşeni sudur. Gıdanın sahip olduğu özellikler sudan önemli ölçüde etkilenmektedir. Su bir gıdanın fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal özellikleri hakkında bilgi veren bir bileşendir. Ayrıca, gıdanın depolama paketlenilme karakterini belirleyen, gıdanın stabilitesini etkileyen en önemli faktördür. Gıdanın içerdiği su miktarı gıda bileşenlerinin su tutma kapasiteleri ile ilgilidir (Evrenuz, 1988). Her gıdanın su tutma özellikleri birbirinden farklı ve kendi içinde karakteristiktir. Nem içeriği, kalite özellikleri ve sıcaklık değişimlerinin kaliteleri üzerine etkisi gıda maddeleri tarafından tutulan suyun özellikleri ile ilişkilidir (Andrieu vd., 1985).

Gıda maddeleri, belirli bir bağıl nem veya su aktivitesinde spesifik denge nem içeriğine sahiptir. Suyun gıdadaki rolünün anlaşılması gıda kalitesi, stabilitesi ve güvenliği için önemlidir (Chirife ve Buera, 1995). Nem sorpsiyon izotermi, denge nem içeriği ile belirli bir sıcaklıktaki bağıl nem veya su aktivitesi arasındaki ilişkiyi temsil eder (Zungur Bastıoğlu vd., 2016). Nem sorpsiyon izotermi her gıda maddesi için farklıdır. Gıdaların sorpsiyon izotermelerinin bilgisi, proses parametrelerini, kurutma işlemlerinde kuruma süresini, farklı gıdaların karıştırıldıktan sonra bileşenlerin davranışını tahmin etmek ve ambalaj tipini seçmek için kullanılır. Ek olarak, gıdaların depolanmasında kullanılacak yöntem ve koşullarının belirlenmesi, depolama sırasında gerçekleşebilecek değişikliklerini öngörülmesi için de önemlidir (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004; Rivzi,1995). Gıdanın stabilitesinin korunmasını optimize etmek ve arttırmak için kullanılabilir olduğundan dolayı nem sorpsiyon izotermeleri gıda teknolojisi için çok önemli bir araçtır (Basu vd., 2006; Wani ve Kumar, 2016).

Gıdaların nem sorpsiyon izotermeleri, gıdaların kimyasal özellikleri, fiziksel yapısı ve suyu bağlama oranlarına bağlı olarak değişen, farklı mekanizmalardan oluşan karmaşık bir özelliktir (Zungur Bastıoğlu vd., 2016). Sıcaklık, basınç, ortamın bağıl nemi ve gıdanın bileşimi sorpsiyon izotermelerine etki eden faktörlerdir (Igleias ve Chirife, 1976; Lasekan ve Lasekan, 2000). Bu faktörlere bağlı olarak da gıdaların nem sorpsiyon izoterm şekilleri farklılık göstermektedir. Gıdaların işleme kalitesinin iyileştirilmesi, sorpsiyon özelliklerinin incelenmesini ve matematiksel modellerin geliştirilmesini gerektirir (McMinn ve Magee, 2003). Bu uygulamalara ek olarak izotermelerin belirlenmesi, gıdalarda emilen suyun termodinamik fonksiyonlarının değerlendirilmesi için de önemlidir (Boquet vd., 1978).

Termodinamik özellikler gıda materyalinin dehidrasyon süreci için enerji gereksinimleri, gıda mikro yapısı, su moleküllerinin yüzeydeki ve gıda maddeleri içindeki davranışını, yapısını ve sorpsiyon kinetik parametreleri ile ilgili verileri açıklamaya yardımcı olur (McMinn ve Magee, 2003; Rivzi,1982).

Termodinamik fonksiyonlar sorpsiyon izotermelerinden hesaplanarak, deneysel sonuçların teoriye uygun olarak yorumlanmasına izin verir (Abdenouri vd., 2010). Bu termodinamik fonksiyonlar arasında net izosterik sorpsiyon ısısı, diferansiyel entropi, yayılma basıncı, net integral entalpi ve entropi bulunur.

Belli gıdaların sorpsiyon izotermeleri, izotermelerin sıcaklığa bağlılığı, sorpsiyon ısısının belirlenmesi ve sorpsiyon izotermelerini temsil eden matematiksel modeller üzerine birçok araştırma çalışması literatürde bildirilmiştir (Koç ve Sakin, 2010). Ancak enkapsüle propolis

tozu için yapılan çalışma çok azdır. Bu çalışmaların içeriklerinde sadece püskürtmeli kurutucu kullanılarak enkapsüle edilen propolisin nem sorpsiyon izotermi incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında iki farklı yöntem ile üretilen enkapsüle propolis tozunun standart statik, gravimetrik yöntem kullanılarak 4, 25 ve 35 °C sıcaklıklarda nem adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Literatürde kullanılan 12 farklı matematiksel model ile analiz sonucunda elde edilen verilerin uyumunun incelenmesi amacıyla elde edilen veriler modellere fit edilmiştir. Nem sorpsiyon izotermi model uygunluğu saptanmasından sonra termodinamik parametreleri hesaplanmıştır.

Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile elde edilmiş enkapsüle propolis tozlarının kinetik stabilitesinin belirlenmesi amacıyla 60 °C sıcaklıkta yaklaşık %22, %32 ve %52 bağıl nemde 26 gün süresince depolanmıştır. Depolama süresinde nem içeriği, su aktivitesi, toplam ve yüzey fenolik madde, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan kapasitesi (DPPH) ve camsı geçiş sıcaklığı analizleri 0., 3., 5., 8., 12., 19., ve 26., günlerde gerçekleştirilmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Propolis

Propolis, bal arılarının (*Apis mellifera*) bitkilerin farklı kısımlarından, tomurcuklarından ve sızıntılardan toplanan maddelerden ürettiği doğal, kimyasal olarak kompleks reçineli bir karışımdır (Freires vd., 2016; Wagh, 2013). Yunancadan türetilmiş olan propolis kelimesinin kelime anlamına bakıldığında, pro- "giriş-savunma" ve -polis "şehir" yani kentin savunması anlamına gelmektedir (Burdock, 1998). Propolisin bir başka adı da arı tutkalıdır. Doğada, arılar propolisin mumsu yapısı ve mekanik özelliklerinden faydalanarak kovanlarının yapımında ve onarımında açıklıkları, çatlakları kapatmak, iç duvarları yumuşatmak, rüzgar, yağmur ve kertenkele gibi dış istilacılara karşı koruyucu bir bariyer olarak propolis kullanırlar (Bankova vd., 2014; Burdock, 1998; Wagh, 2013).

Farklı ılıman iklim bölgelerinde bulunan bal arıları çeşitli ağaç (kavak, huş ağacı, kayın, at kestanesi) ve bitkilerden propolis toplarlar (Ghisalberti, 1979; M. C. Marcucci vd., 2001). Propolis değiştirildiği ve arıların kendilerinden salınan tükürük salgıları ile bitkilerden elde edilen diğer maddelerle karıştırıldığı kovana arılar tarafından geri getirilir. Arılar tarafından üretilen propolis özütü, doğal maddelerin son derece kompleks bir karışımı olup oldukça yapışkan bir maddedir (Fiorio, 1948; Volpert ve Elstner, 1993; Walker ve Crane, 1987).

Propolisin botanik kökeni ve kimyasal bileşimi, her bölgenin kendine özgü iklimi ve florasına bağlı olarak değişir (Santos vd., 2014). Farklı propolis örneklerinde 160'tan fazla bileşen tanımlanmıştır (Greenaway vd., 1991; MC C. Marcucci, 1995). Ham propolis genellikle yaklaşık olarak %50 reçine, %30 mum, %10 esansiyel ve aromatik yağlar, %5 polen ve %5 diğer organik ve inorganik maddelerden oluşmaktadır (Burdock, 1998; do Nascimento vd., 2016; Pietta vd., 2002). Propolis içeriğini oluşturan tüm bu maddelerin oranları, propolislerin toplanma yerine ve zamanına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Banskota vd., 2000; Freires vd., 2016).

#### 2.1.1 Propolisin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Propolis, 25 °C üzerinde yumuşak ve esnek bir yapıya sahiptir. Sıcaklık 45 °C üzerinde iken yapışkan ve bu sıcaklığın artması ile çok yapışkan, 60-70 °C de ise propolis sıvı halde bulunur. 15 °C'nin altında ve özellikle donduğunda veya donma noktasına yakın olduğunda sertleşir ve kırılabilir (Husen vd., 1987; Kelly, 1996). Kendine özgü, karakteristik ve hoş

olmayan bir aromatik kokuya, kaynağı ve yaşına bağlı olarak da rengi sarı yeşilden kırmızı-koyu kahverengiye değişir (Marcucci, 1995; Bankova, 2000).

Propolis, %95'lik alkolde yüksek oranda çözünürken aseton, eter ve diğer organik çözücüler ile kısmen ve daha düşük oranda çözünmektedir. Su ile ise çok az veya hiç çözünmez. Kloroform, aseton, eter ve diğer organik çözücülerde kısmen, %95'lik alkolde büyük ölçüde çözünmektedir. Suda çok az veya hiç çözünme göstermez (Kumova vd., 2002).

Propolis bileşenlerinin ayrılması ve tanımlanması için birçok analitik yöntem kullanılmıştır. Propolis örneklerinde, fenolik asitler, flavonoidler ve terpenler dahil olmak üzere 500'den fazla bileşik tanımlanmıştır (Gardanaet vd., 2007; Huang vd., 2014). Propolisin sahip olduğu bazı bileşikler tüm propolis örneklerinin karakteristik özelliklerini belirler. Coğrafi bölge, iklim, çevre koşulları ve hasat mevsimi propolisin özelliklerini etkileyen faktörlerdendir (López vd., 2014; Sawaya vd., 2011).

Flavonoidler ve aromatik asitler, propolisteki en önemli biyoaktif bileşiklerdir. Bunların yanı sıra propolis aromatik asitler (örn., sinamik asit, kafeik asit, ferulik asit), aromatik esterler (örn., sinamik ve kafeik asit eter esterleri), uçucu bileşikler (örn., Geraniyol, nerol, farnesol,  $\beta$ -eudesmol), aromatik bileşikler (örn., vanilin), hidrokarbonlar (örn., eikosan, trikosan, pentakosan), steroidler (örn., kolinasterol, fukosterool, stigmasterol), enzimler (örn.,  $\alpha$ -amilaz,  $\beta$ -amilaz), asitler (örn., palmitik asit, melisik asit, serotik asitler), mikro ve makro mineraller (Mg, Na, Al, Ba, Zn, Fe, Ca, K, Mn, Cl), başlıca monoterpenler ve seskiterpenler tarafından temsil edilen vitaminler (B1, B2, B6, C, E), şekerler ve basit karbonhidratlar içerir (Andrade vd., 2017; Kubiliene vd., 2015; Silici vd., 2017; C. Sun vd., 2015; Walker ve Crane, 1987).

### **2.1.2 Propolisin Kullanım Alanları**

Propolisin sahip olduğu çok yönlü biyolojik ve farmakolojik etkileri nedeniyle tıp, kozmetik ve gıda endüstrisinde geniş uygulama alanı sağlamaktadır (Kujumgiev vd., 1999). Bu uygulamaların temeli propolisin doğal yapısında barındırdığı biyoaktif bileşiklerin varlığından kaynaklanmaktadır (Bankova vd., 2013; Vennat, 1995). Propolisin içerdiği bu biyoaktif bileşikler Banskota vd. (2001); Burdock (1998), Marcucci (1995) yaptığı çalışmalarda da belirtildiği gibi, antioksidan, antimikrobiyal, antiviral, antitümör, antiinflamatuvar ve antikanser özellikler gibi önemli biyolojik aktivitelerden sorumlu olduğu gösterilmiştir (Andrade vd., 2017; Falcão vd., 2010; Jansen-alves vd., 2018; Zancanela vd., 2017).

Son yıllarda gıda üretimi alanındaki tüketici talepleri önemli ölçüde değişmiştir. Bu durumun değişmesinin asıl sebebi; insanların artık yiyecekleri sadece açlığı gidermek ve gerekli besinleri sağlamak için değil, aynı zamanda beslenme kaynaklı hastalıkları önlemek, fiziksel ve zihinsel sağlığı iyileştirmek için tüketim alışkanlıklarını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır (Mollet ve Rowland, 2002; Spinelli vd., 2015; Takachi vd., 2008). Propolis de son zamanlarda popülerlik kazanan ürünler arasındadır çünkü sağlık hedefleri için propolisin içerdiği çok sayıda biyoaktif bileşik arasında antioksidanlar büyük ilgi uyandırmıştır. Bu bileşiklerin oksidatif kimyasal reaksiyonların sıklığını azaltarak insan vücudunu serbest radikallerin neden olduğu hücre hasarından koruma etkisi vardır (Andrade vd., 2017; do Nascimento vd., 2016; Pietta vd., 2002). Bu nedenle propolis iltihaplanma, kalp hastalığı, diyabet, yaşlanma, kanser gibi hastalıkları önlemek için içecek ve yiyeceklerde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Banskota vd., 2000; Mohammadzadeh vd., 2007). Ayrıca propolis, Gram-pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı gıdalarda koruyucu olarak kullanılacak önemli bir özellik olan antimikrobiyal aktivite göstermesi açısından da değerlendirilmiştir (Silici ve Kutluca, 2005).

Koc vd. (2007) yaptığı çalışmada elma, portakal, beyaz üzüm ve mandalina olmak üzere dört pastörize edilmemiş meyve suyunda Türk propolis uygulamalarının etanolik ekstraktının, karşılık gelen bozulmuş meyve sularından izole edilmiş 6 farklı mayaya karşı antifungal etkisini incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda propolis, bozulmuş meyve sularından maya izolatlarına karşı önemli antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu, propolisin mantar bozulmasına yatkın gıdalar için doğal bir koruyucu olarak daha fazla çalışmaya değer olduğu sonucuna varılmıştır.

Diğer bir Yang vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada propolisin antimikrobiyal aktivitesi kullanarak portakal suyunun korunması amaçlanmıştır. Uzunca bir süredir piyasaya sürülen portakal sularında koruyucu olarak sodyum benzoat, potasyum sorbat ve bunların karışımları gibi çeşitli kimyasal bileşiklerin kullanımına karşın alternatif bir yöntem arayışı içine girilmiştir. Alkol içermeyen propolisin alternatif ve sentetik olmayan bir portakal suyu koruyucusu olarak kullanılabilceği varsayılmış ve bu amaçla da propolis emülsiyonunun portakal suyu üzerindeki koruyucu etkisi 35 güne kadar devam ettiği belirlenmiştir. Propolis emülsiyonunun, bakteri büyümesinde ve L-askorbik asit bozunmasında önemli bir inhibisyon gösterdiği bulgulanmıştır.

Depolama sırasında propolis etanolik ekstraktının meyveli yoğurdun bazı özelliklerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır ve buna göre propolis etanolik ekstraktının yoğurt oluşum

mekanizmasını olumsuz etkilemediğini göstermiştir. Ayrıca propolisin yoğurdun antioksidan kapasitesini artırarak besinsel faydalarını artırdığı bulgulanmıştır (Güney ve Ertürk, 2020).

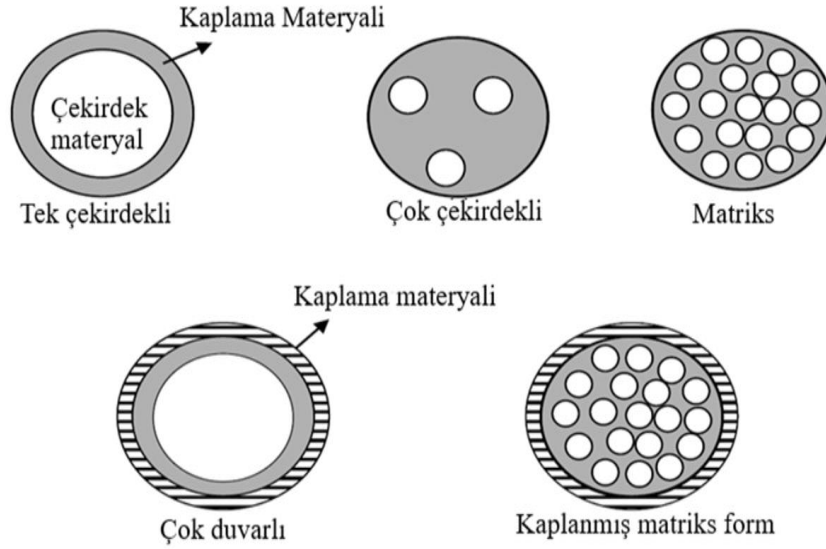
Propolisin yukarıda bahsedildiği gibi bial, antiinflamatuvar, anestezik, antioksidan ve diğer özelliklere sahip olduğu bilinmekte olduğundan, potansiyel kullanımlarının listesi çok fazladır (Burdock, 1998; Sforcin, 2007). Bununla birlikte, propolisin suda çözünmezliği ve güçlü aroması nedeniyle gıdaya uygulanması zordur. Kapsülleme yöntemleri propolisin sahip olduğu bu olumsuz duyuusal etkileri azaltmak ve bir gıda bileşeni olarak kullanılmasını sağlamak için bir alternatiftir. Çalışmalar propolisin kapsüllenmesinin etkili bir çözüm olduğunu göstermiştir. (Bruschi vd., 2003; da Cruz Almeida vd., 2017; Nori vd., 2011).

## **2.2 Enkapsülasyon**

Enkapsülasyon, bir maddeyi (aktif madde) başka bir madde içinde hapsederek, nanometre (nano-kapsülleme), mikrometre (mikrokapsülleme) veya milimetre ölçeğinde (Burgain vd., 2011) parçacıklar üreten bir işlem olarak tanımlanabilir (Lakkis, 2016; Ray vd., 2016; Zuidam ve Nedović, 2010). Partikül boyutu 1 µm'nin altında olduğunda sırasıyla nanopartiküller, nanokapsüller, nanosferler olarak (Remun~a'n ve Alonso, 1997), 3–800 µm arasında çapa sahip partiküller mikropartiküller, mikrokapsüller veya mikrosferler ve 1000 µm'den büyük partiküller, makro partiküller olarak adlandırılmaktadır (Jyothi vd., 2010; Thies, 1996).

Kaplanmış malzeme (aktif madde), çekirdek, dolgu, aktif, dahili, yük veya iç faz olarak; kapsül oluşturan aktif maddeyi içine alan madde ise genellikle kaplama, zar, kabuk, kapsül, taşıyıcı malzeme, dış faz veya matris olarak adlandırılır (Zhongxiang Fang ve Bhandari, 2010; Maleki Majd vd., 2013; Risch, 1995; Zuidam ve Nedović, 2010). Kaplanmış veya hapsedilmiş malzeme genellikle sıvıdır, ancak katı veya gaz da olabilir (Gibbs vd., 1999).





**Şekil 2.1** Kapsül çeşitleri (Gibbs vd., 1999)

Şekil 2.1’de gösterildiği gibi tekli, çok duvarlı, düzensiz, çok çekirdekli ve matriks olmak üzere farklı şekillere sahip mikrokapsüller vardır. Aynı kapsül çeperi içerisinde birkaç farklı çekirdek parçacığı tutulduğunda bir matriks yapı oluşur. Kapsül çoklu duvar yapısında olduğu durumlarda ise farklı eşmerkezli katmanlar aynı veya oldukça farklı bir bileşime sahiptir. Çoklu duvarlar, kapsüllerin üretimi, depolanması ve kontrollü salınımla ilgili birçok amaca ulaşmak için çekirdeğin etrafına yerleştirilir. Bu şekilde, mikrokapsül, bir maddeyi ince bölünmüş halde muhafaza etme ve duruma göre onu serbest bırakma yeteneğine sahiptir (Shahidi ve Han, 1993).

Kapsülleme işlemi ve kontrollü salınım sistemleri aktif maddeleri istenmeyen etkileşimlere girmekten korumak aynı zamanda işlevselliklerini ve biyoyararlanımlarını arttırmak için yaklaşık 60 yıl önce tasarlanmış ve geliştirilmiştir (Gibbs vd., 1999; Lakkis, 2016). Enkapsülasyon işlemi de kapsüle edilen aktif bileşiğin oksijen, ışık, serbest radikaller gibi olumsuz çevresel faktörlere karşı etkili bir bariyer olarak stabilitenin artırılmasını sağlamak için kullanılmaktadır (Desai ve Park, 2005). Ayrıca enkapsülasyon işlemi istenmeyen ve hoş olmayan tat ve kokunun maskelenmesi, uçucu bileşenlerin korunması, aktif bileşenlerin ayarlanabilir özelliklerini (partikül boyutu, yapı, yağda veya suda çözünür, renk) kontrol etmek, daha kolay nakliye ve depolama gibi birçok avantaj sağlar (Favaro-Trindade vd., 2015; Ünal ve Erginkaya, 2010). Özellikle kapsülasyon işleminden yararlanabilecek gıda bileşenleri arasında aromalar, asitler, alkaliler, lipidler, enzimler, mikroorganizmalar, yapay

tatlandırıcılar, vitaminler, mineraller, koruyucular, antioksidanlar, renklendiriciler ve besinler bulunur (Risch, 1995).

Kapsülleme teknolojisini geliştirmek, biyoaktif bileşiklerin stabilitesini arttırmak için de kaplama materyalleri kullanılır. Bu teknolojiye kullanılan kaplama materyallerinin özellikleri, kapsül parçacıklarının boyutunu, şekli ve yapısı gibi son ürünün özelliklerini etkiler. Kaplama materyalleri üretim, depolama, tüketim sırasında dış ortama karşı ürünün stabilitesini ve gerektiğinde çekirdek malzemenin salınımını kontrol eder (Dias vd., 2017). Kapsülleme işleminin başında uygun kaplama materyalinin seçilmesi gelir. Burada dikkat edilen kısım kaplanacak maddeye ve son üretilen mikrokapsüllerde istenen özelliklere göre çeşitli doğal veya sentetik polimerlerden seçilmesi ve seçilen bu kaplama materyalinin film oluşturmasıdır (Çizelge 2.1). Kapsülleme teknolojisinde en yaygın kullanılan malzemeler, protein ve karbonhidrat polimerleridir (Shahidi ve Han, 1993).

**Çizelge 2.1** Gıda bileşenlerinin kapsüllemesinde kullanılan kaplama malzemeleri (Desai ve Park, 2005)

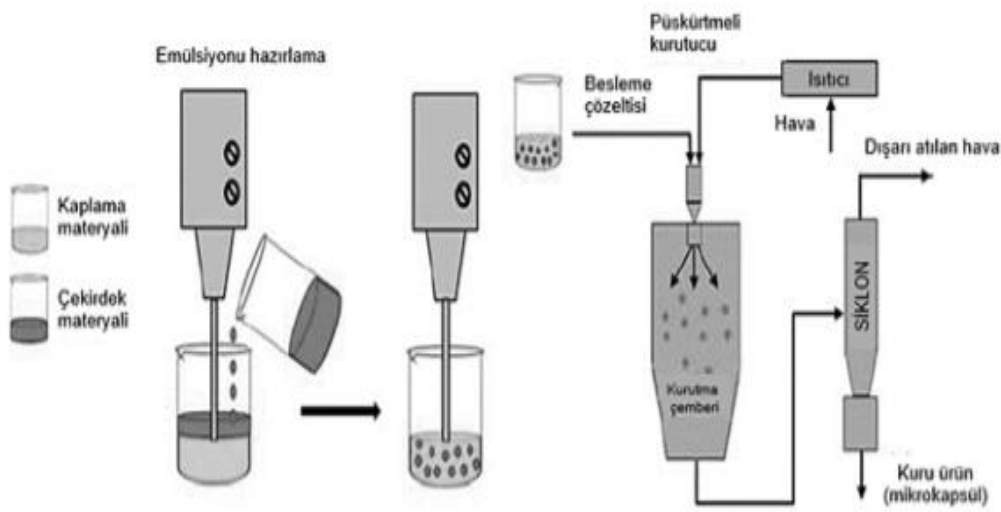
<b>Türü</b>	<b>Kaplama Materyali</b>	<b>Yaygın Olarak Kullanılan Yöntemler</b>
Karbonhidrat	Nişasta, maltodekstrinler, mısır şurubu, dekstran, sükroz, siklodekstrinler, kitosan, dekstran, değiştirilmiş(modifiye) nişasta	Püskürtmeli ve dondurarak ekstrüzyon, koaservasyon,
Selüloz	Karboksimetilselüloz, selüloz, metilselüloz, nitroselüloz, asetilselüloz, etilselüloz, selüloz asetat-ftalat, asetat-butilat-ftalat	Koaservasyon, püskürtmeli kurutma ve yenilebilir filmler
Protein	Gluten, kazein, jelatin, albümin, peptitler	Emülsiyon, püskürtmeli kurutma
Gum	Akasya sakızı, agar, sodium alginate, carrageenan	Püskürtmeli kurutma, şırınga yöntemi (jel boncukları)
Lipid	Balmumu, parafin, tristearik asit, digliseridler, monogliseridler, sıvı yağlar, katı yağlar	Emülsiyon, püskürtmeli soğutma lipozomlar, film oluşumu

Gıda bileşeninin kapsüllemesinde kullanılan etkili bir kaplama malzemesi, kapsülleme işlemi sırasında yüksek konsantrasyonda reolojik özellikleri iyi, aktif bileşen ile stabil bir emülsiyon veya dispersiyon oluşturacak, proses ve depolama sırasında aktif materyali reaksiyona sokmayacak veya bozmayacak, istenilen kapsül çözünürlük ve aktif malzeme salım özelliklerini karşılayacak şekilde seçilmelidir (Z. Fang ve Bhandari, 2012). Karbonhidratlar, özellikle maltodekstrinler, düşük maliyetleri nedeniyle gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Gıda bileşenlerinin kapsüllemesi için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri yaygın olarak tercih edilen kapsülasyon yöntemleridir (Baysan vd., 2019; Ünal ve Erginkaya, 2010).

### 2.2.1 Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsülasyon işlemi en yaygın, basit ve ekonomik kapsülleme yöntemlerinden biridir (Risch, 1995). Bu kurutma işlemi çok kısa bir zaman diliminde sıvı maddenin toz haline getirilmesinde kullanılan bir yöntemdir (Gharsallaoui vd., 2007). Püskürtmeli kurutma kullanılarak yapılan kapsülleme işlemi Şekil 2.2’de gösterildiği gibi temel olarak, çözelti veya aktif madde emülsiyonu veya dispersiyonunun bir atomizer kullanarak çok küçük damlacıklar halinde sıvı ürünün sıcak hava ortamına verilmesi ile başlar. Püskürtülen damlacık sıcak hava ile haznede temas ettirilir ve sıcak havanın etkisiyle çözücü (su) damlacıktan buharlaştırılır. Kurutulan parçacıklar daha sonra bir siklon veya torba filtre ile nemli havadan ayrılır ve toz halinde toplanır (Gibbs vd., 1999; Kata vd., 1983; Zuidam ve Nedović, 2010).



Şekil 2.2 Püskürtmeli kurutucu ile kapsülleme işlemi akım şeması

Püskürtmeli kurutma yöntemi kullanılarak geri kazanımı yüksek ve iyi akışkanlığa sahip partiküller üretilir (Desai ve Park, 2005). Kapsülleme verimliliği, besleme akış hızı, hava giriş / çıkış sıcaklığı, besleme sıcaklığı ve duvar malzemeleri gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Bakry vd., 2016). Ürünün yapısındaki su yüksek sıcaklığın etkisiyle yüksek buharlaşma hızına sahiptir bundan dolayı, su kısa süre içerisinde ürünün yapısından uzaklaşır. Yüksek bir kurutma sıcaklığı uygulanmasına karşın, kuruma süresinin kısa olmasından kaynaklı teorik olarak ürün yaş termometre sıcaklığını aşmaz ve zarar görmemektedir (Koç ve Sakin, 2010). Bu nedenle ısıya duyarlı bileşenler püskürtmeli kurutma ile kapsüllenebilir (Assadpour ve Jafari, 2019).

Püskürtmeli kurutma, uçucu yağlar, doğal renklendiriciler, vitaminler ve probiyotikler gibi aktif bileşenlerin mikrokapsüllemesi için maliyeti düşük, hızlı ve verimli bir sistemdir (Dias vd., 2017). Gıda endüstrisinde püskürtmeli kurutma yöntemiyle gıdanın içerisindeki su içeriği ve su aktivitesi azaltılarak ürünün mikrobiyolojik stabilitesini sağlamak, kimyasal ve / veya biyolojik bozulma riskinden kaçınmak, depolama ve nakliye maliyetlerini düşürmek ve son olarak spesifik bir ürün elde etmek amacıyla kullanılır (Baysan vd., 2019; Gharsallaoui vd., 2007).

### **2.2.2 Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Enkapsülasyon**

Dondurarak kurutma yöntemi liyofilizasyon veya kriyodezikasyon olarak da bilinmektedir. Bu yöntem çözücü ve / veya süspansiyon ortamının dondurulduğu ve ardından katı halden doğrudan gaz fazına süblimleştirilmesini içeren bir kurutma işlemidir (Oetjen ve Haseley, 2004). Dondurarak kurutma yönteminin ilk adımı, kurutma işleminden önce örneğin belirli bir sıcaklığa (genellikle -40 °C ile -20 °C arasında) soğutulmasını içerir. Bu sıcaklıkta bazı çözücü katı bileşenleri, lipitlerin kristalleşmesiyle birlikte suyun maksimum ölçüde kristalleşmesini sağlarlar. Genellikle daha yüksek bir soğutma hızı, küçük buz kristallerinin oluşumuna neden olur ve probiyotiklerin veya enzimlerin çekirdek malzemeleri üzerindeki mekanik baskıyı, hasarlarını önleyerek azaltır (Oetjen, 2000). Daha sonra birinci kurutma olarak adlandırılan, düşük basınç ve düşük sıcaklık altında doğrudan buzu su buharına dönüştürmek için enerjiyi taşımak ve süblimasyon yüzeyinden buharlaşan su buharını yoğunlaştırma veya soğurma sistemine (kondenser bobini) aktarıldığı aşamadır. İkincil kurutma enerjinin adsorbe edilmiş suyu (donmamış olarak bağlanmış) katılardan uzaklaştırmak için taşındığı, buzun tamamen süblimleştirildiği aşamadır. İkincil kurutma genellikle 25 °C veya daha yüksek raf sıcaklığında gerçekleştirilir, bu genellikle birincil

kurutmada kullanılan raf sıcaklığının oldukça üzerindedir (Pikal vd., 1990; Zuidam ve Nedović, 2010).

Dondurarak kurutma yöntemi, ısıya duyarlı gıdaların dehidrasyonu ve mikrokapsülleme için uygun bir tekniktir (Desai ve Park, 2005). Bu yöntem ile kurutulan ürünün, şekil, boyut, görünüm, renk, doku, tat ve biyolojik aktivite gibi ilk hammadde özellikleri yüksek oranda korunur (Ray vd., 2016). Bununla birlikte uzun işlem süresi, yüksek enerji ve yüksek üretim maliyeti, dondurarak kurutmanın ana dezavantajlarıdır (Eun vd., 2020). Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen ürünün koruma veya kontrollü salımın etkinliği, esas olarak duvar malzemesinin bileşimine ve yapısına bağlıdır (Young vd., 1993). En yaygın olarak kullanılan duvar malzemeleri arap zankı, maltodekstrin, emülsifiye edici nişastalar, peynir altı suyu proteini vb. Ayrıca, işleme sırasında aktif madde ile çevresi arasında açık gözenekli bir yapıya sahip bir bariyer oluşur; bu yüksek gözenekli duvar, bir aktif maddenin uzun süreli salınması gerektiğinde zayıf koruma sağlar (Ray vd., 2016; Zuidam ve Nedović, 2010)

## **2.3 Nem sorpsiyon izotermeleri**

### **2.3.1 Su**

Su, çoğu gıdanın güvenliğini, stabilitesini, kalitesini, fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli gıda bileşenidir (Lewicki, 2000).

Su, tek bir oksijen atomuna kovalent olarak bağlanmış iki hidrojen atomundan oluşan, elektriksel olarak nötr, ancak pozitif ve negatif yükleri simetrik olmayan bir şekilde dağılım gösteren polar bir bileşiktir. Su molekülünün sahip olduğu bu negatif ve pozitif kutuplarından dolayı dipol olarak adlandırılabilir. Bu dipol yapıdan kaynaklı olarak su molekülleri ve diğer polar moleküller arasında yoğun hidrojen bağlanmasına izin verir ve suyun yapısını, davranışını etkiler (Chaplin, 2010). Su iyi çözücü özelliklere sahiptir, ancak kendisi gibi iyonik bağlı polar bileşikler çözmezken yağlar gibi kovalent bağlı polar olmayan (apolar) büyük organik bileşikler çözmez (Saldamlı, 2007).

Su bulunduğu ortam şartlarına göre katı, sıvı ve gaz hallerinde bulunabilir. Sıvı halde hidrojen bağının varlığına bağlı olarak suyun erime ve kaynama noktası, yüzey gerilim, buharlaşma, erime entalpi değerlerinin yüksek oluşu, moleküller arasındaki hidrojen bağlarını kırmak için gerekli ekstra enerji ile ilişkilidir ve benzer maddelere göre daha yüksektir (McMurry ve Fay, 1998).

Gıdanın sıvı ve katı haldeki reolojik özellikleri sudan etkilenir. Su Newton tipi bir sıvıdır ve viskozitesi büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklığın artışı durumunda hidrojen bağlarının sayısı azalır ve moleküllerin titreşimi artar, suda çözünen küçük moleküller ile su molekülleri etkileşime girer. Daha sonra hidrasyon kabukları oluşur ve hidratlanmış çözünenleri çevreleyen su yapıları meydana gelebilir. Bu durum entropi kaybı, viskozite artışına sebep olur (Lewicki, 2004).

Su ve gıdanın kuru maddelerini oluşturan bileşenleri arasında su tutma özellikleri bakımından önemli interaksiyonlar vardır. Yüksek polariteye sahip polimer gıda bileşenlerinin sahip olduğu molekül ağırlığı ne kadar büyük ise su ile interaksiyonu o kadar fazladır (Cemeroğlu, 2011).

Gıdanın nem içeriği, sıcaklık değişimlerinin kaliteleri üzerine etkisi gıda maddeleri tarafından tutulan suyun özellikleri ile ilişkilidir. Her gıdanın su tutma özellikleri birbirinden farklı ve kendi içinde karakteristiktir (Certel ve Ertugay, 1996). Gıdalardaki suyun işlevini anlayabilmek için, suyun yapı ve özellikleri ile gıda sistemlerindeki durumunun bilinmesi gerekir. Gıdalarda bulunan suyun bağlanması polimer gıda bileşenlerindeki polar bölgelerde gerçekleşir. Su, bu bölgelerin yüküne bağlı olarak dipol yapısı sayesinde elektro negatif veya elektro pozitif ucu ile elektrostatik bağlarla tutulur (Bell ve Labuza, 2000). Gıda üzerindeki tüm polar bölgelerin tek tabaka bir su molekülü ile kapladığı anda gıdanın içerdiği suya tek tabakada bağlı su denir. Bu suyu bu bölgelerden ayırmak çok zordur ve burada bulunan su biyokimyasal ve mikrobiyolojik reaksiyonlarda kullanılmaz (Saldamlı, 2007). Çoklu tabakada bağlı su ise gıdada yarı bağlı veya tabaka halinde bulunur ve gıda bileşenlerinin veya yapısal moleküllerin yüzeyine ince bir film halinde bağlanmıştır. Bu su formu gıda içerisinde bulunan suyun yaklaşık %10-15'ini oluşturmaktadır (Caurie, 2005). Gıdalarda gözenekler arasında bağlı olmayan serbest su da mevcuttur. Serbest su, su dışındaki protein karbonhidrat gibi bileşiklerden uzak konumda bulunan dokular arasındaki sudur. Gıdalardaki reaksiyonlar ve bozulmalar serbest su ve çoklu tabakadaki bağlı su varlığında olur (Özçelik ve Evranuz, 1998). Gıdaların içerdiği su miktarı kantitatif olarak gıdanın bileşimi belirleyen bir faktördür. Ancak gıdaların su içerikleri gıdanın işlenme ve kalite stabiliteyi ile ilgili bilgiler vermez (Shivhare vd., 2004).

Su aktivitesi belirli bir sıcaklıktaki, bir sistemdeki suyun fugasitesinin ( $f_w$ ), aynı sıcaklıktaki saf sıvı sudaki fugasitesine ( $f_{w0}$ ) oranı olarak tanımlanır (Syamaladevi vd., 2016). Fugasite, bir maddenin kaçma eğiliminin bir ölçüsüdür. Aşağıda verilen eşitlik ile su aktivitesi ifade edilir:

$$a_w = \left( \frac{f_w}{f_w^0} \right)_T \quad (1)$$

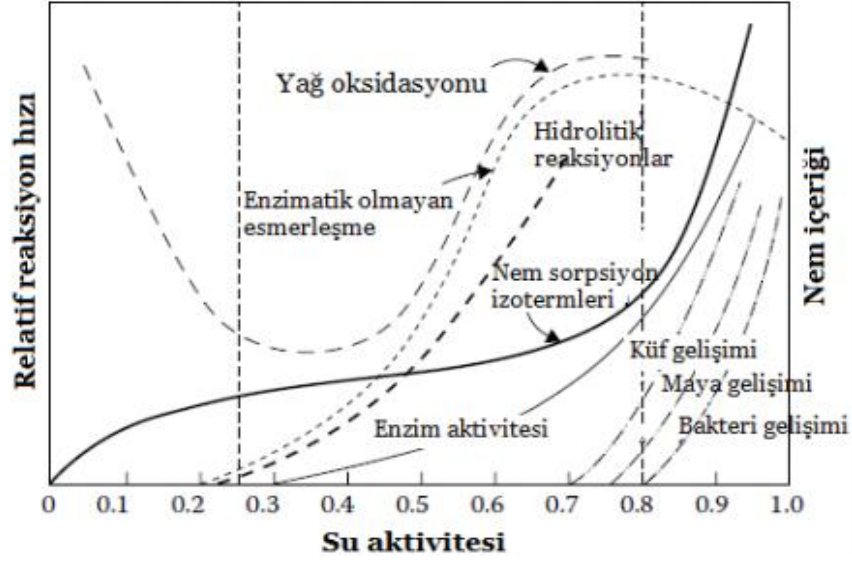
Buharın ideal bir gaz gibi davranması koşuluyla, buhar basıncı, p ile değiştirilebilir (Lewicki, 2004). Scott tarafından 1968 yılında su aktivitesi basınç ile ilişkilendirilmiş ve gıdanın yapısındaki suyun buhar basıncının (p) aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına (p<sub>0</sub>) oranı olarak tanımlanmıştır (Scott, 1957). Aşağıdaki eşitlikler ifade edilmiştir:

$$a_w = \left( \frac{P}{P_0} \right)_T \quad (2)$$

Su aktivitesi gıdadaki suyun sabit sıcaklıkta, denge (kararlı) haldeki durumunu gösteren bir özelliktir. Sabit sıcaklıkta bir gıda maddesinin, içinde bulunduğu ortamın buhar basıncı gıdanın içerdiği suyun buhar basıncından büyük ise gıda maddesi ortamdaki nem alarak içerdiği su miktarı artar. Gıda maddesinin, içinde bulunduğu ortamın buhar basıncı gıdanın içerdiği suyun buhar basıncından küçük olduğu durumda gıdadan ortama nem vererek kurur. Denge maddenin su kaybetme hızı ile kazanma hızı birbirine eşit olur (Erbaş vd., 2016). Bu durumda maddenin nem miktarı sabit kalır. Bu nem miktarına “denge nem miktarı” denir. Nem oranının artması ile gıda içinde molekül hareketliliği ve sonuç olarak kimyasal, biyolojik reaksiyon hızları artar, yapısal değişiklikler gözlenir (Maltini vd., 2003). Su aktivitesi, gıda maddelerindeki suyun yapıya ne şekilde bağlı olduğunu, bazı kimyasal ve enzimatik reaksiyonlarla mikrobiyolojik faaliyetler için kullanılabilirlik durumunu, derecesini belirlemektedir (Caparino vd., 2013). Su aktivitesinin gıdadaki rolünün anlaşılması gıda kalitesi, stabilitesi ve güvenliği için önemlidir. Su aktivitesi, mikrobiyal büyüme, bozulma reaksiyonu hızları ve fiziksel özellikler açısından kararlılığı ve güvenliği öngörmek için kullanılacak önemli bir özelliktir (Scott, 1957).

Gıda maddelerinde bulunan su ürünün organik ve inorganik bileşenleri için uygun bir çözücü ve gıda bileşenlerinin ortam koşulları etkisi ile parçalanarak veya birbirleri ile etkileşime girerek gıda maddelerinin kalite özelliklerinin bozulmasına neden olan reaksiyonlar için ortam oluşturur (Drapron, 1985).

Su aktivitesi, enzimatik olmayan esmerleşme, lipid oksidasyonu, vitaminlerin bozulması, protein denatürasyonu, enzimatik reaksiyonları, retrogradasyon oranını ve derecesini etkiler (Sherwin ve Labuza, 2006). Su içeriği değil, su aktivitesi, mikrobiyal büyüme için mevcut suyun alt sınırını belirler (Chirife ve Buera, 1995). Mikrobiyal büyüme ve su aktivitesi arasındaki ilişkiye ek olarak Şekil 2.3 su aktivitesinin bir fonksiyonu olarak gıda stabilize haritası gösterilmektedir (Labuza, 1971).



**Şekil 2.3** Su aktivitesinin bir fonksiyonu olarak gıda stabilite haritası (Labuza, T.P., Tannenbaum, S.R. ve Karel, M. tarafından uyarlanmıştır) (Karel vd., 1970).

Aktif uçlar, koligatif özellikler, yüzey etkileşimleri ve kapilerite genel olarak su aktivitesine etki eden faktörlerdir (Barbosa-Cánovas vd., 2008). Koligatif özellikler, saf bir çözücünün içerisinde çözücü ile kimyasal reaksiyona girmeyen ve çözünen bir madde eklendiğinde, çözücünün bazı fizikokimyasal özellikleri çözünen maddenin molekül ağırlığına, molekül sayısına ve iyonlaşma durumuna bağlı olarak değişir (Fontan vd., 1979). Çözücünün kaynama noktasının artması ve buhar basıncının azalmasını kapsayan bu değişimlere neden olan fizikokimyasal etkiler koligatif özellikler olarak tanımlanmaktadır (Atkins vd., 2018).  $a_w$ 'yi bastıran ikinci bir etki, kılcal etkidir. Yüzey eğriliğine bağlı olarak su molekülleri arasındaki moleküller arası hidrojen bağlanma derecesindeki değişiklik, suyun saf sudaki kıvrımlı bir yapının üzerindeki buhar basıncında, sonsuz saf düzlemine kıyasla bir fark yaratmaktadır. Gıdaların su ile çok sayıda gözenek içerdiği göz önüne alındığında, sonuç  $a_w$ 'nin düşmesidir (Chirife vd., 1987).  $a_w$ 'yi etkileyen üçüncü ana faktör ise, suyun dipol-dipol kuvvetleri, iyonik bağlar, Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı yoluyla diğer kimyasal molekül grupları ile doğrudan etkileşime girmesidir (Barbosa-Cánovas vd., 2008). Su ve gıda bileşenleri arasındaki etkileşimler buhar fazına geçen su moleküllerinin sayısında bir azalmaya, dolayısıyla buhar basıncında da bir düşüşe neden olur. Su aktivitesinin tanımı gereği buhar basıncı düşüklüğüne neden olan bu durum su aktivitesini azaltıcı yönde etki eder (Lewicki, 2000).



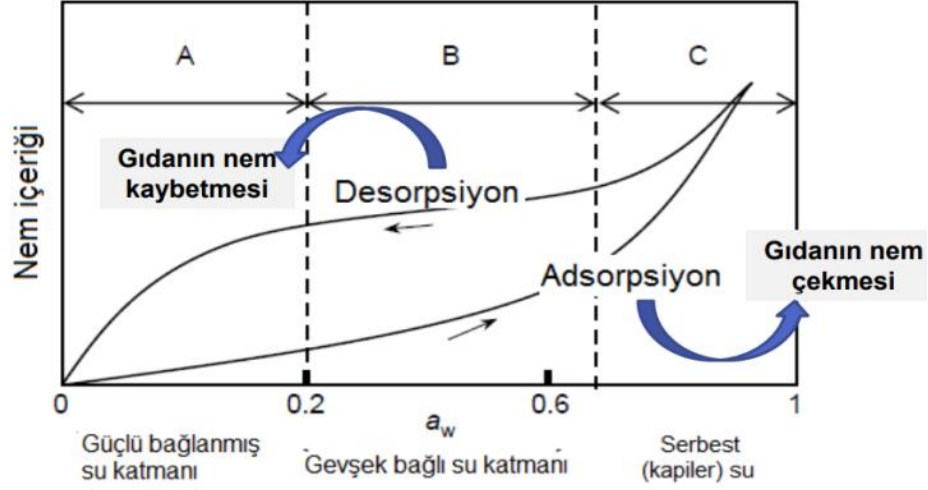
### 2.3.2 Gıdaların Nem Sorpsiyon İzotermi

Su aktivitesi, gıdada bulunan su moleküllerinin enerji durumunu temsil eder. Gıdanın bu termodinamik özelliği, gıdada gerçekleşebilecek mikrobiyal büyümede, kimyasal/biyokimyasal reaksiyon oranları ve fiziksel özelliklerini etkiler. Bu nedenle su aktivitesi gıda güvenliği ve stabilitesinde önemli bir role sahiptir (Shivhare vd., 2004). Farklı sıcaklıklarda ve sabit nem içeriğinde gıdaların su aktivitesindeki değişim, nem sorpsiyon izotermi belirlenerek tahmin edilebilir (Tadapaneni vd., 2017). Sorpsiyon izotermi, gıda maddesinin su aktivitesi ve denge nem içeriği arasındaki ilişkiyi gösterir ve sabit sıcaklıkta gıdanın içerdiği su miktarının gıdanın su aktivitesine karşı grafik edilmesiyle belirlenir (Kaya ve Kahyaoglu, 2005). Gıda malzemeleri için bu izoterm, sorpsiyon mekanizması ve gıda biyopolimerlerinin su ile etkileşimi hakkında bilgi verir (McMinn vd., 2003).

Gıdalardaki nem interaksyonları önemli bir özelliktir ve bu interaksyonlar gıda tarafından belirli bir sürede adsorbe veya desorbe edilen su oranı, buhar basıncı farkı, sıcaklık, gıda bileşenleri ve gıdanın yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Her gıdanın su tutma özellikleri birbirinden farklı ve kendine özgüdür. Tüm gıdaların su tutma özellikleri sorpsiyon izoterm eğrileri ile tanımlanabilir. Her gıda için sorpsiyon izotermi belirlenmesi gereklidir. Ek olarak, sıcaklığın sorpsiyon izotermi üzerindeki etkisi çok önemlidir. Çünkü gıdalar işleme ve depolama sırasında farklı sıcaklıklara maruz kalmaktadır (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004). Sorpsiyon izotermi, belli bir sıcaklık ve belli bir basınçta denge bağıl nemi ile su aktivitesi arasındaki ilişkiyi gösterdiği için gıdaların higroskopik özelliklerinin tanımlanmasında bir araç olarak kullanılmaktadır (Sun ve Woods, 1994)

#### 2.3.2.1 Adsorpsiyon ve Desorpsiyon

Bir gıdanın nem sorpsiyon izotermi bir adsorpsiyon işleminden veya bir desorpsiyon işleminden üretilebilir. Bir maddenin nem kazanarak dengeye ulaşması sonucu çizilen izoterm adsorpsiyon; nem kaybederek dengeye ulaşması sonucu elde edilen izoterm desorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Soyer, 2015).



**Şekil 2.4** Genel nem sorpsiyon izotermi (Bell ve Labuza, 2000)

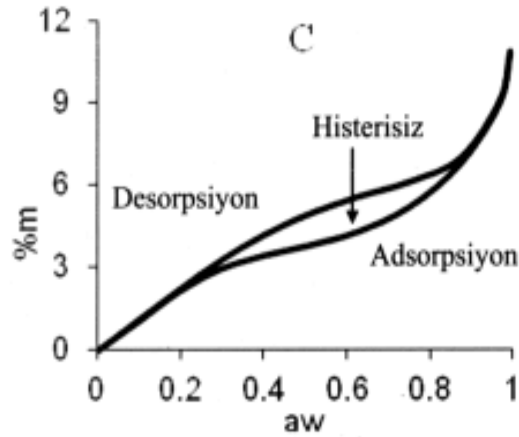
Sorpsiyon adı verilen bu iki işlem tamamen geri dönüşümlü değildir. Bu nedenle ürün içindeki nem seviyelerinin arttığını veya azaldığını belirleyerek izotermeler arasında bir ayırım yapılabilir. Sabit bir su aktivitesinde, desorpsiyonun denge nem içeriği adsorpsiyondan daha yüksektir (Knani vd., 2014).

Gıdaların fiziksel yapısı, kimyasal özellikleri ve suyu bağlama oranlarına göre sorpsiyon izotermelerinin şekli değişiklik göstermektedir. Sorpsiyon izoterminde eğrinin eğimi açısından tipik olarak birbirinden farklı 3 ayrı bölge ayrılabilir: Bunlar A, B ve C bölgeleridir (Şekil 2.4). A, B ve C bölgeleri gıdanın içerdiği suyun farklı bir durumunu ve özelliğini göstermektedir. A bölgesindeki su, güçlü bir şekilde yapıya bağlı suyu temsil eder ve buharlaşma entalpisi saf sudakinden çok daha yüksektir. Bağlı su diğer bir ifadeyle yapısal su (H-bağlı su) gıda bileşenlerinin hidrofilik ve polar grupları (polisakkaritler, proteinler, vb.) tarafından emilen tek tabakada bağlı su içerir (Eichner ve Karel, 1972). B bölgesinde, su molekülleri ilk bölgeye göre daha az sıkı bağlanır, genellikle küçük kılcal damarlarda bulunur. Buharlaşma entalpisi saf sudakinden biraz daha yüksektir. Bu bileşen suyu sınıfı, bağlı sudan serbest suya sürekli geçiş olarak görülebilir. Çoklu tabakada bağlı su olarak adlandırılır (Karel vd., 1970). Örneğin pirinç gıda maddesinin izoterminde B bölümü daha geniştir. Bu durum, pirincin içerdiği nişasta ve selüloz oranı protein ve suda çözünür kuru madde içeriğine göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. C bölgesindeki suyun özellikleri ise boşluklarda, büyük kılcal damarlarda, yarıklarda tutulan serbest suyun özelliklerine benzer ve bu bölgedeki su gıda maddelerine gevşek bir şekilde bağlanır (Kim vd., 1981). C bölgesinde bulunan bu su çok zayıf güçlerle tutulmaktadır (Fellows, 2009).

Genel olarak yüksek oranda suda çözünebilen kuru madde içeren kurutulmuş meyvelerin izoterm şekillerinde ise C bölümü diğer bölümlere göre daha geniştir (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004).

Nem sorpsiyon eğrisi bir adsorpsiyon işleminden su aktivitesinin 0,0'a yakın olduğu kuru bir sistemden başlayarak veya su aktivitesi değerinin 0,97'den daha büyük olduğu daha nemli bir sistemden yani desorpsiyon işleminden oluşturulabilir. Katı gıda maddeleri için suyun buhar basıncının gıdanın içerisindeki suyun buhar basıncından yüksek olduğu durumlarda adsorpsiyon işlemi, koşullar tam tersine döndüğü zaman bir desorpsiyon işlemi meydana gelir. Böyle bir durumda gıda katılarında suyun daha düşük buhar basıncı desorpsiyon için itici güç haline gelir. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi kapanma noktalarında altında veya üst kısmında adsorpsiyon eğrisine göre desorpsiyon eğrisi aynı su aktivitesi değerinde daha yüksek miktarda su tutulmasına neden olur. Bu durum sorpsiyon histeresezi olarak adlandırılır. Sorpsiyon histeresezi, eşit buhar basıncında aynı gıda maddesi için adsorpsiyon ve desorpsiyon miktarı farklı olabilmesi durumdan kaynaklanan bir durumdur (Raji ve Ojediran, 2011; Barbosa-Ci, Gustavo vd., 2020).

Histeresiz aslında bir termodinamik imkansızlıktır. Çünkü histeresiz kimyasal potansiyel veya su aktivitesinin bir durum fonksiyonudur. Bu nedenle aynı bileşim ve su içeriği her zaman belirli bir  $a_w$ 'de meydana gelmelidir.



**Şekil 2.5** Histeresiz etkisini gösteren tip II sorpsiyon izotermi (Labuza,1975)

Histeresiz etkisi, tüm su aktivite aralığı boyunca genişlemiş, ancak en çok şekil 2.5'de görüldüğü gibi 0,3-0,7  $a_w$  bölgesinde belirmiştir (Arslan ve Toğrul, 2005). Özellikle şeker, protein ve nişasta içeriği yüksek olan gıdalar sahip oldukları bu bileşenler nedeniyle genellikle histeresizi etkiler ve meydana gelmesini artırır. Bu durum özellikle yüksek şekerli

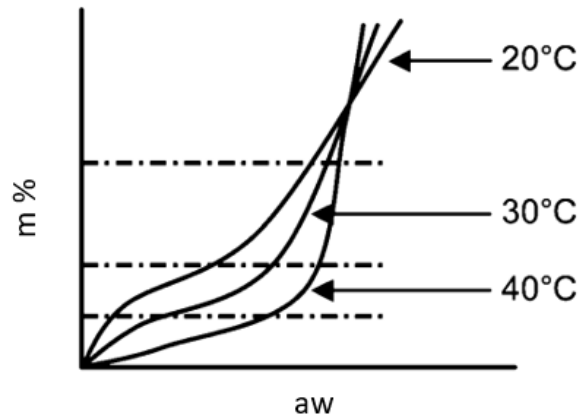
gıdalar için olarak tek tabakalı bölgenin altında meydana gelir (Okos vd., 1992.). Protein içeriği yüksek gıdalarda bu durum yaklaşık olarak 0,85'lik bir su aktivitesi değeri ile genişletilir (Kapsalis 1981). Nişastalı gıdalarda ise yaklaşık 0,70'lık bir maksimum kapanma noktası su aktivitesi ile büyük bir histeresiz döngüsü meydana gelir (Okos vd., 1992).

Histeresizin büyüklüğü üzerine, sorpsiyon izotermelerinde gıdanın başlangıç durumu, su ilave edilirken veya uzaklaştırılırken meydana gelen değişimler, sıcaklık, desorpsiyon sırasındaki suyun uzaklaştırılma oranı, desorpsiyon hızı, etki etmektedir (Boki ve Ohno, 1991; Kapsalis, 1981).

### 2.3.3 Sorpsiyon İzotermeleri Üzerine Etki Eden Faktörler

Gıdaların nem sorpsiyon izotermeleri üzerine sıcaklık, basınç, bağıl nem ve gıdanın içeriğinin etkisi olduğu bulgulanmıştır (Igleias ve Chirife, 1976; Lasekan ve Lasekan, 2000). Bu etki eden faktörler özellikle gıda işlemede önemlidir. İzoterm üzerine etki eden faktörlerin bilinmesi gerekir çünkü su aktivitesi bir denge kavramıdır bu faktörlerden herhangi birinin veya kombinasyon şeklinde etkisi adsorbe etme alanlarını değiştirebilir. Bu sebeple yukarıda bahsedilen faktörlerin göz önüne alınması ve hesaplanması gerekir.

Sıcaklık, sorpsiyon izotermi ve su aktivitesini etkiler. Bu etki, gıdaların geniş bir aralıkta değişen sıcaklıklara maruz kaldığı depolama ve işleme sırasında daha belirgin hale gelir (Polatoğlu vd., 2011). Gıdaların depolama ve işleme sırasında sıcaklığa maruz kalması ve su aktivitesinin sıcaklıkla değişmesi göz önüne alındığında sıcaklığın izoterm üzerindeki etkisi, önemlidir (Al-Muhtaseb vd., 2004).



**Şekil 2.6** Genelleştirilmiş sorpsiyon izotermelerinde sıcaklığın sorpsiyon izotermi üzerine etkisi (Labuza, 1984)

Sıcaklık, su moleküllerinin hareketliliğini ve buhar ile adsorbe edilmiş fazlar arasındaki dinamik dengeyi etkiler (Arslan ve Toğrul, 2005). Çünkü yüksek sıcaklık etkisi ile hidrojen bağlarının oluşmasını zorlaştırmaktadır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi sabit bir nem içeriği için sıcaklık arttıkça su aktivitesi artar (Aykın vd., 2015). Sabit bir nem içeriği için sıcaklığın etkisi ile  $a_w$ 'nin yükselmesi genel olarak düşük ve orta su aktivitelerinde en yüksektir.

Basıncın bir gıda sisteminin  $a_w$  üzerinde de bir etkisi vardır, ancak sıcaklık etkisine kıyasla etkisi daha küçüktür. Basıncın su aktivitesi üzerindeki termodinamik etkisi, sistemin toplam basıncındaki bir değişikliğin buhar basıncını etkileyeceğini gösterilmiştir (Atkins vd., 2018). Genel olarak birçok durumda çok yüksek basınçlar kullanılmadığı için basınç etkisi ihmal edilebilir.

Nem sorpsiyon izoterm davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biri gıdanın bileşenleridir. Gıdalar genel olarak karmaşık sistemler olduğu için özellikle çok alanlı gıda bileşen sistemlerinde bileşimin etkisi büyük rol oynar. İlk olarak gıdaların bileşiminde önemli bir alana sahip olan yağ bileşenleri hidrofobik özelliğinde dolayı nem adsorpsiyon izotermine önemli bir oranda katkı sağlamazlar.

Proteinler jelleştirilebilen bir yapıya sahip oldukları için tüm polar grupların daha fazla kullanılabilir bundan dolayı genel olarak nem sorpsiyon izoterm tiplerinden tip II izotermi temsil eder. Proteinlere göre karbonhidratlar, monomer başına daha fazla hidrojen bağına sahiptir buna ek olarak jelatinleşme, iç yapışma yapısından kaynaklı olarak kolay gerçekleşmez. Ham nişasta için ise jelatinleşme durumunda yapıyı adsorpsiyona açması için yüksek nem ve sıcaklık gerekir. Kristal yapıda olan selüloz için ise sadece yüzeyde adsorpsiyon gözlemlenir ve gıdalar da daha fazla su tutma kapasitesine sahiptir. Çünkü yapısında açık zincirleri daha fazla olduğu için daha yüksek oranda hidrojen bağı yapabilir. (Barbosa-Ci, Gustavo V., vd., 2020).

#### **2.3.4 Nem Sorpsiyon İzoterm Tayini**

Bir gıda ürünü için nem sorpsiyon izotermi elde etmenin çeşitli yöntemleri vardır. Gıdalarda sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde bilinen bir numune kütlelerinin üzerindeki basıncın ölçüldüğü manometrik yöntemler ve numunenin üzerindeki basıncın sabitlendiği ve kütlelerinin ölçüldüğü gravimetrik yöntemler olmak üzere 2 ana yöntem kullanılmaktadır (Arlabosse vd., 2003).

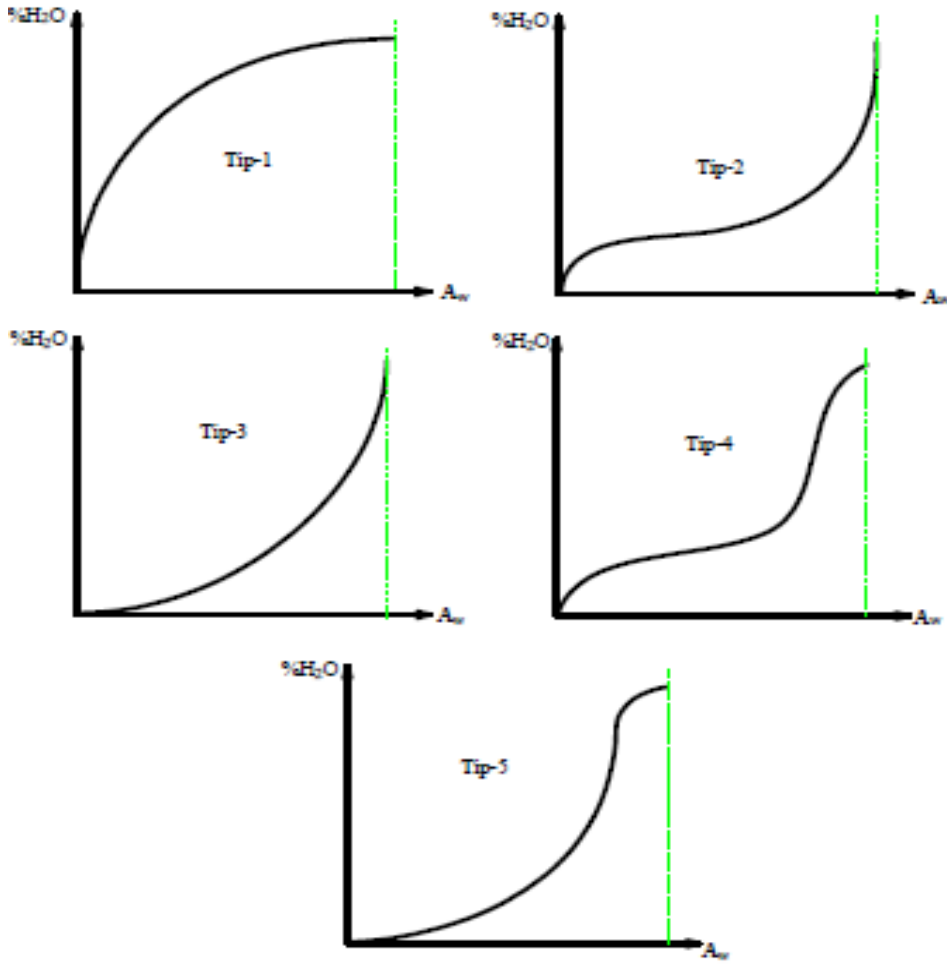
Nem sorpsiyon izotermini elde etmek için en sık kullanılan yöntem, gıda örneklerinin farklı doymuş tuz çözeltileri ile kapalı kaplarda koşullandırıldığı ve gıda örneklerinin ağırlık değişiminin dengeye ulaşana kadar izlendiği statik gravimetrik yöntemdir (Mauer vd., 2000). Gravimetrik yöntem dinamik ve statik sistemlerde hem sürekli hem de kesintili olarak ölçülebilen kütle değişikliklerinin ölçülmesini içerir (Basu vd., 2006). Kontrollü nem odaları, birinci yöntem için atmosferde sabit sıcaklıkta sabit bir buhar basıncı üretmek üzere çeşitli inorganik tuzların doymuş çözeltileri, organik asitler, bazlar veya alkoller kullanılarak oluşturulur (Katz ve Labuza, 1981). Buna ek olarak, gıda numunelerinin doymuş tuz çözeltilerinin sağladığı nem koşuluyla termodinamik dengede olması için gereken süre birkaç gün, hafta veya aylar sürebilir (Dury-Brun vd., 2006; Tadapaneni vd., 2017).

Bir nem sorpsiyon izotermi oluşturmak için kullanılan diğer bir yöntem ise su aktivitesi ölçülmesini içeren higrometrik yöntemdir (Troller, 1977). Su aktivitesi cihazının düzgün bir şekilde kalibre edildiği ve tüm  $a_w$  aralığı için yeterince hassas olduğu sürece bu yöntem kabul edilebilir (Mauer vd., 2000). Bu yöntem kullanılarak hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon izotermelerini kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca higrometrik yöntem izotermi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlemek için sabit nem için farklı sıcaklıklarda  $a_w$ 'ye izin verir. Bu yöntem ile denge oluşumu önceden belirlenmiş bağıl nem atmosferinde değil, gıda maddesinin çevresinde kendiliğinden oluşan bağıl nemin sabit bir düzeye erişmesiyle izlenmektedir (Cemeroğlu, 2011).

### **2.3.5 Sorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi**

Sabit sıcaklıkta gıdanın su içeriğinin gıdanın su aktivitesine karşı grafik edilmesiyle ( $m=f(a_w)T$ ) sorpsiyon izotermi belirlenir (Erbaş vd., 2016). Bu izoterm grafikler, gıdanın durumu hakkında bilgi verir. Çoğu gıda malzemesinin sorpsiyon izotermi şekli, doğrusal değildir ve genellikle sigmoid şekillidir. Ancak bir gıda bileşeninin kimyasal bileşimi ve fizikokimyasal durumuna bağlı olarak farklılık gösterir (Moraes vd., 2012).

Sorpsiyon izotermi Bruner-Emmet-Teller (BET) tarafından beş tip olarak tanımlanmıştır. İlk üç tip izoterm belli grup organik materyalleri temsil ederken, son iki tip ise ilk üç tip izotermi karşılık durumlarını temsil etmektedir (Caurie, 2005) (Şekil 2.7.). Sınıflandırma tipleri I, II ve III gıda maddeleri için en çok gözlenen nem sorpsiyon izotermidir (Mathlouthi, 2001).



Şekil 2.7 Sorpsiyon izoterm tipleri (Brunauer ve Emmett, 1938)

Tip I izoterm olarak tanımlanan Langmuir izotermi, düşük su aktivitelerinde büyük miktarlarda su tutabildikleri için tipik bir kekleşmeyi önleyici yani antikek materyal izotermidir (Osundahunsi vd., 2014). Bu izoterm tipi gazların, gözenekli katıların boşluklarına sınırlı düzeyde monomoleküler adsorpsiyonunu göstermektedir (Erbaş vd., 2016). Bu tür yapışmayı engelleyen bir bileşen, kemisorpsiyon yoluyla belirli bölgelere suyu emer ve bundan kaynaklı bağlanma enerjisi ( $Q_s$ ) çok büyük olur. Dar kılcal damarlarında dahil olduğu tüm bağlanma bölgeleri tutulduğunda yani gözeneklerin tamamı dolduğu durumda, çözünebilecek bir madde bulunmadığından artan nemde, nem içeriğinde çok az bir artış gözlemlenir.

Tip II (sigmoidal, S tipi) izotermi çoğu gıda için koligatif etki, kapiller etki ve yüzey-su etkileşimlerinin ortak bir sonucu olarak gerçekleşir (Lund ve Pantuso, 2014). Yemeğe hazır tahıllar gibi su aktivitesi değerinin 0,95'in altında olduğu işlenmiş gıda ürünlerinin çoğu genel

olarak tip II izotermi sergilemektedir. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi bu izoterm çeşidinde 0,2-0,4 ve 0,6-0,7 su aktivitesi değer aralıklarında iki adet bükülme bulgulanmıştır. Bu durum, ayrı fiziksel ve kimyasal etkilerden çok katmanlı yapıların alt bölgesindeki küçük gözeneklerin dolup ardından şişmesi ve geniş gözeneklerin dolduktan sonra üst bölgede çözünmesinden kaynaklanır. Bu yüzden bu tip izoterm çözülebilir ürünlerden elde edilmektedir (Martins vd., 2015).

Tip III izotermi (J tipi), şekerler ve tuzlar gibi saf kristal katıların veya şeker içeriği yüksek gıdaların sorpsiyon izotermi olarak oluşur (Iglesias ve Chirife, 1976). Nem kazanımı, kristallerin kristal yüzeyindeki emilen suda çözünmeye başladığı noktaya kadar çok düşüktür (Kammoun Bejar vd., 2012). Bu nokta  $a_w$  0,8 değerine denk gelir. Bu  $a_w$  değeri üzerinde (0,81) yüzeyde bulunan çözelti şekerde doyurulur ve bu su aktivitesinin altında, şeker kristalinin yüzeyine tutunan su OH gruplarına hidrojen ile bağlanır. Bu durum bir yüzey etkisidir ve şekerin daha küçük partiküller haline getirilmesi ile yüzey alanı artar. Yüzey alanının artışı ile düşük su aktivitelerinde nem içeriği de artacaktır. Bu durum genellikle şekerin kristal özelliklerinin yitirilmesi ile sonuçlanır. Bu nedenle kristal malzemeler için parçacık boyutu  $a_w$ ’nin bir fonksiyonu olarak su içeriği için önemli bir faktördür. Tip IV izotermi su seven katıların maksimum hidrasyona ulaşınca kadar gösterdikleri izotermi tanımlarken, Tip V izotermi ise çoklu tabaka izotermi tanımlar (Escobedo-Avellaneda vd., 2012).

Gıda ürünleri için çok sayıda sorpsiyon izotermi belirlenmiştir ve literatürde mevcuttur (Iglesias ve Chirife 1982). Bunlardan bazıları;

Wani ve Kumar (2016) statik gravimetrik analiz yöntemini kullanarak yapmış olduğu ekstrüde edilmiş çerezlerin nem sorpsiyon izotermi belirlemek için 20, 30, 40, 50 °C’lik dört farklı sıcaklık koşulu kullanarak yapmış olduğu çalışmadır. Çalışma ve analizler sonucunda sorpsiyon izotermilerinin tip II sigmoid eğrisi gösterdiği bulgulanmıştır (Abdenouri vd., 2010) gerçekleştirdiği püskürtmeli kurutma yöntemi kullanılarak elde edilen süt tozunun nem sorpsiyon izotermelerini belirlenmesi amacıyla 30, 40, ve 50 °C sıcaklıklardaki sorpsiyon izotermi belirlenmiş ve deneysel sonuçlar, süt tozu nem sorpsiyon izotermilerinin tip II sigmoid form aldığını göstermektedir. Ultrasonik, püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile mikrokapsüllenmiş transglutaminaz tozu için adsorpsiyon izotermi Koç vd. (2020) tarafından 25 ve 38 °C’de standart statik gravimetrik yöntem kullanılarak elde edilmiş ve kaplama malzemesi olarak yüksek miktarda inülin ve arap zıncığı içermesi nedeniyle sorpsiyon izotermi tip III davranışı sergilemiştir. Mrad vd. (2012) elma ve armutların nem



sorpsiyon izotermi standart bir statik gravimetrik yöntem kullanılarak 30, 45 ve 60 °C’de ve su aktivitesi ( $a_w$ ) 0,04–0,83 aralığında belirlenmiştir. Her iki meyvenin sorpsiyon izotermi artan sıcaklıkla azalmış ve Brunauer – Emmett – Teller (BET) sınıflandırmasına göre şeker içeriğinin yüksek olmasından kaynaklı olarak tip III davranış sergilemiştir.

### 2.3.6 İzotermilerin Modellenmesi

Gıdaların nem sorpsiyon izotermi, gıdanın yapısına ve kompozisyonuna bağlı olarak değişen, farklı mekanizmalardan oluşan karmaşık bir özelliktir (Zungur Bastıoğlu vd., 2016). Gıdanın stabilitesinde gerçekleşebilecek değişimleri ön görebilmek, renk, lezzet, doku, besin değerleri, biyolojik stabilitenin korunmasını optimize etmeye yardımcı olur (Rizvi, 1995). Gıdanın stabilitesini arttırabilmek, depolama yöntem ve koşullarını, ambalaj materyallerini bulmak için kullanılabilir olduğundan dolayı gıda teknolojisi için çok önemli bir araçtır (Basu vd., 2006; Wani ve Kumar, 2016).

Nem sorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta  $a_w$  veya depolama yüzde bağıl neminin bir fonksiyonu olarak gıda maddesinin katı fazı tarafından tutulan sabit haldeki su miktarını (yani, su tutma kapasitesi) gösterir (Labuza, 1968). Genel olarak gıdalarda fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar için minimum ve maksimum değerlere karşılık gelen birçok kritik su aktivitesi değeri vardır. Bunlar aşağıda özetlenmiştir:

Bir gıdanın su aktivitesi 0,2 ile 0,3 aralığında değere sahip olduğunda burada tek tabakalı suyun varlığı söz konusudur. Tek tabakanın üzerinde, su varlığı gerektiren kimyasal reaksiyonlar başlar lipidlerin oksidasyon hızı artar ve gıdanın raf ömrü kısalmır. Bu  $a_w$  aralığı özellikle kurutulmuş gıdaların en yüksek raf ömrüne ve stabilitesine sahip olduğu optimum nem içeriği bölgesini temsil etmektedir. Su aktivite değeri arttıkça gıdanın fiziksel özellikleri değişim göstermektedir. Gevrekliğinin azalmaya, tozların ve şekerlerin yapışkanlığında değişikliklerin olmaya başladığı su aktivitesi aralığı 0,35 ile 0,45 aralığıdır. Bu fiziksel değişimlerin başladığı kritik nem içeriğini camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) analizinden kontrol edilir (Labuza vd., 2004). Bir gıdanın nem sorpsiyon izotermi ve paketin nem geçirgenliği bilinerek gıdaların farklı bağıl nemlerde gevrekliğin kaybına kadar geçen süre tanımlanabilir. Bu aralıktan yüksek bir  $a_w$  değerinde özellikle kritik nokta olan 0,6  $a_w$  değerinde nem içeriği yükselmesi söz konusu ise bu noktada mikroorganizmaların büyüme potansiyeli yüksektir. Küf büyümesi ise genellikle 0,6 ile 0,75 aralığında gerçekleşir. Ayrıca bu aralıklarda orta nemli gıda maddeleri için gıdaların bozulmasına neden olan kimyasal reaksiyonların hızları en yüksek noktaya ulaşır. Maillard reaksiyonu gibi enzimatik olmayan reaksiyonlar

gerçekleşebilir. Bir gıdada 0,85  $a_w$  değerinde bakteri patojenleri ve bozulma bakterileri büyümeye başlar (Barbosa-Ci vd., 2020).

Yukarıda belirtilen mikrobiyolojik büyüme ve fiziksel değişimler, kimyasal reaksiyonların gelişmesi de dahil olma üzere izoterm modelleri ile izlenilebilmektedir. Bundan kaynaklı, nem sorpsiyon izotermi gıda araştırmacıları için önemli bir araçtır. Çünkü belirli bir nemde gelişebilecek hangi reaksiyonun gıdanın stabilitesini azaltacağını tahmin etmek, bileşen seçiminde, paketlenme ve depo durumunda nem kazanımı veya nem kaybını tahmin etmek için nem sorpsiyon izotermi kullanılır (Bell ve Labuza 2000).

Gıdaların işleme kalitesinin iyileştirilmesi, sorpsiyon özelliklerinin incelenmesini ve matematiksel modellerin geliştirilmesini gerektirir (McMinn ve Magee, 2003). Nem sorpsiyon izotermi, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı ve gıda ürünlerinin kristal formu gibi yapısal özellikleri araştırmak için de kullanılabilir. Belli gıdaların sorpsiyon izotermi, izotermi sıcaklığa bağlılığı, sorpsiyon ısısının belirlenmesi ve sorpsiyon izotermi temsil eden matematiksel modeller üzerine birçok araştırma çalışması literatürde bildirilmiştir (Koç ve Sakin, 2010). Gıda matrislerinde su sorpsiyon davranışını temsil etmeye çalışan yüzlerce model önerilmiştir. Van den Berg ve Bruin (1981) gıdaların ve gıda ürünlerinin sorpsiyon izotermi tanımlamak için 77 denklem tanımlamışlardır (Van den Berg ve Bruin, 1981).

Nem sorpsiyon izotermi tanımlamak için literatürde mevcut olan modeller birkaç kategoriye ayrılabilir; tek tabakalı (BET modeli) kinetik modeller, çok tabakalı ve yoğunlaştırılmış bir filme dayalı kinetik modeller (GAB modeli), yarı deneysel (Halsey modeli) ve ampirik modeller (Smith ve Oswin modelleri). Kinetik modellerin sabitleri ampirik modellerin aksine, bir malzemenin fiziksel özellikleridir (Iglesias ve Chirife, 1976). Bu nedenle, kinetik bir modelin belirlenmesi, uygun sorpsiyon mekanizmasının kurulmasını ve modelin parametre büyüklüğünün bağımsız bir fiziksel testle doğrulanmasını gerektirir (Peleg, 1988). Ampirik modeller ise, çoğunlukla teorik modeller (BET veya GAB modelleri) ile sorpsiyon verilerinin tamamlayıcı doğrulaması olarak kullanılan iki veya üç uygunluk parametresi ile doğrulanır. Bunlara ek olarak gıdalara da yüksek sıcaklıklar da geri dönüşümü olmayan değişimler meydana gelebilme durumundan dolayı, bu koşullarda deneysel ölçümlerin yapılması gerekmektedir. Gıdaların nem sorpsiyon izotermi, gıdanın çeşitli bileşenlerin higroskopik özelliklerini temsil ettiğinden ve gıdanın ısıtılması gibi uygulanabilecek ön işlem yöntemlerinin neden olduğu kimyasal ve fiziksel etkileşimlerinden kaynaklı değişebileceğinden dolayı, teorik olsun ya da olmasın benzersiz bir matematik modele sahip

olması zordur (Iglesias ve Chirife, 1976). Literatürde gıdaların nem sorpsiyon izotermelerinin birden fazla sorpsiyon modeli ile tanımlanabileceğini gösterilmiştir (Lomauro vd., 1985). Bu yüzden en uygun sorpsiyon modelini seçmek için deneysel verilere uyum derecesi ve modelin basitliği kullanılan kriterlerdir (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004).

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından önerilmiş olan gıda sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan model BET izotermidir (Brunauer vd., 1938). BET izotermi, gıdalar için tek tabakalı nem içeriğini belirlemenin en başarılı yollarından biridir (Karel, 1975).  $0,05 < a_w < 0,45$  bölgesi üzerindeki gıdalara iyi uyum sağladığından dolayı, çok tabakalı sorpsiyon izotermelerinin, özellikle tip II ve III şeklindeki izotermelerin yorumlanmasında önemli bir yeri sahiptir (Aguerre vd., 1986; Boquet vd., 1978). BET denklemi şu şekilde ifade edilir:

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

Burada;

$M_w$ : Denge nem miktarı (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde)

$M_0$ : Tek tabaka nem değeri (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde)

C: Sorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit

Burada  $M_0$ , her bir polar ve iyonik gruba bağlı suyun sıvı benzeri bir faz olarak davranmaya başladığı nem içeriğini temsil eden tek tabaka nem içeriğidir. C, net sorpsiyon sıcaklığına bağlı enerji sabitidir; birinci katmanın enerjisini emen moleküller ile kalan diğer katmanlar arasındaki farkla ilgilidir (van den Berg ve Bruin, 1981). Genel olarak neredeyse her durumda, bu grafiklerin doğrusallıktan sapması, yüksek buhar basınçlarında, sorbent tarafından adsorbe edilen miktarın izoterm tarafından tahmin edilenden daha düşük olduğunu gösterir (Şahin ve Şumnu, 2006).

Gıdaların nem alma izotermeleri birden fazla sorpsiyon modeli ile tarif edilebilir. Bu modeller arasında, teorik GAB modeli, gıda maddelerinin nem sorpsiyon izotermelerini tanımlamak için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Yaygın olarak kullanılmasının asıl sebebi farklı koşullar altında depolama sırasında nem içeriğini tahmin edebilme özelliğidir (Zungur Bastıoğlu vd., 2017).

BET modelinin daha yüksek su aktivitesi seviyelerinde başarısız olması, Guggenheim, Anderson ve de Boer tarafından GAB modelinin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu üç parametrelilik izoterm denklemi, gıdaların nem sorpsiyon davranışını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Toğrul ve Arslan, 2006). GAB modeli, çoklu tabakada adsorbe

edilen maddenin özellikleri de dikkate alınarak türetilmiştir. Bu nedenle eşitlik  $a_w=0,9$  değerine kadar uyum sağlamaktadır.

GAB modeli, denklem aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$M_w = \frac{M_0 C K a_w}{[(1-K a_w)(1-K a_w+C K a_w)]} \quad (4)$$

C: Guggenheim sabiti

K: Çoklu tabakaya ait düzeltme faktörü

GAB denklemi, lipit oksidasyonu, enzim aktivitesi, enzimatik olmayan esmerleşme, lezzetin korunması ve ürün yapısı üzerindeki etkisi nedeniyle gıdaların raf ömrü ve stabilitesi hakkında veri sağlayan tek katmanlı nem içeriği  $M_0$  içerir (Koç vd., 2010). GAB modeli, literatürde mevcut en çok yönlü sorpsiyon modeli olarak kabul edilir (Basu vd., 2006). Hem BET hem de GAB modelleri tek tabakalı kapsama ile aynı prensiplere dayanmaktadır; bununla birlikte GAB modeli, modelin daha fazla çok yönlülüğe sahip olduğu ilave bir serbestlik derecesi (ek bir sabit, k) getirmiştir (Kaymak-Ertekin ve Sultanoglu, 2001).

**Çizelge 2.2** Sorpsiyon izoterminde kullanılan matematiksel modelleri

Modelin Adı	Eşitlik	
<b>BET</b> (Brunauer vd., 1938)	$M = \frac{M_0 C a_w}{[(1 - a_w)(C - 1)(1 - a_w)a_w]}$	(3)
<b>GAP</b> (Berg ve Bruin,1981)	$M = \frac{M_0 C K a_w}{[(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)]}$	(4)
	$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right)$	
	$K = K_0 \exp(\Delta H_k/RT)$	
<b>Halsey</b> (Halsey, 1948)	$a_w = e^{[-(k)M^n]}$	(5)
<b>Iglesias-Chrife</b> (Iglesias ve Chrife, 1976).	$a_w = (\ln[M + (M^2 + M_{0,5})^{0,5}] - c)/k$	(6)
<b>Oswin</b> (Oswin, 1946)	$M = k(a_w/1 - a_w)^n$	(7)
<b>Peleg</b> (PELEG, 1988)	$M = k a_w^n + b a_w^c$	(8)
<b>Smith</b> (Rockland ve Stewart, 2013)	$M = (a+b*T)-(c+d*T)*LN(1-a_w)$	(9)
<b>Ferro Fantan</b> (FONTAN vd., 1982)	$a_w = a/(e^{(b* M^{-r})})$	(10)

<b>Henderson</b> (Henderson, 1952)	$1-aw = e^{(-k*T*M*n)}$	(11)
<b>Modifiye Henderson</b> (Henderson, 1952)	$M = \{\ln(1-aw) / [-k(T+c)]\} 1/n$	(12)
<b>Modifiye Halsey</b> (Halsey, 1948)	$aw = e^{[-\exp(k*T+c)M-n]}$	(13)
<b>Modifiye Oswin</b> (Oswin, 1946)	$M = (a+b*T) * (aw/(1-aw))^c$	(14)

a, b, c, d, k ve n, sorpsiyon izoterm modellerindeki sabitler; aw, su aktivitesi ; M, denge nem içeriği (kuru temel); M0,5, aw= 0,5 olduğundaki nem içeriği (kuru temel); R , gaz sabiti (kJ/mol.K) ve T, mutlak sıcaklık (K)'dir.

BET modeline bir yaklaşımına bir eleştiri olarak 1948 yılında Halsey izoterm modeli teorik esaslı geliştirilmiştir. Bu eşitlikte yüzeyden daha uzak noktalardaki çoklu katmanın (multilayer) kondenzasyonu ifade edilmektedir. Bu denklem, 0,1 ile 0,8 aw aralığında tip I, II veya III izotermi ile ilgili adsorpsiyon verilerinin iyi bir temsilidir ve denklem 5 ifadesi ile açıklanmıştır (Chirifie ve Iglesias, 1978; Rizvi, 1986). Yapılan çalışmalarda bu denklem, nişasta içeren gıda ürünlerinin, et ve sebzelerin sorpsiyon davranışını iyi bir şekilde tarif etmiştir (Crapiste ve Rotstein, 1982).

Oswin tarafından, genellikle tip II sigmoid şekilli eğriler için uygunluk gösteren bir seri genişleme şeklinde başka bir iki parametrelili ampirik model olarak geliştirilmiştir. Model, protein ve nişasta içeriği yüksek gıdaların, etlerin ve sebzelerin nem emme izotermine oldukça iyi uyum sağlamıştır (Boquet vd., 1978). Iglesias ve Chirifie eşitliği ise meyveler gibi şeker içeriği yüksek gıdaların nem sorpsiyon izotermi tanımlamata en çok kullanılan eşitliktir (Lomauro vd.,1985; Rizvi, 1986). Bu modellere ek olarak Peleg, Smith ve Ferro Fontan modellerinin eşitlikleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.3** Sorpsiyon izotermi ile ilgili yapılan çalışmalar

<b>Çalışma</b>	<b>Çalışma sıcaklıkları(°C)</b>	<b>Tip</b>	<b>Belirlenen Uygun Model</b>	<b>Referans</b>
Ultrasonik, püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile mikrokapsülenmiş transglutaminaz tozu için	25-38	Tip III	Ferro-Fontan	(Koç vd., 2020)

adsorpsiyon izotemleri					
Biberiye uçucu yağının nem sorpsiyon izotermi	15, 25, 35 ve 45	Tip II	GAB	(Fernandes vd., 2013)	
Elma ve armutların nem sorpsiyon izotermi	30, 45 ve 60	Tip III	Brunauer – Emmett – Teller (BET)	(Mrad vd., 2012)	
Mikrokapsülle Nane Yağının Nem sorpsiyon İzotermi	15, 25 ve 35	Tip III	GAB	(Adamiec, 2009)	
Püskürtmeli kurutma yöntemi kullanarak elde edilen süt tozunun nem sorpsiyon izotermi	30, 40 ve 50	Tip II	Peleg	(Abdenouri vd., 2010)	
Ekstrüde edilmiş çerezlerin nem sorpsiyon izotermi	20, 30, 40 ve 50	Tip II	GAB ve ardından Oswin, BET ve Smith	(Wani ve Kumar, 2016)	
Hurma şurubu tozunun nem sorpsiyon izotermi	5-60	Tip III	GAB ve Peleg	(Farahnaky vd., 2016)	
Chia tohumlarının adsorpsiyon izotermi	15, 25 ve 35	Tip II	BET ve Peleg	(Arslan-Tontul, 2020)	
Üzüm, kayısı, elma ve patateslerin nem sorpsiyon izotermi	30, 45 ve 60	Tip III	Halsey ve GAB	(Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004)	
Mikrokapsüle sızma zeytinyağı tozu için adsorpsiyon izotermi	4, 25 ve 60	Tip III	GAB	(Zungur Bastıoğlu vd., 2017)	

Yukarıdaki tabloda verilen örneklere ek olarak literatürde enkapsüle propolis için çok az nem sorpsiyon izotermi tayini için çalışma mevcuttur. F. C. Da Silva vd. (2013) gerçekleştirmiş olduğu çalışmada farklı oranlarda formüle edilmiş ve püskürtülerek kurutulmuş propolis tozlarının nem sorpsiyon izotermi belirlenmiş ve analizler sonucunda tüm örneklerin tipik bir sigmodial eğilim gösterdiği bulgulanmıştır. Deneysel veriler GAB modeline uydurulmuş ve bu modelle iyi uyum sağlamıştır. Daha sonra Busch vd. (2017) yapmış olduğu çalışmada da püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun nem sorpsiyon analizini gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada F. C. Da Silva vd. (2013)'nın daha önce püskürtmeli kurutma ile elde edilen maltodekstrin sistemlerinde başarıyla kullanılan GAB denklemi kullanılarak analiz edilmiş ve GAB analizi sonucunda,  $0,070 \pm 0,005$ ,  $0,097 \pm 0,003$  ve  $0,082 \pm 0,004$  g su / g örnek hidrasyon sınırını sağlamış ve bu modele uygunluğu bulgulanmıştır.

Son yirmi yılda bu alanda artan sayıda çalışma rapor edilmiştir. Bunlar, belirli gıdaların sorpsiyon izotermelerini, izotermelerin sıcaklığa bağımlılığını, soğurma ısısının belirlenmesini ve sorpsiyon izotermelerini temsil eden matematiksel modelleri içerir.

## 2.4 Termodinamik Özellikler

Gıda bileşenleri ile su arasındaki etkileşimin belirlenebilmesinde, sabit sıcaklık ve basınç altında denge nem içeriği ile su aktivitesi arasındaki ilişkiyi açıklayan nem sorpsiyon izotermi önemli bir etkiye sahiptir (Arslan-Tontul, 2020). Yukarıdaki bölümlerde bahsedildiği gibi kurutma işleminin ve ekipmanının modellenmesinde, optimizasyonunda, ürünün raf ömrünün tahmin edilmesinde, kritik nem seviyesinin belirlenmesinde, farklı su aktivitesine sahip ürünlerin karıştırılmasında ve ambalaj malzemesi seçiminde nem sorpsiyon izotermelerinin pratik uygulamaları vardır (Koua vd., 2014; Panjagari vd., 2015; Shanker vd., 2019; Soleimanifard ve Hamdami, 2018). Bu uygulamalara ek olarak izotermelerin belirlenmesi, gıdalarda emilen suyun termodinamik fonksiyonlarının değerlendirilmesi için de önemlidir (Boquet vd., 1978).

Termodinamik özellikler gıda materyalinin dehidrasyon süreci için enerji gereksinimlerini, gıda mikro yapısı, su moleküllerinin yüzeydeki ve gıda maddeleri içindeki davranışını, yapısını ve sorpsiyon kinetik parametreleri ile ilgili verileri açıklamaya yardımcı olur (McMinn ve Magee, 2003; Rivzi,1982). Bu nedenle özellikle son yıllarda gıda dehidrasyonuna uygulanan termodinamik özellikler artış göstermiştir (Viganó vd., 2012). Gıdaların nem içeriğine göre bazı termodinamik özelliklerdeki değişiklikler, sorpsiyon

mekanizmalarının iyi bir tanımını sağlayabilir. Ayrıca, mekanizmalar arasındaki geçiş noktalarını tahmin etmek için de termodinamik özellikler kullanılabilir (Rizvi ve Benado, 1984).

Termodinamik fonksiyonlar sorpsiyon izotermelerinden hesaplanarak, deneysel sonuçların teoriye uygun olarak yorumlanmasına izin verir (Abdenouri vd., 2010). Bu termodinamik fonksiyonlar arasında net izosterik sorpsiyon ısı (Q<sub>s</sub>) veya diferansiyel entalpi, diferansiyel entropi, yayılma basıncı, net integral entalpi ve entropi bulunur.

Sorpsiyonun izosterik ısı, en az iki sıcaklıkta taşınan sorpsiyon izoterminden hesaplanan termodinamik bir parametredir. Belirli bir sıcaklıkta ve su aktivitesindeki bir ürünün birim külesini sıvıdan buhara dönüştürmek için gereken enerji miktarını ifade eder. Net izosterik sorpsiyon ısı, kurutmanın enerji gereksinimlerini tahmin etmek için kullanılabilir ve gıda ürünlerindeki suyun durumu hakkında önemli bilgi sağlar. Net izosterik sorpsiyon ısısının saf suyun buharlaşma gizli ısısına ulaştığı ve eşit olduğu bir malzemenin nem içeriği seviyesi, genellikle gıdada var olan "bağlı su" nun bir göstergesi olarak kabul edilir (Wang ve Brennan, 1991). Gıda maddeleri daha düşük nem seviyelerine kadar kurutulduğunda, emilen suyun ısı saf suyun buharlaşma ısısının üzerine çıkar (Arslan-Tontul, 2020; Koua vd., 2014). Sorpsiyon işlemi sırasında, net izosterik ısı, ısı geliştiğinde pozitif ve ısı emildiğinde negatif duruma gelir. Bu durum, adsorpsiyonun ekzotermik ve desorpsiyonun endotermik bir süreç olduğu anlamına gelir (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004; Tsami, 1991).

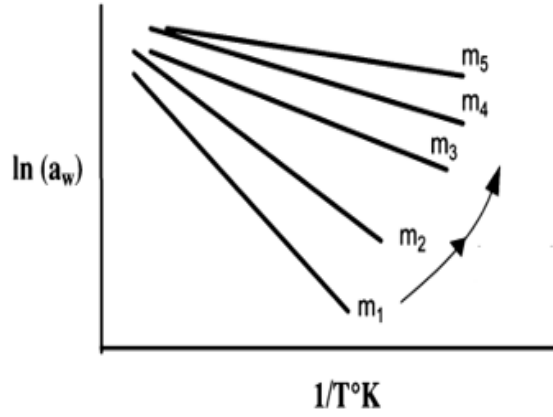
Sorpsiyon ısı temel olarak sıcaklığın a<sub>w</sub> üzerindeki etkisini belirler. Termodinamiğin Clausius-Clapeyron denklemi, a<sub>w</sub>'nin sıcaklık bağımlılığını ölçerek sorpsiyon ısısını hesaplamak için kullanılır. Bu denklem geniş bir sıcaklık aralığında sabit bir nem içeriğine sahip gıda örneklerinin su aktivitesindeki değişimleri tanımlamaktadır. Clausius-Clapeyron denklemi ilk öne sürüldüğü zaman bir sistemin a<sub>w</sub> üzerindeki sıcaklık etkisini farklı koşullarda net izosterik soğurma ısısını kullanarak tahmin etmek için önerilmiştir (Labuza vd., 1985; Tsami, 1991). Bu denklemi saf bir sisteme uygularken, iki varsayım dikkate alınır:

- ✓ Nem içeriği, farklı sıcaklıklarda su aktivitesi ölçümü sırasında sabit kalır
- ✓ Q<sub>st</sub>, uygulanan sıcaklık aralığında sabittir

Bununla birlikte, gıda ürünleri gibi karmaşık sistemlerde, gıda bileşenleri ve su molekülleri arasındaki çeşitli etkileşimler nedeniyle geri dönüşü olmayan değişiklikler meydana gelebilir (Labuza vd., 1985). Net izosterik sorpsiyon ısı suyun uzaklaştırılması için fazladan bağlanma enerjisini temsil eder ve farklı gıdalar için Q<sub>s</sub>'ları listeleyen standart tablolar yoktur.



Bu nedenle, herhangi bir sıcaklıkta bir gıdanın tahminini tahmin etmek için, nem sorpsiyon izotermelerinin en az iki sıcaklık için belirlenmesi gerekir (Argyropoulos vd., 2012).



**Şekil 2.8** Clausius-Clapeyron eşitliğine göre  $\ln(a_w)$  ve  $1/T$  arasındaki ilişki (Tsami, 1991)

İzosterik sorpsiyon ısısı, gıdanın özel nem içeriği için sorpsiyon izotermine su aktivitesinin  $1/T$ 'ye karşı doğal logaritması olarak çizilmesi ve  $-q_{st}/R$ 'ye eşit olan eğimin belirlenmesi ile elde edilir. Yöntemin uygulanması, ikiden fazla sıcaklıkta sorpsiyon izotermelerinin ölçülmesini gerektirir. İzosterik (diferansiyel) sorpsiyon ısısı veya diferansiyel entalpi, katı malzeme tarafından emilen suyun durumunun bir göstergesidir (Aviara vd., 2004; Zungur Bastioğlu vd., 2017).

Entalpi, iş için mevcut toplam enerjiyi temsil ederken, herhangi bir sıcaklıktaki entropi, kayıp iş sağlar ve iş yapmak için mevcut olmayan enerjiyi ölçer. Entalpi ve entropi arasındaki fark, su moleküllerini buhar durumundan katı yüzeye aktarmak için gereken toplam enerji olarak tanımlanan Gibbs içermeyen enerjidir (Aviara vd., 2002). Net integral entalpi, su moleküllerinin katıya bağlanma kuvvetinin bir göstergesini gösterir ve kurutma, dondurma işlemlerinin enerji dengesi üzerinde etkiye sahiptir (Polatoğlu vd., 2011). Entalpi değişimi, sorpsiyon işlemi sırasında su moleküllerinin sorbent ile karıştırılması üzerine meydana gelen enerji varyasyonlarının bir ölçüsünü sağlar. Bu nedenle, bu parametre adsorbe edilmiş su moleküllerinin hareketliliğinin bir ölçüsüdür. Bir sorpsiyon işleminin belirlenmesinde integral entalpiye ihtiyaç vardır. Net integral entropi, düzensizlik derecesini, gıda ürünü tarafından emilen suyun var olan düzen veya rastgelelik derecesini tanımlar. Çözünme, kristalleşme ve şişme gibi bazı işlemlerin yorumlanmasına yardımcı olur (McMinn ve Magee, 2003). Hem integral entalpi hem de integral entropi biyolojik maddeler tarafından nem sorpsiyon modellerini açıklamak için kullanılmıştır (Aviara vd., 2002 ; Fasina, 2006 ).

Diferansiyel entropi (J/mol K), belirli bir enerji seviyesinde mevcut nem sorpsiyon bölgelerinin sayısı ile orantılıdır, böylece belirli depolama koşulları altında malzemenin fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik stabilitesinin bir ölçüsünü sağlar (Zungur Bastioğlu vd., 2017). Diferansiyel entropi (Ds), sorpsiyon bölgelerinin sayısını biyolojik materyallerde bulunan belirli bir güç seviyesiyle ilişkilendirir (Madamba vd., 1996). Bu parametre, işleme, çözünme ve kristalleştirme sırasında enerji rasyonalizasyonu ile ilgili bilgi elde etmek için kullanılabilir (Aviara vd., 2004).

Yüzey potansiyeli olarak da bilinen yayılma basıncı ( $\Phi$ ) (J / m<sup>2</sup>) ise, yüzey fazlalığı serbest enerjisini temsil eder ve emilmiş moleküllere bağlı olarak boş olan sorpsiyon bölgelerinin yüzey gerilimindeki artışı gösterir (Fasina vd., 1999). Yayılma basıncı, yüzeyin yayılmasını önlemek için, yüzeyin düzleminde, her birim kenar uzunluğuna dik olarak uygulanması gereken kuvvet olarak görülebilir (Smith, 1950). Basınç yayılma kavramı ve su aktivitesi ve sıcaklığa bağımlılığı, sorpsiyon kinetik verilerinin yorumlanması için yararlı bir araçtır (Al-Muhtaseb vd., 2004).

Termodinamik özellikler, biyolojik sistemlerde suyun özelliklerini anlamak ve ısı ve kütle transferi ile ilişkili enerji gereksinimlerini hesaplamak için kullanılan yaklaşımlardan biridir (Fasina vd., 1999). Sorpsiyon izotermelerinden termodinamik özellikler kolayca hesaplanır (Viganó vd., 2012). Gıda sistemlerin sorpsiyon davranışını analiz etmek için kullanılan bazı termodinamik fonksiyonlar, dehidrasyon işlemi sırasında enerji gereksinimlerinin analizinde gereklidir ve sorpsiyon fenomenlerinin kinetik parametrelerinin tahmininde kullanılabilir (Fasina, 2006).

Termodinamik parametreler, optimum nem içeriğine sahip kararlı bir ürün elde etmek için gıdanın su içeriğinin minimum olması gereken son noktayı belirlenmesinde kullanılır. Belirli bir miktarda gıdadan suyu çıkarmak için gerekli olan teorik minimum enerji miktarını hesaplanmasında termodinamik parametreler yardımcı olur. Gıdayla su ara yüzünde meydana gelen veya gelebilecek değişimlerin teorik yorumuna bir öngörü oluşturulmasında termodinamik parametrelere ihtiyaç vardır (Moraes vd., 2008; Toğrul ve Arslan, 2007).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM/ANALİZLER

#### 3.1 Materyal

Enkapsüle propolis tozunun nem sorpsiyon izotermi, termodinamik özelliklerinin ve kinetik stabilitesinin belirlenmesi amacıyla tez çalışması kapsamında hammadde olarak püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile mikroenkapsüle edilmiş propolis tozları kullanılmıştır. Enkapsüle tozların enkapsülasyon koşulları püskürtmeli kurutma yöntemi için: MD oranı %36,02, WPI oranı %63,98, homojenizasyon hızı ~13200 rpm, hava giriş sıcaklığı 175°C ve hava çıkış sıcaklığı 80°C olarak Coşkun, (2018)'in gerçekleştirdiği tez çalışması kapsamında belirlenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi için ise MD oranı %46,02, WPI oranı %53,73, homojenizasyon hızı ~11000 rpm ve kalınlık 0,59 cm olarak daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir.

#### 3.2 Yöntem

##### 3.2.1 Enkapsüle Propolis Tozlarını Nem Sorpsiyon Eğrilerinin Belirlenmesi

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilmiş propolis tozu örneklerinin nem sorpsiyon izotermi Spiess ve Wolf (1983) tarafından tanımlanan standart statik, gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Dokuz farklı bağıl nem değeri sağlamak farklı tuzlar kullanılarak Çizelge 3.1'de gösterildiği oranlarda doymuş tuz çözeltileri hazırlanmıştır.

Mikroenkapsüle propolis tozları nem içeriği stabilitesini sağlamak için denemelerden önce 65 °C ayarlanan tepsili kurutucuda 4 saat kurutulmuştur. Püskürtülerek ve dondurarak kurutulmuş enkapsüle propolis tozu örnekleri ayrı ayrı (0,3±0,001g) önceden darası alınmış 35x35 mm boyutlarındaki cam tartım kaplarının içerisine tartılmıştır. Nem sorpsiyon analiz denemeleri, sabit sıcaklıktaki bir ortamda, 1 litrelik ağzı kapalı cam kavanozlar içerisine yerleştirilmiş su aktivitesi değerleri bilinen doymuş tuz çözeltileri ile (0,1<a<sub>w</sub><0,9 aralığında) gerçekleştirilmiştir. Denemelerin gerçekleştirileceği doymuş tuz çözeltilerinin, analizlerin gerçekleştirildiği sıcaklıklardaki (4, 25 ve 35 °C) su aktivitesi değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir (Greenspan, 1977). Her bir kavanoza bir örnekten üç adet yerleştirilmiş ve iki kez tekrarlı ölçüm alınmıştır. Sorpsiyon kavanozları 4, 25 ve 35 °C (± 1 °C) sıcaklıklarda tutulan sıcaklık kontrollü inkübatörlere yerleştirilmiştir ve örneklerde belirgin bir ağırlık değişikliği

olmayana kadar ( $\pm 0,01$  g) dengelenmesi için bekletilmiştir. Sabit ağırlığa ulaşan örneklerin denge nem içerikleri (kg su/kg km) belirlenmiştir.

**Çizelge 3.1** COST- 90 Projesine göre doymuş tuz çözeltilerinin hazırlama özellikleri (Greenspan, 1977)

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

**Çizelge 3.2** Doymuş tuz çözeltilerinin 4, 25 ve 35 °C'deki su aktivitesi değerleri (Greenspan,

Tuz	Sıcaklık(°C)		
	4	25	35
LiCl	0,113	0,113	0,113
CH <sub>3</sub> COOK	0,235	0,225	0,219
MgCl <sub>2</sub>	0,336	0,327	0,321
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,431	0,432	0,432
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,589	0,529	0,499
NaBr	0,643	0,576	0,546
NaCl	0,756	0,753	0,749
NH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	0,825	0,810	0,803
KCl	0,878	0,843	0,830

1977)

### 3.2.1.1 Sorpsiyon İzoterm Eşitliklerinin Matematiksel Analizi

Nem sorpsiyon izotermi elde etmek için, 4, 25 ve 35 °C ortam koşullarında 9 farklı doymuş tuz çözeltisinin içerisinde tutulan enkapsüle edilmiş propolis tozlarının denge nem içeriği sonuçları karşı, su aktivitesine (bağıl nem / 100) değerleri kullanılarak grafik oluşturulmuştur. Çizelge 2.2'de verilen BET, GAB, Ferro-Fanton, Peleg, Hasley, Iglesias-Chirifie, Oswin ve Smith matematiksel modelleri, regresyon analizine dayalı verilere fit etmek için kullanıldı. Modeldeki parametreler, hata kareleri toplamını minimize eden non-linear regresyon analizi (SPSS 16.0 for Windows) kullanılarak deneysel sorpsiyon verilerinden belirlenmiştir. Her modelin amaca uygunluğunun saptanabilmesi için R<sup>2</sup>, ortalama yüzde bağıl sapma (P) ve hata kareleri kökü (RMSE) değerleri esas alınmış ve aşağıda eşitliklerde gösterilmiştir.

$$\% P = \frac{100}{N} \sum_i^N \frac{[M_e - M_c]}{M_e}$$

$$\% RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N \left( \frac{M_e - M_c}{M_e} \right)^2}$$

Burada;

Me; deneysel nem içeriği (kuru baz)

Mc; model ile hesaplanan nem içeriği (kuru baz)

N; deneysel veri sayısıdır.

P değerleri %10'nun altında ise ve RMSE ne kadar küçük ise önerilen model o kadar kabul edilebilir olarak düşünülmektedir (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004; Kaymak-Ertekin ve Sultanoglu, 2001; Van den Berg, 1984).

### 3.2.2 Termodinamik özelliklerin hesaplanması

#### 3.2.2.1 Net izosterik ısı (q<sub>st</sub>)

Toplam soğurma ısısı (q<sub>st</sub>) ile buharlaşma ısısı (λ) arasındaki fark net izosterik ısı (q<sub>st</sub>) olarak tanımlanır (Gabas vd., 2007). Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak sabit denge nem içeriği koşullarında diferansiyel sorpsiyonun entalpisi veya net izosterik ısısı q<sub>st</sub> (J / mol) ve sorpsiyonun diferansiyel entropisi ΔS (J / mol K) belirlenmiştir. Clausius-Clapeyron denklemi su aktivitesi ile sabit nem içeriğindeki sıcaklığı ilişkilendirmektedir (Eşitlik 15) (Tsami, 1991);

$$\left[ \frac{\partial(\ln a_w)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{X_e} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (15)$$

Burada T(K) sıcaklık,

q<sub>st</sub> net izosterik sorpsiyon ısısıdır (kJ / mol) ve

R evrensel gaz sabitidir (8.31434 × 10<sup>-3</sup> kJ / mol K).

#### 3.2.2.2 Diferansiyel Entropi

Net izosterik ısı ve diferansiyel entropi, ürünün belirli bir denge nem içeriği (X<sub>e</sub>) için 1 / T'ye karşı ln(a<sub>w</sub>) grafiği çizilerek hesaplanmıştır. Belirlenen eğim -q<sub>st</sub> / R'ye eşittir ve kesme noktası ΔS / R değeri elde edilmiştir (Eşiklik 16 Clausius-Clapeyron denkleminin entegrasyonundan sonra elde edilmiştir) (AGUERRE vd., 1986);

$$\ln(a_w)_{X_e} = -\frac{q_{st}}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (16)$$

Gibbs serbest enerjisi, sorbentlerin suyla afinitesini gösterir ve adsorpsiyonun kendiliğinden bir süreç olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini doğrular.  $\Delta G$  (kJ / mol), Eşitlik 17'ye göre tanımlanan Gibbs içermeyen enerjidir:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(a_w) \quad (17)$$

Sorpsiyon izotermi için GAB modeli tarafından üretilen  $a_w$  verilerindeki değişiklikten kaynaklanan serbest enerji değişimini belirlemek için kullanılmıştır. Serbest enerji değişiklikleri daha sonra bu çalışmada değerlendirilen her sıcaklık için birkaç denge nem içeriğinde (EMC) hesaplanmıştır.

### 3.2.2.3 Yayılma basıncı ( $\varphi$ )

Adsorpsiyon yüzeyindeki serbest enerjiyi temsil eden yayılma basıncı, katı yollarda bulunan sorpsiyon alanları ile adsorbe edilen moleküller arasındaki yüzey gerilimindeki fark olarak düşünülmektedir. Eşitlik 18 kullanılarak yayılma basıncı ( $\varphi$ , kJ/m<sup>2</sup>) hesaplanmaktadır (Iglesias ve Chirife, 1976);

$$\varphi = \frac{K_B \cdot T}{A_m} \int_0^{a_w} \frac{X_e}{X_m \cdot a_w} d(a_w) \quad (18)$$

$K_B$  Boltzmann sabitidir ( $1.38 \times 10^{-23}$  J / K);

$A_m$ , bir su molekülünün yüzey alanıdır ( $1.06 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>);

$X_m$  tek tabakalı nem içeriğidir ve  $X_e$  denge nem içeriğidir.

$a_w = 0$  değeri, Eşitlik 18'in integralinin belirsiz olmasını sağlar. Bu nedenle, yayılma basıncı, toplam limitin (0,0' dan  $a_w$ 'ye) 0,0-0,05'lik çok küçük bir aralığa ve geri kalan 0,05'in  $a_w$ 'ye bölünmesiyle değerlendirilmiştir (Mazza ve Lemaguer, 1980)

GAB denkleminin (Eşitlik 2) Denklem 18'de yer değiştirmesinden ve entegrasyondan sonra, yayılma basıncı Eşitlik (19)'dan hesaplanacaktır:

$$\varphi = \frac{K_B \cdot T}{A_m} \ln \left[ \frac{1 + C \cdot K \cdot a_w - K \cdot a_w}{1 - K \cdot a_w} \right]_{0,05}^{a_w} \quad (19)$$

### 3.2.3 Depolama Analizleri ve Kinetik Stabilitenin Belirlenmesi

İki farklı yöntemle elde edilen enkapsüle propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarı, enkapsülasyon etkinliği, antioksidan kapasite ve camsı geçiş sıcaklığı değişim kinetiğinin depolama süresince matematiksel olarak

belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple 60 °C de 3 farklı bağıl neme sahip doygun tuz çözeltileri içerisinde (Çizelge 3.3) yaklaşık 1 ay süresince depolanmıştır. Her bir kavanozun içerisine cam kaplardan 3 adet yerleştirilmiştir ve kapların içerisine 1,2±0,001 gram örnek tartılmıştır. Toplam ve yüzey fenolik madde miktarı, antioksidan kapasitesi (DPPH), su aktivitesi ve camsı geçiş sıcaklığı analizleri yapılmıştır. Analizler 0., 3., 5., 8., 12., 19. ve 26. günlerde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler kinetik modellemeye tabi tutulmuş ve reaksiyon derecesi ve ilgili katsayılar SPSS 16.0 paket programı kullanılarak belirlenmiştir. İncelenen eşitliğin amaca uygunluğunun saptanabilmesi için R<sup>2</sup>, regresyon katsayısı değerleri de hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.3** Doygun tuz çözeltilerinin 60 °C'deki su aktivitesi değerleri (Greenspan, 1977)

Tuz	a <sub>w</sub>
CH <sub>3</sub> COOK (Potasyum asetat)	0,1711
MgCl <sub>2</sub> (Magnezyum klorür)	0,2926
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Magnezyum nitrat)	0,4246

### 3.2.3.1 Nem İçeriği

Halojen kurutmalı nem analiz cihazı (Radwag Wagi MAC 50, Polonya) kullanılarak püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının başlangıç nem içerikleri belirlenmiştir.

### 3.2.3.2 Su Aktivitesi Tayini

İki farklı yöntem ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin su aktivitesi su aktivitesi ölçüm probu (Testo- AG 400, Almanya) kullanılarak analiz edilmiştir. Su aktivitesi ölçüm probu ±0,001 hassasiyete sahiptir. 3,0± 0,05 g toz örnek cihazın sızdırmaz, paslanmaz çelikten yapılmış haznesine yerleştirilmiştir. Su aktivitesi değeri 0,001'den az bir değişim gözlemlendiğinde yani sistemin dengeye ulaştığında cihazın göstergesinden su aktivitesi değeri okunmuştur.

### 3.2.3.3 Camsı geçiş sıcaklığının (T<sub>g</sub>) belirlenmesi

Enkapsüle propolis tozlarının camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>, °C) ölçümü Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC 6000 PerkinElmer) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alüminyum kaplar içerisine yaklaşık 5-6 mg örnek tartılmış ve kapakları hava almayacak şekilde

kapatılmıştır. Referans olarak boş bir sızdırmaz alüminyum kap ve temizleme gazı olarak nitrojen (20 mL / dak) kullanılmıştır. DSC analizi -20 °C ve 200 °C aralığında 20 °C/dak 'lık sıcaklık artışıyla gerçekleştirilmiştir. Termogramlar cihaz yazılımı (Pyris Manager, ABD) ile değerlendirildi.

#### **3.2.3.4 Toplam Fenolik ve Yüzey Fenolik Bileşiklerinin Ekstraksiyonu**

Enkapsüle edilen propolis tozlarının toplam fenolik ve yüzey fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu, modifiye edilen Saénz vd. (2009) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Asitleştirilmiş (%0,1 HCl(Carlo Erba, Fransa)) %80 (v/v) metanol (Carlo Erba, Fransa) kullanılarak dondurarak kurutma ve püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen toz propolis örnekleri ekstrakte edilmiştir. 2 g örneğin üzerine 20 ml ilave edilerek 1:10 oranında bir seyreltme yapıldı. Seyreltilen karışım su banyosunda 20 dakika süreyle 60 °C sıcaklık da inkübe edilmiştir. Örnekler bekletilmeden 4000 dev/dk hızda 5 dakika süresince santrifüj uygulandı. Santrifüj işleminde faz ayrımı gerçekleşmiş ve süpernatant yeni bir tüpe alınmıştır.

Yüzey fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu ise %100 (v/v) metanol (Carlo Erba, Fransa) 1:10 oranında 1 g örneğin üzerine 10 ml çözelti ilave edilmiştir. Karışım vorteks (JEIO TECH, VM-96B, Kore) yardımıyla 10 saniye süresince 2000 rpm'de karışım işlemi uygulanmıştır. Örnekler bekletilmeden 4000 dev/dk hızda 5 dakika süresince santrifüjlenme işlemi uygulanmıştır ve süpernatant yeni bir tüpe alınmıştır.

Her iki ekstraksiyon işleminden sonra örnekler 0,45 µm aralığına sahip şırınga filtresi kullanılarak elde ekstraktlar süzüldükten sonra analizlerde kullanılmıştır.

#### **3.2.3.5 Toplam Fenolik ve Yüzey Fenolik Madde Miktarı Tayini**

De La Rosa vd. (2011) yöntemi kullanılarak toplam ve yüzey fenolik madde miktarı analizleri spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. %10 Folin-Ciocalteu reaktifi (Carlo Erba, İspanya) ve %7,5'lik sodyum karbonat (Merck, Türkiye) çözeltileri sırasıyla 1,25 ml ve 1 ml olmak üzere, 100 µL süzülen ekstraktların üzerine eklenmiştir. Karışım 2 saat süre boyunca oda sıcaklığında karanlıkta bekletilmiştir. 760 nm dalga boyunda spektrofotometre (ShimadzuUV-1800, Japonya) kullanılarak örneklerin absorbanları ölçülmüştür. Her bir örnek için 2 paralel çalışılmıştır. Standart olarak gallik asit kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Toplam fenolik madde içeriği (TPM) ve yüzey fenolik madde içeriği (YFM), kuru bazda g numune başına miligram gallik asit eşdeğeri (mg gallik asit/ g kuru madde) olarak ifade edilmiştir.



### 3.2.3.6 Mikroenkapsülasyon Etkinliği

Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının toplam ve yüzey fenolik madde miktarı analizleri sonucu elde edilen veriler ile Eşitlik (20)'ye göre mikroenkapsülasyon etkinliği hesaplanmıştır (Consoli vd., 2016).

$$ME(\%) = \frac{(TF-YF)}{TF} \times 100 \quad (20)$$

Burada

ME; enkapsülasyon etkinliği

TF; toplam fenolik madde miktarı

YF; yüzey fenolik madde miktarını temsil etmektedir.

### 3.2.3.7 Antioksidan Aktivite Tayini

#### 3.2.3.7.1 DPPH Radikal Süpürme Kapasite Yöntemi

Sangsrichan ve Wanson (2008) tarafından gerçekleştirilen DPPH (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil) (Sigma, Almanya) radikal süpürme kapasitesi yöntemi ile örneklerin antioksidan aktivitesi spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Analiz için toplam fenolik bileşiklerin ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlar kullanılmıştır. 100 µl ekstraktan alınmıştır ve 1,5 mL  $6 \times 10^{-5}$  M DPPH çözeltisi içerisine aktarılmıştır. Hazırlana karışım oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda 30 dk süresince bekletilmiştir. 515 nm dalga boyunda spektrofotometrede örneklerin absorbans (Aörnek) değerleri ölçülmüştür. Her örnek için 2 paralel olarak çalışılmıştır. Ekstrakt içermeyen DPPH çözeltisinde aynı işlemlere tabi tutulmuştur ve kontrol olarak kullanılmıştır, absorbans değeri (Akontrol) kaydedilmiştir.

Troloks (6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit) kullanılarak standart kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Örneklerin antioksidan aktivitesi (AA), kuru bazda g numune başına miligram troloks eşdeğeri (mg troloks/g kuru madde) olarak ifade edilmiştir. İnhibisyon yüzdesi aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ inhibisyon} = \frac{(A_{kontrol} - A_{örnek})}{A_{kontrol}} \times 100 \quad (21)$$

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Enkapsüle Propolis Tozlarının Nem Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Verilerinin Matematiksel Modellenmesi

Gıda ürünlerinin nem içeriği gıda stabilitesinin sağlanması için önemli olan reaksiyonların hızlarında önemli etkiye sahiptir (Nelson ve Labuza, 1994). Gıdaların nem sorpsiyon izotermi, ortamın su aktivitesi ile sabit sıcaklıkta ve basınçta gıdanın nem içeriği arasındaki ilişkiyi tanımlar (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004; Koç vd., 2020; Zedadra vd., 2019). Sorpsiyon izotermi kullanım amaçlarının başında depolama stabilitesinin tahmini gelmektedir (Al-Rawahi vd., 2013). Gıdaların depolanması sırasında ambalaj tipine bağlı olarak gıdanın nem içeriğindeki değişiklikleri ve raf ömrü stabilitesini ve kurutma işlemlerinin son noktasını tahmin etmek için kullanılmasında sorpsiyon izotermi bilmesi önemli rol oynar. Ayrıca sorpsiyon izotermi, kullanılarak düşük nem içeriğine sahip toz gıdaların raf ömrünü modelleyerek uzun süreli analizlere gerek kalmadan zamandan ve maliyetten tasarruf edilebilir (Koç vd., 2010). Genel olarak, sorpsiyon izotermi deneysel olarak belirlenir ve deneysel veriler literatürde verilen matematiksel modellere uyarlanır (Tomczak ve Kaminski, 2009).

Gıdanın fiziksel yapısı, kimyasal bileşimi, gıdaya uygulanan işlemler nem sorpsiyon izotermine etki eden faktörlerdir. Ayrıca depolama ve işleme sırasında gıdalar farklı sıcaklıklara maruz kaldıkları, yüksek sıcaklıkların bir gıda ürününün su tutma kapasitesini azaltıcı yönde bir etkisi olduğundan dolayı sorpsiyon izotermine sıcaklık etkisi oldukça önemlidir (Kaymak-Ertekin ve Sultanoglu, 2001).

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozunun standart statik, gravimetrik yöntem kullanılarak 4, 25 ve 35 °C sıcaklıklarda nem adsorpsiyon izotermi tez çalışması kapsamında belirlenmiştir. Literatürde kullanılan sıcaklığa bağımlı ve sıcaklıktan bağımsız 12 farklı matematiksel model ile analiz sonucunda elde edilen verilerin uyumunun incelenmesi amacıyla elde edilen veriler modellere fit edilmiştir. Analizler 3 farklı sıcaklıkta, her bir örnek için 3 paralel ve 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle her bir su aktivitesi değerindeki denge nem içeriği değerleri ölçüm sonuçlarının ortalama değeridir.

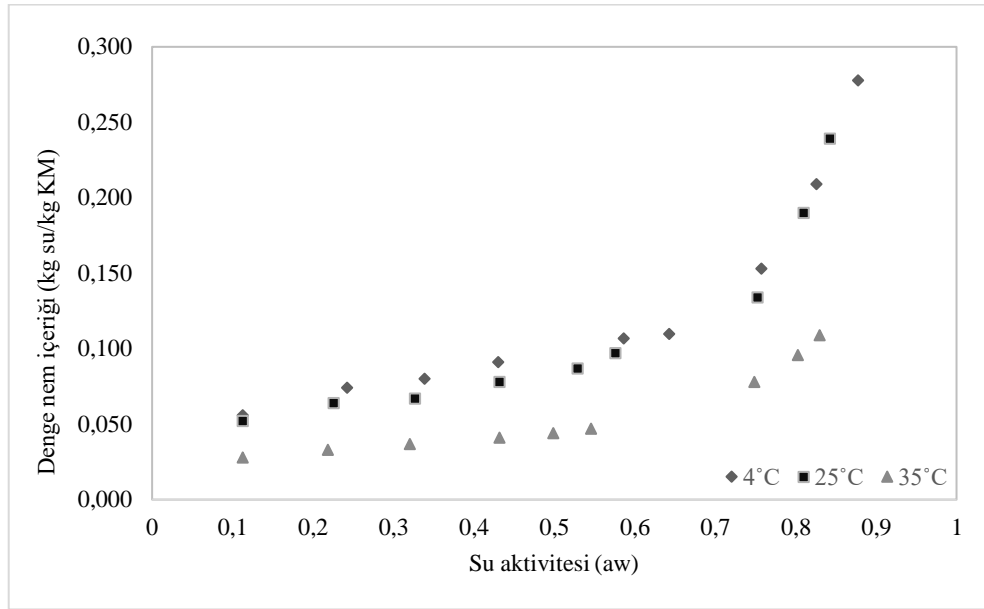
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozuna ilişkin 4, 25 ve 35 °C'deki adsorpsiyon izotermi Şekil 4.1'de, dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle propolis tozunun bu sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi ise Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2'de de görüldüğü gibi iki farklı yöntem ve her üç sıcaklık için de su aktivitesi değerinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun 4, 25 ve 35 °C'deki su aktivitesine karşılık gelen denge nem içeriği artışı sırasıyla 4 °C için %0,056 ile 0,278, 25 °C için 0,052- 0,239 ve 35 °C için ise %0,028 ile 0,109 aralığında belirlenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi için ise bu değerlerin 4, 25 ve 35 °C için sırasıyla %0,069 ile 0,351, 0,048 ile 0,265 ve 0,029 ile 0,086 aralığında olduğu ölçüm sonuçlarında görülmüştür. 4, 25 ve 35 °C'de gerçekleştirilen sorpsiyon analizleri sonucunda sorpsiyon sıcaklığının artması ile her iki yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozlarının ortam relatif rutubetine karşılık gelen denge nem içeriği miktarları azalmıştır.

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemli ile enkapsüle edilen propolis tozlarının nem adsorpsiyon izotermelerinin her iki yöntem ve her üç sıcaklık için de düşük su aktivitesi değerlerinde (0,1 ile 0,7  $a_w$ ) yavaş bir artış göstermiştir. Su aktivitesi değerinin 0,7'nin üzerine çıkmasıyla birlikte enkapsüle propolis tozlarının denge nem içeriğinde hızlı bir artış gözlemlenmiştir. İzoterm su aktivitesi değerinin 0,7 olduğu nokta her iki yöntemle enkapsüle edilen propolis tozu içinde kıvrılma göstermiştir. Bu kıvrılmanın nedeni, su aktivitesinin artması ile ürün tarafından adsorbe edilen su miktarı artması ve buna bağlı olarak ürünün tuttuğu su hacmindeki artış ve sonuç olarak izotermi yukarı doğru kıvrılmasıdır. Ayrıca, su aktivitesi değerinin 0,7 olduğu nokta her iki yöntemle enkapsüle edilen propolis tozu içinde kritik sınır olarak kabul edilebilir.

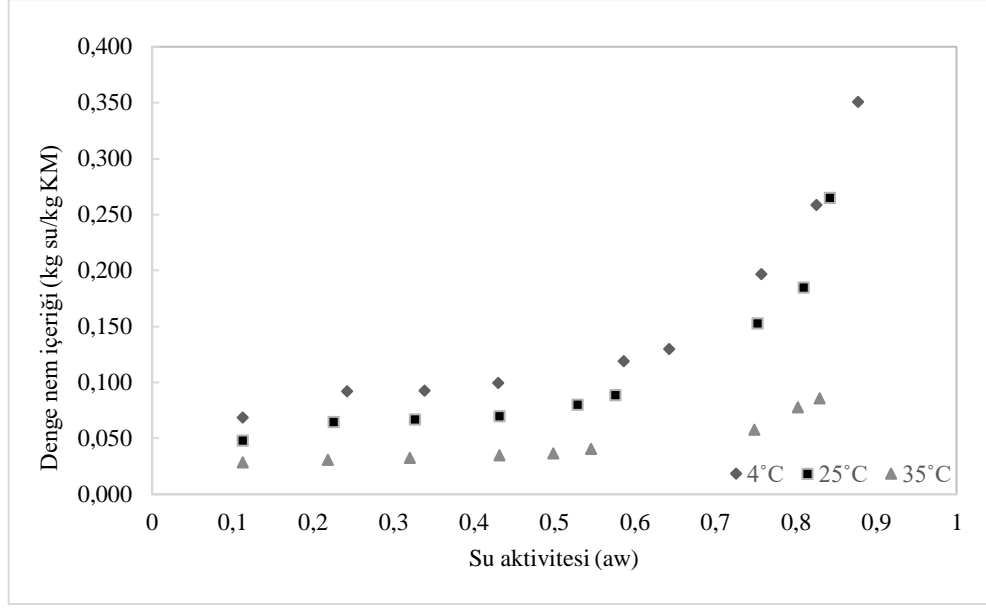
İki farklı yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozlarının üç sıcaklık için de sorpsiyon izotermeleri küçük miktarlarda suyu daha düşük su aktivitesi değerlerinde, daha yüksek miktarlardaki suyu ise yüksek relatif rutubet seviyelerinde tutmak için karakteristik olan tip III izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının enkapsülasyon işlemi sırasında kaplama materyali olarak maltodekstrin kullanılmıştır. Tip III sorpsiyon izotermi çoğunlukla şekerler ve tuz gibi kristalli bileşene sahip olan sistemleri temsil eder (Meenune ve Naknean, 2013). Nem kazancı enkapsüle propolis tozlarında da gözlemlendiği gibi, kristallerin yüzeyinde emilen suda kristallerin çözünmeye başladığı noktaya kadar çok düşüktür. Bu nokta literatürde saf kristal şekerler için  $a_w$  0,8 olarak belirlenmiştir (Katz ve Labuza, 1981). Genellikle çoğu gıda malzemesinin sorpsiyon izotermeleri, daha önce belirtildiği gibi doğrusal

değildir ve genellikle sigmoid şekillidir ve tip II sorpsiyon izoterm davranışı gösterir. Ancak gıda bileşenlerinin kimyasal bileşimine ve fizikokimyasal durumuna göre farklılık gösterir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde enkapsülasyon işleminde kullanılan kaplama materyallerinin türü ve yüzey içeriği enkapsüle ürünün su emilimini, sorpsiyon izotermelerini etkilediği görülmektedir (Partanen vd., 2008). Bu sebeple enkapsüle propolis tozları tip III izoterm davranışı göstermiştir. Zungur Bastıoğlu vd. (2017) yaptığı bir çalışmada püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsüle edilen sızma zeytinyağı tozu için standart statik gravimetrik yöntem kullanılarak 4, 25 ve 60 °C'de adsorpsiyon izotermeleri elde edilmiş, mikroenkapsülasyon işlemi sırasında kaplama materyali olarak yüksek dekstroz eşdeğeri değerine sahip yüksek miktarda maltodekstrin içermesi nedeniyle tip III izoterm davranışı göstermiştir.



**Şekil 4.1** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun 4, 25 ve 35 °C'deki adsorpsiyon izotermeleri



**Şekil 4.2** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun 4, 25 ve 35 °C’deki adsorpsiyon izotermeleri

Enkapsüle propolis tozlarının 4, 25 ve 35 °C’de belirlenen adsorpsiyon verileri GAB, BET ve Çizelge 2.2’de verilen sıcaklıktan bağımsız ve sıcaklığa bağımlı matematiksel eşitliklere fit edilmiş, non-linear regresyon analizi uygulanmıştır. Non-linear regresyon analiz sonuçları ve hesaplanan %P, %RMSE ve  $R^2$  değerleri sıcaklıktan bağımsız eşitlikler için Çizelge 4.1 de sıcaklığa bağımlı eşitlikler için de Çizelge 4.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi GAB modelinin her iki yöntem içinde doğruluk oranı oldukça yüksektir ( $R^2 \geq 0,970$ ). Püskürtülerek kurutulmuş enkapsüle propolis örneklerinin her üç sıcaklık içinde %RSME değeri %10’un altında belirlenmiştir. Ancak dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen ve 25 °C de analiz edilen örnekler için bu durum söz konusu değildir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin 4, 25 ve 35 °C de ki %RSME sırasıyla %8,852, %8,680, %4,188, dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneği için ise bu değer sırasıyla %9,824, %10,624, %8,982 olarak hesaplanmıştır.

GAB modeli, çok katmanlı adsorpsiyon için Guggenheim Anderson ve deBoer tarafından geliştirilmiştir (van den Berg ve Bruin, 1981). GAB denklemi üç adet parametreye sahip olup, çoğu gıda için 0 ile 0,95  $a_w$  aralığında deneysel verileri yeterli derecede temsil ettiği belirlenmiştir.

GAB modeli, modelin daha fazla çok yönlülüğe sahip olduğu ek bir serbestlik derecesi olan K değerine sahiptir. K parametresinin denkleme dahil edilmesi, çoklu tabaka içerisindeki

moleküllerin, tek tabakalı moleküller ile yığın sıvı arasında bir alanda enerji seviyelerinde değişen sorbent ile etkileşime sahip olduğunu varsayar (van den Berg ve Bruin, 1981). Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle propolis tozlarının 4, 25 ve 35 °C’de belirlenen adsorpsiyon verileri geniş su aktivitesi aralığında (0,11-0,90) GAB modeli enkapsüle propolis tozları için deneysel veriler ile oldukça iyi bir uyum göstermiştir. GAB eşitliğinin içerdiği K katsayısı püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozları için sırası ile 0,933-0,966 ve 0,885-1,003 aralığında değişmektedir. K değerleri her iki yöntem ve üç sıcaklık içinde c değerine göre örneklerde daha düşüktür. K bire yaklaştığında, çok katmanlı moleküller ile sıvı moleküller arasında neredeyse hiçbir ayırım yoktur. Bu durumda tek tabakanın ötesindeki su molekülleri çok katmanlı olarak yapılandırılmazlar, ancak yığın sıvıdaki moleküllerle aynı özelliklere sahiptirler (O. Fasina vd., 1997; Van den Berg, 1981).

C katsayısı ise püskürtmeli kurutma yöntemi için  $1,00 \cdot 10^8$ - $3,00 \cdot 10^8$ , dondurarak kurutma yöntemi için ise  $9,00 \cdot 10^7$ - $2,00 \cdot 10^8$  aralığında değişmiştir. C kat sayısındaki değişim K parametresinde olduğu gibi sıcaklığa bağlı olarak düzenli değildir. Adsorplama bölgesinin sorpsiyon özelliklerine bağlı olarak değişen C değeri tek tabakanın üzerinde azalır. C değerinin büyüklüğü, su moleküllerinin tek tabakada güçlü bağ yapılarına sahip olduğunun göstergesidir (Atalar, 2019). C ne kadar büyük olursa, tek tabakada su o kadar güçlü bağlanır. K değerinin 1’e yakın, C değerinin ise çok büyük olması tek tabakalı moleküller ile çok tabakalı moleküller arasında nem içeriğinin bağlama kuvvetlerinin arasında önemli düzeyde fark olduğunun göstergesidir. Buna bağlı olarak da entalpi farkı o kadar büyük olur ve çoklu tabakanın ısı sorpsiyonunun saf suyun buharlaşma gizli ısısı ile aynı olduğu anlamına gelmektedir (Quirijns vd., 2005).

GAB eşitliğinin içerdiği K ve C katsayısı püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozları için Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Lewicki (1997), GAB denkleminin matematiksel analizi, izotermin sigmoidal tipinin nispeten iyi bir tanımına sahip olmak ve BET modelinin gerekliliklerini yerine getirmek için sabitlerin K ve C sabitlerinin  $0,24 < K \leq 1$ ,  $5,67 < C < \infty$  bölgelerinin arasında olması gerektiğini bulgulamıştır.

Bu bölgelerin dışındaki sabitler, izotermin sigmoidal tipini tanımlamaz veya tek tabaka kapasitesinin tahmininde çok daha büyük bir hata verir. GAB modelinin iki farklı yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozlarının analiz sonuçları ile modelin matematiksel bir analizine

dayalı olarak Lewicki (1997) tarafından önerilen C ve K sabitleri için sınır değerlerine uygun olduğu belirlenmiştir.

$M_0$  parametresi ise gıdanın yüzeyindeki belirli alanlara güçlü bir şekilde adsorbe edilen su miktarına karşılık gelen tek tabaka değeridir.  $M_0$ , gıda ürünün fiziksel ve kimyasal stabilitesini belirlenmesinde önemli rol oynar. Çünkü, bazı bozulma reaksiyonlarının hızının arttırabileceği için gıdanın aroması ve lezzetinin bozulmasını ve stabilitesinin azalmasına sebep olduğundan dolayı gıda matrisinin stabilitesinin azaldığı kritik bir değer olarak kabul edilir. GAB modelinden elde edilen püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35 °C deki  $M_0$  değerleri sırasıyla 0,048, 0,042 ve 0,024 kg su/kg KM aralığında, diğer yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozunun ise 3 farklı sıcaklıktaki  $M_0$  değerleri 0,056, 0,039 ve 0,022 kg su/kg KM'dir.  $M_0$  değerleri ortam sıcaklığın artması ile azalmıştır.

**Çizelge 4.1** Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis örnekleri için öngörülen sıcaklıktan bağımsız adsorpsiyon model sabitleri ve  $R^2$ , %P ve %RMSE değerleri

Model	Parametre	Sıcaklık					
		4 °C	25 °C	35 °C	4 °C	25 °C	35 °C
		Püskürtmeli Kurutma			Dondurarak Kurutma		
GAB	$M_0$	0,048	0,042	0,024	0,056	0,039	0,022
	C	$3,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	$2,00 \cdot 10^8$	$3,00 \cdot 10^8$	$9,00 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^8$
	K	0,937	0,966	0,933	0,955	1,003	0,885
	$R^2$	0,984	0,976	0,996	0,987	0,975	0,969
	% P	7,217	6,906	3,222	7,922	8,247	7,496
	% RMSE	8,852	8,680	4,188	9,824	10,624	8,982
BET	$M_0$	0,054	0,046	0,024	0,061	0,044	0,022
	c	$1,58 \cdot 10^2$	$2,00 \cdot 10^8$	$6,78 \cdot 10^8$	$3,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	$3,00 \cdot 10^8$
	$R^2$	0,955	0,908	0,936	0,683	0,567	-
	% P	3,131	3,288	3,410	4,989	6,844	7,918
	% RMSE	3,976	4,417	4,118	7,193	8,135	9,520
Halsey	k	0,005	0,007	0,002	0,008	0,01	0
	n	2,085	1,923	1,903	2,044	1,742	2,406
	$R^2$	0,981	0,978	0,979	0,959	948	0,942
	% P	5,831	9,636	10,291	11,518	14,594	17,914
	% RMSE	7,648	13,035	14,561	15,507	19,728	31,173
Peleg	k	-1,823	-1,711	-0,681	-1,182	-1,12	0,208
	n	227,746	216,326	200,958	267,24	253,778	7,97
	b	1,308	1,295	1,116	1,557	1,626	0,172
	c	0,267	0,245	0,118	0,355	0,283	0,041
	$R^2$	0,786	0,805	0,857	0,785	0,805	0,995
	% P	26,576	25,153	21,787	30,678	31,130	2,735
	% RMSE	33,876	32,119	27,951	39,250	39,512	3,041
Iglesias-Chirife	k	0,074	0,066	0,030	0,097	0,077	0,022
	c	1,420	1,421	1,427	1,414	1,416	1,429

	R <sup>2</sup>	0,768	0,786	0,856	0,744	0,752	0,805
	% P	34,781	34,111	29,289	38,339	38,481	34,601
	% RMSE	58,904	57,837	49,285	65,482	62,707	59,234
Oswin	k	0,098	0,049	0,091	0,115	0,086	0,043
	n	0,490	0,467	0,518	0,533	0,598	0,394
	R <sup>2</sup>	0,950	0,964	0,934	0,947	0,927	0,916
	% P	13,937	13,842	10,949	15,883	18,617	12,947
	% RMSE	17,248	18,242	14,242	21,038	22,970	15,666
Ferro Fanton	a	0,905	0,869	0,849	0,869	0,845	0,814
	b	0,001	1,00*10 <sup>-3</sup>	5,02*10 <sup>-5</sup>	0,001	0,00	4,91*10 <sup>-8</sup>
	r	2,684	2,749	2,981	3,151	2,9559	4,197
	R <sup>2</sup>	0,991	0,995	0,998	0,98	0,974	0,991
	P %	7,372	4,426	3,190	10,049	11,317	5,599
	RMSE %	13,138	6,638	4,390	15,955	17,922	8,221

BET denklemi  $a_w$  aralığı 0,11-0,50' dir.

**Çizelge 4.2** Püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis örnekleri için öngörülen sıcaklığa bağlı adsorpsiyon model sabitleri ve R<sup>2</sup>, %P ve %RMSE değerleri

Model	Parametre	Püskürtmeli kurutma	Dondurarak kurutma
GAB	M <sub>0</sub>	0,049	0,054
	C <sub>0</sub>	2,16*10 <sup>-7</sup>	1,16*10 <sup>-5</sup>
	K <sub>0</sub>	0,911	0,906
	ΔH <sub>c</sub> (kJ/mol)	4,280	2,919
	ΔH <sub>k</sub> (kJ/mol)	0,001	0,002
	R <sup>2</sup>	0,951	0,958
	% P	9,992	10,593
	% RMSE	30,888	31,768
Smith	a	0,037	0,035
	b	-0,001	-0,001
	c	0,112	0,149
	d	-0,001	-0,003
	R <sup>2</sup>	0,868	0,881
	% P	19,044	22,735
	% RMSE	22,938	27,213
Modifiye Halsey	k	-0,033	-0,05
	n	1,563	1,6
	c	3,761	-3,464
	R <sup>2</sup>	0,833	0,799
	% P	479,903	515,550
	% RMSE	510,462	571,750
Modifiye Oswin	a	0,109	0,129
	b	-0,001	-0,002
	c	0,489	0,53
	R <sup>2</sup>	0,876	0,894
	% P	20,499	23,652
% RMSE	24,261	28,678	

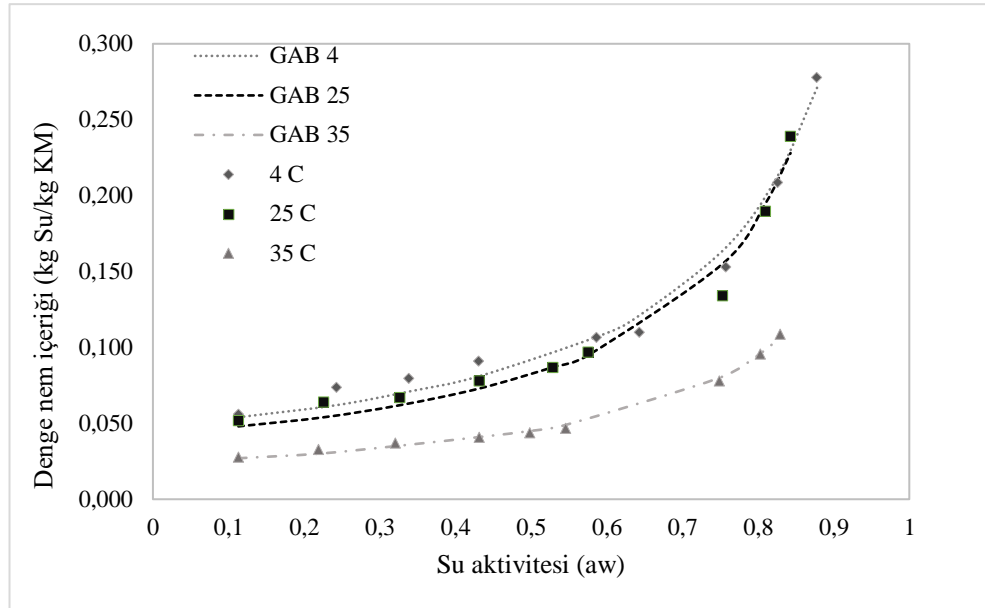


Henderson	k	16,779	7,657
	n	2,364	2,025
	R <sup>2</sup>	0,471	0,552
	% P	455,802	501,175
	% RMSE	519,715	567,448
Modifiye Henderson	a	0,519	0,513
	b	1,39	1,247
	c	25,016	13,236
	R <sup>2</sup>	0,788	0,71
	% P	491,509	526,715
	% RMSE	510,805	572,810

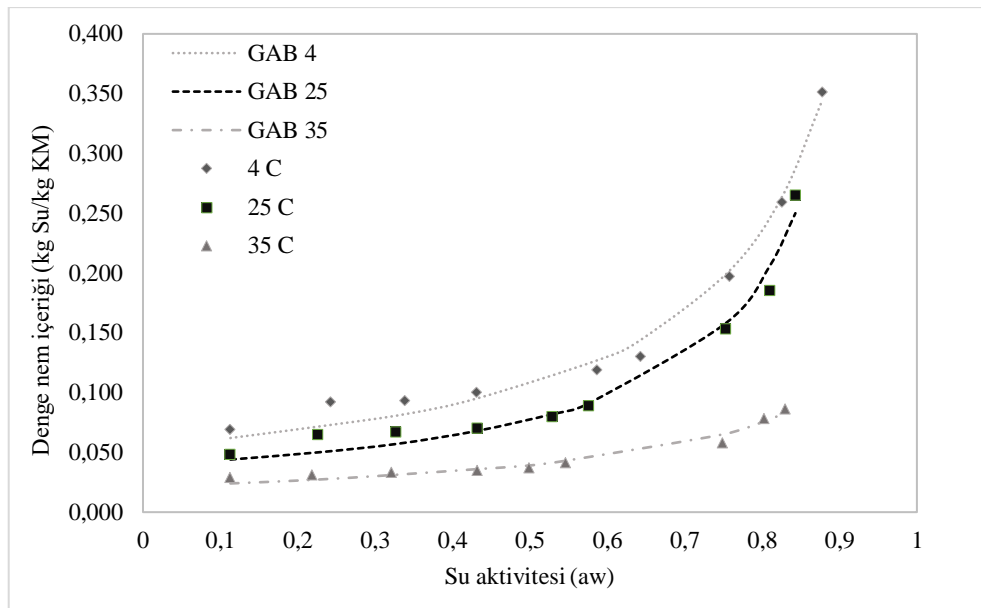
GAB modelinin dışında her iki yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozu için Ferro Fanton modelinin de için iyi bir uyum sağladığı belirlenmiştir. Ferro Fanton modelinde her iki yöntem içinde R<sup>2</sup> değerleri 1'e oldukça yakındır (püskürtmeli kurutma yöntemi için 0,991, 0,995,0,998, dondurarak kurutma yöntemi için 0,980, 0,974 ve 0,991). Bu durumda bu modelin oldukça kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

Ayrıca her iki yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozu için BET modeli oldukça iyi %P ve %RMSE değeri sağlamıştır. Ancak dondurarak kurutma yöntemi için R<sup>2</sup> değerli oldukça düşüktür. BET izoterm modeli iki parametrelili ve gıdalar için tek tabakalı nem içeriğini belirlemenin en başarılı yollarından biridir (Eichner ve Karel, 1972; T. P. Labuza, 1968; Lomauro vd., 1985). BET izoterm modeli 0,1 ila 0,5 a<sub>w</sub> aralığında sorpsiyon izotermine uyar BET modelinin GAB modeline göre daha dar bir su aktivitesi değerinde sonuç verdiği için GAB ve Ferro Fanton modelleri her iki yöntem içinde en iyi modeller olarak seçilmiştir.

4, 25 ve 35°C'de geniş su aktivitesi aralığında (0,11-0,90) deneysel veriler ile en iyi uyumu gösteren püskürtmeli ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozları için (R<sup>2</sup>>0,970) GAB modeli kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması sırası ile Şekil 4.3 ve 4.4' de gösterilmiştir. Her iki şekilden de anlaşıldığı gibi her iki yöntem ve 3 sıcaklık için de deneysel veriler ve tahmin edilen verilerin uyduğu görülmektedir.



**Şekil 4.3** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35 °C'de GAB eşitliği kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması



**Şekil 4.4** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35 °C'de GAB eşitliği kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması

Literatürde F. C. Da Silva vd. (2013) tarafından gerçekleştirilmiş olduğu 20 °C'de farklı taşıyıcı (Arap zamkı ve oktenil süksinik anhidrit (OSA) nişastası) kullanılarak püskürtülerek kurutulmuş propolis tozlarının nem sorpsiyon izotermleri belirlediği çalışmasında ise tüm tozlar tipik bir sigmoidal eğilim gösterdiği gözlemlenmiş ve izotermlerin GAB modeline uyumunun iyi olduğu ve buna ek olarak Lewicki (1997) tarafından önerilen C ve K sabitleri

için sınır değerlerine uygun olduğu bulgulanmıştır. Yapılan çalışmada K değerinin 0,866 ile 0,936 değerleri arasında değiştiği, bu değişimin formülasyondaki taşıyıcı içeriğinin artması hem GA hem de OSA nişasta formülasyonlarında daha yüksek K değerleri belirlendiği bulgulanmıştır.

Yine püskürtmeli kurutma işlemi ile GA eklenmiş veya eklenmemiş farklı maltodekstrin matrisleri kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozunun nem sorpsiyon izoterminin belirlenmesi için Busch vd. (2017) tarafından analizler gerçekleştirilmiştir. Sistem yüksek  $a_w$  değerlerinde daha düşük su içeriği değerlerine doğru hafifçe kaymış bir nem sorpsiyon izotermi (tip III) sunduğu ve daha önce püskürtmeli kurutma ile elde edilen maltodekstrin sistemlerinde başarıyla kullanılan GAB modeline iyi uyum sağladığı, K değerlerinin incelenen üç sistem için 0,8 ile 0,85 arasında bir aralıkta değiştiğini ve aralarında önemli bir fark yoktur. Kritik  $a_w$  değerleri ise wo-G sistemleri için 0,60 ve GA sistemler için 0,67 olduğu gösterilmiştir.

## **4.2 Termodinamik Özellikler**

Termodinamik özellikler su moleküllerinin yüzeydeki ve gıda maddeleri içindeki davranışını ve yapısını açıklamaya yardımcı olur (Hill, P. E., ve SSH, R., 1982). Nem içeriğine göre gerçekleşen değişiklikler, sorpsiyon mekanizmalarının tanımlanmasını sağlamak için veya mekanizmalar arası geçiş noktalarını öngörmek/belirlemek amacı ile termodinamik özellikler kullanılabilir (Rizvi, S. S. H., ve Benado, A. L., 1984). Termodinamik fonksiyonlar, sorpsiyon izoterminden hesaplanarak, deneysel olarak elde edilen sonuçların literatürde verilen teorilere uygun olarak yorumlanmasına izin verir. Fonksiyonlar arasında sorpsiyon ısısı (diferansiyel entalpi), diferansiyel entropi, yayılma basıncı, integral entalpi ve integral entropi bulunur (Abdenouri vd., 2010)

### **4.2.1 Sorpsiyon Isısı (Diferansiyel entalpi) ve Diferansiyel Entropi**

İzosterik sorpsiyon ısısı (diferansiyel entalpi) ve diferansiyel entropi gibi termodinamik parametreler, optimum nem içeriğine sahip kararlı bir ürün elde etmek için gıdanın susuz kalması gereken son noktayı belirler (Moraes vd., 2008). İzosterik sorpsiyon ısısı, gıda matrisinden belirli bir miktarda suyu çıkarmak için gerekli olan enerji olarak da adlandırılabilir. Yani gıdadaki, sorpsiyon bölgeleri ile su arasındaki moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir göstergesi olarak düşünülebilir. Bu sebeple bu termodinamik özellikler gıdanın mikro yapısına ek olarak gıda-su ara yüzünde meydana gelen fiziksel olayların teorik yorumuna öngörü sağlayarak, çeşitli gıda işlemlerini ve gıdanın depolamasını modellemenin

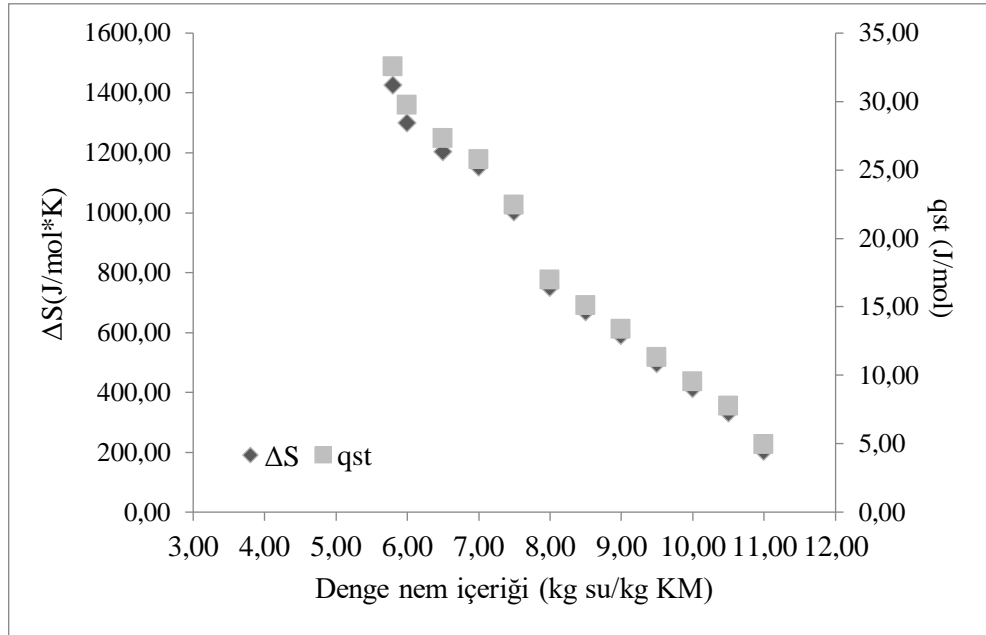
yanı sıra bazı işlemlerin ekipmanını tasarlanmasında kullanılabilir (Moraes vd., 2008; Hasan Toğrul ve Arslan, 2007).

Her iki yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozunun sorpsiyon ısısı ( $q_{st}$ ) veya diğer bir adıyla diferansiyel entalpisi (4, 25 ve 35 °C) sıcaklıkta tespit edilmiş sorpsiyon izotermelerinden Clausius-Clapeyron eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır. GAB modelinden yararlanılarak sabit nem değerindeki ve farklı sıcaklıklardaki su aktivite değerleri kullanılmıştır. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun denge nem içeriğine karşı sorpsiyon ısısı Şekil 4.5'te dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

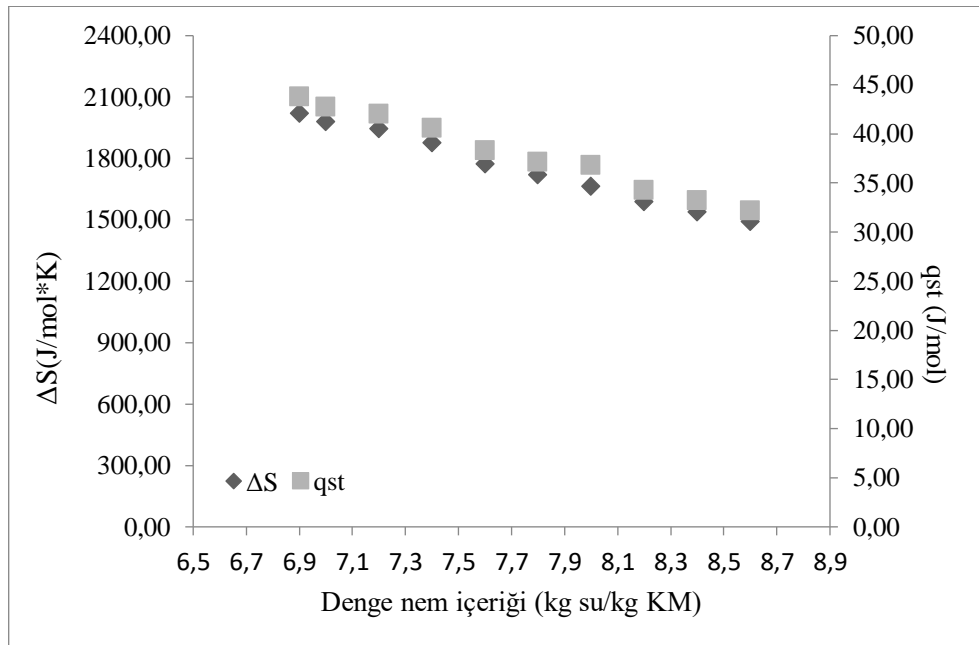
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun sorpsiyon ısısı değerleri, %5,8 nem içeriği değerinde 32,58 J/mol iken, %11 nem içeriği değerinde 4,98 J/mol olarak belirlenmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun sorpsiyon ısısı değerleri ise %6,9 da nem içeriği değerinde 43,84 J/mol iken, %8,6 nem içeriği değerinde 32,25 J/mol olarak belirlenmiştir. Her iki yöntem ile üretilen enkapsüle propolis tozu için de sorpsiyon ısısı değerlerinin nem içeriğin artması ile azaldığı gözlenmiştir. Düşük nem içeriklerinde izosterik sorpsiyon ısıları yüksektir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının sorpsiyon ısısındaki değişim püskürtmeli kurutma yöntemine göre daha dar bir aralıkta ve daha yüksek değerlerde hesaplanmıştır. Bu durum dondurarak kurutma yöntemi ile elde edilen tozun denge bağıl nem değerinin püskürtmeli kurutmaya göre daha yüksek olmasından dolayı burada bulunan suyu dışarı çıkarmak için daha fazla enerjiye ihtiyaç olduğu anlamına gelir.

Bir gıda malzemenin diferansiyel entropisi ise, belirli bir enerji seviyesindeki mevcut sorpsiyon sahalarının sayısı ile orantılıdır (Al-Muhtaseb vd., 2004). Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilen grafiklere göre püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının diferansiyel entropi değerleri püskürtmeli kurutma yöntemi için %5,8 nem içeriği değerinde 1426,75 J/mol K, %11 nem içeriği değerinde 202,7 J/mol K, dondurarak kurutma yönteminde ise %6,9 nem içeriği değerinde 2023,34 J/mol K, %8,6 nem içeriği değerinde 1494,71 J/mol K olarak hesaplanmıştır. Sorpsiyon ısısı değerlerinde de gözlemlendiği gibi örneklerin denge nem içeriğinin artması ile diferansiyel entropisi azalmıştır. İki farklı yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozların aynı kimyasal bileşime sahip olduğu dikkate alınsa bile, her kurutma yöntemi ürünlerde farklı mikro yapılara sahip olduğundan dolayı tozların şeker içeriklerinin başlangıçtaki çözünmesi farklı nem içeriğinde gerçekleşir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun diferansiyel

entropisi diğer yöntemle göre daha yüksektir bunun nedeni tozun püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen toza göre daha gözenekli bir yapıya bundan dolayı da daha fazla sorpsiyon alanına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.5 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun diferansiyel entalpisi (qst, J/mol) ve diferansiyel entropisi (ΔS, J/mol K)



Şekil 4.6 Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun diferansiyel entalpisi (qst, J/mol) ve diferansiyel entropisi (ΔS, J/mol K)

Atalar, (2019) farklı bağlayıcılar kullanarak aglomere edilen yoğurt tozlarının nem sorpsiyon özellikleri araştırdığı çalışmada 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. 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.

Sawhney vd. (2014) yağsız manda sütünden elde edilen konsantre peynir altı suyu tozu ile yaptığı bir çalışmada ise WPC tozu için izosterik adsorpsiyon ısısının nem içeriğindeki artışla azaldığı ve %20'nin üzerindeki nem içeriğine yaklaşıldığında eğilim asimptotik hale geldiğini bulmuştur. Adsorpsiyonun izosterik ısısı, %3 (km)'de 51,89 kJ/mol ile %30 (km) nem içeriğinde 44,40 kJ/mol arasında değişmiştir. Belirli nem içeriklerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon için diferansiyel entropi değerleri ise nem içeriğine güçlü bir bağımlılık göstermiştir. Ürünün adsorpsiyonu için diferansiyel entropisi, nem içeriğindeki artışla %20 (km) nem içeriğinde minimum bir değere düştüğünü bulmuştur.

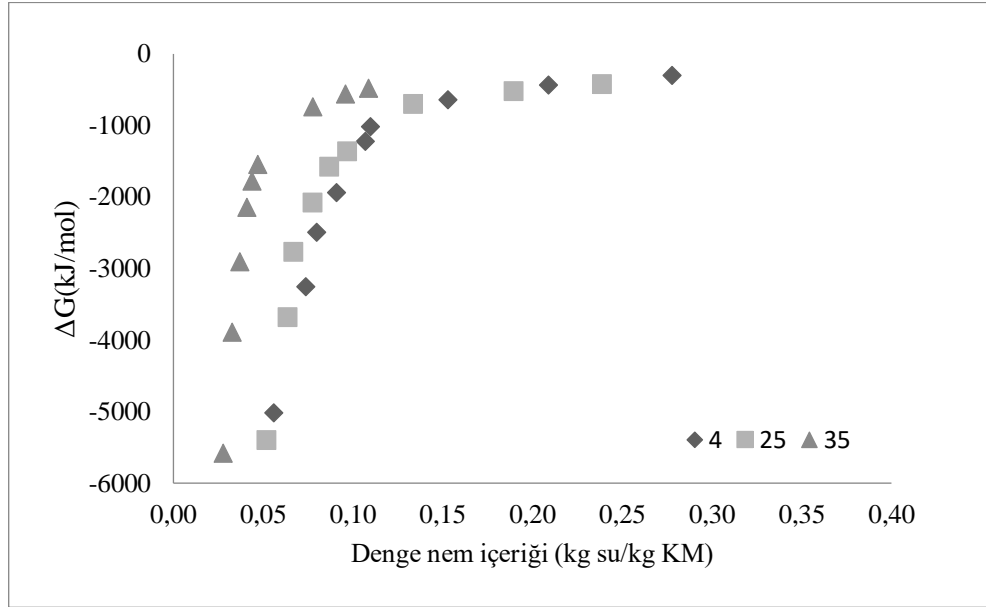
Rizvi ve Benado (1983) un yaptıkları çalışmalarda tane sorgum materyali için diferansiyel entropi değerlerini hesaplamışlar ve bu değerlerin düşük nem içeriğinde çok düşük olduğunu, ancak daha sonra su yüzeyi kapladıkça hızla arttığını buldular. Daha sonra Tolaba vd. (1997), gerçekleştirmiş olduğu tahıl taneleri ve nişastalı malzemelerde nem içeriği ile diferansiyel entropi değişimi için benzer bir eğilim gösterdiğini bildirmiştir.

#### **4.2.2 Gibbs Serbest Enerji ( $\Delta G$ )**

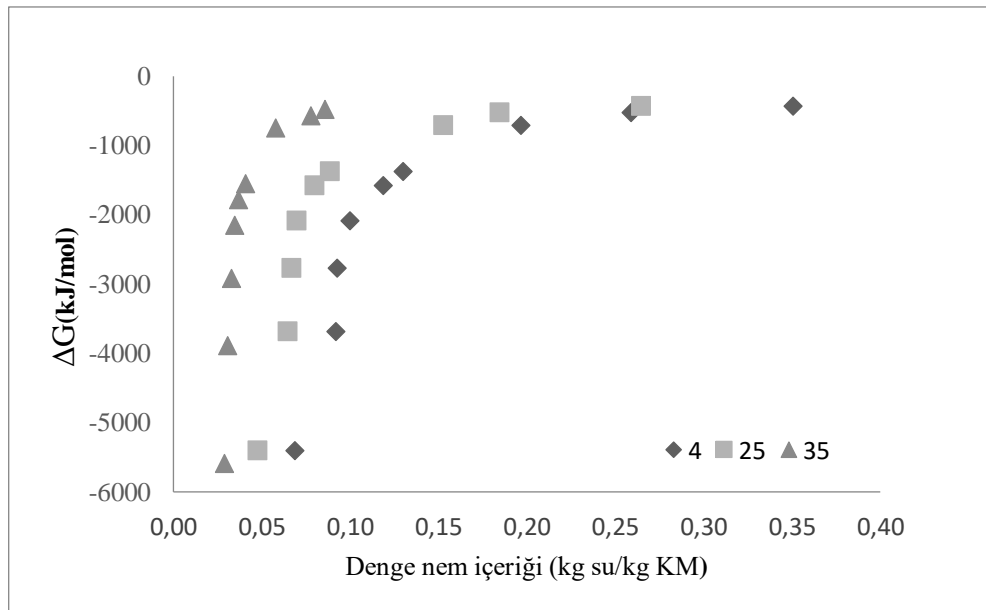
Gibbs serbest enerjisi, suyun toz üzerine adsorpsiyonu veya desorpsiyonu sırasında mevcut olan serbest enerjiyi ifade eder (Sawhney vd., 2014). Bu işlemler sırasında sistem tarafından yapılan işin bir ölçüsüdür ve katı partiküller tarafından adsorbe edilen suyun durumunun bir göstergesi olarak kullanılabilir (Fasina vd., 1999). Gibbs serbest enerjisinin negatif olması nem sorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin, pozitif olması ise nem sorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğinin bir göstergesidir.  $\Delta G$  değerleri gıdada bulunan su için sorbent maddenin afinitesini göstermektedir (Yogendrarajah vd., 2015).

Adsorpsiyon sırasında üç sıcaklık (4,25 ve 35 °C) için denge bağıl nem ile Gibbs serbest enerjisi  $\Delta G$ 'deki değişim püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örnekleri için sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir.  $\Delta G$ 'nin artış hızı düşük nem içeriklerinde hızlı, daha yüksek nem seviyelerinde yavaş olmuştur. Her iki

örnek içinde sıcaklık artışıyla  $\Delta G$  azalmıştır. Bunun nedeni, su moleküllerinin titreşim hareketleri sıcaklığın artması ile artar; bu, gıdanın katmanlarının sorpsiyon işlemine uygun duruma gelmesini sağlayarak, bu işlem için gereken enerjinin daha düşük miktarda harcanmasına sebep olur. Ancak yüksek denge bağıl nem değerlerinde, sorpsiyon bölgelerinin halihazırda mevcut olması nedeniyle sıcaklık etkisi ihmal edilebilir hale gelir (Goneli vd., 2013).



Şekil 4.7 Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C’de depolanan örneklerin Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ,kJ/mol)



Şekil 4.8 Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C’de depolanan örneklerin Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ,kJ/mol)

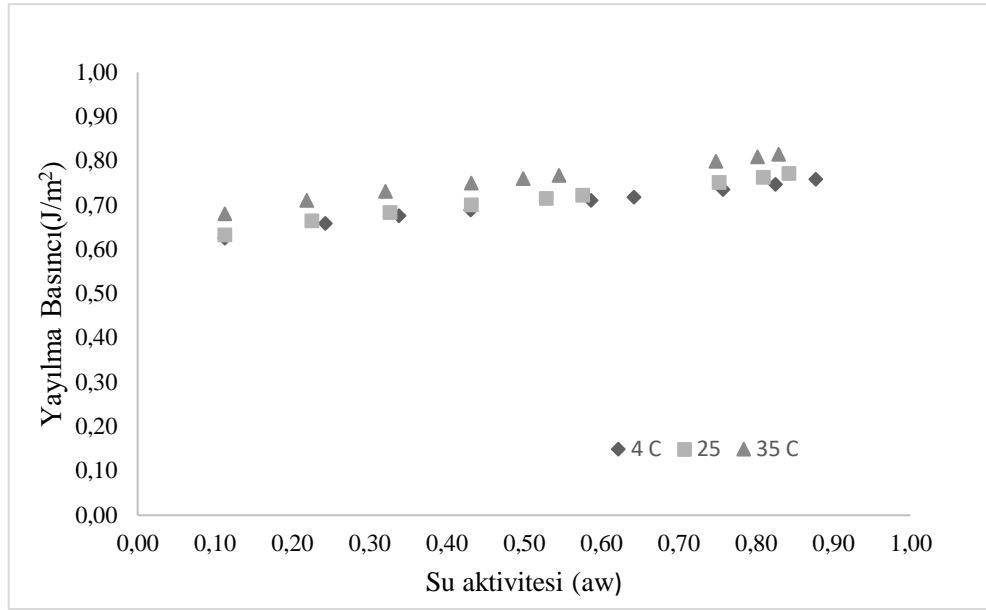
Yogendrarajah vd. (2015) karabiber örneklerinde üç farklı sıcaklık (22, 30 ve 37 °C'de) da gerçekleştirdiği analizler sonucunda Gibbs serbest enerji değişiminin enkapsüle propolis tozlarına benzer bir eğilim gösterdiği, artan nem içeriği ile katlanarak azaldığı gösterilmiştir. Karabiber örneklerinin  $\Delta G$  değerleri ve gösterilen eğilim, su adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamaktadır. Yüksek  $\Delta G$ , bir gıda materyalindeki hidrofilik özelliklerden dolayı yüksek su adsorpsiyon serbestliği olduğunu gösterir. Ayrıca, yapılan bu çalışmada belirli bir denge bağıl nem içeriği için  $\Delta G$ , ortam sıcaklığı ne kadar yüksekse o kadar düşük olduğunu bulgulamıştır. Taitano vd. (2012) çiğ ve haşlanmış badem örneklerinde yaptığı çalışmada benzer sonuçlar göstermiştir.

### 4.2.3 Yayılma Basıncı

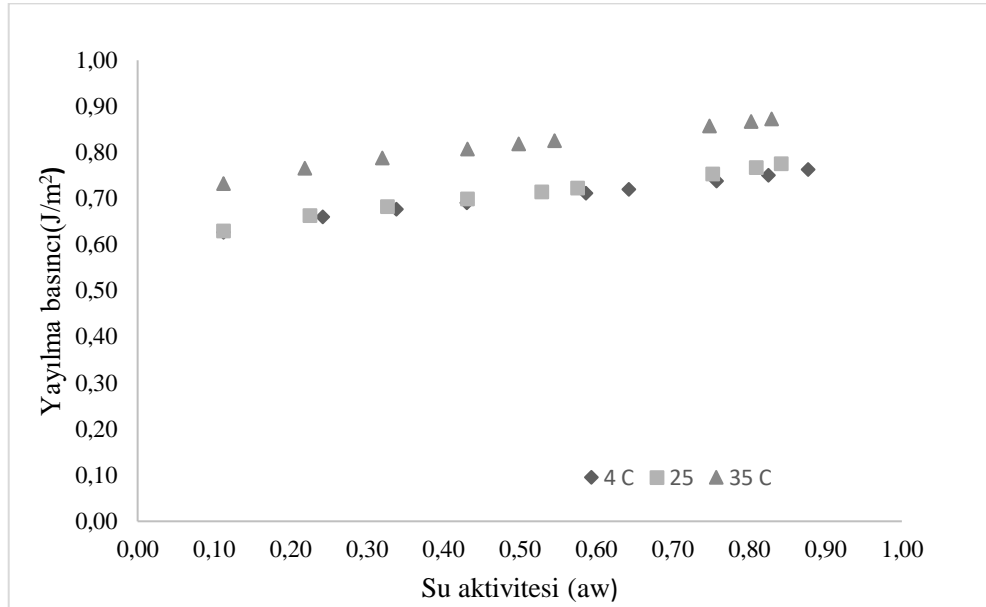
Sorpsiyon kinetik verilerinin yorumlanmasında faydalı bir araç olan yayılma basıncı, katıdaki boş sorpsiyon bölgeleri ile adsorbe edilmiş moleküllerin bulunduğu bölgeler arasındaki yüzey gerilimi farkını yani, parçacıkların yüzeyinde bulunan serbest enerjiyi temsil eden termodinamik bir özelliktir (Al-Muhtaseb vd., 2004).

Su aktivitesinin bir fonksiyonu olarak iki farklı yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozunun yayılma basıncı değişimi püskürtmeli kurutma yöntemi için Şekil 4.9'da dondurarak kurutma yöntemi için Şekil 4.10'da verilmiştir. Her iki yöntem içinde enkapsüle propolis tozlarının yayılma basıncı su aktivitesi ile artmıştır. Sıcaklığın artması ile yayılma basıncının yükseldiği ancak bu değişimin her iki yöntem içinde çok sınırlı bir değer aralığında artış göstermiştir. Enkapsüle propolis tozlarının yayılma basıncı bulguları Aviara ve Ajibola (2002)'nin yaptığı çalışma ile uyumludur. Ayrıca Fasina vd. (1999), 40-70 °C aralığında gari ve fasulye tohumlarının yayılma basıncı değerleri üzerinde sıcaklığın çok az etkisi olduğunu gözlemlemiştir.





**Şekil 4.9** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C'de depolanan örneklerin Yayımla basıncı (J/m<sup>2</sup>)



**Şekil 4.10** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için 4, 25 ve 35°C'de depolanan örneklerin Yayımla basıncı (J/m<sup>2</sup>)

#### 4.2.4 İntegral Entalpi ve İntegral Entropi

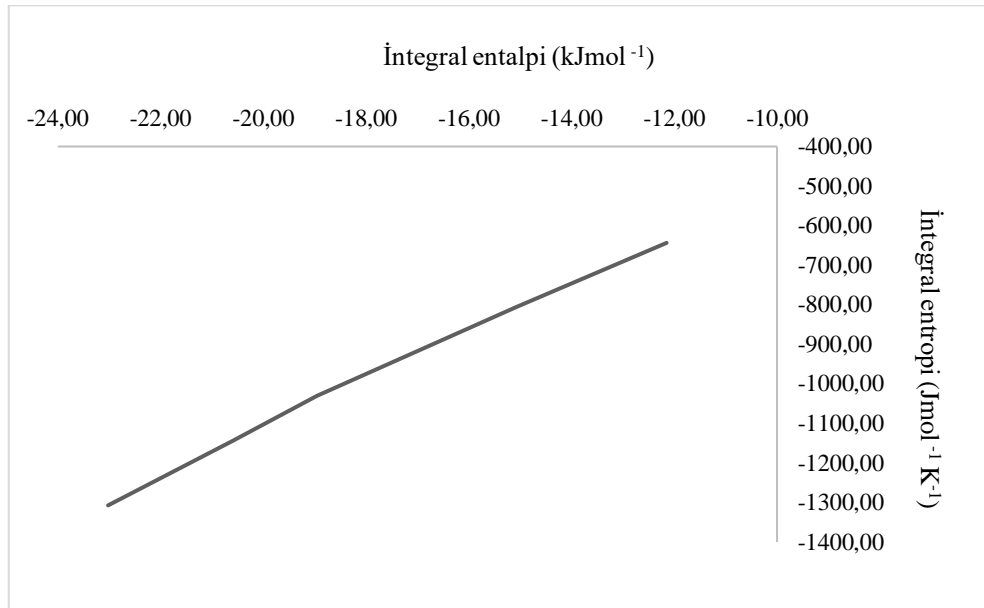
İntegral entalpi ve integral entropi nem sorpsiyon izotermelerini açıklamak için kullanılan parametrelerdir. Su moleküllerinin hareketliliğini, düzensizliliğini tanımlayan integral entropi değeri aynı zamanda biyolojik materyaller tarafından nem adsorpsiyonunu açıklamak için kullanılmıştır. (Mazza ve LeMaguer, 1978). Gıdaların nem sorpsiyon

özelliklerini ve sorpsiyon prosesi ile ilişkili olan integral entropiyi hesaplayabilmek için integral entalpi parametresi gereklidir. Bir sistemin integral entalpisinin değişimi, su tabakası etkileşiminin su moleküllerinin etkileşiminden daha büyük olduğu seviyeyi gösterir (Babbitt, 1942).

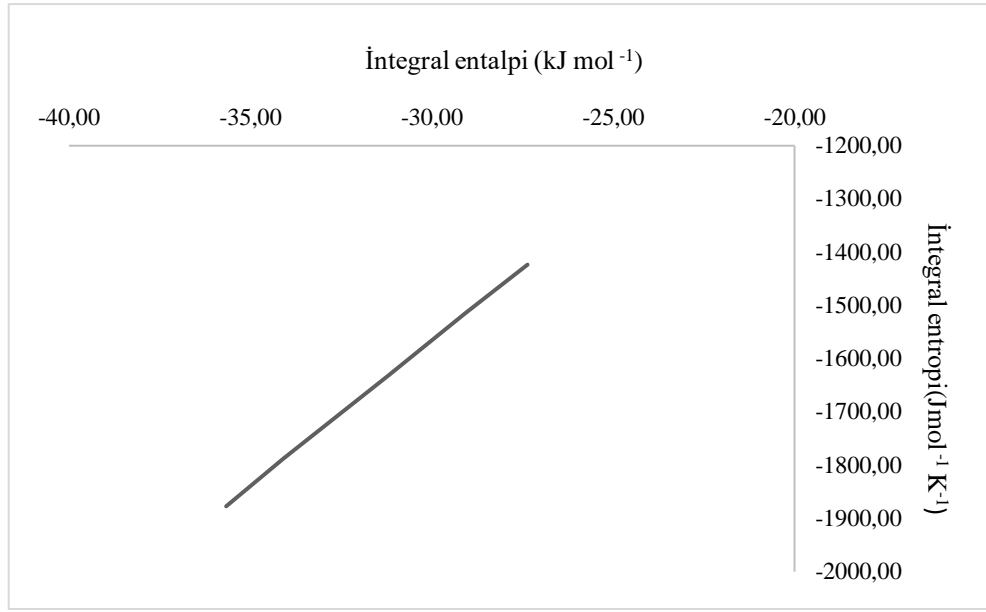
Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının integral entalpi ve integral entropi değerleri sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. İntegral entalpi ve integral entropi sorpsiyon ısısına benzer şekilde, ancak sabit nem içeriği yerine sabit yayılma basıncında hesaplanmıştır (Benado ve Rizvi, 1985).

Her iki örnekte de emilmiş suyun net integral entropisi ve entalpsi büyüklük olarak negatif olduğu saptanmıştır. Bu davranışın Iglesias vd. (1976) tarafından, kimyasal adsorpsiyonun varlığına ve/veya adsorbanın yapısal modifikasyonlarına bağlı olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Düşük nem içeriğindeki net integral entropinin negatif değeri, başlangıçtaki küçük bir su yüzdesinin sıkı bir şekilde bağlı olduğu fikrini doğrular (Rizvi, 1986).

Elde edilen grafikler, her iki yöntemle de enkapsüle edilen propolis tozlarının adsorpsiyonu için integral entalpi ve entropi değerlerinin artan nem içeriği ile azaldığını açıkça göstermektedir. Bu termodinamik davranış, düşük nem içeriklerinde, katının dış yüzeyindeki en erişilebilir yerlerde su adsorbe edilir. Net integral entalpi daha sonra daha az elverişli yerler örtüldüğü ve çok katmanlı soğurulmuş su oluştuğu için azalmaya başlar (Rizvi ve Benado,1983).



**Şekil 4.11** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için integral entalpi (h) ve integral entropi (s)değerleri



**Şekil 4.12** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için integral entalpi (h) ve integral entropi (s) değerleri

Şeker pancarı kökü (Iglesias vd, 1976) ve soya fasulye (Aviara vd, 2004) nem adsorpsiyon entropisinin de benzer eğilimler rapor edilmiştir. Pirinç (Benado ve Rizvi, 1985) ve mısır, kaba pirinç ve buğdayın (Tolaba vd, 1997) integral entalpisi için benzer eğilimler rapor edilmiştir.

Patates nişastası, yüksek oranda amilopektin ve yüksek oranda amiloz nişasta tozları için nem içeriği ile net integral entropide ki değerler büyüklük olarak negatiftir, düşük nem içeriğinde düşüktür ve su yüzeyi kaplayıp başka katmanlar oluşturdukça hızla arttığı bulgulanmıştır (Al-Muhtaseb vd., 2004).

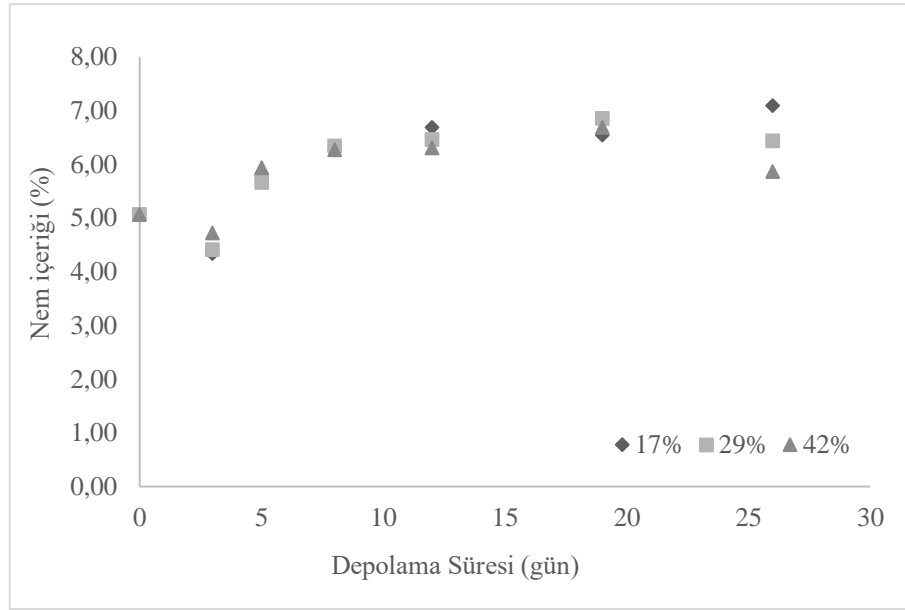
### 4.3 Depolama Analizleri

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının 60 °C'de %17, %29 ve %42 depolama bağıl nem koşulunda 26 gün boyunca depolanması sonucunda depolama süresi ve koşullarının tozların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin üzerine etkisinin belirlenmesi için; nem içeriği, su aktivitesi, camsı geçiş sıcaklığı, toplam ve yüzey fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi analizleri uygulanmıştır. Her bir analiz için sonuçlar ayrı ayrı incelenmiştir ve istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir.

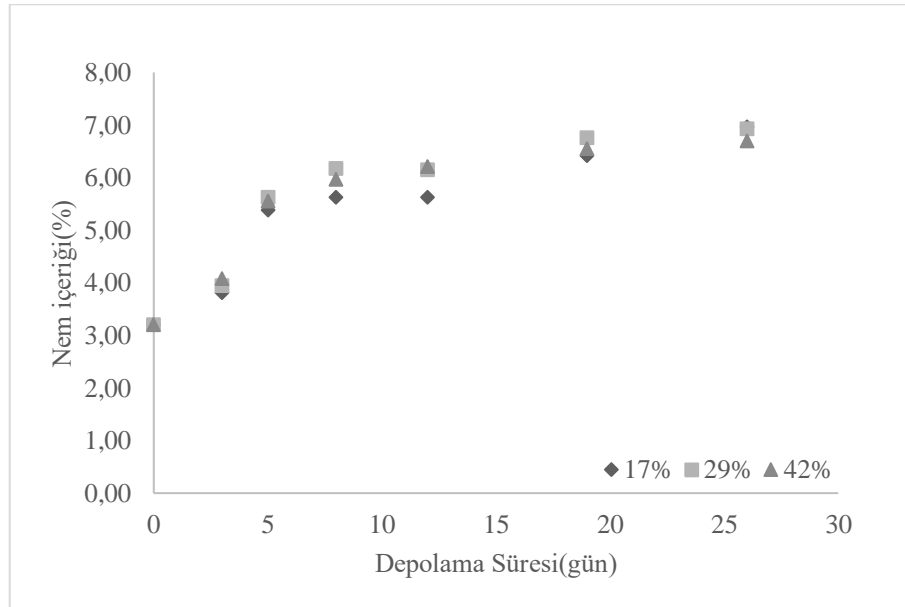
### 4.3.1 Nem içeriği, Su aktivitesi ve Camsı Geçiş Sıcaklığı

Toz ürünlerin depolanması sırasında nem içeriği ve su aktivitesi değerleri önemli yere sahip olup, depolama sırasında kontrol altında tutulması gereken parametrelerdir (Fernandes vd., 2013). Çünkü suyun gıdanın stabilitesinin sağlanmasındaki rolü, suyun reaktanları çözmeye, onları harekete geçirme ve reaksiyonlara katılma yeteneği yoluyla fiziksel ve kimyasal bozulma reaksiyonlarına etkisi vardır (Scott, 1957). Yüksek nem içeriği toz üründe yağ oksidasyonu gibi bozunma reaksiyonlarının gerçekteşmesine neden olur (Zungur Bastıoğlu vd., 2017). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen tozların çoğu %1-6 nem içeriğine sahiptir (Reineccius, 2004).

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin 26 gün süresince üç farklı depolama bağıl nem içeriğinde depolanması süresindeki örneklerin nem içerikleri değerleri Ek-1'de verilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içerikleri depolama başlangıcında her üç depolama bağıl nemi içinde %4,99 iken depolama sonunda %17 bağıl nem içeriği için %7, %29 bağıl nem içeriği için %6,44 ve %42 bağıl nem içeriği için ise %5,87 ye yükselmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile üretilen propolis tozlarının nem içerikleri ise depolama başlangıcında %3,20 iken depolama sonunda %17, %29 ve %42 depolama bağıl nem değerlerinde sırasıyla %6,96, 6,93 ve 6,0 nem içeriği değerlerine yükseldiği saptanmıştır. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 de gösterildiği gibi her iki yöntem içinde enkapsüle propolis örneklerinin nem içerikleri depolama süresinin artmasıyla artmıştır. Çizelge 4.3 ve 4.4 de verilen ANOVA tablosuna göre her iki yöntem ve 3 farklı depolama bağıl nemi için de propolis örneklerinin nem içerikleri (%) depolama süresinden önemli düzeyde etkilenmiştir ( $p < 0,05$ ).



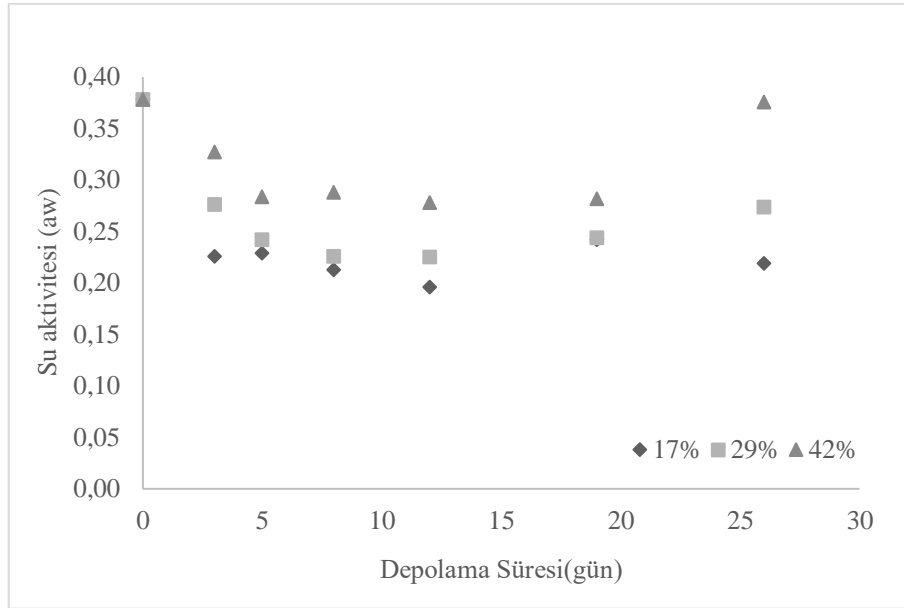
**Şekil 4.13** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince nem içeriğindeki (%) değişim



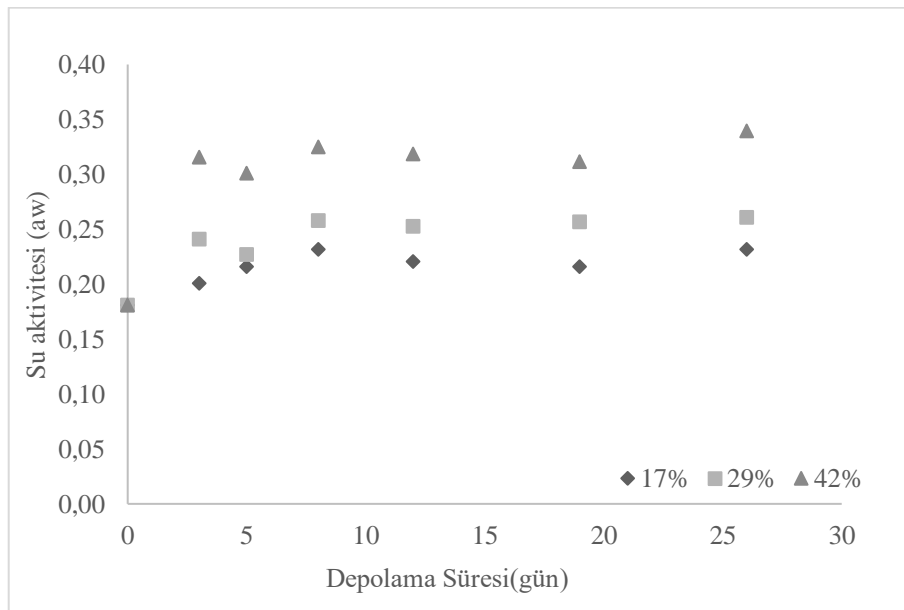
**Şekil 4.14** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince nem içeriğindeki (%) değişim

Enkapsüle propolis tozlarının su aktivitesi değerleri Ek-2’de verilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının su aktivitesi değerleri Şekil 4.15 de gösterildiği gibi 12. güne kadar azalmış, ancak 12. günden itibaren depolama sonuna kadar artış göstermiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin su aktivitesi değerleri ise depolama süresince 8. Güne kadar bir artış göstermiş daha sonra stabil kalmıştır (Şekil 4.16). Çizelge 4.3 ve 4.4’ de verilen ANOVA tablosuna göre her iki yöntem

ve 3 farklı depolama bağıl nemi için de propolis örneklerinin su aktivitesi depolama süresinden önemli düzeyde etkilenmiştir ( $p<0,05$ ).



**Şekil 4.15** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince su aktivitesindeki değişim



**Şekil 4.16** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince su aktivitesindeki değişim

**Çizelge 4.3** Depolama süresinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin nem içeriği ve su aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama % bağıl nemi	Varyasyon kaynağı	SD	Nem Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri	Su aktivitesi Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri
%17	Gruplar arasında	6	2,849	0,000	0,011	0,000
	Gruplar içinde	14	0,038		0,000	
	Toplam	20				
%29	Gruplar arasında	6	2,348	0,000	0,009	0,000
	Gruplar içinde	14	0,055		0,000	
	Toplam	20				
%42	Gruplar arasında	6	1,488	0,000	0,006	0,000
	Gruplar içinde	14	0,033		0,000	
	Toplam	20				

**Çizelge 4.4** Depolama süresinin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin nem içeriği ve su aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama % bağıl nemi	Varyasyon kaynağı	SD	Nem Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri	Su aktivitesi Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri
%17	Gruplar arasında	6	5,414	0,000	0,001	0,005
	Gruplar içinde	14	0,054		0,000	
	Toplam	20				
%29	Gruplar arasında	6	6,081	0,000	0,003	0,000
	Gruplar içinde	14	0,007		0,000	
	Toplam	20				
%42	Gruplar arasında	6	5,262	0,000	0,009	0,000
	Gruplar içinde	14	0,009		0,000	
	Toplam	20				

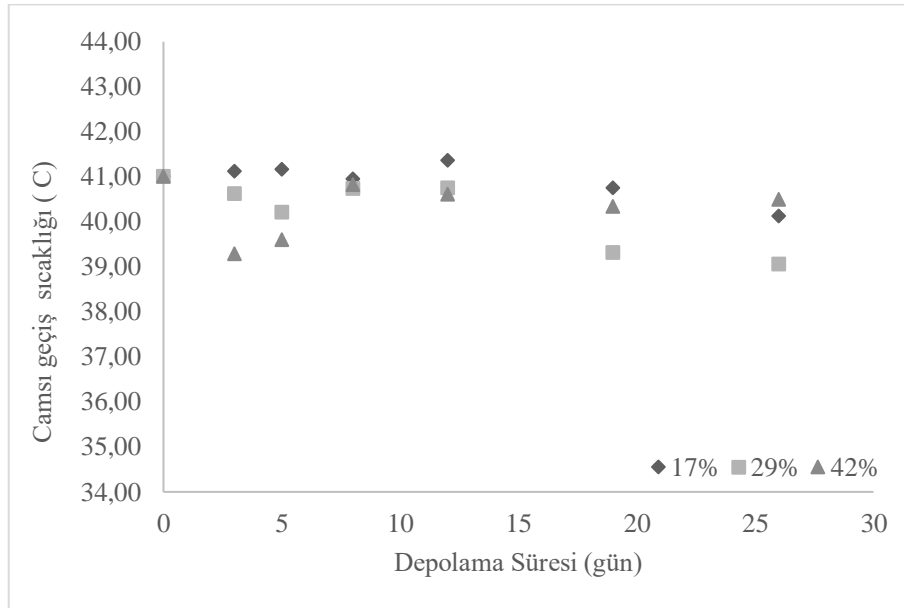
Depolama süresi boyunca iki farklı yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozlarının birbirleri ile karşılaştırması amacıyla t test analizi uygulanmıştır. Çizelge 4.5 de verilen analiz verilerinin sonuçlarına göre %17, %29 ve %42 depolama bağıl nem içeriğinde depolanan propolis örneklerinin nem içeriklerinin enkapsülasyon yöntemleri arasında önemli düzeyde fark vardır ( $P < 0,05$ ). Su aktivitesi değerleri için ise t testi analiz sonucunda püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi için %17 ve %29 depolama bağıl neminde yöntemler arasında önemli düzeyde fark olduğu bulgulanmıştır. Ancak bu durum %42 depolama bağıl nemi için geçerli değildir ( $p > 0,05$ ).

**Çizelge 4.5** Depolama süresince enkapsülasyon yönteminin ve depolama bağıl neminin enkapsüle propolis tozunun nem içeriği ve su aktivitesi değerleri üzerine etkisini gösteren t testi

Örnek	Nem <i>p</i> -değeri	Su aktivitesi <i>p</i> -değeri
Püskürtmeli kurutma %17 – Dondurarak kurutma %17	0,000	0,004
Püskürtmeli kurutma %29– Dondurarak kurutma %29	0,000	0,001
Püskürtmeli kurutma %42– Dondurarak kurutma %42	0,000	0,124

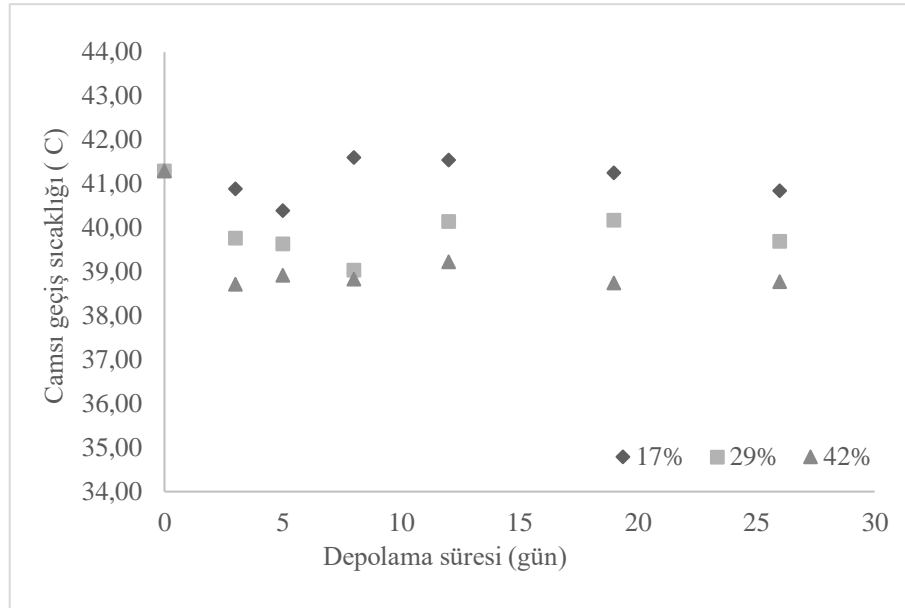
Enkapsüle toz ürünlerde depolama stabilitesinin ve koşullarının göstergelerinin başında yer alan camsı geçiş sıcaklığı değerleridir. Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin 26 gün süresince üç farklı depolama bağıl nem içeriğinde depolanması süresindeki örneklerin camsı geçiş sıcaklığına ait veriler Ek-3'te verilmiştir.

Camsı geçiş sıcaklığı değerleri püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örneklerinin her üç bağıl nem içeriği için başlangıç camsı geçiş sıcaklığı 41,02 °C, dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örnekleri için ise 41,31 °C olarak analiz edilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle propolis örneklerinin depolama sonundaki camsı geçiş sıcaklığı değerleri %17, %29 ve %42 depolama bağıl nem değerleri için sırasıyla 40,13, 39,06 ve 40,49 °C olarak saptanmıştır. Dondurarak kurutma yönteminde ise bu değerler 40,85, 39,70 ve 38,78 °C olarak analiz edilmiştir. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de görüldüğü gibi her iki yöntem içinde camsı geçiş sıcaklığı depolama bağıl neminin artması ile düşmüştür. Bu düşüş dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunda daha belirgin şekilde gerçekleşmiştir.



**Şekil 4.17** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince camsı geçiş sıcaklığı (°C) değişimi





**Şekil 4.18** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince camsı geçiş sıcaklığı (°C) değişimi

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen ve depolanan örneklerin ANOVA analizi sonuçlarına bakıldığında propolis tozu örneklerinin %17 bağıl nem koşulunda depolanan örneklerin camsı geçiş sıcaklığı depolama süresinde etkilenmemiştir ( $p>0,05$ ). %29 ve %42 bağıl nem içeriğinde depolanan örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları ise depolama süresinden önemli düzeyde etkilenmiştir ( $p<0,05$ ) (Çizelge 4.6).

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının ANOVA tablosuna bakıldığında ise %17 ve %29 depolama bağıl nem koşullarında depolanan örneklerin camsı geçiş sıcaklığı depolama süresinden etkilenmezken ( $p>0,05$ ), %42 bağıl nem içeriğinde depolanan örnekler depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilenmiştir ( $p<0,05$ ) (Çizelge 4.7).

**Çizelge 4.6** Depolama süresinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama % bağıl nemi	Varyasyon kaynağı	SD	Tg(°C)	
			Kareler Ort.	p-değeri
%17	Gruplar arasında	6	0,485	0,675
	Gruplar içinde	14	0,723	
	Toplam	20		
%29	Gruplar arasında	6	1,753	0,002
	Gruplar içinde	14	0,260	
	Toplam	20		
%42	Gruplar arasında	6	1,223	0,004
	Gruplar içinde	14	0,216	

Toplam	20
--------	----

**Çizelge 4.7** Depolama süresinin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama % bağıl nemi	Varyasyon kaynağı	SD	T <sub>g</sub> (°C)	
			Kareler Ort.	p-değeri
%17	Gruplar arasında	6	0,565	0,471
	Gruplar içinde	14	0,573	
	Toplam	20		
%29	Gruplar arasında	6	1,475	0,339
	Gruplar içinde	14	1,178	
	Toplam	20		
%42	Gruplar arasında	6	2,620	0,041
	Gruplar içinde	14	0,868	
	Toplam	20		

Her iki enkapsülasyon yönteminden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı için yapılan T test analiz verilerinin sonuçlarına göre %17 ve %42 depolama bağıl nem içeriğinde depolanan propolis örnekleri için enkapsülasyon yöntemleri arasında önemli düzeyde fark varken ( $P < 0,05$ ), %29 depolama bağıl nemi için enkapsülasyon yöntemleri arasında istatistiksel olarak fark yoktur ( $p > 0,05$ ) (Çizelge4.8).

**Çizelge 4.8** Depolama süresince enkapsülasyon yönteminin ve depolama bağıl neminin enkapsüle propolis tozunun camsı geçiş sıcaklığı değerleri üzerine etkisini gösteren t testi tablosu

Örnek	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
	p-değeri
Püskürtmeli kurutma %17 – Dondurarak kurutma %17	0,016
Püskürtmeli kurutma %29– Dondurarak kurutma %29	0,079
Püskürtmeli kurutma %42– Dondurarak kurutma %42	0,044

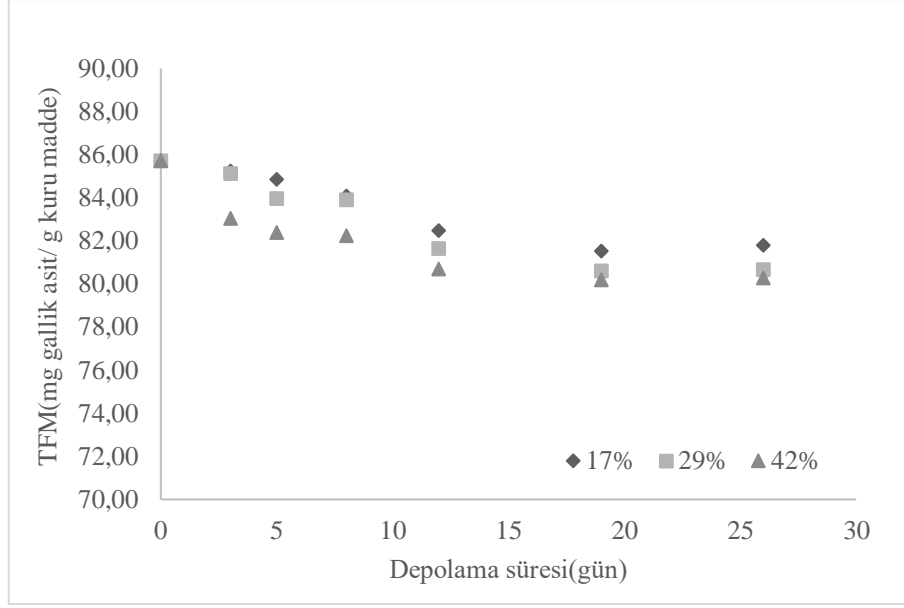
Camsı geçiş sıcaklığı gıdaların depolama süresindeki stabilitesini değerlendirmek için önemli bir özelliktir (Truong vd., 2004). Bu nedenle, püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri kullanılarak enkapsüle edilen propolis tozlarının yüksek sıcaklık ve farklı bağıl nem değerlerine sahip ortamlarda depolanması süresince depolanan örneklerin stabilitesinin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Camsı geçiş sıcaklığı depolama sıcaklığının ürünün camsı geçiş sıcaklığının üstünde veya altında olmasına ek olarak ürünün bileşimine bağlı olarak da değişim göstermektedir (Truong vd., 2004). Yüksek şeker içeriğine sahip gıdaların düşük moleküler ağırlıklarından dolayı düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip oldukları bilinmektedir (Roos, 1993). Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen diğer önemli faktör ise gıdanın içerdiği sudur. Çünkü gıdanın sahip olduğu su amorf bölgelere sahip hidrofilik polimerik ürünlerin T<sub>g</sub>'sini güçlü bir şekilde etkileyen bir plastikleştirici olduğundan, ürünün camsı

geçiş sıcaklığının düşmesine neden olur. Bunun sonucunda nem içeriği artışı, moleküler hareketliliğin artmasına ve cam geçiş sıcaklığının düşmesine neden olur (Baysan vd., 2019; Braga vd., 2018). Benzer şekilde enkapsüle propolis tozunun yüksek şeker içeriği, depolama bağıl nem oranları, yüksek depolama sıcaklığı ile nem içeriği artmış ve depolama süresinde düşük camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenmiştir.

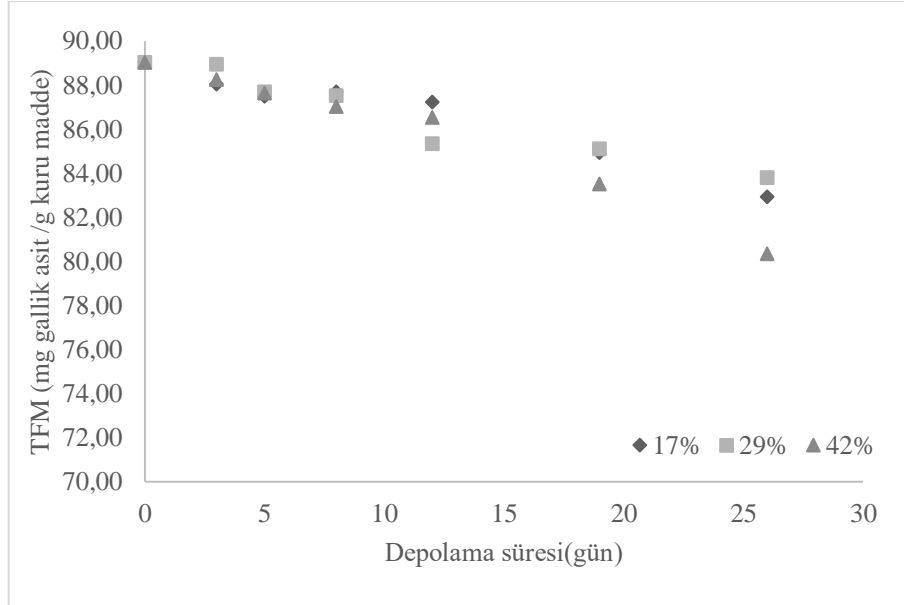
#### **4.3.2 Toplam Fenolik Madde, Yüzey Fenolik Madde ve Antioksidan Aktivite**

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının 60 °C sıcaklıkta üç farklı depolama bağıl neminde (%17, %29 ve %42) depolama süresince toplam fenolik ve yüzey fenolik madde değerlerindeki değişim Ek-4 de verilmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi kullanılarak elde edilen enkapsüle propolis tozlarının her üç depolama bağıl nem koşulunda toplam fenolik madde içeriği 0. günde 85,72 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) iken 26.gün depolama sonunda toplam fenolik madde %17 bağıl nem içeriği için 81,81 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık), %29 bağıl nem içeriği için 80,66 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık), %42 bağıl nem içeriğinde ise 80,29 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) olduğu bulgulanmıştır. Depolama başlangıcında 89,04 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) toplam fenolik madde içeriğine sahip dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için %17, %29 ve %42 depolama bağıl nemlerinde depolama süresindeki toplam fenolik madde değişimi sırasıyla 82,95, 83,80 ve 80,35 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) olarak belirlenmiştir. Her iki örnek ve üç depolama bağıl nem değeri içinde depolama süresi arttıkça örneklerin toplam fenolik madde içeriği azalmıştır (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20).



**Şekil 4.19** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince toplam fenolik madde miktarındaki (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değişim

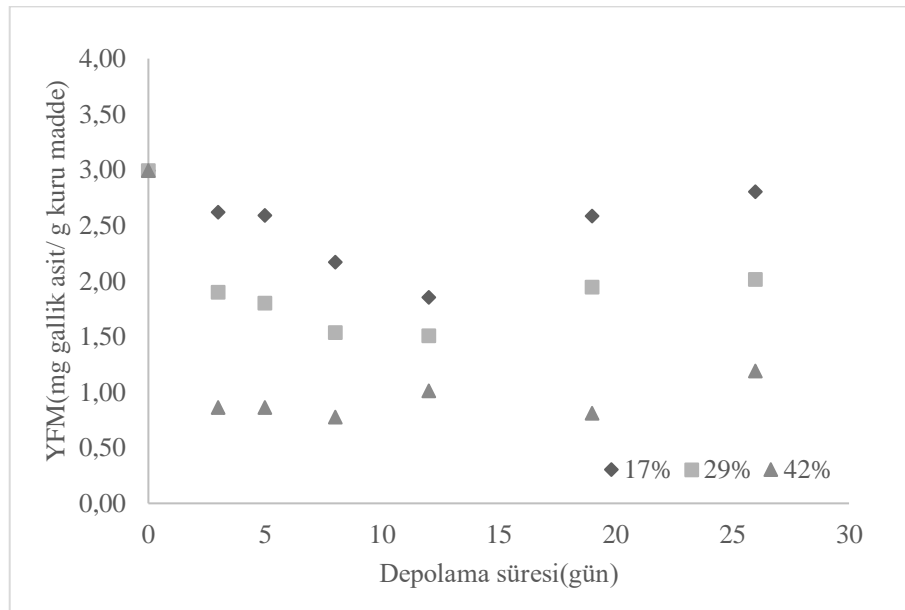


**Şekil 4.20** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince toplam fenolik madde miktarındaki (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değişim

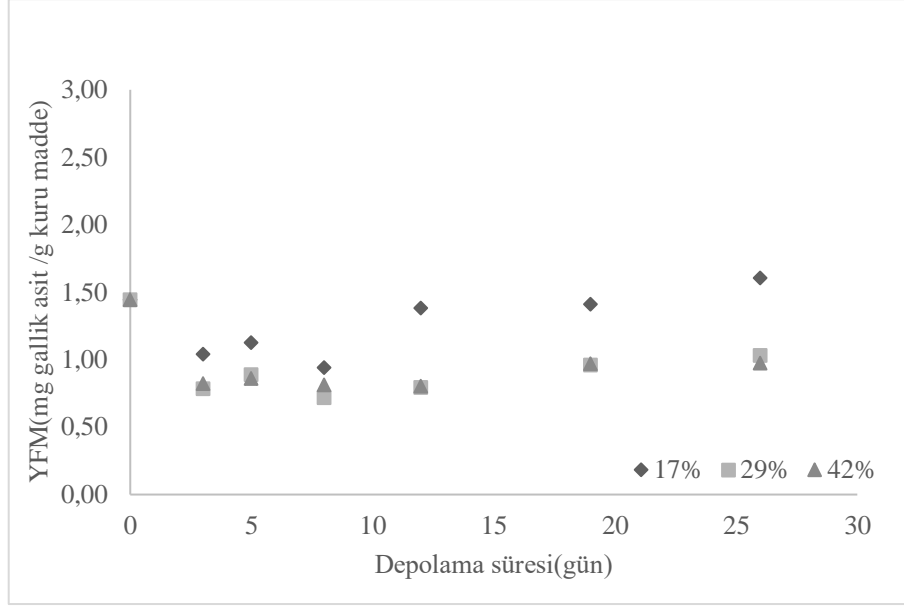
Ek-5 de gösterildiği gibi depolama başlangıcında püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun yüzey fenolik madde miktarı 2,99 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) iken %17 bağıl nem depolama koşulunun sonunda 2,80 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)'a, %29 bağıl nem depolama koşulunun sonunda ise 2,01 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık), %42 bağıl

nem depolama koşulunda ise 1,19 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık), değerine düşmüştür. Dondurarak kurutma yönteminde ise başlangıçta 2,10 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) yüzey fenolik madde miktarına sahip tozların depolama sonunda sahip olduğu yüzey fenolik madde miktarı, %17, 29 ve 42 depolama bağıl nem içeriklerinde sırasıyla 1,61, 1,03 ve 0,98 (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değerine düştüğü bulgulanmıştır.

Şekil 4.21’de gösterildiği gibi püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17 ve %29 bağıl nem içeriğindeki örneklerin yüzey fenolik madde miktarı 12. güne kadar azalmış ancak 12. günden sonra artış göstermiştir. Bu durum %42 bağıl nem koşulunda ise diğer iki koşula göre daha stabil ilerlemiştir. Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun yüzey fenolik madde miktarı değişimine bakıldığında ise başlangıç içeriğine göre düşüş gözlemlendiği ancak depolama süresinde değişimin çok yüksek olmadığı bulgulanmıştır (Şekil 4.22). Depolama sırasındaki toplam fenolik ve yüzey fenolik madde miktarındaki değişimlerin çok olmaması etkili bir enkapsülasyon işleminin yapıldığının ve üretilen tozun depolama koşullarında stabil olduğunun bir göstergesidir.

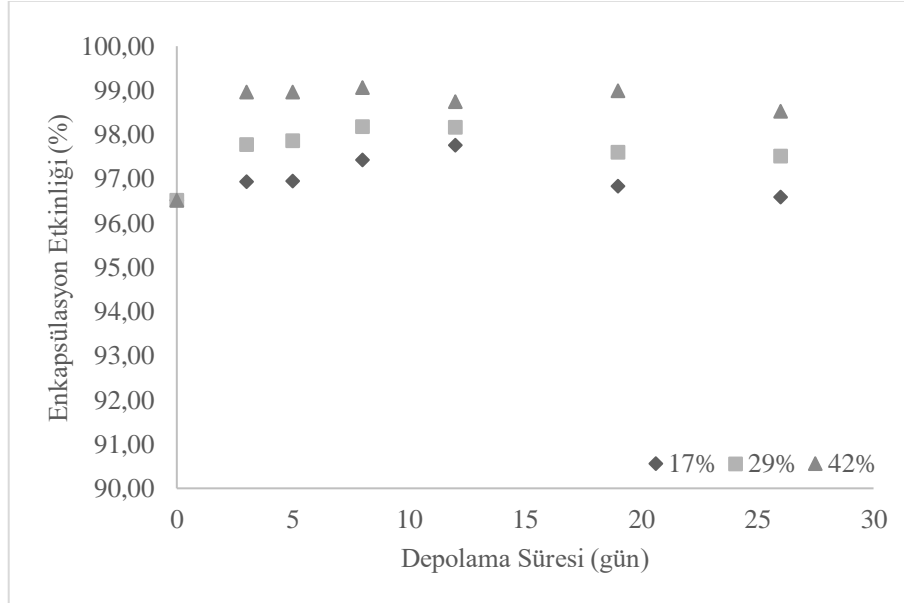


**Şekil 4.21** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince yüzey fenolik madde miktarındaki (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değişim

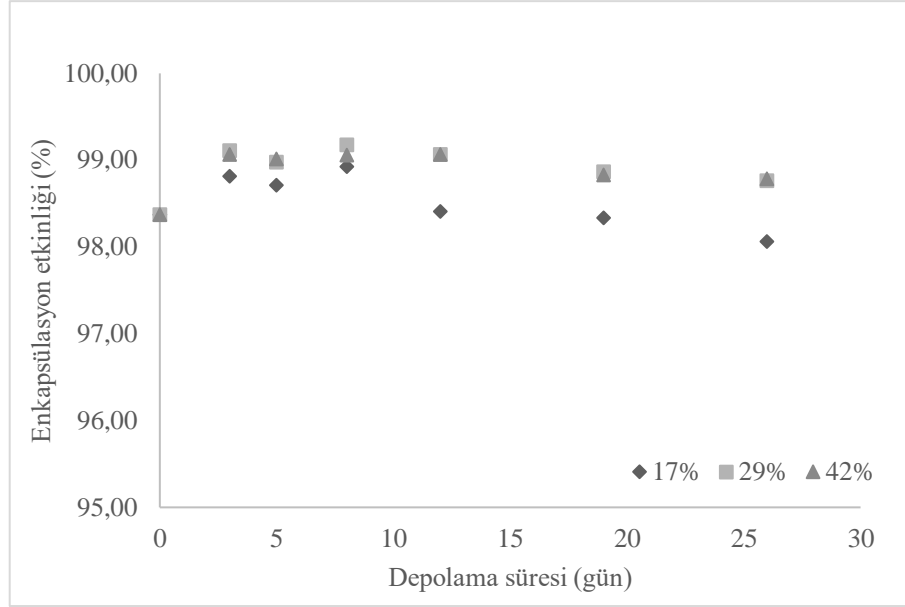


**Şekil 4.22** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağlı içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince yüzey fenolik madde miktarındaki (mg gallik asit/ g kuru ağırlık) değişim

Mikroenkapsülasyon çalışmalarında incelenen önemli faktörlerden biri enkapsülasyon etkinliğidir (EE). Toplam fenolik madde miktarı ve yüzey fenolik madde miktarına bağlı olarak belirlenen enkapsülasyon etkinliği değerleri Ek-6'da verilmiştir. Her iki yöntem için de Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te gösterildiği gibi enkapsülasyon etkinliği de toplam ve yüzey fenolik madde miktarları gibi sınırlı bir değişim göstermiştir.

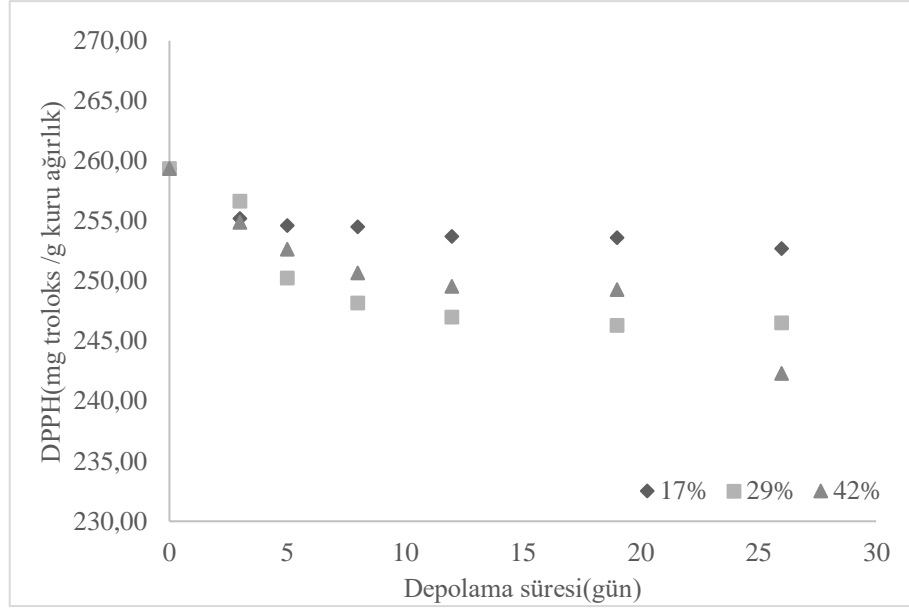


**Şekil 4.23** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağlı içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince enkapsülasyon etkinliği (%) değişimi

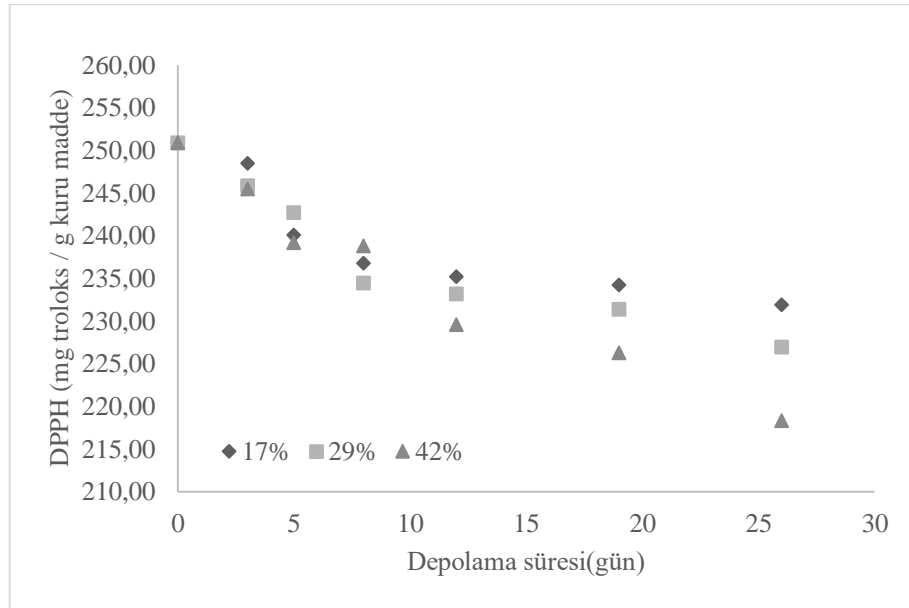


**Şekil 4.24** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince enkapsülasyon etkinliği (%) değişimi

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının depolama süresinde antioksidan aktivite değerleri DPPH yöntemi ile belirlenmiştir. Propolis tozlarının DPPH yöntemine göre 60 °C ve üç farklı bağıl nem içeriği için depolama süresince antioksidan aktivite değeri depolama başlangıcında 25939, 26.gün sonunda %17, 29 ve 42 bağıl nem değerleri için sırasıyla 252,70, 246,54 ve 242,31 mg troloks/g kuru ağırlık aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Ek-7). Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu için depolama süresince DPPH yöntemi ile analiz edilen örneklerin antioksidan aktivite değeri 0. gün 250,94 mg troloks/g kuru ağırlık iken 26. gün sonunda üç farklı bağıl nem içeriği için sırasıyla 231,96, 226,96 ve 218,31 mg troloks/g kuru değerine düştüğü analiz edilmiştir. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'de gösterildiği gibi %42 bağıl nem içeriğinde en düşük antioksidan aktivite değeri elde edilmiştir.



**Şekil 4.25** Püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl nem içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince antioksidan aktivitesindeki (mg troloks / g kuru ağırlık) değişim



**Şekil 4.26** Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl nem içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince antioksidan aktivitesindeki (mg troloks / g kuru ağırlık) değişim

ANOVA sonuçlarına (Çizelge 4.9) göre püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun 60 °C ve 3 farklı bağıl nem içeriğinde 26 gün süresince depolanan enkapsüle propolis örneklerinin toplam fenolik madde değerleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli seviyede etkilenmiştir ( $p < 0,05$ ). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen



enkapsüle propolis tozlarının yüzey fenolik madde miktarı ise her üç bağıl nem içeriği içinde depolama süresi ve koşullarından etkilenmiştir ( $p<0,05$ ). DPPH analizi sonuçları için yapılan ANOVA analizi sonuçlarına göre %17 bağıl nem içeriğinde depolanan örneklerin antioksidan aktivitesi depolama süresinden istatistiksel olarak etkilenmemiştir ( $p>0,05$ ). Ancak %29 ve %42 depolama bağıl nem içeriğinde depolanan enkapsüle propolis örneklerin antioksidan aktivitesi depolama süresinden etkilenmiştir ( $p<0,05$ ).

Çizelge 4.10' da verilen dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozuna ait ANOVA tablosu incelendiğinde %17 ve %42 bağıl nem içeriğine sahip depolama koşullarında depolanan örneklerin toplam fenolik madde miktarı depolama süresinden önemli ölçüde etkilenmiştir ( $p<0,05$ ). %29 depolama bağıl nem içeriğinde depolanan propolis örneklerinin toplam fenolik madde içeriği ise depolama süresinden istatistiksel olarak etkilenmemiştir ( $p>0,05$ ).

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının yüzey fenolik madde miktarı her üç depolama bağıl nem içeriği için de depolama süresinden etkilenmiş ( $p<0,05$ ). Yüzey fenolik madde miktarı artmış ancak bu artış toplam fenolik madde miktarını etkilememiştir.

Yapılan ANOVA analizi sonuçlarına göre her üç depolama bağıl nem koşulu için DPPH analizine göre enkapsüle propolis tozlarının antioksidan aktivitesi depolama süresi ve koşullarından süresinden etkilenmiş ( $p<0,05$ ).

**Çizelge 4.9** Depolama süresinin püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde, yüzey fenolik madde ve antioksidan aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama % bağıl nemi	Varyasyon kaynağı	SD	TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)		YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)		DPPH (mg troloks/g kuru ağırlık)	
			Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri	Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri	Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri
%17	Gruplar arasında	6	8,819	0,000	0,445	0,000	14,149	0,488
	Gruplar içinde	14	0,849		0,048		14,803	
	Toplam	20						
%29	Gruplar arasında	6	13,298	0,000	0,740	0,000	83,599	0,002
	Gruplar içinde	14	0,745		0,028		13,100	
	Toplam	20						
%42	Gruplar arasında	6	11,441	0,000	1,899	0,000	84,159	0,000
	Gruplar içinde	14	0,915		0,027		6,102	
	Toplam	20						

**Çizelge 4.10** Depolama süresinin dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozu örneklerinin toplam fenolik madde, yüzey fenolik madde ve antioksidan aktivitesi üzerine etkisini gösteren ANOVA tablosu

Depolama % bağıl nemi	Varyasyon kaynağı	SD	TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)		YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)		DPPH (mg troloks/g kuru ağırlık)	
			Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri	Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri	Kareler Ort.	<i>p</i> -değeri
%17	Gruplar arasında	6	13,203	0,000	0,177	0,000	160,961	0,000
	Gruplar içinde	14	1,032		0,001		15,060	
	Toplam	20						
%29	Gruplar arasında	6	12,484	0,679	0,179	0,000	226,456	0,010
	Gruplar içinde	14	18,768		0,001		50,343	
	Toplam	20						
%42	Gruplar arasında	6	13,203	0,001	0,154	0,000	389,315	0,000
	Gruplar içinde	14	1,032		0,002		17,481	
	Toplam	20						

Çizelge 4.11’de verilen t test analiz verilerinin sonuçlarına göre %17, %29 ve %42 depolama bağıl nem içeriğinde depolanan propolis örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri için enkapsülasyon yöntemleri arasında önemli düzeyde fark vardır ( $P<0,05$ ). Yüzey fenolik madde miktarı değerleri için ise t testi analiz sonucunda püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi için %29 ve %42 depolama bağıl neminde yöntemler arasında önemli düzeyde fark olduğu bulgulanmıştır. Ancak bu durum %17 depolama bağıl nemi için geçerli değildir ( $p>0,05$ ). DPPH analizi sonuçlarına göre için enkapsülasyon yöntemleri arasında önemli düzeyde fark vardır ( $p<0,05$ ).

**Çizelge 4.11** Depolama süresince enkapsülasyon yönteminin ve depolama bağıl neminin enkapsüle propolis tozunun TFM, YFM ve DPPH değerleri üzerine etkisini gösteren t testi tablosu

Örnek	TFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	YFM (mg gallik asit/ g kuru ağırlık)	DPPH (mg troloks/g kuru ağırlık)
	<i>p</i> -değeri	<i>p</i> -değeri	<i>p</i> -değeri
Püskürtmeli kurutma %17 – Dondurarak kurutma %17	0,000	0,127	0,000
Püskürtmeli kurutma %29– Dondurarak kurutma %29	0,024	0,000	0,000
Püskürtmeli kurutma %42– Dondurarak kurutma %42	0,000	0,000	0,000

F. C. da Silva vd. (2011)’nin gerçekleştirmiş olduğu propolisin püskürtmeli kurutucu kullanılarak kurutulması ve üretilen tozun 25°C’de 120 gün boyunca depolamaya tabi tutulmuştur. Depolama süresi boyunca örnek nem, su aktivitesi, higroskopiklik, çözünürlük, termal davranış, morfoloji, fenolik maddelerin stabilitesi ve antioksidan aktivite açısından, 120 gün boyunca 25 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta saklanırken değerlendirildi. Depolama sonucunda tozların fenolik madde içeriği stabil kaldığı, antioksidan özelliklerin korunduğu, düşük higroskopiklik sağladığı gösterilmiştir.

F. C. Da Silva vd. (2013)'nın yaptığı başka bir çalışmada ise taşıyıcı olarak farklı oranlarda Arap zankı ve oktenil süksinik anhidrit (OSA) nişastası kullanılarak Püskürterek kurutulmuş propolis örneklerinin stabilite testi, cam şişelerde saklanan, vakumla kapatılan ve 10 ve 25 °C sıcaklıklarda saklanan püskürtülerek kurutulmuş örnekler için toplam fenolik bileşiklerin değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler 6 ay boyunca her 30 günde bir analiz edilmiştir. Örneklerin depolanması sırasında fenolik madde miktarındaki değişim değerlendirilmiş ve toz stabilite indeksi olarak kullanılmıştır. Depolama sıcaklığı (10 ve 25 °C), propolisteki fenolik bileşiklerin stabilitesini etkilememiştir, bu da bu malzemelerin oda sıcaklığında saklanabileceğini düşündürmektedir. Bu sonuçlar Nori vd. (2011), kapsülasyon işlemi sırasın da ajan olarak izole edilmiş soya proteini ve pektin kullanarak kompleks koaservasyon yoluyla kapsüllenmiş propolisin stabilitesi üzerinde bir sıcaklık etkisi gözlemlenmemiştir.

#### 4.3.3 Kinetik modelleme

Gıda maddelerinin işlenmesi veya depolanması sırasında gıdada meydana gelebilecek renk, tat veya bir gıda bileşenin kaybı gibi fiziksel ve kimyasal değişimleri en az düzeye indirmek için bu değişimlerin sıcaklık, nem içeriği ve su aktivitesi gibi faktörlere bağımlılığını tanımlayan kinetik modeller belirlenmelidir (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2005). Kinetik modeller gıdaların kurutulması, depolanması ve optimizasyonu gibi proseslerin geliştirilmesi için gereklidir.

İki farklı yöntemle ile enkapsüle edilen propolis tozlarının 60 °C sıcaklık ve 3 farklı bağıl nem içeriğinde 26 gün süresinde depolanması sonucu toz ürünlerdeki kalite kayıpları incelenmiş olup enkapsüle propolis tozlarının raf ömürlerinin sıcaklık, depolama bağıl nem içeriği ve su aktivitesinin bir fonksiyonu olarak tahmin etmek için matematiksel modeller geliştirilmiştir. Ürünlerin bozunma kinetiği matematiksel olarak belirlenmiştir. Enkapsüle propolis tozların toplam fenolik madde miktarı, yüzey fenolik madde miktarı, enkapsülasyon etkinliği ve antioksidan içeriğinin zamanla değişimi belirlenerek; sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik model sonuçları arasındaki uyum istatistiksel olarak incelenmiştir (Çizelge 4.12).

Enkapsüle propolis tozlarının her iki yöntem ve 3 farklı depolama bağıl nem değerinde kinetik modelinin belirlenebilmesi için  $R^2$ , %RMSE ve  $\chi^2$  model uygunluğu göstergeleri kullanılmıştır. Bozunma kinetik modeline en uygun modelinin belirlenmesinde  $R^2$  değerinin 1'e yakın,  $\chi^2$  ve %RMSE değerlerinin ise 0'a yakın olması beklenmektedir. Püskürtmeli

kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının toplam fenolik madde içeriğine ait sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerinin katsayıları ve istatistiksel verilerinin sonuçları Çizelge 4.12 de verilmiştir. Model parametrelerine göre tek anlamlı sonuç toplam fenolik madde miktarı için elde edilmiştir. Her iki yöntem içinde en yüksek R<sup>2</sup>, en düşük %RMSE ve  $\chi^2$  değerlerini veren modelin birinci derece kinetik model olduğu belirlenmiştir. Diğer analizler kinetik model ile açıklanamamıştır.

**Çizelge 4.12** Enkapsüle propolis tozların toplam fenolik madde miktarı (TFM), yüzey fenolik madde miktarı (YFM), enkapsülasyon etkinliği (EE) ve antioksidan aktivitesinin (AA) zamanla değişimi belirlenerek; sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik model sonuçları

		Depolama bağıl nemi (%)									
		%17			%29			%42			
		Kinetik model derecesi									
		0.	1.	2.	0.	1.	2.	0.	1.	2.	
TFM	Püskürtmeli Kurutma	k	0,186	0,002	0,000	0,236	0,003	0,000	0,280	0,003	0,000
		$\chi^2$	0,381	0,365	0,453	0,565	0,533	0,665	2,441	2,315	2,213
		%RMSE	0,163	0,156	0,194	0,242	0,228	0,285	1,046	0,992	0,948
		R <sup>2</sup>	0,951	0,951	0,952	0,955	0,955	0,956	0,873	0,876	0,879
	Dondurarak Kurutma	k	0,219	0,003	0,000	0,215	0,003	0,000	0,302	0,004	0,000
		$\chi^2$	0,218	0,231	0,254	0,298	0,288	0,301	0,372	0,427	0,489
		%RMSE	0,093	0,099	0,109	0,128	0,123	0,129	0,159	0,183	0,210
		R <sup>2</sup>	0,979	0,978	0,977	0,971	0,971	0,972	0,981	0,978	0,974
YFM	Püskürtmeli Kurutma	k	0,028	0,011	0,004	0,066	0,028	0,012	0,115	0,006	0,041
		$\chi^2$	0,243	0,231	0,218	0,577	0,474	0,389	1,506	3,485	0,592
		%RMSE	0,104	0,099	0,093	0,247	0,203	0,167	0,645	1,494	0,254
		R <sup>2</sup>	0,409	0,381	0,351	0,614	0,587	0,553	0,651	0,616	0,569
	Dondurarak Kurutma	k	0,003	0,003	0,003	0,030	0,026	0,024	0,030	0,026	0,023
		$\chi^2$	0,376	0,323	0,240	0,849	0,490	0,334	3,027	1,987	1,060
		%RMSE	0,161	0,138	0,103	0,364	0,210	0,143	1,297	0,851	0,454
		R <sup>2</sup>	0,023	0,032	0,041	0,549	0,510	0,467	0,592	0,564	0,533
EE (%)	Püskürtmeli Kurutma	k	-0,02	0,000	0,000	-0,070	-0,001	0,000	-1,130	0,00	0,642
		$\chi^2$	0,329	0,332	0,331	0,781	0,785	0,791	215,155	2,029	9732,734
		%RMSE	0,141	0,142	0,142	0,335	0,337	0,339	92,209	0,870	4171,172
		R <sup>2</sup>	0,306	0,306	0,307	0,574	0,575	0,573	0,641	0,642	0,943
	Dondurarak Kurutma	k	0,001	0,000	0,000	-0,031	0,000	0,000	-0,030	0,000	0,000
		$\chi^2$	0,117	0,117	0,117	0,201	0,201	0,202	0,176	0,177	0,177
		%RMSE	0,050	0,050	0,050	0,086	0,086	0,087	0,076	0,076	0,076
		R <sup>2</sup>	0,001	0,001	0,001	0,504	0,504	0,505	0,528	0,521	0,522
AA	Püskürtmeli Kurutma	k	0,333	0,001	0,000	0,683	0,003	0,000	0,680	0,003	0,000
		$\chi^2$	5,218	5,142	5,079	17,951	17,292	17,238	6,445	6,182	6,356
		%RMSE	2,236	2,204	2,177	7,693	7,411	7,388	2,762	2,649	2,724
		R <sup>2</sup>	0,820	0,821	0,822	0,847	0,849	0,850	0,939	0,941	0,943
	Dondurarak Kurutma	k	0,919	0,004	0,000	1,092	0,005	0,000	1,365	0,006	0,000
		$\chi^2$	22,032	20,723	28,632	18,978	17,332	15,851	10,377	8,590	18,762
		%RMSE	9,442	8,881	12,271	8,133	7,428	6,793	4,447	3,681	8,041
		R <sup>2</sup>	0,891	0,894	0,897	0,931	0,934	0,938	0,975	0,978	0,982

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında iki farklı yöntem ile enkapsüle edilmiş propolis tozunun standart statik, gravimetrik yöntem kullanılarak 4, 25 ve 35 °C sıcaklıklarda nem adsorpsiyon izotermi farklı doymuş tuz çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. Sorpsiyon analizleri sonucunda sorpsiyon sıcaklığının artması ile her iki yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozlarının ortam relatif rutubetine karşılık gelen denge nem içeriği miktarları azalmıştır. Her iki yöntem ve her üç sıcaklık için su aktivitesi değerinin 0,7 olduğu nokta enkapsüle propolis tozları içinde kritik sınır olarak kabul edilmiştir. Bu çalışma, enkapsüle ürünlerdeki kaplama malzemesinin sorpsiyon izoterm tipini belirlemede oldukça etkili olduğunu göstermiştir ve izoterm şeklinin Tip III izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Literatürde kullanılan 12 farklı matematiksel modele her iki yöntem ve üç farklı sıcaklık için elde edilen veriler modellere fit edilmiştir ve bunun sonucunda enkapsüle propolis tozlarının en iyi GAB ve Ferro Fanton modellerine uyum sağladığı belirlenmiştir.

Termodinamik fonksiyonlar, sorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır. Her iki yöntem ile üretilen enkapsüle propolis tozu için de sorpsiyon ısı ve diferansiyel entropi değerlerinin denge nem içeriğinin artması ile azaldığı gözlenmiştir. İki farklı yöntem ile enkapsüle edilen propolis tozların aynı kimyasal bileşime sahip olduğu dikkate alınsa bile, her iki kurutma yönteminde ürünlerde farklı mikro yapılara sahip olduğundan dolayı sorpsiyon ısı ve diferansiyel entropi değerleri birbirinden farklıdır.

Dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunun püskürtmeli kurutma yöntemi ile elde edilen toza göre daha gözenekli bir yapıya bundan dolayı da daha fazla sorpsiyon alanına sahip olmasından dolayı diferansiyel entropisi daha yüksektir. Ayrıca dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozlarının sorpsiyon ısısındaki değişim püskürtmeli kurutma yöntemine göre daha dar bir aralıkta ve daha yüksek değerler saptanmıştır.

Adsorpsiyon sırasında üç sıcaklık (4, 25 ve 35 °C) için denge bağıl nem ile Gibbs serbest enerjisi  $\Delta G$ 'deki değişim püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis örnekleri için  $\Delta G$ 'nin artış hızı düşük nem içeriklerinde hızlı, daha yüksek nem seviyelerinde yavaş olmuştur. Her iki örnek içinde sıcaklık artışıyla  $\Delta G$  azaldığı ve negatif değerde olduğu yani adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği saptanmıştır.

Her iki yöntem içinde enkapsüle propolis tozlarının yayılma basıncı su aktivitesi ile artmıştır. Sıcaklığın artması ile yayılma basıncının yükseldiği ancak bu değişimin her iki yöntem içinde

çok sınırlı bir değer aralığında artış göstermiştir. Her iki örnekte de emilmiş suyun net integral entropisi ve entalpisi büyüklük olarak negatif olduğu saptanmıştır. Düşük nem içeriğindeki net integral entropinin negatif değeri, başlangıçtaki küçük bir su yüzdesinin sıkı bir şekilde bağlı olduğu göstermiştir. Elde edilen grafikler, her iki yöntemle de enkapsüle edilen propolis tozlarının adsorpsiyonu için integral entalpi ve entropi değerlerinin artan nem içeriği ile azaldığını açıkça göstermektedir.

Püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozlarının 60 °C'de %17, %29 ve %42 depolama bağlı nem koşulunda 26 gün boyunca depolanması sonucunda depolama süresi ve koşullarının tozların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin üzerine etkisinin belirlenmesi için; nem içeriği, su aktivitesi, camsı geçiş sıcaklığı, toplam ve yüzey fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi analizleri uygulanmıştır. Depolama süresinin ilerlemesiyle her iki yöntem ile de enkapsüle edilen propolis tozlarının nem içeriklerinin arttığı, su aktivitesinin ise belirli bir güne kadar arttığı daha sonra stabil kalmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı her iki yöntem içinde depolama bağlı neminin artması ile düşmüştür. Bu düşüş dondurarak kurutma yöntemi ile enkapsüle edilen propolis tozunda daha belirgin şekilde gerçekleşmiştir. Her iki örnek ve üç depolama bağlı nem değeri içinde depolama süresi arttıķça örneklerin toplam fenolik madde içeriği azalmıştır. Ancak, depolama sırasındaki toplam fenolik ve yüzey fenolik madde miktarındaki değişimlerin çok olmaması etkili bir enkapsülasyon işleminin yapıldığının ve üretilen tozun depolama koşullarında stabil olduğunu göstermiştir.

İki farklı yöntemle ile enkapsüle edilen propolis tozlarının 60 °C sıcaklık ve 3 farklı bağlı nem içeriğinde 26 gün süresinde depolanması sonucu toz ürünlerdeki kalite kayıpları incelenmiş olup enkapsüle propolis tozlarının raf ömürlerinin sıcaklık, depolama bağlı nem içeriği ve su aktivitesinin bir fonksiyonu olarak tahmin etmek için matematiksel modeller geliştirilmiştir. Ürünlerin bozunma kinetiği matematiksel olarak belirlenmiştir. Enkapsüle propolis tozlarının toplam fenolik madde miktarı, yüzey fenolik madde miktarı, enkapsülasyon etkinliği ve antioksidan içeriğinin zamanla değişimi belirlenerek; sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik model sonuçları arasındaki uyum istatistiksel olarak incelenmiştir ve model parametrelerine göre tek anlamlı sonuç toplam fenolik madde miktarı için elde edilmiştir. Her iki yöntem içinde en yüksek  $R^2$ , en düşük %RMSE ve  $\chi^2$  değerlerini veren modelin birinci derece kinetik model olduğu belirlenmiştir. Diğer analizler için kinetik modelleme sonucu anlamlı sonuç bulunamamıştır. Bunun için daha uzun depolama süresi, yüksek sıcaklık veya daha yüksek depolama bağlı nem içeriklerinde depolama analizlerinin gerçekleştirilmesi önerilir.

## KAYNAKLAR

- Abdenouri, N., Idlimam, A., Kouhila, M. (2010). Sorption isotherms and thermodynamic properties of powdered milk. *Chemical Engineering Communications*, 197(8), 1109–1125. <https://doi.org/10.1080/00986440903412936>
- Adamiec, J. (2009). Moisture Sorption Characteristics of Peppermint Oil Microencapsulated by Spray Drying. *Drying Technology*, 27(12), 1363–1369. <https://doi.org/10.1080/07373930903383695>
- Aguerre, R. J., Suarez, C., Viollaz, P. E. (1986). Enthalpy-Entropy Compensation in Sorption Phenomena: Application to the Prediction of the Effect of Temperature on Food Isotherms. *Journal of Food Science*, 51(6), 1547–1549. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1986.tb13856.x>
- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., Magee, T. R. A. (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, 62(2), 135–142. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00202-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00202-4)
- Al-Rawahi, A. S., Rahman, M. S., Guizani, N., Essa, M. M. (2013). Chemical Composition, Water Sorption Isotherm, and Phenolic Contents in Fresh and Dried Pomegranate Peels. *Drying Technology*, 31(3), 257–263. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.710695>
- Andrade, J. K. S., Denadai, M., de Oliveira, C. S., Nunes, M. L., Narain, N. (2017). Evaluation of bioactive compounds potential and antioxidant activity of brown, green and red propolis from Brazilian northeast region. *Food Research International*, 101(September), 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.08.066>
- Andrieu, J., Stamatopoulos, A., Zafiroopoulos, M. (1985). Equation for fitting desorption isotherms of durum wheat pasta. *International Journal of Food Science & Technology*, 20(5), 651–657. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1985.tb01825.x>
- Arlabosse, P., Rodier, E., Ferrasse, J. H., Chavez, S., Lecomte, D. (2003). Comparison between static and dynamic methods for sorption isotherm measurements. *Drying Technology*, 21(3), 479–497. <https://doi.org/10.1081/DRT-120018458>
- Arslan-Tontul, S. (2020). Moisture sorption isotherm, isosteric heat and adsorption surface area of whole chia seeds. *Lwt*, 119(October 2019), 108859. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108859>

- Arslan, N., Toğrul, H. (2005). Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 69(2), 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.08.004>
- Assadpour, E., Jafari, S. M. (2019). Advances in Spray-Drying Encapsulation of Food Bioactive Ingredients: From Microcapsules to Nanocapsules. *Annual Review of Food Science and Technology*, 10, 103–131. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-032818-121641>
- Atak, Z., Koç, M., Kaymak-Ertekin, F. (2017). Gıda Endüstrisinde Aroma Mikroenkapsülasyonu. *Akademik Gıda*, 15(4), 416–425. <https://doi.org/10.24323/akademik-gida.370270>
- Atalar, İ. (2019). Aglomerasyİşleminin Yoğurt Tozunun NemSorpsiyolzotermi VTermodinamiÖzellikleriÜzerinEtkisi. *Gıda / the Journal of Food*, 44, 837–848. <https://doi.org/10.15237/gida.gd19100>
- Aviara, N. A., Ajibola, O. O., Dairo, U. O. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. *Biosystems Engineering*, 83(4), 423–431. <https://doi.org/10.1006/bioe.2002.0124>
- Aviara, N. A., Ajibola, O. O., Oni, S. A. (2004). Sorption Equilibrium and Thermodynamic Characteristics of Soya Bean. *Biosystems Engineering*, 87(2), 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2003.11.006>
- Aykin, E., Arslan, S., Durak, A. N., Erbaş, M. (2015). *GIDALARDA BULUNAN SUYUN FİZİKOKİMYASAL DURUMU ve SORPSİYON İZOTERMLERİ PHYSIOCHEMICAL STATE of WATER in FOOD and SORPTION*. 1–9. <https://doi.org/10.15237/gida.GD14041>
- Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., Mousa, A., Liang, L. (2016). Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 143–182. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12179>
- Bankova, V., Dyulgerov, A. I., Popov, S., M, N. (2013). A GC / MS Study of the Propolis Phenolic Constituents. *151(1987)*, 147–151.
- Bankova, V., Galabov, A. S., Antonova, D., Vilhelmova, N., Di Perri, B. (2014). Chemical composition of Propolis Extract ACF® and activity against herpes simplex virus.



*Phytomedicine*, 21(11), 1432–1438. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2014.04.026>

- Banskota, A. H., Tezuka, Y., Adnyana, I. K., Midorikawa, K., Matsushige, K., Message, D., Huertas, A. A. G., Kadota, S. (2000). Cytotoxic, hepatoprotective and free radical scavenging effects of propolis from Brazil, Peru, the Netherlands and China. *Journal of Ethnopharmacology*, 72(1–2), 239–246. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(00\)00252-X](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00252-X)
- Banskota, A. H., Tezuka, Y., Kadota, S. (2001). Recent progress in pharmacological research of propolis. *Phytotherapy Research*, 15(7), 561–571. <https://doi.org/10.1002/ptr.1029>
- Barbosa-Cánovas, G. V., Fontana Jr, A. J., Schmidt, S. J., Labuza, T. P. (Eds.). (2020). *Water activity in foods: fundamentals and applications*. John Wiley ve Sons.
- Basu, S., Shivhare, U. S., Mujumdar, A. S. (2006). Models for sorption isotherms for foods: A review. *Drying Technology*, 24(8), 917–930. <https://doi.org/10.1080/07373930600775979>
- Baysan, U., Elmas, F., Koç, M. (2019). The effect of spray drying conditions on physicochemical properties of encapsulated propolis powder. *Journal of Food Process Engineering*, 42(4), 1–11. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13024>
- Berg, C., Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects.
- Bell, L. N., Labuza, T. P. (2000). *Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use*.
- Boki, K., Ohno, S. (1991). Equilibrium Isotherm Equations to Represent Sorption on Starch ABSTRACT INTRODUCTION importance in drying , in evaluating properties of dry mixes equation. *Journal of Food Science*, 56(4), 1106–1107.
- Boquet, R., Chirife, J., Iglesias, H. A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods: II. Evaluation of various two-parameter models. *International Journal of Food Science & Technology*, 13(4), 319–327. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1978.tb00809.x>
- Braga, M. B., Rocha, S. C. dos S., Hubinger, M. D. (2018). Spray-Drying of Milk–Blackberry Pulp Mixture: Effect of Carrier Agent on the Physical Properties of Powder, Water Sorption, and Glass Transition Temperature. *Journal of Food Science*, 83(6), 1650–1659. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14187>

- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). in Multimolecular. *J. Am.Chem.Soc.*, 60(2), 309–319.
- Bruschi, M. L., Cardoso, M. L. C., Lucchesi, M. B., Gremião, M. P. D. (2003). Gelatin microparticles containing propolis obtained by spray-drying technique: Preparation and characterization. *International Journal of Pharmaceutics*, 264(1–2), 45–55. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(03\)00386-7](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(03)00386-7)
- Burdock, G. A. (1998). Review of the biological properties and toxicity of bee propolis (propolis). *Food and Chemical Toxicology*, 36(4), 347–363. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(97\)00145-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)00145-2)
- Burgain, J., Gaiani, C., Linder, M., Scher, J. (2011). Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 467–483. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.12.031>
- Busch, V. M., Pereyra-Gonzalez, A., Šegatin, N., Santagapita, P. R., Poklar Ulrih, N., Buera, M. P. (2017). Propolis encapsulation by spray drying: Characterization and stability. *LWT - Food Science and Technology*, 75, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.055>
- Caparino, O. A., Sablani, S. S., Tang, J., Syamaladevi, R. M., Nindo, C. I. (2013). Water Sorption, Glass Transition, and Microstructures of Refractance Window- and Freeze-Dried Mango (Philippine “Carabao” Var.) Powder. *Drying Technology*, 31(16), 1969–1978. <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.805143>
- Caurie, M. (2005). The unimolecular character of the classical Brunauer, Emmett and Teller adsorption equation and moisture adsorption. *International Journal of Food Science and Technology*, 40(3), 283–293. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.00892.x>
- Cemeroğlu, B. S. (2011). *Meyve ve sebze işleme teknolojisi*. Nobel Akademik Yayıncılık.
- Certel, M., Ertugay, M. F. (1996). Gıdalarda su aktivitesinin termodinamiği. *Gıda*, 21(3).
- Chaplin, M. F. (2010). Water’s hydrogen bond strength. *Water and Life: The Unique Properties of H2O*, 69–86. <https://doi.org/10.1201/EBK1439803561>
- Chirife, J., Buera, M. P. (1995). A critical review of some non-equilibrium situations and glass transitions on water activity values of foods in the microbiological growth range. *Journal of Food Engineering*, 25(4), 531–552. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)00033-6](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)00033-6)

- Consoli, L., Grimaldi, R., Sartori, T., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D. (2016). Gallic acid microparticles produced by spray chilling technique: Production and characterization. *LWT - Food Science and Technology*, 65, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.07.052>
- Coşkun, N.D., Püskürtmeli Kurutma Yöntemi İle Propolis Enkapsülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın
- da Cruz Almeida, E. T., da Silva, M. C. D., Oliveira, J. M. dos S., Kamiya, R. U., Arruda, R. E. dos S., Vieira, D. A., Silva, V. da C., Escodro, P. B., Basílio-Júnior, I. D., do Nascimento, T. G. (2017). Chemical and microbiological characterization of tinctures and microcapsules loaded with Brazilian red propolis extract. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 7(5), 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2017.03.004>
- Da Silva, F. C., Da Fonseca, C. R., De Alencar, S. M., Thomazini, M., Balieiro, J. C. D. C., Pittia, P., Favaro-Trindade, C. S. (2013). Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. *Food and Bioproducts Processing*, 91(1), 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.08.006>
- da Silva, F. C., Favaro-Trindade, C. S., de Alencar, S. M., Thomazini, M., Balieiro, J. C. C. (2011). Physicochemical properties, antioxidant activity and stability of spray-dried propolis. *Journal of ApiProduct and ApiMedical Science*, 3(2), 94–100. <https://doi.org/10.3896/ibra.4.03.2.05>
- da Silva, I. A. A., da Silva, T. M. S., Camara, C. A., Queiroz, N., Magnani, M., de Novais, J. S., Soledade, L. E. B., Lima, E. de O., de Souza, A. L., de Souza, A. G. (2013). Phenolic profile, antioxidant activity and palynological analysis of stingless bee honey from Amazonas, Northern Brazil. *Food chemistry*, 141(4), 3552–3558. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.072>
- De La Rosa, L. A., Alvarez-Parrilla, E., Shahidi, F. (2011). Phenolic compounds and antioxidant activity of kernels and shells of Mexican pecan (*Carya illinoensis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(1), 152–162. <https://doi.org/10.1021/jf1034306>
- Desai, K. G. H., Park, H. J. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. İçinde *Drying Technology* (C. 23, Sayı 7). <https://doi.org/10.1081/DRT-200063478>

- Di Battista, C. A., Constenla, D., Ramírez-Rigo, M. V., Piña, J. (2015). The use of Arabic gum, maltodextrin and surfactants in the microencapsulation of phytosterols by spray drying. *Powder Technology*, 286, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.08.016>
- Dias, D. R., Botrel, D. A., Fernandes, R. V. D. B., Borges, S. V. (2017). Encapsulation as a tool for bioprocessing of functional foods. *Current Opinion in Food Science*, 13, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2017.02.001>
- do Nascimento, T. G., da Silva, P. F., Azevedo, L. F., da Rocha, L. G., de Moraes Porto, I. C. C., Lima e Moura, T. F. A., Basílio-Júnior, I. D., Grillo, L. A. M., Dornelas, C. B., Fonseca, E. J. da S., de Jesus Oliveira, E., Zhang, A. T., Watson, D. G. (2016). Polymeric Nanoparticles of Brazilian Red Propolis Extract: Preparation, Characterization, Antioxidant and Leishmanicidal Activity. *Nanoscale Research Letters*, 11(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1517-3>
- Drapron, R. (1985). Enzyme Activity as a Function of Water Activity. *Properties of Water in Foods*, 171–190. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-5103-7\\_11](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5103-7_11)
- Dury-Brun, C., Jury, V., Guillard, V., Desobry, S., Voilley, A., Chalier, P. (2006). Water barrier properties of treated-papers and application to sponge cake storage. *Food Research International*, 39(9), 1002–1011. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.07.003>
- Eichner, K., Karel, M. (1972). the Sugar-Amino Browning Reaction in Model Systems Under Various Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20(2), 2–7.
- Erbaş, M., Candal, C., Kılıç, Ö., Mutlu, C. (2016). GIDALARIN NEM SORPSİYON İZOTERMLERİNİN BELİRLENMESİ ve EŞİTLİKLERİNİN ÇÖZÜMÜ. *Gıda / the Journal of Food*, 41, 171–178. <https://doi.org/10.15237/gida.gd15045>
- Escobedo-Avellaneda, Z., Velazquez, G., Torres, J. A., Welti-Chanes, J. (2012). Inclusion of the variability of model parameters on shelf-life estimations for low and intermediate moisture vegetables. *LWT - Food Science and Technology*, 47(2), 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.01.032>
- Eun, J. B., Maruf, A., Das, P. R., Nam, S. H. (2020). A review of encapsulation of carotenoids using spray drying and freeze drying. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(21), 3547–3572. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1698511>
- Evranuz, Ö. Gıda Maddelerinin Kurutulması Sırasında Kuruma Kinetiğini Kontrol Eden Faktör ve Kalite Üzerine Etkileri. *Gıda*, 13(1).

- Falcão, S. I., Vilas-Boas, M., Estevinho, L. M., Barros, C., Domingues, M. R. M., Cardoso, S. M. (2010). Phenolic characterization of Northeast Portuguese propolis: Usual and unusual compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(2), 887–897. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3232-8>
- Fang, Z., Bhandari, B. (2012). Spray drying, freeze drying and related processes for food ingredient and nutraceutical encapsulation. *Içinde Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals*. Elsevier Masson SAS. <https://doi.org/10.1533/9780857095909.2.73>
- Fang, Zhongxiang., Bhandari, B. (2010). Encapsulation of polyphenols - A review. *Trends in Food Science and Technology*, 21(10), 510–523. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.08.003>
- Fontan, C. F., Chirife, J., Benmergui, E. A. (1979). The prediction of water activity in aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods II. On the choice of the best aw lowering single strong electrolyte. *International Journal of Food Science & Technology*, 14(6), 639-646.
- Farahnaky, A., Mansoori, N., Majzoobi, M., Badii, F. (2016). Physicochemical and sorption isotherm properties of date syrup powder: Antiplasticizing effect of maltodextrin. *Food and Bioproducts Processing*, 98, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.01.003>
- Fasina, O. O. (2006). Thermodynamic properties of sweetpotato. *Journal of Food Engineering*, 75(2), 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.004>
- Fasina, O. O., Ajibola, O. O., Tyler, R. T. (1999). Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Process Engineering*, 22(6), 405–418. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.1999.tb00496.x>
- Fasina, O., Sokhansanj, S., Tyler, R. (1997). Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. *Drying Technology*, 15(5), 1553–1570. <https://doi.org/10.1080/07373939708917307>
- Favaro-Trindade, C. S., Rocha-Selmi, G. A., dos Santos, M. G. (2015). Microencapsulation of Sweeteners. *Microencapsulation and Microspheres for Food Applications, September 2018*, 333–349. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800350-3.00022-4>
- Fernandes, R. V. de B., Borges, S. V., Botrel, D. A., Silva, E. K., Costa, J. M. G. da, Queiroz, F. (2013). Microencapsulation of Rosemary Essential Oil: Characterization of Particles.

- Drying Technology*, 31(11), 1245–1254. <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.785432>
- Fellows, P. J. (2009). *Food processing technology: principles and practice*. Elsevier.
- Fiorio, C. (1948). Infezioni stafilococciche sperimentali e ricambio glucidico. *Rivista dell'Istituto sieroterapico italiano*, 23(1), 53–66.
- Fontan, C. F., Chirife, J., Sancho, E., Iglesias, H. A. (1982). Analysis of a Model for Water Sorption Phenomena in Foods. *Journal of Food Science*, 47(5), 1590–1594. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1982.tb04989.x>
- Freires, I. A., Queiroz, V. C. P. P., Furletti, V. F., Ikegaki, M., de Alencar, S. M., Duarte, M. C. T., Rosalen, P. L. (2016). Chemical composition and antifungal potential of Brazilian propolis against *Candida* spp. *Journal de Mycologie Medicale*, 26(2), 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.mycmed.2016.01.003>
- Gabas, A. L., Telis, V. R. N., Sobral, P. J. A., Telis-Romero, J. (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 82(2), 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.02.029>
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40(9), 1107–1121. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.07.004>
- Ghisalberti, E. L. (1979). Propolis: A Review. *Bee World*, 60(2), 59–84. <https://doi.org/10.1080/0005772x.1979.11097738>
- Gibbs, B. F., Kermasha, S., Alli, I., Mulligan, C. N. (1999). Encapsulation in the food industry: A review. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 50(3), 213–224. <https://doi.org/10.1080/096374899101256>
- Goneli, A. L. D., Corrêa, P. C., Oliveira, G. H. H., Afonso Júnior, P. C. (2013). Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee. *LWT - Food Science and Technology*, 50(2), 386–391. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.09.006>
- Greenaway, W., May, J., Scaysbrook, T., Whatley, F. R. (1991). Identification by Gas Chromatography-Mass Spectrometry of 150 Compounds in Propolis. *Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences*, 46(1–2), 111–121. <https://doi.org/10.1515/znc-1991-1-218>

- Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of research of the national bureau of standards*, 81(1), 89-96.
- Güney, F., Ertürk, Ö. (2020). Propolis etanol ekstraktının depolama süresince meyveli yoğurtların bazı özellikleri üzerine etkilerinin belirlenmesi. *Mustafa Kemal Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 5(2), 145–152. <https://doi.org/10.37908/mkutbd.694712>
- Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of chemical physics*, 16(10), 931-937.
- Husen, B. M., Wollenweber, E., Senff, H., Post, B. (1987). Propolis allergy: (II). The sensitizing properties of 1,1-dimethylallyl caffeic acid ester. İçinde *Contact Dermatitis* (C. 17, Sayı 3, ss. 171–177). <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1987.tb02700.x>
- Hill, P. E., SSH, R. (1982). Thermodynamic parameters and storage stability of drum dried peanut flakes.
- Iglesias, H. A., 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. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1976.tb00707.x>
- Jansen-alves, C., Fernandes, K. F., Crizel-cardozo, M. M., Krumreich, F. D., Borges, C. D., Zambiasi, R. C. (2018). *Microencapsulation of Propolis in Protein Matrix Using Spray Drying for Application in Food Systems*. 1422–1436.
- Jyothi, N. V. N., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., Srawan, G. Y. (2010). Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of Microencapsulation*, 27(3), 187–197. <https://doi.org/10.3109/02652040903131301>
- Kammoun Bejar, A., Boudhrioua Mihoubi, N., Kechaou, N. (2012). Moisture sorption isotherms - Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, 132(4), 1728–1735. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.06.059>
- Karla, J., Andrade, S., Denadai, M., Ricardo, G., Andrade, S., Nascimento, C., Ferreira, P., Jesus, M. S., Narain, N. (2018). Development and characterization of microencapsules containing spray dried powder obtained from Brazilian brown , green and red propolis. *Food Research International*, 109(April), 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.04.048>

- Kata, M., Wayer, M., Gyorgy, E. (1983). Microcapsulation by spray drying. *Acta Pharmaceutica Hungarica*, 53(1), 36–43. <https://doi.org/10.1080/07373939808917460>
- Katz, E. E., Labuza, T. P. (1981). Effect of Water Activity on the Sensory Crispness and Mechanical Deformation of Snack Food Products. *Journal of Food Science*, 46(2), 403–409. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1981.tb04871.x>
- Kapsalis, J. G. (2017). Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. In *Water activity: theory and applications to food* (pp. 173-213). Routledge.
- Kaya, S., Kahyaoglu, T. (2005). Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering*, 71(2), 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.10.034>
- Kaymak-Ertekin, F., 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. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2003.10.012>
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. (2005). Kinetic modelling of quality deterioration in onions during drying and storage. *Journal of Food Engineering*, 68(4), 443–453. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.06.022>
- Kaymak-Ertekin, F., Sultanoglu, M. (2001). Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *Journal of Food Engineering*, 47(3), 225–231. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00120-5)
- K, M. N., Saltmarch, M., Labuza, T. P. (1981). Non-Enzymatic Browning of Hygroscopic Whey Powders in Open Versus Sealed Pouches. *Journal of Food Processing and Preservation*, 5(1), 49–57. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.1981.tb00619.x>
- Knani, S., Aouaini, F., Bahloul, N., Khalfaoui, M., Hachicha, M. A., Ben Lamine, A., Kechaou, N. (2014). Modeling of adsorption isotherms of water vapor on Tunisian olive leaves using statistical mechanical formulation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 400, 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2014.01.006>
- Koç, A. N., Silici, S., Mutlu-Sariguzel, F., Sagdic, O. (2007). Antifungal activity of propolis in four different fruit juices. *Food Technology and Biotechnology*, 45(1), 57–61.
- Koç, B., İsleroğlu, H., Turker, I. (2020). Sorption behavior and storage stability of microencapsulated transglutaminase by ultrasonic spray–freeze–drying. *Drying Technology*, 0(0), 1–15. <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1793771>



- Koç, B., Yilmazer, M. S., Balkir, P., Ertekin, F. K. (2010). Moisture sorption isotherms and storage stability of spray-dried yogurt powder. *Drying Technology*, 28(6), 816–822. <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.485083>
- Koç, M., Sakin, M. (2010). Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1), 77–86.
- Koua, B. K., Koffi, P. M. E., Gbaha, P., Toure, S. (2014). Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). *Journal of Food Science and Technology*, 51(9), 1711–1723. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0687-y>
- Kowalski, S., Makarewicz, M. (2017). Functional properties of honey supplemented with bee bread and propolis. *Natural Product Research*, 31(22), 2680–2683. <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1286481>
- Kubiliene, L., Laugaliene, V., Pavilonis, A., Maruska, A., Majiene, D., Barcauskaite, K., Kubilius, R., Kasparaviciene, G., Savickas, A. (2015). Alternative preparation of propolis extracts: Comparison of their composition and biological activities. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 15(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/s12906-015-0677-5>
- Kujungiev, A., Tsvetkova, I., Serkedjieva, Y., Bankova, V., Christov, R., Popov, S. (1999). Antibacterial, antifungal and antiviral activity of propolis of different geographic origin. *Journal of Ethnopharmacology*, 64(3), 235–240. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(98\)00131-7](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(98)00131-7)
- Kumova, U., Korkmaz, A., Avcı, B. C., Ceyran, G. (2002). Kö Ş E Yazilari Önemli Bİ R Ari Ürünü : Propolİ S Derleme ( Review ). *Uludag Bee Journal*, May, 10–23.
- Labuza, T. P. (1968). Sorption Phenomena in Foods. *Jurnal Food Techology*, 22(3)(1), 15.
- Labuza, T. P. (1971). Properties of water as related to the keeping quality of foods. In *International Congress of Food Science and Technology. Proceedings*.
- Labuza, T. P., Kaanane, A., 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. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1985.tb13409.x>
- Labuza, T. P. (1970). Water content and stability of low moisture and intermediate moisture foods. *Food Technol*, 24, 543-550.

- Labuza, T., Roe, K., Payne, C., Panda, F., Labuza, T. J., Labuza, P. S., Krusch, L., Adams, C., Road, T., Plains, M. (2004). STORAGE STABILITY OF DRY FOOD SYSTEMS : INFLUENCE OF STATE CHANGES DURING DRYING AND STORAGE 1 . Department of Food Science and Nutrition , 1354 Eckles Ave ., University of Minnesota , St Paul MN 55108 , USA , E-mail: tplabuza@umn.edu 2 . Baldwin Richard. *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures*, August, 48–68.
- Lakkis, J. M. (2016). Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems: Second Edition. İçinde *Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems: Second Edition*. <https://doi.org/10.1002/9781118946893>
- Lasekan, O. O., Lasekan, W. O. (2000). Moisture sorption and the degree of starch polymer degradation on flours of popped and malted sorghum (sorghum bicolor). *Journal of Cereal Science*, 31(1), 55–61. <https://doi.org/10.1006/jcrs.1999.0288>
- Lewicki, P. P. (1997). The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, 32(6), 553–557. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb02131.x>
- Lewicki, P. P. (2000). Raoult's law based food water sorption isotherm. *Journal of Food Engineering*, 43(1), 31–40. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00130-2)
- Lewicki, P. P. (2004). Water as the determinant of food engineering properties. A review. *Journal of Food Engineering*, 61(4), 483–495. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00219-X)
- Lomauro, C. J., Bakshi, A. S., Labuza, T. P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations part I: Fruit, vegetable and meat products. *LWT - Food Science and Technology*, 18(2), 111–117.
- López, B. G. C., Schmidt, E. M., Eberlin, M. N., Sawaya, A. C. H. F. (2014). Phytochemical markers of different types of red propolis. *Food Chemistry*, 146, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.063>
- Lund, K. C., Pantuso, T. (2014). Combination Effects of Quercetin, Resveratrol and Curcumin on In Vitro Intestinal Absorption . *Journal of Restorative Medicine*, 3(1), 112–120. <https://doi.org/10.14200/jrm.2014.3.0108>
- Madamba, P. S., Driscoll, R. H., Buckle, K. A. (1996). Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, 28(2), 109–

119. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)00072-7](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)00072-7)
- Maleki Majd, K., Karparvarfard, S. H., Farahnaky, A., Jafarpour, K. (2013). Thermodynamic of Water Sorption of Grape Seed: Temperature Effect of Sorption Isotherms and Thermodynamic Characteristics. *Food Biophysics*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11483-012-9274-z>
- Maltini, E., Torreggiani, D., Venir, E., Bertolo, G. (2003). Water activity and the preservation of plant foods. *Food Chemistry*, 82(1), 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00581-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00581-2)
- Marcucci, M. C., Ferreres, F., García-Viguera, C., Bankova, V. S., De Castro, S. L., Dantas, A. P., Valente, P. H. M., Paulino, N. (2001). Phenolic compounds from Brazilian propolis with pharmacological activities. *Journal of Ethnopharmacology*, 74(2), 105–112. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(00\)00326-3](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00326-3)
- Marcucci, MC C. (1995). Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity. *Apidologie*, 26(2), 83–99. <https://doi.org/10.1051/apido:19950202>
- Mathlouthi, M. (2001). Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control*, 12(7), 409–417. [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(01\)00032-9](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(01)00032-9)
- Mauer, L. J., Smith, D. E., Labuza, T. P. (2000). Effect of water content, temperature and storage on the glass transition, moisture sorption characteristics and stickiness of  $\beta$ -casein. *International Journal of Food Properties*, 3(2), 233–248. <https://doi.org/10.1080/10942910009524630>
- Mazza, G., Lemaguer, M. (1980). Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. *International Journal of Food Science & Technology*, 15(2), 181–194. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1980.tb00930.x>
- McMinn, W. A. M., Al-Muhtaseb, A. H., Magee, T. R. A. (2003). Moisture sorption characteristics of starch gels. Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Process Engineering*, 26(4), 323–338. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2003.tb00605.x>
- McMinn, W. A. M., Magee, T. R. A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60(2), 157–165. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00036-0)

- McMurry, J., Fay, R. C. (1998). *Chemistry: Selected Solutions Manual*. Prentice Hall.
- Mohammadzadeh, S., Shariatpanahi, M., Hamed, M., Ahmadkhaniha, R., Samadi, N., Ostad, S. N. (2007). Chemical composition, oral toxicity and antimicrobial activity of Iranian propolis. *Food Chemistry*, 103(4), 1097–1103. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.10.006>
- Koç, M., Sakin, M., Ertekin, F. K. (2010). Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1), 77-86.
- Mollet, B., Rowland, I. (2002). Functional foods: At the frontier between food and pharma. *Current Opinion in Biotechnology*, 13(5), 483–485. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(02\)00375-0](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(02)00375-0)
- Moraes, M. A., Rosa, G. S., Pinto, L. A. A. (2008). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of apple Fuji and garlic. *International Journal of Food Science and Technology*, 43(10), 1824–1831. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01716.x>
- Moraes, M. A., Rosa, G. S., Pinto, L. A. A., Toğrul, H., Arslan, N., Goneli, A. L. D. L. D., Corrêa, P. C., Oliveira, G. H. H., Afonso Júnior, P. C., Zahedi, M., Pirayesh, H., Khanjanzadeh, H., Tabar, M. M., Eim, V. S., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S., Dalgıç, A. C., Pekmez, H., Kouhila, M. (2012). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of apple Fuji and garlic. *Journal of Food Engineering*, 44(2), 1787–1798. <https://doi.org/10.1080/00986440903412936>
- Mrad, N. D., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., Courtois, F. (2012). Moisture Sorption Isotherms, Thermodynamic Properties, and Glass Transition of Pears and Apples. *Drying Technology*, 30(13), 1397–1406. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.683843>
- Nelson, K. A., 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(1–4), 271–289. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)90035-3)
- Nori, M. P., Favaro-Trindade, C. S., Matias de Alencar, S., Thomazini, M., de Camargo Balieiro, J. C., Contreras Castillo, C. J. (2011). Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. *LWT - Food Science and Technology*, 44(2), 429–435. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.09.010>

- Oetjen, G.-W. (2000). DISTILLATION | Freeze-Drying. *Encyclopedia of Separation Science*, 1023–1034. <https://doi.org/10.1016/b0-12-226770-2/05591-5>
- Oswin, C. R. (1946). The kinetics of package life. III. The isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65(12), 419–421. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000651216>
- Okos, M. R. (1992). Food dehydration. *Hand book of food engineering*.
- Özçelik, B., Evranuz, Ö. (1998). Yağlı tohumlarda lipid oksidasyonu: Etkili faktörler ve ölçüm yöntemleri. *Gıda*, 23(3).
- Özkan, G., Ersus Bilek, S. (2014). Microencapsulation of Natural Food Colourants. *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, 3(3), 145. <https://doi.org/10.11648/j.ijnfs.20140303.13>
- Pang, S. F., Yusoff, M. M., Gimbun, J. (2014). Assessment of phenolic compounds stability and retention during spray drying of *Orthosiphon stamineus* extracts. *Food Hydrocolloids*, 37, 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.10.022>
- Panjarari, N. R., Singh, A. K., Ganguly, S., Indumati, K. P. (2015). Beta-glucan rich composite flour biscuits: modelling of moisture sorption isotherms and determination of sorption heat. *Journal of Food Science and Technology*, 52(9), 5497–5509. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1658-2>
- Partanen, R., Raula, J., Seppänen, R., Buchert, J., Kauppinen, E., Forssell, P. (2008). Effect of relative humidity on oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(14), 5717–5722. <https://doi.org/10.1021/jf8005849>
- Peleg, M. (1988). An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. İçinde *Journal of Food Science* (C. 53, Sayı 4, ss. 1216–1217). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>
- Pietta, P. G., Gardana, C., Pietta, A. M. (2002). Analytical methods for quality control of propolis. *Fitoterapia*, 73(SUPPL. 1). [https://doi.org/10.1016/S0367-326X\(02\)00186-7](https://doi.org/10.1016/S0367-326X(02)00186-7)
- Pikal, M. J., Shah, S., Roy, M. L., 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(3), 203–207. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(90\)90074-E](https://doi.org/10.1016/0378-5173(90)90074-E)

- Polatoğlu, B., Beşe, A. V., Kaya, M., Aktaş, N. (2011). Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food and Bioproducts Processing*, 89(4), 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.06.003>
- 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. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(11), 1805–1814. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2140>
- Raji, A. O., Ojediran, J. O. (2011). Moisture sorption isotherms of two varieties of millet. *Food and Bioproducts Processing*, 89(3), 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.06.001>
- Ray, S., Raychaudhuri, U., Chakraborty, R. (2016). An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. *Food Bioscience*, 13, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.12.009>
- Reineccius, G. A. (2004). The spray drying of food flavors. *Drying Technology*, 22(6), 1289–1324. <https://doi.org/10.1081/DRT-120038731>
- Risch, S. J. (1995). *Encapsulation: Overview of Uses and Techniques*. 7, 2–7. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0590.ch001>
- Rizvi, S. S. H., Benado, A. L. (1984). Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology (USA)*.
- Rokka, S., Rantamäki, P. (2010). Protecting probiotic bacteria by microencapsulation: Challenges for industrial applications. *European Food Research and Technology*, 231(1), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00217-010-1246-2>
- Rockland, L. B., Stewart, G. F. (Eds.). (2013). *Water activity: influences on food quality: a treatise on the influence of bound and free water on the quality and stability of foods and other natural products*. Academic Press.
- Roos, Y. (1993). ScienceDirect.com - Carbohydrate Research - Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydrate Research*, 238, 39–48. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000862159387004C%5Cnpapers2://publication/uuid/F2F3CE37-AC6E-470B-9416-9940080A6584>
- Saéñz, C., Tapia, S., Chávez, J., Robert, P. (2009). Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). *Food Chemistry*, 114(2), 616–622. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.095>

- Santos, M. S., Leticia, M., Fernandes, M., De, C. A. L., Magalhães-guedes, K. T., Schwan, R. F., Sturm, L., Gasan, I., Crnivec, O., Istenič, K., Gonzales, A. P., Karla, J., Andrade, S., Denadai, M., Ricardo, G., Andrade, S., Nascimento, C., Ferreira, P., Jesus, M. S., ... Balieiro, J. C. D. C. (2014). Protecting probiotic bacteria by microencapsulation: Challenges for industrial applications. *Journal of Food Science*, 73(2), 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.265>
- Saldamli, İ. (2007). *Gıda kimyası*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- Sawaya, A. C. H. F., Barbosa da Silva Cunha, I., Marcucci, M. C. (2011). Analytical methods applied to diverse types of Brazilian propolis. *Chemistry Central Journal*, 5(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-27>
- Sawhney, I. K., Sarkar, B. C., Patil, G. R., Sharma, H. K. (2014). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whey protein concentrate powder from buffalo skim milk. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38(4), 1787–1798. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12148>
- Scott, W. J. (1957). Water Relations of Food Spoilage Microorganisms. *Advances in Food Research*, 7(C), 83–127. [https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60247-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60247-5)
- Shahidi, F., Han, X. Q. (1993). Encapsulation of Food Ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33(6), 501–547. <https://doi.org/10.1080/10408399309527645>
- Shanker, N., Maneesh Kumar, M., Juvvi, P., Debnath, S. (2019). Moisture sorption characteristics of ready-to-eat snack food enriched with purslane leaves. *Journal of Food Science and Technology*, 56(4), 1918–1926. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03657-1>
- Shivhare, U. S., Arora, S., Ahmed, J., Raghavan, G. S. V. (2004). Moisture adsorption isotherms for mushroom. *LWT - Food Science and Technology*, 37(1), 133–137. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(03\)00135-X](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(03)00135-X)
- Silici, S., Kutluca, S. (2005). Chemical composition and antibacterial activity of propolis collected by three different races of honeybees in the same region. *Journal of Ethnopharmacology*, 99(1), 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.01.046>
- Silici, S., Kutluca, S., Andrade, J. K. S., Denadai, M., de Oliveira, C. S., Nunes, M. L., Narain, N., do Nascimento, T. G., da Silva, P. F., Azevedo, L. F., da Rocha, L. G., de Moraes Porto, I. C. C., Lima e Moura, T. F. A., Basílio-Júnior, I. D., Grillo, L. A. M., Dornelas, C. B., Fonseca, E. J. da S., de Jesus Oliveira, E., Zhang, A. T., Guastaldi, A. C.

- (2017). Evaluation of bioactive compounds potential and antioxidant activity of brown, green and red propolis from Brazilian northeast region. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 11(1), 887–897. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3232-8>
- Soleimanifard, S., Hamdami, N. (2018). Modelling of the sorption isotherms and determination of the isosteric heat of split pistachios, pistachio kernels and shells. *Czech Journal of Food Sciences*, 36(3), 268–275. <https://doi.org/10.17221/460/2016-CJFS>
- Soyer, A. (2015). *Sucuk ve pastirmanin desorps i yon i zotermeler i ne sicakli ğ in etk i s i. June 2014.*
- Sangsrichan, S., Wanson, W. (2008). The antioxidant capacity of honey samples collected in the north part of Thailand in relationship with its total polyphenol. *KMITL Sci. J*, 8(2), 68-73.
- Spinelli, S., Conte, A., Lecce, L., Incoronato, A. L., Del Nobile, M. A. (2015). Microencapsulated Propolis to Enhance the Antioxidant Properties of Fresh Fish Burgers. *Journal of Food Process Engineering*, 38(6), 527–535. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12183>
- Sun, C., Wu, Z., Wang, Z., Zhang, H. (2015). Effect of ethanol/water solvents on phenolic profiles and antioxidant properties of Beijing propolis extracts. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/595393>
- Sun, D. W., Woods, J. L. (1994). The selection of sorption isotherm equations for wheat based on the fitting of available data. *Journal of Stored Products Research*, 30(1), 27–43. [https://doi.org/10.1016/0022-474X\(94\)90270-4](https://doi.org/10.1016/0022-474X(94)90270-4)
- Syamaladevi, R. M., Tang, J., Villa-Rojas, R., Sablani, S., Carter, B., Campbell, G. (2016). Influence of Water Activity on Thermal Resistance of Microorganisms in Low-Moisture Foods: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(2), 353–370. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12190>
- Tadapaneni, R. K., Yang, R., Carter, B., Tang, J. (2017). A new method to determine the water activity and the net isosteric heats of sorption for low moisture foods at elevated temperatures. *Food Research International*, 102(September), 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.09.070>
- Taitano, L. Z., Singh, R. P., Lee, J. H., Kong, F. (2012). Thermodynamic analysis of moisture adsorption isotherms of raw and blanched almonds. *Journal of Food Process*



- Engineering*, 35(6), 840–850. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2010.00632.x>
- Takachi, R., Inoue, M., Ishihara, J., Kurahashi, N., Iwasaki, M., Sasazuki, S., Iso, H., Tsubono, Y., Tsugane, S. (2008). Fruit and vegetable intake and risk of total cancer and cardiovascular disease. *American Journal of Epidemiology*, 167(1), 59–70. <https://doi.org/10.1093/aje/kwm263>
- Toğrul, H., Arslan, N. (2006). Moisture Sorption Behaviour and Thermodynamic Characteristics of Rice stored in a Chamber under Controlled Humidity. *Biosystems Engineering*, 95(2), 181–195. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2006.06.011>
- Toğrul, Hasan, Arslan, N. (2007). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*, 43(3), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2006.06.006>
- Tomczak, E., Kaminski, W. (2009). Description of Water Sorption Isotherms of Natural and Degradable Polymers Using BET and DA Equations. *Drying Technology*, 27(12), 1286–1291. <https://doi.org/10.1080/07373930903383604>
- TROLLER, J. A. (1977). STATISTICAL ANALYSIS OF  $a_w$  MEASUREMENTS OBTAINED WITH THE SINA SCOPE. *Journal of Food Science*, 42(1), 86–90. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1977.tb01224.x>
- Truong, V., Bhandari, B. R., Howes, T., Adhikari, B. (2004). Glass transition behaviour of fructose. *International Journal of Food Science and Technology*, 39(5), 569–578. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.00817.x>
- Tsami, E. (1991). Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 14(4), 327–335. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(91\)90022-K](https://doi.org/10.1016/0260-8774(91)90022-K)
- Ünal, E., Erginkaya, Z. (2010). Probiyotik Mikroorganizmaların Mikroenkapsülasyonu. *Gıda*, 35(4), 297–304. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gida/issue/6884/92147>
- Van den Berg, C. (1981). *Vapour sorption equilibria and other Water-starch interactions; A Physico-chemical approach*. 201. <http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/75143>
- van den Berg, C., Bruin, S. (1981). Water Activity and Its Estimation in Food Systems: Theoretical Aspects. İçinde *Water Activity: Influences on Food Quality*. ACADEMIC PRESS, INC. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-591350-8.50007-3>
- Van den Berg, C. (1984). Description of water activity of foods for engineering purposes by

- means of the GAB model of sorption. *Engineering science in the food industry*, 311-321.
- Viganó, J., Azuara, E., Telis, V. R. N., Beristain, C. I., Jiménez, M., Telis-Romero, J. (2012). Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochimica Acta*, 528, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.011>
- Volpert, R., Elstner, E. F. (1993). Biochemical Activities of Propolis Extracts. I. Standardization and Antioxidative Properties of Ethanolic and Aqueous Derivatives. *Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences*, 48(11–12), 851–857. <https://doi.org/10.1515/znc-1993-11-1206>
- Wagh, V. D. (2013). Propolis: A wonder bees product and its pharmacological potentials. *Advances in Pharmacological Sciences*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/308249>
- WALKER, P., CRANE, E. (1987). Constituents of Propolis. *Apidologie*, 18(4), 327–334. <https://doi.org/10.1051/apido:19870404>
- Wang, N., Brennan, J. G. (1991). Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, 14(4), 269–287. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(91\)90018-N](https://doi.org/10.1016/0260-8774(91)90018-N)
- Wani, S. A., Kumar, P. (2016). Moisture sorption isotherms and evaluation of quality changes in extruded snacks during storage. *LWT - Food Science and Technology*, 74, 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.005>
- Yang, W., Wu, Z., Huang, Z. Y., Miao, X. (2017). Preservation of orange juice using propolis. *Journal of Food Science and Technology*, 54(11), 3375–3383. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2754-x>
- Yogendrarajah, P., Samapundo, S., Devlieghere, F., De Saeger, S., De Meulenaer, B. (2015). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 64(1), 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.045>
- Young, S. L., Sarda, X., Rosenberg, M. (1993). Microencapsulating Properties of Whey Proteins. 2. Combination of Whey Proteins with Carbohydrates. *Journal of Dairy Science*, 76(10), 2878–2885. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(93\)77626-2](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(93)77626-2)
- Zancanela, D. C., Herculano, R. D., Funari, C. S., Marcos, C. M., Almeida, A. M. F., Guastaldi, A. C. (2017). Physical, chemical and antimicrobial implications of the

association of propolis with a natural rubber latex membrane. *Materials Letters*, 209, 39–42. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.093>

Zuidam, N. J., Nedović, V. A. (2010). Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing. *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*, May, 1–400. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1008-0>

Zungur Bastioğlu, A., Dirim, S. N., Kaymak Ertekin, F. (2016). Moisture Sorption Isotherms of Yogurt Powder Containing Candied Chestnut Puree. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 4(8), 676. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v4i8.676-683.681>

Zungur Bastioğlu, A., Koç, M., Kaymak Ertekin, F. (2017). Moisture sorption isotherm of microencapsulated extra virgin olive oil by spray drying. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(3), 1295–1305. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9507-4>

## EKLER

**Ek-1** Püskürtmeli kurutma ve Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince nem içeriği (%) ve su aktivitesi değişimi

Depolama süresi(gün)	Nem					
	Püskürtmeli kurutma			Dondurarak Kurutma		
	Depolama % bağıl nemi			Depolama % bağıl nemi		
	% 17	%29	%42	% 17	%29	%42
0	5,08±0,36 <sup>b</sup>	5,08±0,36 <sup>b</sup>	5,08±0,36 <sup>b</sup>	3,20±0,05 <sup>a</sup>	3,20±0,05 <sup>a</sup>	3,20±0,05 <sup>a</sup>
3	4,35±0,11 <sup>a</sup>	4,42±0,38 <sup>a</sup>	4,73±0,04 <sup>a</sup>	3,81±0,16 <sup>b</sup>	3,95±0,17 <sup>b</sup>	4,08±0,03 <sup>b</sup>
5	5,81±0,01 <sup>c</sup>	5,67±0,24 <sup>c</sup>	5,95±0,24 <sup>c</sup>	5,38±0,18 <sup>c</sup>	5,62±0,01 <sup>c</sup>	5,54±0,19 <sup>c</sup>
8	6,28±0,26 <sup>d</sup>	6,35±0,18 <sup>d</sup>	6,28±0,11 <sup>d</sup>	5,62±0,19 <sup>c</sup>	6,17±0,09 <sup>d</sup>	5,96±0,07 <sup>d</sup>
12	6,70±0,22 <sup>e</sup>	6,47±0,04 <sup>de</sup>	6,31±0,08 <sup>d</sup>	5,62±0,47 <sup>c</sup>	6,15±0,03 <sup>d</sup>	6,21±0,07 <sup>e</sup>
19	6,55±0,09 <sup>de</sup>	6,87±0,08 <sup>e</sup>	6,69±0,10 <sup>e</sup>	6,42±0,24 <sup>d</sup>	6,75±0,02 <sup>e</sup>	6,55±0,11 <sup>f</sup>
26	7,10±0,02 <sup>f</sup>	6,44±0,14 <sup>de</sup>	5,87±0,14 <sup>c</sup>	6,96±0,01 <sup>e</sup>	6,93±0,06 <sup>f</sup>	6,70±0,02 <sup>f</sup>

**Ek-2** Püskürtmeli kurutma ve Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince su aktivitesi değişimi

Depolama süresi(gün)	Su aktivitesi					
	Püskürtmeli kurutma			Dondurarak Kurutma		
	Depolama % bağıl nemi			Depolama % bağıl nemi		
	% 17	%29	%42	% 17	%29	%42
0	0,38±0,02 <sup>d</sup>	0,38±0,02 <sup>c</sup>	0,38±0,02 <sup>c</sup>	0,18±0,02 <sup>a</sup>	0,18±0,02 <sup>a</sup>	0,18±0,02 <sup>a</sup>
3	0,23±0,01 <sup>bc</sup>	0,28±0,01 <sup>b</sup>	0,33±0,01 <sup>b</sup>	0,20±0,01 <sup>ab</sup>	0,24±0,01 <sup>bc</sup>	0,32±0,01 <sup>bc</sup>
5	0,23±0,02 <sup>bc</sup>	0,24±0,02 <sup>a</sup>	0,28±0,02 <sup>a</sup>	0,22±0,02 <sup>c</sup>	0,23±0,02 <sup>b</sup>	0,30±0,02 <sup>bcd</sup>
8	0,21±0,01 <sup>ab</sup>	0,20±0,01 <sup>a</sup>	0,29±0,01 <sup>a</sup>	0,23±0,01 <sup>bc</sup>	0,26±0,01 <sup>c</sup>	0,33±0,01 <sup>cd</sup>
12	0,20±0,01 <sup>a</sup>	0,23±0,02 <sup>a</sup>	0,28±0,01 <sup>a</sup>	0,22±0,01 <sup>bc</sup>	0,25±0,02 <sup>bc</sup>	0,32±0,01 <sup>bcd</sup>
19	0,24±0,01 <sup>c</sup>	0,24±0,01 <sup>a</sup>	0,28±0,02 <sup>a</sup>	0,22±0,01 <sup>bc</sup>	0,26±0,01 <sup>c</sup>	0,31±0,02 <sup>bc</sup>
26	0,22±0,01 <sup>abc</sup>	0,27±0,01 <sup>b</sup>	0,38±0,01 <sup>c</sup>	0,23±0,01 <sup>c</sup>	0,26±0,01 <sup>c</sup>	0,34±0,01 <sup>d</sup>

**Ek-3** Püskürtmeli kurutma ve Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60 °C sıcaklıkta depolama süresince camısı geçiş sıcaklığı °C değişimi

Depolama süresi(gün)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> °)					
	Püskürtmeli Kurutma			Dondurarak Kurutma		
	Depolama % bağıl nemi			Depolama % bağıl nemi		
	% 17	%29	%42	% 17	%29	%42
0	41,02±0,31 <sup>a</sup>	41,02±0,31 <sup>b</sup>	41,02±0,31 <sup>c</sup>	41,31±1,24 <sup>a</sup>	41,31±1,24 <sup>b</sup>	41,31±1,24 <sup>b</sup>
3	41,12±1,19 <sup>a</sup>	40,63±0,30 <sup>b</sup>	39,29±0,17 <sup>a</sup>	40,89±0,26 <sup>a</sup>	39,78±1,00 <sup>ab</sup>	38,73±0,02 <sup>a</sup>
5	41,17±0,09 <sup>a</sup>	40,22±0,38 <sup>b</sup>	39,61±0,78 <sup>ab</sup>	40,40±0,87 <sup>a</sup>	39,65±1,22 <sup>ab</sup>	38,93±0,07 <sup>a</sup>
8	40,96±0,92 <sup>a</sup>	40,74±0,04 <sup>b</sup>	40,83±0,82 <sup>c</sup>	41,61±0,20 <sup>a</sup>	39,04±0,07 <sup>a</sup>	38,85±0,11 <sup>a</sup>
12	41,36±0,52 <sup>a</sup>	40,76±0,58 <sup>b</sup>	40,62±0,09 <sup>c</sup>	41,56±0,02 <sup>a</sup>	40,16±1,41 <sup>ab</sup>	39,24±1,50 <sup>a</sup>
19	40,76±1,06 <sup>a</sup>	39,32±0,34 <sup>a</sup>	40,35±0,30 <sup>bc</sup>	41,27±0,62 <sup>a</sup>	40,18±1,50 <sup>ab</sup>	38,76±0,45 <sup>a</sup>
26	40,13±1,15 <sup>a</sup>	39,06±1,02 <sup>a</sup>	40,49±0,10 <sup>c</sup>	40,85±1,11 <sup>a</sup>	39,70±0,13 <sup>ab</sup>	38,78±1,44 <sup>a</sup>

**Ek-4** Püskürtmeli kurutma ve Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60°C sıcaklıkta depolama süresince toplam fenolik madde değişimi

Depolama süresi(gün)	TFM					
	Püskürtmeli kurutma			Dondurarak Kurutma		
	Depolama % bağıl nemi			Depolama % bağıl nemi		
	% 17	%29	%42	% 17	%29	%42
0	85,72±1,70 <sup>c</sup>	85,72±1,70 <sup>c</sup>	85,72±1,70 <sup>a</sup>	89,04±0,10 <sup>c</sup>	89,04±0,10 <sup>a</sup>	89,04±0,10 <sup>c</sup>
3	85,25±0,73 <sup>c</sup>	85,13±0,22 <sup>bc</sup>	83,05±0,43 <sup>c</sup>	88,04±1,93 <sup>c</sup>	88,96±2,32 <sup>a</sup>	88,26±0,15 <sup>c</sup>
5	84,88±0,38 <sup>c</sup>	83,98±0,83 <sup>b</sup>	82,41±1,06 <sup>bc</sup>	87,50±0,15 <sup>c</sup>	87,70±0,15 <sup>a</sup>	87,65±1,19 <sup>c</sup>
8	84,08±0,08 <sup>bc</sup>	83,92±0,46 <sup>b</sup>	82,25±0,91 <sup>bc</sup>	87,71±0,45 <sup>c</sup>	87,54±0,38 <sup>a</sup>	87,04±0,83 <sup>bc</sup>
12	82,49±0,83 <sup>ab</sup>	81,66±0,83 <sup>a</sup>	80,72±0,61 <sup>ab</sup>	87,22±0,70 <sup>c</sup>	85,36±1,29 <sup>a</sup>	86,55±4,93 <sup>bc</sup>
19	81,54±0,41 <sup>a</sup>	80,62±0,80 <sup>a</sup>	80,20±0,99 <sup>a</sup>	84,92±1,13 <sup>b</sup>	85,11±0,52 <sup>a</sup>	83,52±0,84 <sup>ab</sup>
26	81,81±1,23 <sup>a</sup>	80,66±0,23 <sup>a</sup>	80,29±0,15 <sup>a</sup>	82,95±1,23 <sup>a</sup>	83,80±1,13 <sup>a</sup>	80,35±1,07 <sup>a</sup>

**Ek-5** Püskürtmeli kurutma ve Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60°C sıcaklıkta depolama süresince yüzey fenolik madde içeriğindeki değişimi

Depolama süresi(gün)	YFM					
	Püskürtmeli kurutma			Dondurarak Kurutma		
	Depolama % bağıl nemi			Depolama % bağıl nemi		
	% 17	%29	%42	% 17	%29	%42
0	2,99±0,42 <sup>b</sup>	2,99±0,42 <sup>c</sup>	2,99±0,42 <sup>c</sup>	2,10±0,08 <sup>c</sup>	2,10±0,07 <sup>f</sup>	2,10±0,08 <sup>c</sup>
3	2,62±0,31 <sup>b</sup>	1,90±0,07 <sup>b</sup>	0,86±0,07 <sup>a</sup>	1,04±0,02 <sup>b</sup>	0,79±0,03 <sup>b</sup>	0,82±0,02 <sup>a</sup>
5	2,59±0,14 <sup>b</sup>	1,80±0,08 <sup>ab</sup>	0,86±0,08 <sup>a</sup>	1,13±0,01 <sup>c</sup>	0,89±0,02 <sup>c</sup>	0,86±0,01 <sup>a</sup>
8	2,17±0,13 <sup>a</sup>	1,54±0,09 <sup>a</sup>	0,78±0,04 <sup>a</sup>	0,94±0,01 <sup>a</sup>	0,72±0,01 <sup>a</sup>	0,82±0,01 <sup>a</sup>
12	1,85±0,11 <sup>a</sup>	1,51±0,03 <sup>a</sup>	1,01±0,03 <sup>ab</sup>	1,38±0,01 <sup>d</sup>	0,80±0,01 <sup>b</sup>	0,81±0,01 <sup>a</sup>
19	2,59±0,13 <sup>b</sup>	1,94±0,05 <sup>b</sup>	0,81±0,04 <sup>a</sup>	1,41±0,07 <sup>de</sup>	0,96±0,01 <sup>d</sup>	0,97±0,08 <sup>b</sup>
26	2,80±0,04 <sup>b</sup>	2,01±0,01 <sup>b</sup>	1,19±0,03 <sup>b</sup>	1,61±0,01 <sup>f</sup>	1,03±0,04 <sup>e</sup>	0,98±0,04 <sup>b</sup>

**Ek-6** Püskürtmeli kurutma ve Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60°C sıcaklıkta depolama süresince DPPH antioksidan aktivite içeriği değişimi

Depolama süresi(gün)	DPPH					
	Püskürtmeli kurutma yöntemi			Dondurarak Kurutma		
	Depolama % bağıl nemi			Depolama % bağıl nemi		
	% 17	%29	%42	% 17	%29	%42
0	259,39±1,69 <sup>a</sup>	259,39±1,69 <sup>b</sup>	259,39±1,69 <sup>d</sup>	250,94±1,47 <sup>c</sup>	250,94±1,47 <sup>d</sup>	250,94±1,47 <sup>d</sup>
3	255,24±1,95 <sup>a</sup>	256,65±2,39 <sup>b</sup>	254,91±1,16 <sup>c</sup>	248,47±1,08 <sup>c</sup>	245,88±12,20 <sup>cd</sup>	245,49±12,32 <sup>cd</sup>
5	254,62±3,99 <sup>a</sup>	250,27±4,85 <sup>a</sup>	252,68±2,82 <sup>bc</sup>	240,09±11,94 <sup>b</sup>	242,69±12,25 <sup>bcd</sup>	239,20±10,32 <sup>c</sup>
8	254,55±4,33 <sup>a</sup>	248,17±1,28 <sup>a</sup>	250,71±3,32 <sup>bc</sup>	236,77±0,50 <sup>ab</sup>	234,45±0,99 <sup>abd</sup>	238,79±4,24 <sup>c</sup>
12	253,72±4,83 <sup>a</sup>	247,02±2,69 <sup>a</sup>	249,59±2,15 <sup>b</sup>	235,25±13,35 <sup>ab</sup>	233,18±4,45 <sup>abc</sup>	229,57±5,03 <sup>b</sup>
19	253,63±4,78 <sup>a</sup>	246,35±5,60 <sup>a</sup>	249,32±1,62 <sup>b</sup>	234,22±5,31 <sup>ab</sup>	231,40±0,93 <sup>ab</sup>	226,27±0,23 <sup>b</sup>
26	252,70±3,99 <sup>a</sup>	246,54±4,40 <sup>a</sup>	242,31±3,51 <sup>a</sup>	231,96±6,85 <sup>a</sup>	226,96±5,43 <sup>a</sup>	218,31±6,58 <sup>a</sup>

**Ek-7** Püskürtmeli kurutma ve Dondurarak kurutma yöntemleri ile enkapsüle edilen propolis tozunun %17, %29 ve %42 bağıl içeriğinde 60°C sıcaklıkta depolama süresince enkapsülasyon etkinliği (%) değişimi

Depolama süresi(gün)	EE (%)					
	Püskürtmeli Kurutma			Dondurarak Kurutma		
	Depolama % bağıl nemi			Depolama % bağıl nemi		
	%17	%29	%42	%17	%29	%42
0	96,51	96,51	96,51	97,64	97,64	97,64
3	96,93	97,77	98,96	98,82	99,11	99,07
5	96,95	97,85	98,95	98,71	98,98	99,02
8	97,42	98,17	99,06	98,93	99,18	99,06
12	97,76	98,16	98,74	98,41	99,07	99,07
19	96,83	97,59	98,99	98,34	98,87	98,84
26	96,58	97,50	98,52	98,07	98,77	98,79

**T.C.**  
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİLİMSEL ETİK BEYANI**

“ENKAPSÜLE PROPOLİS TOZUNUN NEM SORPSİYON İZOTERMİ, TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ VE KİNETİK STABİLİTESİ” başlıklı Yüksek Lisans tezindeki bütün bilgileri etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiz atıf yaptığımı bildiririm. İfade ettiklerimin aksi ortaya çıktığında ise her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Bengisu DUMANOĞLU

10 / 09 / 2021