

PÜSKÜRTMELİ-DONDURARAK KURUTMA İŞLEMİNİN MALTODEKSTRİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

İzzet Türker¹, Banu Koç², Hilal İşleroğlu^{1*}

¹Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Tokat, Türkiye

²Gaziantep Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Gaziantep, Türkiye

Geliş / Received: 10.11.2017; Kabul / Accepted: 19.01.2018; Online baskı / Published online: 16.02.2018

Türker, İ., Koç, B., İşleroğlu, H. (2018). Püskürtmeli-dondurarak kurutma işleminin maltodekstrinin fiziksel özellikleri üzerine etkisi. *GIDA* (2018) 43 (2): 197-210 doi: 10.153237/gida.GD17101

ÖZ

Bu çalışmada püskürtmeli-dondurarak kurutma (PDK) işleminin maltodekstrinin nem içeriği, su aktivitesi, renk, yığın ve partikül özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla maltodekstrin çözeltisi ultrasonik nozul (48 kHz) kullanılarak, sabit bir besleme debisi ile (8 ml/dak) sıvı azot üzerine püskürtülmüş ve dondurulan örnekler farklı plaka sıcaklığı (25-45°C) ve kurutma sürelerinde (6-16 saat) kurutulmuştur. PDK işleminde kurutma koşullarının toz ürünün fiziksel özellikleri üzerine etkisi istatistiksel olarak yanıt yüzey-kontur grafikleri ve ANOVA analizi ile saptanmıştır. Sonuç olarak, PDK işlem koşullarının nem içeriği, *b* değeri, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk ile akabilirlik üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. *L* ve *a* değerleri ile dağılıbilirlik üzerine sadece kurutma süresinin, partikül yoğunluğu ve porozite üzerine ise sadece plaka sıcaklığının etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, PDK işlemi ile küresel ve yüzeyinde düzgün dağılımlı porlar bulunan partiküller elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Püskürtmeli-dondurarak kurutma, maltodekstrin, yığın ve partikül özellikleri, morfoloji, kekleşme

EFFECT OF SPRAY-FREEZE DRYING PROCESS ON PHYSICAL PROPERTIES OF MALTODEXTRIN

ABSTRACT

In this study, to determine the effect of spray-freeze drying (SFD) on physical properties of maltodextrin such as moisture content, water activity, color, bulk and particle properties, maltodextrin solutions were sprayed into liquid nitrogen using ultrasonic nozzle (48 kHz) with a constant flow rate (8 ml/min) and the frozen samples were dried at different shelf temperatures (25-45°C) and different drying times (6-16 hours). The effects of SFD on physical properties of the powder were investigated statistically using response surface-contour graphs and ANOVA. As a result, the effects of SFD conditions on moisture, *b* value, bulk density, tapped density and flowability have been determined significant, statistically. Drying time was significant for the *L* and *a* values, and dispersibility; however, the effect of shelf temperature was significant for the particle density and porosity, statistically. Furthermore, the particles in spherical shape and having uniformly distributed pores on the surface were obtained.

Keywords: Spray-freeze drying, maltodextrin, bulk and particle properties, morphology, caking

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ hilal.isleroglu@gop.edu.tr,

☎ (+90) 356 252 1616/2888,

☎ (+90) 356 252 1729

GİRİŞ

Mikroenkapsülasyon teknolojisi kaplanacak maddenin dış etkenlere karşı korunmasını (nem, sıcaklık, hava ve ışık gibi), buharlaşarak kaybolmasının önlenmesini, fiziksel özelliklerinin daha iyi korunmasını, maddenin kaplanmasıyla taşınmasının kolaylaştırılmasını, doğru yerde ve doğru zamanda çalışmasının sağlanmasını, kaplanacak maddenin tat ve kokusunun maskelenmesini, başka bileşenlerle reaksiyona girmesinin önlenmesini, küçük miktarlarda kullanımı istendiğinde seyreltilebilmesini ve seyreltmenin homojen olmasını sağlayan bir işlemdir. Uygun mikroenkapsülasyon yönteminin seçimi kaplanacak olan materyalin ve kaplama materyallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Koç vd., 2010). Gıda endüstrisinde mikroenkapsülasyon işlemi genellikle üretim maliyetinin düşük olmasından ötürü geleneksel püskürtmeli kurutma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Fakat sıcaklığa duyarlı gıda bileşenlerinin (protein ve enzimler, balık yağı, aroma maddeleri gibi) mikroenkapsülasyonunda düşük sıcaklıkların kullanıldığı dondurarak kurutma yöntemi daha çok tercih edilmektedir (Heinzelmann vd., 2000). Dondurarak kurutulan materyaller genellikle yüksek ürün kalitesine sahip olmalarına rağmen, uzun kurutma süreleri, kesikli sistemde çalışılması, düşük sıcaklık ve yüksek vakum uygulamaları işletme maliyetini artırmakta ve dondurarak kurutma tekniğinin kullanımını kısıtlamaktadır (Ratti, 2001; Lopez-Quiroga vd., 2012). Materyalin boyutlarını küçülterek hem donma hem de kurutma süresinin kısaltılması ve dolayısıyla maliyetinin düşürülmesi püskürtmeli-dondurarak kurutma işleminin temelini oluşturmuştur (Ishwarya vd., 2015).

Püskürtmeli-dondurarak kurutma (PDK) işlemi çözeltinin damlacıklar halinde atomize edilmesi, soğuk bir akışkan ile temas ettirilerek dondurulması, düşük sıcaklık ve basınç altında buzun süblimasyonunun gerçekleştirilmesi aşamalarından oluşan, püskürtmeli kurutma ve dondurarak kurutma işlemlerini kombine eden özgün bir kurutma tekniğidir (Leuenberger, 2002; Filkova vd., 2006). Gıda ve eczacılık ürünlerinde PDK işleminin potansiyel uygulamaları farklı araştırmacılar tarafından çalışma konusu olmuştur

(Rogers vd., 2008; Anandharamakrishnan vd., 2010; Her vd., 2010; Schiffter vd., 2010; Karthik ve Anandharamakrishnan, 2013; Rahmati vd., 2013). Fakat yapılan çalışmalarda PDK işleminin toz ürünler için önemli kalite kriterleri olan fiziksel özellikler üzerine etkileri araştırılmamıştır. Toz ürünlerin fiziksel özellikleri tek bir partikülün özelliklerini ifade eden “partikül özellikleri” ve bütün bir toz ürünü ifade eden “yığın özellikleri” olarak incelenmektedir. Yığın özellikleri içerisinde toz ürünün yığın yoğunluğu, sıkıştırılmış yoğunluğu, akabilirlik, porozite, rekonstitüsyon (ıslanabilirlik, dağılılabilirlik ve çözünebilirlik), higroskopik ve kekleşme özellikleri öne çıkmaktadır. Partikül özellikleri içerisinde toz ürünün partikül büyüklüğü ve şekli, partikül boyut dağılımı ve partikül yoğunluğu incelenmektedir (Koç vd., 2011).

Mikroenkapsülasyon işleminde yaygın bir şekilde kaplama materyali olarak kullanılan maltodekstrin, mısır nişastasının asidik veya enzimatik yöntemle, kısmi hidrolizi sonucunda elde edilen ve dekstroz eşdeğeri (DE) 20 veya 20’den küçük olan bir maddedir (Madene vd., 2006). Düşük DE değerine sahip maltodekstrinler bazı gıdalarda (dondurma gibi) yağ ikamesi olarak kullanılmaktadır. Maltodekstrinler yüzey aktif bileşikler olup çözeltileri düşük viskoziteye sahiptir. Maltodekstrinler katı ve sıvı yağların, vitaminlerin, minerallerin ve renk maddelerinin mikroenkapsülasyonunda kullanıldığında Maillard reaksiyonunun hızını düşürmektedir. Mikroenkapsülasyon işleminde maltodekstrinler emülsifiye edici özelliklerinin az olması sebebiyle genellikle yardımcı kaplama materyali olarak kullanılmaktadır (McNamee vd., 1998; Pedersen vd., 1998; Christensen vd., 2001; Hogan vd., 2001). Maltodekstrinler mikroenkapsüle edilmiş yağlarda iyi bir oksidatif stabilite sağlamaktadırlar. Ayrıca, maltodekstrin dispersiyon yardımcısı, lezzet artırıcı, kurutma işleminde hacim artırıcı ajan olarak günümüzde çok yaygın bir şekilde de kullanılmaktadır (Bhandari vd., 1997).

Bu çalışmada, “Merkezi Tümlşik Tasarım” (Central Composite Rotatable Design) deneme planı izlenerek, yeni bir kurutma yöntemi olan PDK işlem koşullarının (kurutma süresi ve plaka

sıcaklığı) maltodekstrinin nem içeriği, su aktivitesi, renk (L , a ve b değerleri), yığın (yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, rekonstitüsyon, porozite, akabilirlik, kekleşme) ve partikül (partikül yoğunluğu ve morfolojisi) özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Denemelerde, gıdalarda kullanılabilir saflıkta olan maltodekstrin (MD, DE<20), (Qinhuangdao Starch Co Ltd.) kullanılmıştır. Kurutma işlemi için %20 (w/w, yaş temel) kuru madde oranında maltodekstrin çözeltisi hazırlanmıştır.

Püskürtmeli-dondurarak kurutma işlemi

Püskürtme işlemleri, 48 kHz frekansta çalışan bir adet ultrasonik nozul (SonoTek Inc., ABD) ile maltodekstrin çözeltisinin nozula beslenmesi için şırınga pompa (Syringe Pump TI, Sonotek Inc., ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir kurutma denemesi için silindirik paslanmaz çelik kap içerisinde bulunan sıvı azot üzerine yaklaşık

50 ml maltodekstrin çözeltisi püskürtülmüş ve donmuş damlacıklar paslanmaz çelik tepsiye alınarak kurutma işleminin gerçekleştirileceği dondurarak kurutucuya (CHRIST, Alpha 1-4 LSC, Almanya) transfer edilmiştir. Kurutma işlemleri birinci ve ikinci kurutma periyodu olmak üzere iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci kurutma periyodunda kabin basıncı 1 mbar, ikinci kurutma periyodunda ise 0.01 mbar olarak ayarlanmıştır. Kurutma işlemlerinde birinci kurutma periyodu zamanı bağımsız değişken olarak alınırken, tüm koşullar için sabit olacak şekilde iki saat süren ikinci kurutma periyodu uygulanmıştır. PDK işlem koşullarından, birinci kurutma periyodu için süre 6-16 saat, ikinci kurutma periyodunda ise plaka sıcaklığı 25-45°C aralığında olacak şekilde bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. PDK işlemi, merkezi tümleşik tasarım deneme planı izlenerek gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1). Püskürtme aşamasında besleme debisi (8 ml/dak) ve nozul frekansı (48 kHz) sabit tutulmuştur.

Çizelge 1. Püskürtmeli-dondurarak kurutma işlemi için deneme planı

Table 1. Experimental design for the spray-freeze drying process

Deneme No <i>Experiment No</i>	Kurutma Süresi (saat) <i>Drying Time (hours)</i>	Plaka Sıcaklığı (°C) <i>Shelf Temperature (°C)</i>
1	7.46	27.9
2	14.54	27.9
3	7.46	42.1
4	14.54	42.1
5	6.00	35.0
6	16.00	35.0
7	11.00	25.0
8	11.00	45.0
9	11.00	35.0
10	11.00	35.0
11	11.00	35.0

Nem içeriği

Tüm toz örneklerde nem içeriği (%) infrared nem ölçüm cihazı kullanılarak (Shimadzu MOC-63U) belirlenmiştir.

Su aktivitesi (a_w)

Tüm toz örneklerde su aktivitesi (a_w), su aktivitesi ölçüm cihazı (AquaLab Model Series 3TE, ABD) kullanılarak belirlenmiştir.

Yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk

Toz örneklerin yığın yoğunluğu (ρ_b , kg/m³), 10 ml hacme sahip silindirik bir kap içerisine hava boşluğu kalmayacak şekilde ancak herhangi bir basınç uygulamaksızın doldurulmasıyla, kütle/hacim oranından hesaplanmıştır. Sıkıştırılmış yoğunluk (ρ_c , kg/m³) ise, 2 g toz örneğin 10 ml hacme sahip silindirik kabın içerisine doldurulup

sıkıştırılması ile kütle/hacim oranından belirlenmiştir (Bhandari vd., 1999).

Partikül yoğunluğu

Toz örneklerin partikül yoğunluğu (ρ_p , kg/m³), sıvı piknometresi yöntemi ile toluen kullanılarak gerçekleştirilmiş ve Eşitlik (1)'e göre hesaplanmıştır (Barbosa-Canovas vd., 2005).

$$\rho_p = \frac{(m_s - m_0)\rho}{(m_1 - m_0) - (m_{s1} - m_s)} \quad (1)$$

Burada; m_s : toz ürün ile dolu piknometre ağırlığı (g), m_0 : boş piknometre ağırlığı (g), ρ : toluenin yoğunluğu (0.865 g/ml), m_1 : toluen dolu piknometre ağırlığı (g), m_{s1} : toz ürün ve toluen dolu piknometre ağırlığı (g)'dir.

Partikül morfolojisi

Maltodekstrin örneklerinin partikül morfolojileri taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri kullanılarak belirlenmiştir. Örnekler ilk olarak 0.05 mbar vakum ve 40 mA akım koşullarında 200 saniye boyunca altın ile kaplanmıştır (Cressington Sputter Coater 108 Auto, Birleşik Krallık). Görüntüler 20 kV hızlandırma geriliminde ve 9.75×10^{-5} torr basınçta, Zeiss Evo LS 10 marka SEM cihazı kullanılarak alınmıştır.

Akabilirlik (CI ve HO)

Yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinden yararlanılarak Carr indeks (CI) değerleri Eşitlik (2) ve Hausner oranları (HO) Eşitlik (3) ile hesaplanmıştır (Carr, 1965; Hausner, 1967).

$$CI = [(q_t - q_b) / q_t] \times 100 \quad (2)$$

$$HO = q_t / q_b \quad (3)$$

Toz ürünlerin akabilirliği, Carr indeks (CI) değerlerine göre; CI değerinin 15'ten küçük olması durumunda çok iyi, 15-20 arasında iyi, 20-35 arasında zayıf, 35-45 arasında kötü, 45'ten büyük ise çok kötü olarak tanımlanmıştır (Carr, 1965). HO oranının 1.2'den küçük olduğu durumlarda toz ürünün akabilirliği yüksek, 1.2 ile 1.4 arasında orta, 1.4'ten büyük olduğunda ise düşük olarak tanımlanmıştır (Hausner, 1967).

Islanabilirlik

Toz örneğin ıslanabilirlik analizi için 250 ml'lik bir behere, 25°C'de 100 ml saf su hazırlanmıştır. Beher ve cam huniden oluşan bir düzenek oluşturulup, beherdeki sıvı yüzeyi ile huninin alt kısmı arasındaki mesafe 10 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Huninin içerisine bir cam test tüpü yerleştirilip, toz örnek (~0.1 g) test tüpünün çevresine konulmuştur. Son olarak toz örneğin tamamıyla ıslanma süresi (s) ölçülmüştür (Jinapong vd., 2008).

Dağılıbilirlik

Dağılıbilirlik analizi için 50 ml'lik behere 25°C'de 10 ml saf su konulup, üzerine toz örnek (~1 g) eklenmiştir. Bir kaşık yardımıyla, 15 s içerisinde saat yönünde ve aksi yönde 25 dairesel hareket yapıldıktan sonra karıştırmaya son verilmiştir. Rekonstitüe örnek 212 µm'lik elekten süzülüp ve süzüntüden 1 ml örnek alınıp, darası alınmış alüminyum kaba aktarılmıştır. Etüvde 105°C'de 4 saat süreyle bekletilmiş ve dağılıbilirlik değeri Eşitlik (4)'e göre hesaplanmıştır (Jinapong vd., 2008).

$$\text{Dağılıbilirlik (\%)} = \frac{(10+a) \times \%TS}{a \times \left(\frac{100-b}{100} \right)} \quad (4)$$

Burada, a: toz miktarı (g), b: tozun nem içeriği (%), % TS: elekten geçen rekonstitüe örneğin % kuru madde miktarıdır.

Çözünabilirlik

Çözünabilirlik analizi için 1 g toz örnek 25 ml saf su ile seyreltildikten sonra 3000 rpm'de 5 dakika süre boyunca mekanik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar ependorf tüplerine aktarılıp, 5 dakika boyunca 3000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrasında üstte kalan sıvı, metal petri kaplarına aktarılmış ve etüvde 105°C'de 4 saat süreyle kurutulmuştur. Çözünabilirlik (%) değeri kütle farkından hesaplanmıştır (Cano-Chauca vd., 2005).

Kekleşme

Toz örnekler 1 saat boyunca 102°C'de etüvde bekletilip daha sonra soğuması için 30 dakika desikatöre yerleştirilmiştir. Bir spatula yardımıyla, örnek filtre kağıdına aktarılmış ve ikisi tartılmıştır.

Sonrasında toz örnek bir fırça ile 500 µm'lik eleğe aktarılmış ve filtre kağıdı tek başına tartılmıştır. Elek üzerinde kalan kısım 5 dakika boyunca elenmiş ve en sonunda elek üzerinde kalan örnek miktarı tartılmıştır. Kekleşme derecesi (KD) Eşitlik (5)'e göre hesaplanmıştır (Jaya ve Das, 2004).

$$KD\% = [(100 \times b) / a] \quad (5)$$

Burada, a: kullanılan toz miktarı (g), b: elek üzerinde kalan toz miktarı (g)'dir.

Renk

Toz örneklerin rengi, Hunter L , a ve b değerleri ölçülerek (Minolta, CR-300) belirlenmiştir.

Porozite

Porozite (ϵ), yığın ve partikül yoğunluğu değerleri kullanılarak Eşitlik (6)'ya göre hesaplanmıştır (Jinapong vd., 2008).

$$\epsilon = [(Q_p - Q_b) / Q_p] \quad (6)$$

İstatistiksel Analiz

ANOVA analizi SPSS (SPSS 2013 for Windows) paket programı kullanılarak, kontur ve yüzey grafikleri ise Design Expert Version 7.0 (Statease Inc.) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Nem içeriği ve su aktivitesi değerleri toz ürünlerin işlenmesi ve depolanması sırasında önemli bir faktör olup, yüksek nem içeriği toz ürünün akabilirliğini etkilemektedir (Botrel vd., 2012). Farklı işlem koşullarında PDK ile elde edilen maltodekstrinin nem içeriği ve su aktivitesi değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Toz üründe minimum nem içeriği değeri (%2.13) birinci kurutma süresi 16 saat ve plaka sıcaklığı 35°C'de, maksimum nem içeriği değeri ise (%3.18) birinci kurutma süresi 11 saat ve plaka sıcaklığı 25°C'de elde edilmiştir. Bütün denemelerde, toz ürünün su aktivitesi değerleri 0.100'den düşük çıkmıştır. PDK yöntemi ile gerçekleştirilen kurutma sonucunda nem içeriği ve su aktivitesi değerleri klasik püskürtmeli kurutma ve sıcak hava ile kurutma yöntemlerine göre daha düşük

çıkılmaktadır ki bu beklenen bir durumdur. Genel bir kabul olarak oksidasyon, enzimatik olmayan esmerleşme ve mikrobiyal gelişme bakımından gıda stabilitesini sağlamak amacıyla toz ürünlerin su aktivitesi değeri 0.25'in altında olmalıdır (Kumar ve Mishra, 2004).

Toz üründe renk, L , a ve b değerleri ölçülerek belirlenmiştir (Çizelge 2). Elde edilen tüm ürünlerin a değerleri negatiftir. Bu durum ürünlerde herhangi bir yanmanın, kırmızılaşmanın olmadığını göstermektedir. Ayrıca her bir ürünün L değeri oldukça yüksektir. Bu durum ürünlerin beyaz ve parlak olduğunun göstergesidir. Çizelge 3'te verilen ANOVA analizine ve Şekil 1'de gösterilen yanıt yüzey-kontur grafiklerine göre, nem içeriği ve b değerlerinin PDK işlem değişkenlerinin her ikisinden de etkilendiği ve kurutma süresinin plaka sıcaklığı ile iç etkileşiminin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P < 0.05$). Toz ürünün L ve a değerleri üzerine, PDK işlem koşullarından sadece kurutma süresinin etkisinin anlamlı olduğu ($P < 0.05$), su aktivitesi değerlerinin ise işlem koşullarından etkilenmediği görülmüştür ($P > 0.05$).

Toz gıdaların yığın özellikleri (yığın ve sıkıştırılmış yoğunluğu, porozite ve akabilirlik) ürünün partikül çapı ve partikül boyut dağılımına bağlıdır (Barbosa-Canovas vd., 2005). Düşük yığın yoğunluğu paket hacmini arttırdığı için pek istenen bir durum değildir. Ayrıca düşük yığın yoğunluğuna sahip ürünler boşlukları arasında daha fazla hava barındırdığı için ürünün depolama stabilitesini azaltan oksidasyon riski daha yüksektir (Koç vd., 2011). PDK işlemi ile kurutulmuş maltodekstrinin yığın, sıkıştırılmış ve partikül yoğunlukları ve toz ürünün akabilirliğinin bir göstergesi olan Carr indeksi, yapışkanlık derecesini gösteren Hausner oranı (HO) ve porozite değerleri Çizelge 2'de ve bu değerlere ait ANOVA analizi Çizelge 3'te ve yanıt yüzey-kontur grafikleri Şekil 2'de verilmiştir. Toz örneklerin yığın yoğunluk değerlerinin ~71-90 kg/m³, sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin ~119-138 kg/m³ ve partikül yoğunluğu değerlerinin ~645-1368 kg/m³ arasında değiştiği görülmektedir. Yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk

arasındaki farkın çok yüksek olmaması, ürünün akabilirliğinin orta düzeyde olduğunu ve kekleşmenin düşük olduğunu göstermektedir (Çizelge 2). Bu durum ürünün partikül boyutunun küçük olması, porozite değerlerinin 0.80'den yüksek olması ve Hausner oranının 1.4'ten yüksek olması ile ilişkilendirilerek açıklanabilir. Yapışma derecesi yüksek olan ürünlerde akabilirlik sorunu ortaya çıkmaktadır. Toz ürünlerin akabilmesi için yığın içerisinde yer alan partiküllerin hareket edebilmesi ve mevcut kuvvetlerinin dışardan

uygulanan kuvvetten daha düşük olması gerekmektedir. ANOVA analizi ve yanıt yüzey-kontur grafikleri sonuçlarına göre, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk, Carr indeks ve Hausner oranı değerlerinin PDK işlem değişkenlerinin her ikisinden de etkilendiği ve kurutma süresinin, plaka sıcaklığı ile iç etkileşiminin önemli olduğu saptanmıştır ($P < 0.05$). Partikül yoğunluğu ve porozite değerleri ise sadece plaka sıcaklığından ve PDK işlem değişkenlerinin iç etkileşiminden etkilenmektedir ($P < 0.05$) (Şekil 2 ve Çizelge 3).

Çizelge 2. Farklı koşullarında PDK işlemi ile elde edilen maltodekstrinin fiziksel özellikleri

Table 2. Physical properties of maltodextrin obtained by SFD process at different conditions

Fiziksel Özellikler Physical Properties	Deneme No Experiment No										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nem (%)	2.94	2.44	2.33	2.81	2.77	2.20	3.18	2.73	2.67	2.78	2.62
Moisture (%)	(±0.13)	(±0.22)	(±0.09)	(±0.01)	(±0.11)	(±0.05)	(±0.13)	(±0.08)	(±0.04)	(±0.09)	(±0.16)
Su aktivitesi	0.067	0.065	0.064	0.069	0.042	0.039	0.047	0.037	0.095	0.040	0.037
Water activity	(±0.00)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.04)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.04)	(±0.01)	(±0.01)
L değeri	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	95.1	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
L value	(±0.0)	(±0.0)	(±0.0)	(±0.0)	(±0.0)	(±1.5)	(±0.0)	(±0.0)	(±0.0)	(±0.0)	(±0.0)
a değeri	-3.22	-3.62	-3.10	-3.40	-2.47	-0.92	-2.70	-3.59	-2.83	-4.84	-4.41
a value	(±0.17)	(±0.10)	(±0.04)	(±0.07)	(±0.19)	(±0.06)	(±0.07)	(±0.08)	(±0.39)	(±0.02)	(±0.16)
b değeri	4.15	3.48	3.19	3.50	3.84	1.92	0.71	0.93	0.77	1.01	1.13
b value	(±0.03)	(±0.03)	(±0.05)	(±0.02)	(±0.05)	(±0.08)	(±0.07)	(±0.05)	(±0.08)	(±0.01)	(±0.09)
YY (kg/m ³)	82.1	89.6	84.8	71.3	88.7	80.4	81.8	80.0	80.6	79.5	82.5
BD (kg/m ³)	(±1.4)	(±3.9)	(±0.8)	(±0.1)	(±0.7)	(±0.3)	(±0.7)	(±0.6)	(±0.8)	(±0.2)	(±2.3)
SY (kg/m ³)	127.8	128.0	132.1	119.3	124.2	118.9	137.3	124.4	133.4	129.5	138.0
TD (kg/m ³)	(±1.4)	(±6.2)	(±2.3)	(±2.4)	(±1.7)	(±1.2)	(±2.6)	(±1.8)	(±2.5)	(±1.6)	(±4.5)
PY (kg/m ³)	1235.7	1184.4	1050.5	1367.6	918.5	753.3	645.0	681.0	751.8	886.7	1027.4
PD (kg/m ³)	(±68.6)	(±31.9)	(±13.1)	(±25.4)	(±98.5)	(±35.4)	(±12.4)	(±29.2)	(±41.6)	(±36.3)	(±80.3)
CI (%)	35.7	30.0	35.8	40.2	28.6	32.3	40.4	35.6	39.6	38.6	40.2
CI (%)	(±0.4)	(±0.3)	(±0.5)	(±1.3)	(±0.4)	(±0.5)	(±0.6)	(±0.5)	(±0.5)	(±0.9)	(±0.3)
HO	1.56	1.43	1.56	1.67	1.40	1.48	1.68	1.55	1.66	1.63	1.67
HR	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.04)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.02)	(±0.01)	(±0.02)	(±0.02)	(±0.01)
Porozite	0.93	0.92	0.92	0.95	0.90	0.89	0.87	0.88	0.89	0.91	0.92
Porosity	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.00)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.00)	(±0.01)
Dağılıbilirlik (%)	98.3	96.0	99.7	94.4	99.2	88.7	99.0	91.2	99.3	98.3	96.6
Dispersibility (%)	(±2.7)	(±10.7)	(±3.6)	(±0.8)	(±0.15)	(±9.8)	(±2.0)	(±1.0)	(±1.6)	(±5.2)	(±3.2)
Çözünübilirlik (%)	95.7	95.5	96.1	95.9	95.3	95.6	96.0	96.4	96.1	95.8	96.4
Solubility (%)	(±0.0)	(±0.4)	(±0.4)	(±0.2)	(±0.9)	(±0.3)	(±1.1)	(±0.3)	(±0.4)	(±0.0)	(±0.5)
Islanabilirlik (s)	51.7	45.9	46.8	57.9	43.4	36.2	48.6	44.7	46.0	63.2	57.4
Wettability (s)	(±2.1)	(±0.8)	(±1.8)	(±1.6)	(±2.7)	(±6.2)	(±1.1)	(±2.4)	(±0.13)	(±1.4)	(±1.4)
Kekleşme (%)	5.86	7.05	5.14	6.10	4.56	3.32	6.41	4.72	0.67	2.81	7.59
Caking (%)	(±2.53)	(±0.21)	(±1.42)	(±0.76)	(±1.12)	(±2.50)	(±1.10)	(±1.99)	(±0.19)	(±1.76)	(±0.84)

YY: Yığın Yoğunluk, SY: Sıkıştırılmış Yoğunluk, CI: Carr İndeks, HO: Hausner Oranı

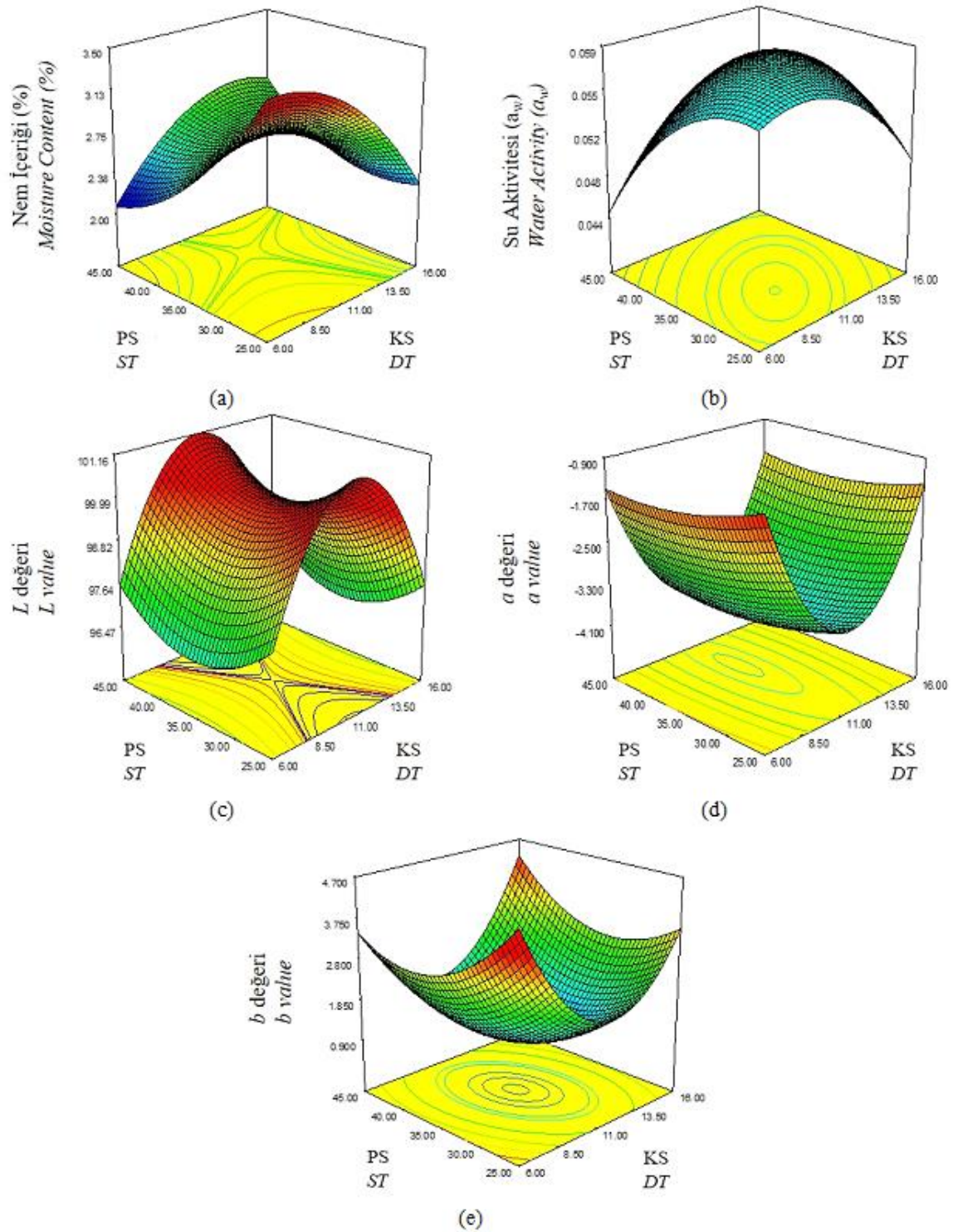
BD: Bulk Density, TD: Tapped Density, CI: Carr Index, HR: Hausner Ratio

Çizelge 3. Fiziksel özellikler üzerine işlem koşullarının etkisini gösteren ANOVA tablosu
 Table 3. ANOVA table representing the effect of process conditions on physical properties

Varyasyon Kaynağı Variation Source		Model	KS	PS	KS*PS	Hata	Toplam
Fiziksel Özellikler Physical Properties	SD	Model	DT	ST	DT*ST	Error	Total
		9	3	3	1	12	21
Nem (%) Moisture (%)	KT (<i>SS</i>)	163.8	0.514	0.576	0.483	0.183	164.1
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001		
Su aktivitesi Water activity	KT (<i>SS</i>)	0.071	0.001	0.001	0.001	0.008	0.078
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.798	0.767	0.820		
L değeri L value	KT (<i>SS</i>)	216288	52.90	0.0001	0.0001	1.716	216290
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.0001	1.000	1.000		
a değeri a value	KT (<i>SS</i>)	227.70	22.70	2.60	0.01	4.80	231.90
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.0001	0.118	0.873		
b değeri b value	KT (<i>SS</i>)	126.7	2.2	0.5	0.5	0.1	126.8
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001		
YY (kg/m ³) BD (kg/m ³)	KT (<i>SS</i>)	148238	120.6	124.7	218.6	34.6	148273
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001		
SY (kg/m ³) TD (kg/m ³)	KT (<i>SS</i>)	363747	460.0	195.5	85.48	167.1	363914
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.0001	0.015	0.023		
PY (kg/m ³) PD (kg/m ³)	KT (<i>SS</i>)	21126417	69579	123338	67896	104113	21230531
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.075	0.015	0.012		
CI (%) CI (%)	KT (<i>SS</i>)	29024	210.6	80.3	50.8	7.0	29031
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001		
HO HR	KT (<i>SS</i>)	54.6	0.12	0.05	0.03	0.01	54.6
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001		
Porozite Porosity	KT (<i>SS</i>)	18.23	0.001	0.002	0.001	0.001	18.23
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.227	0.006	0.015		
Dağılabilirlik (%) Dispersibility (%)	KT (<i>SS</i>)	54262	661.0	229.6	114.2	374.4	54636
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.003	0.092	0.043		
Çözünübilirlik (%) Solubility (%)	KT (<i>SS</i>)	20212	1.036	0.947	0.189	3.329	20213
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.302	0.337	0.406		
Islanabilirlik (s) Wettability (s)	KT (<i>SS</i>)	20474	180.6	83.0	4.3	284.0	20503
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.085	0.327	0.665		
Kekleşme (%) Caking (%)	KT (<i>SS</i>)	567.10	4.00	12.69	0.29	75.58	642.70
	P- değeri (<i>P-value</i>)	0.0001	0.874	0.554	0.945		

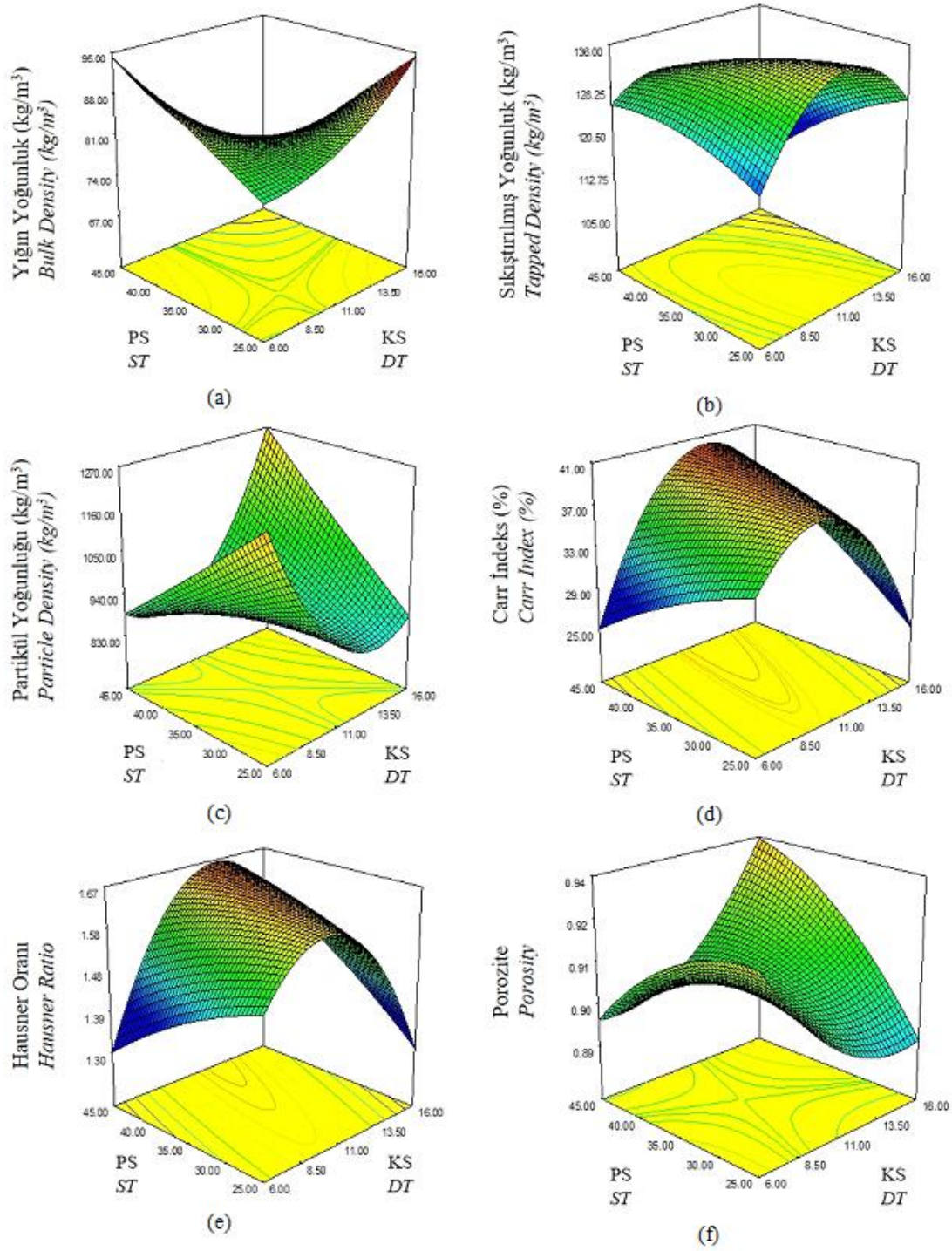
SD: Serbestlik derecesi, KT: Kareler toplamı, KS: Kurutma süresi, PS: Plaka sıcaklığı, YY: Yoğunluk, SY: Sıkıştırılmış Yoğunluk, CI: Carr İndeksi, HO: Hausner Oranı

SD: Degrees of freedom, SS: Sum of squares, DT: Drying time, ST: Shelf temperature, BD: Bulk Density, TD: Tapped Density, CI: Carr Index, HR: Hausner Ratio



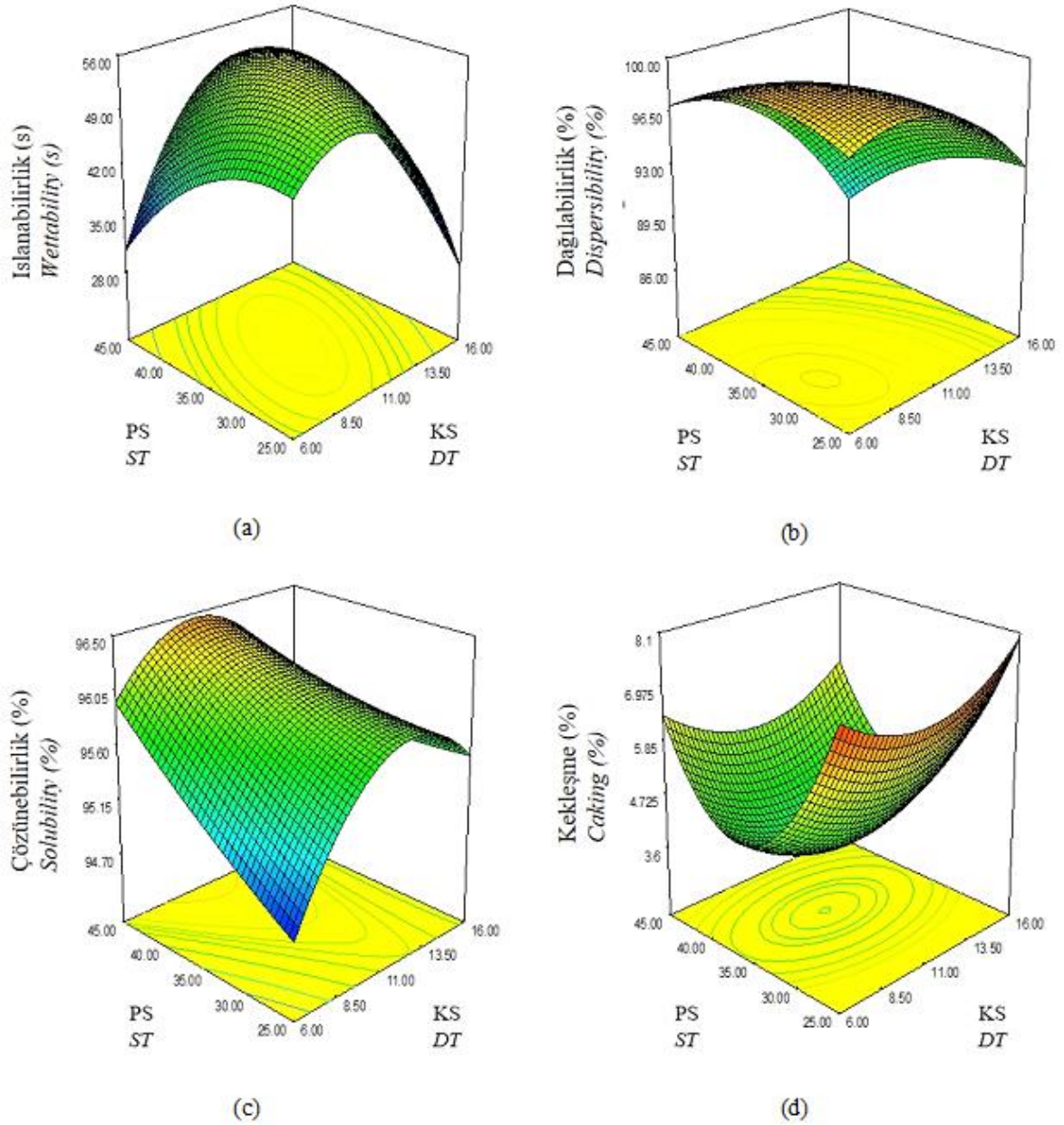
Şekil 1. PDK işlem koşullarının (a) nem içeriği, (b) su aktivitesi, (c) L değeri, (d) a değeri, (e) b değeri üzerine etkisi (KS: Kurutma süresi, PS: Plaka Sıcaklığı)

Figure 1. The effect of SFD process conditions on (a) moisture content, (b) water activity, (c) L value, (d) a value, (e) b value (DT: Drying time, ST: Shelf temperature)



Şekil 2. PDK işlem koşullarının (a) yığın yoğunluk, (b) sıkıştırılmış yoğunluk, (c) partikül yoğunluğu, (d) Carr indeksi, (e) Hausner oranı, (f) porozite değerleri üzerine etkisi (KS: Kurutma süresi, PS: Plaka Sıcaklığı)

Figure 2. The effect of SFD process conditions on (a) bulk density, (b) tapped density, (c) particle density, (d) Carr index, (e) Hausner ratio, (f) porosity (DT: Drying time, ST: Shelf temperature)



Şekil 3. PDK işlem koşullarının (a) ıslanabilirlik, (b) dağılıbilirlik, (c) çözünabilirlik, (d) kekleşme değerleri üzerine etkisi (KS: Kurutma süresi, PS: Plaka Sıcaklığı)

Figure 3. The effect of SFD process conditions on (a) wettability, (b) dispersibility, (c) solubility, (d) caking degree (DT: Drying time, ST: Shelf temperature)

Partikül yoğunluğu, toz ürünlerin rekonstitüsyon özelliklerini doğrudan etkileyeceği için oldukça önemli bir kriter olmakla birlikte özellikle partikül boyutu ve şekli ile beslemenin kuru madde içeriğinden etkilenmektedir. Kurutulmuş toz gıdaların birçok özelliği ürünün rekonstitüsyon

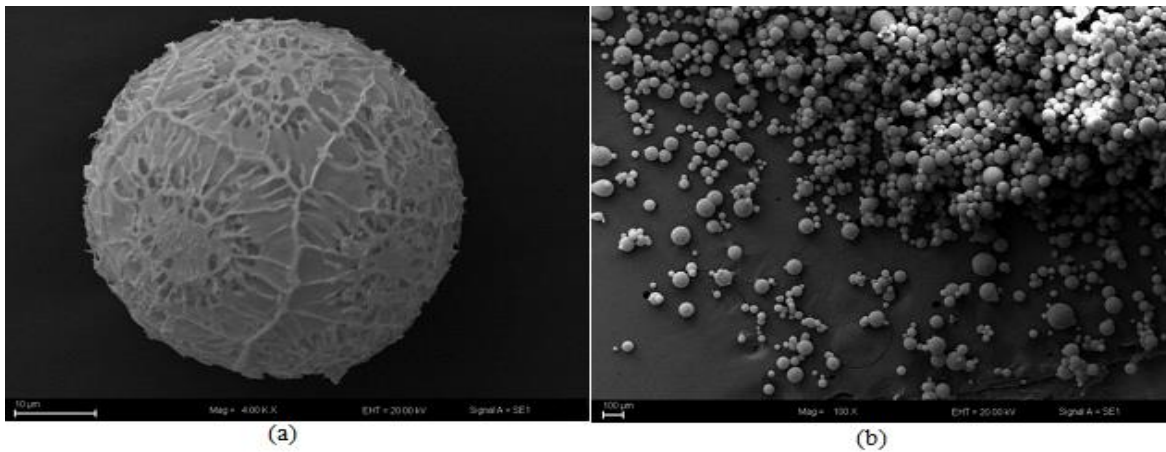
karakteristiğini etkilemektedir (Hogekamp ve Schubert, 2003). Genel olarak dağılıbilirlik ve ıslanabilirlik; partikülün boyutuna, yoğunluğuna, porozitesine ve yüzey alanına bağlıdır (Kim vd., 2002). Islanabilirlik, toz ürünün kapiler kuvvetlerin etkisi altında, sıvıyı emebilme

yeteneğinin ölçüsüdür. Tozların ıslanabilirliği, genellikle tozun yüzeyi ve penetre olan su arasındaki açıyla belirlenir. Bu sebeple tozun yüzey kompozisyonu, tozun ıslanabilme sürecinde önemli bir işleve sahiptir. Büyük yığınlar ıslanmayı zorlaştırır (Hui vd., 2006). Dağılabilirlik, aglomere ya da topaklanmış toz ürünün çözelti içerisinde düşük bir karıştırma uygulanmasıyla tüm çözelti içerisine dağılabilme yeteneğinin bir göstergesi olup, toz ürünün gıda sanayinde kullanılabilirliğini belirleyen bir faktördür (Kim vd., 2002). Dağılma oranı, toz ürünü instant olarak tanımlayabilme açısından önemlidir (Fang vd., 2008). Toz ürünün sıvı ortamda dağılması olarak ifade edilen dağılabilirlik; ıslanan ve batmaya başlayan toz ürünün sıvı ortamda bireysel partiküllere ayrılması olarak tanımlanmaktadır. Toz gıdalar üzerine yapılan çalışmalarda, dağılabilirliğin partikül boyutuyla birlikte arttığı, ince parçacıkların yüzdesel oranıyla birlikte azaldığı görülmüştür ($\leq 90 \mu\text{m}$) (Vojdani, 1996). Genellikle $125 \mu\text{m}$ 'den daha küçük partiküllerin miktarının fazla olması, net bir şekilde kabın dibinde çamurumsu görüntü oluşturmada ve toz ürünlerin sıvı ortamda topaklanmasına neden olmaktadır (Pisecky, 1997). Genel olarak PDK yöntemi ile elde edilen toz ürünlerin partikül boyutu küçük olmasına rağmen (Iswarya vd., 2015), yapılan çalışmada rekonstitüsyon özelliklerinin iyi olduğu saptanmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 3'te verilen ANOVA analizi ve Şekil 3'te verilen yanıt yüzey-kontur grafikleri sonuçlarına

göre PDK işlem koşullarının ıslanabilirlik, çözünabilirlik ve kekleşme üzerine etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir ($P > 0.05$). Sadece dağılabilirlik değerleri üzerine kurutma süresinin ve PDK işlem değişkenlerinin iç etkileşiminin etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptanmıştır ($P < 0.05$). Kekkleşme bir çöküş durumu olarak kabul edilebilir. Partiküle yüzey teması için yeterli zaman verildiğinde kalıcı agregasyon meydana gelir; bu durum toz ürünlerin akış özelliklerinin yok olmasına sebep olmaktadır (Beristain vd., 2002). Ürünlerin kekleşme değerleri $\sim\%1-8$ arasında değişmektedir.

PDK ile üretilen ürünlerin mikro düzeydeki yapılarının belirlenmesi, dondurarak kurutma işlemi sırasında yapısal çökme olayının gerçekleşip gerçekleşmediğine dair bilgi vermekle birlikte toz ürünün akış özelliklerinin ve çözünbilme özelliğinin de görsel olarak tespit edilmesini sağlar (Ishwarya ve Anandharamakrishnan, 2015). PDK ile kurutulan maltodekstrin için elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, partiküllerin oldukça düzgün küresel şekle sahip olduğu ve yüzeylerinde düzgün dağılımlı porların olduğu görülmüştür (Şekil 4-a). Düzgün dağılımlı porlar, püskürtme ve dondurma aşamasında oluşan düzgün yapıdaki buz kristallerinin kurutma aşamasında süblimasyonu ile açıklanabilir (Constantino vd., 2000). Ayrıca, elde edilen partiküllerin tekdüze bir partikül boyut dağılımı gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4-b).



Şekil 4. PDK ile üretilen maltodekstrine ait SEM görüntüleri (a) 4000x, (b) 100x büyütme oranı
Figure 4. SEM images of the maltodextrin produced using SFD (a) 4000x, (b) 100x magnification

SONUÇ

Bu çalışmada, PDK işlemi ile kurtulmuş maltodekstrinin nem içeriği, su aktivitesi, renk (L , a ve b değerleri) ve fiziksel özellikleri (yığın, sıkıştırılmış yoğunluk ve partikül yoğunluğu, porozite, akabilirlik, kekleşme, ıslanabilirlik, dağılıbilirlik, çözünabilirlik) belirlenmiştir. Sonuçlar PDK yöntemi ile elde edilen toz ürünlerin nem içeriği ve su aktivitesi değerlerinin oldukça düşük olduğunu göstermiştir. Toz ürünün yığın, sıkıştırılmış ve partikül yoğunlukları sırasıyla $<90 \text{ kg/m}^3$, $<138 \text{ kg/m}^3$ ve $<1368 \text{ kg/m}^3$ olarak bulgulanmıştır. Bu değerler, PDK işlemi ile kurutulmuş maltodekstrinin akabilirliğinin orta düzeyde olduğunu ve kekleşmenin düşük olduğunu göstermektedir. PDK işlemi ile düzgün küresel formda partiküller elde edilerek bu yöntemin klasik dondurarak kurutma işlemine göre çok daha farklı partikül morfolojisine sahip ürün ile sonuçlandığı ortaya konmuştur. Yapılan varyans analizi ile elde edilen tozun nem içeriği, b değeri, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluğu, Carr indeks, Hausner oranı değerlerinin tüm PDK işlem koşullarından etkilendiği, L , a ve dağılıbilirlik değerlerinin kurutma süresinden, partikül yoğunluğu ve porozite değerlerinin ise plaka sıcaklığından etkilendiği belirlenmiştir. Maltodekstrinin farklı PDK koşullarında kurutulduktan sonra fiziksel özelliklerinin belirlenmesinin maltodekstrinin mikroenkapsülasyon ve kaplama materyali olarak kullanıldığı çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen projenin (Proje No: 115 O 216) bir parçasından oluşmaktadır.

KAYNAKLAR

Anandharamakrishnan, C., Rielly, C.D., Stapley, A.G.F. (2010). Spray-freeze drying of whey proteins at sub-atmospheric pressures. *Dairy Sci Technol*, 90(2-3): 321-334.

Barbosa-Canovas, G.V. (ed.), Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H. (2005). *Food powders: Physical properties, processing, and functionality*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 372p.

Beristain, C.I., Azuara, E., Vernon-Carter, E.J. (2002). Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. *J Food Sci*, 67(1): 206-211.

Bhandari, B.R., D'Arcy, B.R., Padukka, I. (1999). Encapsulation of lemon oil by paste method using β -cyclodextrin: Encapsulation efficiency and profile of oil volatiles. *J Agric Food Chem*, 47: 5194-5197.

Bhandari, B.R., Datta, N., Howes, T. (1997). Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Dry Technol*, 15(2): 671-684.

Botrel, A.D., Borges, S.V., Fernandes, R.V.B., Viana, A.D., Costa, J.M.G., Marques, G.R. (2012). Evaluation of spray drying conditions on properties of microencapsulated oregano essential oil. *Int J Food Sci Technol*, 47(11): 2289-2296.

Cano-Chauca, M., Stringheta, P.C., Ramos, A.M., Cal-Vidal, J. (2005). Effect of the carriers on the microstructure of mango powder spray drying and its functional characterization. *Innov Food Sci Emerg*, 6: 420-428.

Carr, R.L. (1965). Evaluating flow properties of solids. *Chem Eng*, 72: 163-168.

Christensen, K.L., Pedersen, G.P., Kristensen, H.G. (2001). Preparation of redispersible dry emulsions by spray drying. *Int J Pharm*, 212(2): 187-194.

Constantino, H.R., Firouzabadian, L., Hogeland, K., Wu, C., Beganski, C., Carrasquillo, K.G., Tracy, M.A. (2000). Protein spray-freeze drying. Effect of atomization conditions on particle size and stability. *Pharm Res*, 17(11), 1374-1382.

Fang, Y., Selomulya, C., Chen, D. (2008). On measurement of food powder reconstitution properties. *Dry Technol*, 26: 13-14.

Filkova, I., Huang, L.X., Mujumdar, A.S. (2006). Industrial spray drying systems. In: *Handbook of Industrial Drying*, Edited by A.S. Mujumdar, Marcel Dekker, New York, pp. 215-254.

- Hausner, H.H. (1967). Friction conditions in a mass of metal powder. *Int J Powder Metallurgy*, 3: 7-13.
- Heinzelmann, K., Franke, K., Jensen, B., Haahr, A.M. (2000). Protection of fish oil from oxidation by microencapsulation using freeze-drying techniques. *Eur J Lipid Sci Technol*, 102(2): 114-121.
- Her, J.Y., Song, C.S., Lee, S.J., Lee, K.G. (2010). Preparation of kanamycin powder by an optimized spray freeze-drying method. *Powder Technol*, 199: 159-164.
- Hogan, S.A., McNamee, B.F., O'Riordan, E.D., O'Sullivan, M. (2001). Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *Int Dairy J*, 11(3): 37-144.
- Hogekamp, S., Schubert, H. (2003). Rehydration of food powders. *Food Sci Technol Int*, 9(3): 223-235.
- Hui, Y.H. (ed.), Nip, W.K., Nollet, L.M., Paliyath, G., Simpson, B.K. (2006). *Food biochemistry and food processing*. Blackwell Publishing Professional, 2121 State Avenue, Ames, Iowa 50014, USA, 769p.
- Ishwarya S.P., Anandharamakrishnan, C., Stapley A.G.F. (2015). Spray-freeze drying - A novel process for the drying of foods and bioproducts. *Trends Food Sci Technol*, 41: 161-181.
- Ishwarya, S.P., Anandharamakrishnan, C. (2015). Spray-freeze-drying approach for soluble coffee processing and its effect on quality characteristics. *J Food Eng*, 149: 171-180.
- Jaya, S., Das, H. (2004). Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties. *J Food Eng*, 63: 125-134.
- Jinapong, N., Supphantharika, M., Jamnong, P. (2008). Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *J Food Eng*, 84: 194-195.
- Karthik, P., Anandharamakrishnan, C. (2013). Microencapsulation of docosahexaenoic acid by spray-freeze drying method and comparison of its stability with spray-drying and freeze-drying methods. *Food Bioprocess Technol*, 6(10): 2780-2790.
- Kim, E. H.-J., Chen, X. D., Pearce, D. (2002). Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property. *Colloid Surface B*, 26: 197-212.
- Koç, M., Koç, B., Ertekin-Kaymak, F. (2011). Toz gıdaların fiziksel karakterizasyon özellikleri. *Akademik Gıda*, 9(4): 60-70.
- Koç, M., Sakin, M., Ertekin, F.K. (2010). Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *PAJES*, 16(1): 77-86.
- Kumar, P., Mishra, H.N. (2004). Yogurt powder – A review of process technology, storage and utilization. *Food Bioprod Process*, 82(2): 133-142.
- Leuenberger, H. (2002). Spray-freeze drying – The process of choice for low water soluble drugs. *J Nanopart Res*, 4(1-2): 111-119.
- Lopez-Quiroga, E., Antelo, L.T., Alonso, A.A. (2012). Time-scale modeling and optimal control of freeze-drying. *J Food Eng*, 111(4): 655-666.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release—a review. *Int J Food Sci Technol*, 41(1): 1-21.
- McNamee, B.F., O'Riordan, E.D., O'Sullivan, M. (1998). Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. *J Agric Food Chem*, 46(11): 4551-4555.
- Pedersen, G.P., Fäldt, P., Bergenstahl, B., Kristensen, H.G. (1998). Solid state characterisation of a dry emulsion: A potential drug delivery system. *Int J Pharm*, 171(2): 257-270.
- Pisecky, J.(ed.). (1997). *Handbook of Milk Powder Manufacture*. Niro A/S, Copenhagen Denmark.
- Rahmati, R.M., Vatanara, A., Parsian, A.R., Gilani, K., Khosravi, K.M., Darabi, M., Najafabadi, A.R. (2013). Effect of formulation ingredients on the physical characteristics of salmeterol xinafoate microparticles tailored by spray-freeze drying. *Adv Powder Technol*, 24: 36-42.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *J Food Eng*, 49: 311-319.

Rogers, S., Wu, W.D., Saunders, J., Chen, X.D. (2008). Characteristics of milk powders produced by spray-freeze drying. *Dry Technol*, 26(4): 404-412.

Schiffter, H., Condliffe, J., Vonhoff, S. (2010). Spray-freeze drying of nanosuspensions: The manufacture of insulin particles for needle-free

ballistic powder delivery. *J Royal Soc Interface*, 7(4): 483-500.

Vojdani, F. (1996). Solubility. In: *Methods of testing protein functionality*, Edited by G.M Hall, Springer Science & Business Media, pp.11-60.