



**PASLANMAZ ÇELİK YÜZEYLERDE SÜT PROTEİN KONSANTRESİ
BİRİKİMİNİN VE SU İLE ÇALKALAMA, ALKALİ VE ENZİMATİK
TEMİZLEME YÖNTEMLERİNİN ETKİNLİĞİNİN FTIR-ATR İLE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Müge Urgu Öztürk*

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

Geliş / *Received*: 04.10.2022; Kabul / *Accepted*: 13.12.2022; Online baskı / *Published online*: 16.12.2022

Urgu-Öztürk, M. (2023). Paslanmaz çelik yüzeylerde süt protein konsantresi birikiminin ve su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme yöntemlerinin etkinliğinin FTIR-ATR ile değerlendirilmesi. *GIDA* (2023) 48 (1) 1-15 doi: 10.15237/gida.GD22093

Urgu-Öztürk, M. (2023). *Evaluation of fouling with milk protein concentrate on the stainless steel surfaces and the efficiencies of rinsing, alkaline and enzymatic cleaning methods by using FTIR-ATR as a tool. GIDA (2023) 48 (1) 1-15 doi: 10.15237/gida.GD22093*

ÖZ

Birikim, gıda güvenliği ve ürün kalitesi açısından ısıtma işleminin gerekli olduğu süt endüstrisinde önemli bir sorundur. Özellikle paslanmaz çelik yüzeylerde uygulanan ısıtma işlemleri, hızla birikimler oluşturarak hem ürünlerin kalitesini değiştirebilmekte hem de gıda güvenliği açısından büyük riskler oluşturabilmektedir. Bu çalışmada, farklı sıcaklık uygulamalarının ve kalsiyum ilavesinin süt protein konsantresinin paslanmaz çelik yüzeylerdeki birikimine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, laboratuvar tipi birikim modeli 3 farklı birikim sıcaklığında (65, 90 ve 110 °C) uygulanmıştır. Ayrıca, meydana gelen kalıntının uzaklaştırılabilmesi amacıyla uygulanabilecek su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme yöntemlerinin etkinlikleri değerlendirilmiştir. Kalsiyum ilavesi ve uygulanan sıcaklığın artmasıyla yüzeyde meydana gelen birikim miktarının arttığı ve temizleme etkinliklerinin azaldığı belirlenmiştir. Temizleme etkinliği en düşük su ile çalkalama yönteminde, en yüksek ise enzimatik temizleme yönteminde belirlenmiştir. Çok değişkenli analiz teknikleri ile kombine edilerek kullanılan FTIR-ATR tekniğinin, süt protein konsantresi birikiminin veya kalıntısının olduğu paslanmaz çelik yüzeylere ait sınıflar arası ayrımlarında kullanım potansiyelinin olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: süt protein konsantresi, FTIR, paslanmaz çelik yüzey, temizleme etkinliği

**EVALUATION OF FOULING WITH MILK PROTEIN CONCENTRATE ON
THE STAINLESS STEEL SURFACES AND THE EFFICIENCIES OF RINSING,
ALKALINE AND ENZYMATIC CLEANING METHODS BY USING FTIR-ATR
AS A TOOL**

ABSTRACT

Fouling is an important problem in the dairy industry where heat treatment is necessary for food safety and quality. The fouling may affect product quality and food safety. This study aimed to investigate the effects of different fouling temperatures and calcium addition on the fouling amount of milk protein concentrate on stainless steel surfaces. For these purposes, laboratory-scale fouling

* Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉: muge.urgu@ege.edu.tr

☎: (+90) 232 311 3009

☎: (+90) 232 311 3048

Müge Urgu Öztürk; ORCID no: 0000-0002-6345-9252

model was applied at three different temperatures (~65, 90, 110°C) on the surfaces. Then, the efficiencies of rinsing with water, alkaline and enzymatic cleaning methods were evaluated. The addition of calcium and an increase in the applied temperature increased the fouling amount while decreasing cleaning efficiency. The lowest cleaning efficiency was determined in the rinsing method, whereas the highest was observed using enzymatic cleaning method. The study showed the potential of applying FTIR-ATR combined with multivariate analysis to discriminate the classes of fouled with milk protein concentrate or cleaned surfaces.

Keywords: milk protein concentrate, FTIR, stainless steel surface, cleaning efficiency

GİRİŞ

Gıdaların işlenmesi sırasında, gıdayla temas eden yüzeylerde (özellikle ısıtma yüzeylerinde) bileşenlerin zaman içerisinde istenmeyen birikim ve kalıntılar oluşturması, sektör için önemli bir sorundur (Barish ve Goddard, 2013; Fryer vd., 2013; Wilson, 2018). Gıda güvenliği ve ürün kalitesi açısından ısıtma işleminin gerekli olduğu süt endüstrisi ise bu birikimlerden en çok etkilenen alandır (Blanpain-Avet vd., 2012; Wallhäußer vd., 2012; Zouaghi vd., 2019). Süt endüstrisinde, birikimden kaynaklanan problemler, süt ile temas eden çeşitli yüzeylerde (başta ısı değiştiriciler olmak üzere borular, makinalar, membran porları, konveyörler vb.) oluşmaktadır (Chang vd., 2002; Wilson, 2018). Özellikle paslanmaz çelik yüzeylerde uygulanan ısıtma işlemleri ile birlikte oluşan süt kaynaklı birikimler, zaman içerisinde uzaklaştırılması güç kalıntılara neden olarak ısı transfer etkinliğinin azalması, enerji tüketiminin artması, basınç dalgalanmaları, hatta bazı durumlarda ısı değiştiricilerde tıkanmalar gibi proses etkinliğini olumsuz yönde etkileyen birçok soruna yol açmaktadır (Bansal ve Chen, 2006, Hagsten vd., 2016, Zouaghi vd., 2018). Ayrıca, ısıtma işleminin gerçekleştiği yüzeylerdeki bu birikimler, gereksiz ısıtma işlemi uygulamasına sebep olarak ürün kalitesinde azalmalara veya tam tersi şekilde yetersiz ısıtma işlemi uygulamasına yol açarak mikrobiyal gelişime, kontaminasyonlara ve ileri düzeylerde biyofilm oluşumlarına neden olabilmektedir (Blanpain-Avet vd., 2012; Barish ve Goddard, 2013; Boxler vd., 2013; Hagsten vd., 2016; Zouaghi vd., 2019). Birikimin yanı sıra bu birikimlerin uzaklaştırılması ve temizlenmesi de önemli bir noktadır. Özellikle süt sektöründe, süt kaynaklı bileşenlerin yüzeylerde kuvvetli ve hızlı bir şekilde tutunan birikimler oluşturması, temizleme işleminin sıklığının artmasına (günde birden fazla) neden olmaktadır (Bansal ve Chen, 2006; Blanpain-Avet vd., 2012). Bu sık temizleme

işlemi ise üretimlerin durmasına, fazla miktarlarda su, kimyasal dezenfektan ve enerji kullanımına ve tabii ki bunların sonucunda zaman kaybı, işletme maliyetleri ve çevresel kayıpların artması gibi çeşitli sorunların oluşmasına sebep olmaktadır (Barish ve Goddard, 2013; Boxler vd., 2013; Jimenez vd., 2013; Petit vd., 2013; Boxler vd., 2014; Yang vd., 2018).

Süt kaynaklı birikimlerin oluşumunda, özellikle süt proteinleri (başta peynir altı suyu proteinleri, özellikle β -laktoglobulin, olmak üzere) ve minerallerin (özellikle kalsiyum) başrol oynadığı bilinmektedir (Visser ve Jeurink, 1997; Jimenez vd., 2013; Khaldi vd., 2015; Khaldi vd., 2018). Bu bileşenler ısıtmanın etkisi ile stabilizasyonlarını kaybetmektedir. Özellikle peynir altı suyu proteinlerinde ısı uygulaması ile sekonder ve tersiyer yapılarında çözülme ve globuler yapıda açılmalar meydana gelmektedir. Açılan proteinler, reaktif sülfidril gruplarını (-SH) açığa çıkartarak aktif ara ürün oluşturmakta ve diğer proteinlerle (kazein misellerindeki k-kazein, diğer β -laktoglobulin molekülleri ve peynir altı suyu proteinleri ile) disülfid ara değişim reaksiyonu ile agregatları oluşturarak veya ısı transfer yüzeyi ile interaksiyona girerek birikimlere neden olabilmektedir (Lalande ve Tissier, 1985; Lalande vd., 1989; Bansal ve Chen, 2006; Petit vd., 2011; Truong vd., 2017; Khaldi vd., 2018). Mineraller (özellikle kalsiyum) ise sıcaklıkla birlikte çözünürlüklerinin azalmasıyla protein molekülleri arasındaki interaksiyonları etkileyerek birikimi tetiklemektedir. Dolayısıyla, süt kaynaklı bileşenlerin yüzeylerde meydana getirdiği birikimler kompleks bir mekanizmadır ve bu mekanizmanın kontrolü birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Bu faktörler, bileşen özellikleri (protein içeriği ve konsantrasyonu, kalsiyum içeriği, pH, iyonik kuvvet, gaz dağılımı vb.), ısıtma koşulları (ön ısıtma, sıcaklık profili,

sıcak-soğuk akışkan arasındaki sıcaklık farklılıkları), ısı değiştirici yüzey özellikleri (serbest enerji, polarite, materyalin tipi ve dizaynı) olarak sınıflandırılabilir (Santos vd., 2006; Petit vd., 2011; Jimenez vd., 2013). Süt kaynaklı birikimler için ise en temel iki faktörün ürün bileşimi (başta protein ve kalsiyum içeriği) ve uygulanan sıcaklıklar olduğu vurgulanmıştır (Blanpain-Avet vd., 2012; Hagsten vd., 2016; Khaldi vd., 2018). Bu nedenle, birikimin, bileşen ve uygulanacak olan ısıl işlemlerle direkt olarak bağlantılı bir şekilde oluştuğu söylenebilmektedir (Lalande vd., 1989; Visser ve Jeurnink, 1997; Bansal ve Chen, 2006). Ancak, şu ana kadar yapılan çalışmalarda daha çok peynir altı suyu proteinlerinin birikim mekanizmaları üzerine yoğunlaşmış ve bu birikimin karakterizasyonunda mikroskopik teknikler, yüzey pürüzlülüğü, yüzey serbest enerjisi, basınç düşüşü ve ısıl iletkenliğin ölçümleri gibi teknikler kullanılmıştır (Boxler vd., 2014; Zouaghi vd., 2018; Khaldi vd., 2018; Magens vd., 2019). Bu çalışmada, süt protein konsantrisi birikim modeli olarak kullanılması ve farklı sıcaklık ve kalsiyum ilavesinin birikim üzerine etkilerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, oluşan birikimlerin uzaklaştırılması için su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme ajanlarının etkinlikleri incelenmiştir. Bu amaçlarla, hızlı, basit ve güvenilir yöntemlerden olan titreşimsel spektrofotometrelerden biri olan ATR-FTIR'ın, süt sistemlerinde üretimler aksamadan, hızlı bir şekilde birikim ve temizliğin karakterizasyonunun sağlanması üzerine kullanım olanakları değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada birikimlerin oluşturulması amacıyla süt protein konsantrisi (Enka Süt A.Ş., Türkiye) kullanılmıştır. Süt protein konsantrisinin kurumadde, protein ve yağ değerleri sırasıyla %95.75±0.27, %71.35±0.34 ve %0.50±0.01'dir. Kurumadde, protein ve yağ değerleri sırasıyla gravimetrik (IDF, 1982), Kjeldahl (AOAC, 2012) ve Gerber (IDF, 1981) yöntemlerine göre belirlenmiştir. Ayrıca, kalsiyumun birikimdeki rolünü değerlendirebilmek adına CaCl₂ (Sigma Aldrich, İspanya) kullanılmıştır. Birikimin oluşturulabilmesi için gıdayla temas eden

yüzeylerde (özellikle ısı değiştiricilerde) yaygın olarak kullanılan materyallerden biri olan paslanmaz çelik 316 (SS316) kullanılmıştır. Birikimin temizlenmesi için ticari olarak formüle edilmiş alkali (Brio Complex; iTram Higiene, İspanya) ve enzimatik (Savinase, Novozymes, Danimarka) temizleyici ajanlar kullanılmıştır. Alkali temizleyici sodyum hidroksit (~%5 v/v NaOH), enzimatik temizleyici ise proteaz enzimini içermektedir. Denemeler öncesinde, paslanmaz çelik 4 cm x 4 cm boyutlarında, 0.1 cm kalınlığında kesilerek kare kuponlar halinde hazırlanmıştır.

Birikim çözeltilisinin hazırlanması

Birikim çözeltilisi kurumadde %5 yağsız süt protein konsantrisi olacak şekilde destile su ile hazırlanmıştır. Bu amaçla, süt protein konsantrisi manyetik karıştırıcı ile tamamen çözününceye kadar (35 °C, 600 rpm, 30 dk) karıştırılmıştır. Kalsiyumun birikim miktarına etkilerini değerlendirmek amacıyla, hazırlanan karışıma 100 ppm oranında kalsiyum ilave edilmiştir. Çalışmada kullanılan bu oranlar, yağsız sütün bileşimi (özellikle protein oranı) referans alınarak seçilmiş ve tüm denemelerde sabit tutulmuştur.

Paslanmaz çelik yüzeylerde birikimlerin oluşturulması

Birikim yöntemi

Birikimin yüzeylerde oluşturulması için, Guerrero-Navarro vd. (2019) tarafından tasarlanan laboratuvar tipi birikim modeli kullanılmıştır. Araştırmacılar, açık kurutma koşullarında oluşturulan birikim modelinin daha kısa bir süre içerisinde yüksek miktarlarda birikime yol açtığını belirtmiştir (Guerrero-Navarro vd., 2019). Bu nedenle, çalışma kapsamında bu açık kurutma koşullarında laboratuvar tipi birikim modelinin uygulanmasına karar verilmiştir. Ancak, yapılan ön denemeler sonucunda uygulanan koşullarda bazı modifikasyonlar yapılmıştır.

Birikim sıcaklıkları

Çalışmada oluşturulacak birikimler, üç farklı yüzey sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İlk sıcaklık olarak, peynir altı suyu proteinlerinin denaturasyonunun henüz gerçekleşmediği, diğer bileşenlerde de

önemsiz düzeyde değişimlerin olacağı düşünülen bir sıcaklık (65 °C) seçilmiştir. Diğer iki sıcaklıkta ise hedef, hem A tipi - 100 °C altında ve peynir altı suyu proteini denatürasyonunun yüksek olduğu birikim modelinin hem B tipi - 100 °C üzerinde ve daha çok kalsiyumun etkin olabileceği birikim modelinin oluşturulmasıdır (Lalande vd., 1985; Foster vd., 1989; Visser ve Jeurink, 1997). Bu amaçla, A tipi birikimi sağlayabilmek için paslanmaz çelik kupon yüzeyi 90 °C'ye, B tipi birikim için ise 110 °C'ye getirilerek birikimler oluşturulmuştur.

Birikimin oluşturulması

Birikim oluşumu öncesinde, paslanmaz çelik kuponlar temizlenmiş ve dezenfekte edilmiştir (Anonymus, 2015). Bu amaçla, kuponlar alkali deterjanla en az 60 dk yıkanarak saf su ve etanolden geçilmiş, ardından otoklavda (15 dk, 121 °C) sterilize edilmiştir.

Birikim işlemi öncesinde hazırlanan kuponlar ilk olarak etüvde hedeflenen sıcaklığa (65, 90 veya 110°C) gelebilmesi için yaklaşık 20 dk bekletilmiştir. Ardından hazırlanan birikim çözeltisi 0.4 ml eklenerek 45 dk boyunca kupon yüzeyinde kuruması beklenmiştir. Belirtilen birikim miktarı ve süresine yapılan ön denemeler sonucunda karar verilmiştir. Bu kuruma sürecinin ardından, tekrar 0.4 ml çözelti eklenerek 45 dk daha yüzeyde tutunması sağlanmıştır. Bu kuruma süreci, aynı koşullarda 5 döngü halinde gerçekleştirilmiştir. Ardından, kuponlar yüzeyde tutunmayan bileşenlerin uzaklaştırılabilmesi için 50 °C'de, 30 ml deionize su içeren kaptan 1 dk boyunca vorteks ile çalkalanmıştır. Daha sonra, tekrar beş birikim döngüsü uygulanarak birikim süreci tamamlanmıştır. Birikim işlemi sonunda, yüzeydeki fazla suyun uzaklaştırılması için kuponlar 50 °C'de 2 saat boyunca etüvde bekletilmiştir.

Birikimin temizlenmesi

Temizleme etkinliğinin değerlendirilmesi amacıyla, birikim işlemi sonrasında yüzeyler su ile çalkalama, alkali temizleme veya enzimatik temizleme işlemlerine tabii tutulmuştur. Su ile çalkalama işlemi, sadece su ile yüzeyin çalkalanması, böylelikle kalıntıların su ile nederecede uzaklaştırılabildiğini görebilmek için

gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, kuponlar birikim sonrasında 30 ml, 20-25 °C'de deionize su ile 10 dk boyunca çalkalanmıştır. Çalışmada kullanılan temizleme prosedürleri alkali ve enzimatik temizleyicilerin ürün kataloglarında yer alan bilgilere göre uygulanmıştır. Alkali temizleme işlemi için kuponlar birikim sonrasında ilk olarak 20-25 °C'de deionize su ile 10 dk, ardından 70 °C'de 45 dk boyunca ticari alkali temizleme ajanı ile, en son tekrar deionize su ile 10 dk çalkalanarak temizlenmiştir. Enzimatik temizleme işlemi için ise 50 °C'de 30 dk boyunca ticari enzimatik temizleme ajanı uygulanmıştır.

Temizleme işlemi sonrası kuponlar 50 °C'de 2 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Temizleme etkinliği aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\text{Temizleme etkinliği} = \frac{\text{Birikim sonrası kupon ağırlığı veya bant alanı}}{\text{Temizleme sonrası kupon ağırlığı veya bant alanı}} \times 100$$

Kuponlara uygulanan tüm analizler 24 saat içerisinde tamamlanmıştır. Birikim ve temizleme işlemleri 3 tekrerrür olacak şekilde yürütülmüştür.

Yöntem

Birikim ağırlığı

Kuponların birikim öncesi ve sonrasında ağırlıkları tartılarak birikim miktarları mg/cm² cinsinden hesaplanmıştır. Ayrıca, su ile çalkalama, alkali veya enzimatik temizleme işlemleri sonrasında da kalıntı miktarları belirlenerek temizleme işleminin etkinliği değerlendirilmiştir.

FTIR analizi

Paslanmaz çelik kuponların spektraları oda sıcaklığında (25±1 °C) FTIR cihazı (Perkin-Elmer Inc., Norwalk, CT, ABD) kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla, yeni (birikim uygulanmamış), farklı koşullarda birikimlerin gerçekleştirildiği, birikim sonrası su ile çalkalanan, alkali veya enzimatik temizleyici ile temizlenen kuponların yüzeyleri cihazın kristali üzerine konularak incelenmiştir. Her bir örnek grubu için 4 tekrarlı okuma ile 4000-650 cm⁻¹ dalga boyunda, 4 cm⁻¹ çözünürlükte, ortama 32 tarama alınarak spektrum elde edilmiştir. Örnek ölçümlerinden önce boş yüzeyden de ölçüm alınmıştır.

İstatistiksel ve çok değişkenli veri analizleri

Birikim miktarları ve temizleme etkinliğinin istatistiksel değerlendirilmesinde SPSS paket programı (versiyon 28.0, IBM, ABD) kullanılmıştır. Örnekler için ham spektraller Piroutte© çok değişkenli analiz programı (versiyon 3.11, InfoMetrix, Inc., Woodville, WA) kullanılarak değerlendirilmiştir. Toplanan spektra verileri Yumuşak Bağımsız Sınıf Analizleri Modellemesi (SIMCA) ile analiz edilerek örnekler arasındaki sınıflandırmalar ortaya koyulmuştur. Bu amaçla, sınıflandırma öncesinde veriler normleştirme ve 2. türev Savitzky-Golay 15-nokta polinom filtre kullanılarak işlenmiştir. Temizleme işlemi etkinliğinin değerlendirilmesi için belirlenen spektral bandların alanı ise Grams/AI programı (versiyon 8, ThermoFisher Scientific Inc., Smiths Detection) ile tespit edilmiştir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Kalsiyum ilavesinin ve birikim sıcaklıklarının süt protein konsantrisi birikimine etkisi

Çalışmada ilk aşama olarak, kalsiyum ilavesinin ve farklı birikim sıcaklıklarının paslanmaz çelik yüzeylerde süt protein konsantrisinin birikimine etkilerinin değerlendirilmesi sağlanmıştır. Bu

amaçla, başlangıçta (birikim işlemi öncesi) ve birikim işlemi sonrası kuponların ağırlıkları belirlenmiş, aradaki fark bulunarak birikim miktarları hesaplanmıştır. Bu hesaplama yöntemi, literatürde birçok araştırmacı tarafından paslanmaz çelik yüzeylerde birikimin ve temizleme işlemlerinin etkinliğinin değerlendirilmesi amacıyla önerilmiştir (Barish ve Goddard, 2014; Liu vd., 2017). Süt protein konsantrisinin birikim sonrası (SPK-1) sonrası yüzeylerde tutanan kalıntı miktarları Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde, süt protein konsantrisinin belirtilen birikim yöntemine göre (10 kurutma döngüsü sonucunda) paslanmaz çelik yüzeylerde ortalama 12.55 ± 0.02 mg/cm² ile 13.39 ± 0.03 mg/cm² aralığında birikim oluşturduğu görülmüştür. Bu birikim miktarları literatür ile uyumludur. Literatürde, kullanılan birikim çözeltilerine bağlı olarak yüzeyde meydana gelen birikimin miktarının değiştiği görülmektedir. Pastörize süt birikimlerinin incelendiği bir çalışmada, 19.21 mg/cm² birikim elde edilirken (Liu vd., 2017), peynir altı suyu proteini ile hazırlanan çözeltilerden elde edilen birikimlerin yaklaşık 30.8 mg/cm² olduğu tespit edilmiştir (Zouaghi vd., 2018).

Çizelge 1. Birikim işlemi sonrası, su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme işlemleri sonrası paslanmaz çelik yüzeye tutunan kalıntı miktarları (mg/cm²)

Table 1. Fouling amounts attached to the stainless steel surface after fouling, rinsing with water, alkaline and enzymatic cleaning processes

	65 °C		90 °C		110 °C	
	Kalsiyum ilavesi olmadan <i>Without calcium</i>	Kalsiyum ilavesi ile <i>With calcium</i>	Kalsiyum ilavesi olmadan <i>Without calcium</i>	Kalsiyum ilavesi ile <i>With calcium</i>	Kalsiyum ilavesi olmadan <i>Without calcium</i>	Kalsiyum ilavesi ile <i>With calcium</i>
SPK-1 MPC-1	$12.55 \pm 0.02^{a,X}$	$12.99 \pm 0.01^{b,X}$	$13.02 \pm 0.01^{a,Y}$	$13.36 \pm 0.01^{b,Y}$	$13.05 \pm 0.02^{a,Z}$	$13.39 \pm 0.03^{b,Z}$
SPK-2 MPC-2	$9.82 \pm 0.03^{a,X}$	$10.19 \pm 0.02^{b,X}$	$10.06 \pm 0.02^{a,Y}$	$10.47 \pm 0.03^{b,Y}$	$10.09 \pm 0.01^{a,Z}$	$10.60 \pm 0.02^{b,Z}$
SPK-3 MPC-3	$4.12 \pm 0.01^{a,X}$	$4.33 \pm 0.01^{b,X}$	$4.28 \pm 0.02^{a,Y}$	$4.46 \pm 0.01^{b,Y}$	$4.40 \pm 0.02^{a,Z}$	$4.64 \pm 0.03^{b,Z}$
SPK-4 MPC-4	$2.56 \pm 0.01^{a,X}$	$2.88 \pm 0.01^{b,X}$	$2.90 \pm 0.01^{a,Y}$	$3.00 \pm 0.02^{b,Y}$	$3.78 \pm 0.01^{a,Z}$	$3.99 \pm 0.02^{b,Z}$

SPK-1: Süt protein konsantrisi ile birikim sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-2: Su ile çalkalama sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-3: Alkali temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon, SPK-4: Enzimatik temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon. ^{a-b} Farklı harfler aynı birikim sıcaklığı için kalsiyum ilavesi olmadan ve kalsiyum ilavesi ile hazırlanan kuponlar arasındaki istatistiksel anlamlı farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$). ^{X-Y} Farklı harfler kalsiyum ilaveli veya ilave edilmeden farklı birikim sıcaklıklarında hazırlanan kuponlar arasındaki istatistiksel anlamlı farklılığı göstermektedir ($P < 0.05$).

MPC-1: *Stainless steel coupon after fouling with milk protein concentrate*, MPC-2: *Stainless steel coupon after rinsing with water*, MPC-3: *Stainless steel coupon after alkaline cleaning*, MPC-4: *Stainless steel coupon after enzymatic cleaning*. ^{a-b} Different letters indicated a statistically significant difference between coupons fouled with and without calcium addition for the same fouling temperature ($P < 0.05$). ^{X-Y} Different letters indicated a statistically significant difference between coupons prepared at different fouling temperatures for the same solution with or without calcium addition ($P < 0.05$).

Çizelge 1 incelendiğinde, süt protein konsantrisine ilave edilen kalsiyumun birikim miktarlarını önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir ($P < 0.05$). Benzer şekilde, Khaldi vd. (2015), peynir altı suyu protein çözeltisine farklı konsantrasyonlarda (70 to 87.5 mg L⁻¹) kalsiyum ilavesinin plakalı ısı değiştirici yüzeylerindeki birikimlerine etkisini değerlendirmiş ve ilave edilen kalsiyum oranının artmasıyla birikim miktarının büyük ölçüde arttığını vurgulamıştır. Jimenez vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada da, peynir altı suyu protein konsantratına kalsiyum ilavesinin paslanmaz çelik yüzeylerde oluşturduğu birikim miktarını arttırdığını tespit etmiştir. Araştırmacılar, kalsiyum ilave edilmeden oluşan birikimlerin ince, pürüzsüz ve homojen olduğunu, tersi durumda ise yüzeyde kalın ve sıkı bir kalıntı meydana geldiğini vurgulamıştır.

Birikimin bileşimi ve görünüşünü etkileyen bir diğer etken ise uygulanan ısıl işlem sıcaklığıdır. Literatürde, süt kaynaklı birikimler uygulanan sıcaklığa göre A ve B tipi olmak üzere iki ana kategoriye ayrılmıştır (Lalande vd., 1985; Foster vd., 1989; Visser ve Jeurink, 1997). A tipi birikimin, pastörizasyon koşullarında (100 °C altında, genellikle 75 °C'de başlar), daha çok peynir altı suyu proteinlerinden oluştuğu, beyaz, ince, yumuşak ve süngerimsi yapıda olduğu belirtilmiştir (Burton, 1968; Nielsen vd., 1995; Petit vd., 2013). B tipi birikim ise, sterilizasyon koşullarında (110 °C üzerinde), çoğunlukla minerallerden (kalsiyum fosfat ve sitrat gibi) ve düşük oranlarda proteinden (%15-20) oluşan gri ve sert yapıdadır (Changani vd., 1997; Visser ve Jeurink, 1997; Hagsten vd., 2016). Bu nedenle, çalışma kapsamında, süt protein konsantrisi ile hazırlanan birikimlerin 65, 90 ve 110 °C olmak üzere farklı yüzey sıcaklıkları (hem A tipi hem B tipine örnek sıcaklık) ile oluşturulması sağlanmıştır. Süt protein konsantrisinin (SPK-1) hem kalsiyum ilave edildiği hem de ilave edilmediği durumlarda uygulama sıcaklığındaki artış ile paslanmaz çelik yüzeylerdeki birikiminin arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Süt protein konsantrisi ile farklı sıcaklıklarda birikim sağlanmış paslanmaz çelik yüzeylerin

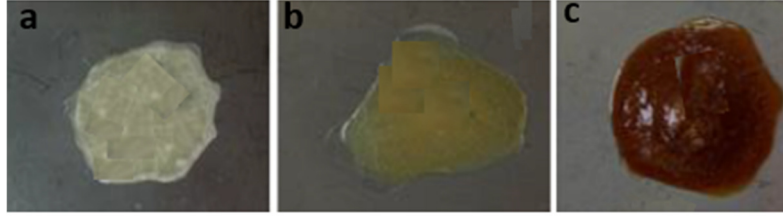
(SPK-1'e ait görüntüler) bazı temsili görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Genel olarak, süt protein konsantrisinin güçlü bir şekilde paslanmaz çelik yüzeye tutunduğu, uygulanan birikim sıcaklığına bağlı olarak yüzeyde açık kahverengi ile koyu kahverengi arasında değişen bir birikim meydana getirdiği belirlenmiştir. Çalışmada özellikle, birikim işlemi süresince uygulanan sıcaklık arttığında daha kahverengi bir birikimin oluştuğu dikkati çekmektedir (Şekil 1). Birikimdeki bu kahverengiliğin artışı, özellikle 110 °C sıcaklık uygulamasında daha bariz görülmektedir. Bu sonuç, daha önce gözlemlenen endüstriyel koşullarda tespit edilmiş süt birikimleri ile benzerlik göstermektedir (Barish ve Goddard, 2013). Paslanmaz çelik yüzeyde meydana gelen bu rengin özellikle süt proteinleri ve şekerleri (laktoz) arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonuyla ilgili olması muhtemeldir (Guerrero-Navarro vd., 2019). Bu durumda, uygulanan sıcaklığın artmasıyla hız kazanabilecek Maillard reaksiyonu, birikim çözeltisindeki bileşenlerin yüzeydeki tutunumunu teşvik edebilecektir. Yani, yüzeylerdeki yüksek termal yükün birikimi ve Maillard reaksiyonu hızının artması ile bileşenler yüzeye daha kuvvetli tutunma eğilimi oluşturarak, birikim kaynaklı meydana gelebilecek problemlerin artmasını tetikleyebilecektir (Barish ve Goddard, 2013; Guerrero-Navarro vd., 2019).

Temizleme etkinliğinin kalıntı miktarı ve FTIR analizi ile değerlendirilmesi

Paslanmaz çelik yüzeylerdeki birikim sonrası kalıntıların uzaklaştırılması için su ile çalkalama (SPK-2), alkali temizleme (SPK-3) ve enzimatik temizleme (SPK-4) işlemleri uygulanmıştır. Bu amaçla, birikim işlemi öncesi ve temizleme işlemi sonrasında kuponların ağırlıkları tespit edilmiş ve temizleme etkinliği hesaplanarak belirlenmiştir (Çizelge 1, Şekil 2). Farklı sıcaklık uygulaması ve kalsiyum ilavesi ile hazırlanan birikim çözeltilerinin temizleme işlemleri sonrasında tespit edilen kalıntı miktarlarının, SPK-2, SPK-3 ve SPK-4 için sırasıyla ortalama 9.82-10.60 mg/cm², 4.12-4.64 mg/cm² ve 2.56-3.99 mg/cm² aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durumda, en yüksek kalıntı miktarlarının su ile çalkalama işlemi sonrası, en düşük kalıntı miktarlarının ise enzimatik temizleme işlemi ile

elde edildiği tespit edilmiştir. Her bir temizleme işlemi ayrı ayrı incelendiğinde, birikim işlemi süresince uygulanan sıcaklığın artışının yüzeylerde temizleme sonrası kalan kalıntı miktarlarının artmasına yol açtığı belirlenmiştir. Diğer bir deyişle, uygulanan birikim sıcaklığının azalmasıyla yüzeylerdeki birikimlerin daha çok uzaklaştırılabileceği tespit edilmiştir. Birikim çözeltisine ilave edilen kalsiyumun da temizleme sonrası meydana gelen kalıntı miktarına etki ettiği belirlenmiştir. Her bir birikim sıcaklığında, birikim çözeltisine ilave edilen kalsiyumun yüzeyde tutunan kalıntı miktarının artmasına yol açtığı saptanmıştır. Bu sonuçlar, birikim sonrası elde

edilen birikim miktarları ile benzerlik göstermektedir. Dolayısıyla, birikimin artmasını teşvik eden uygulama sıcaklığının artması ve kalsiyum ilavesi, temizleme işlemleri sonrası yüzeyde kalan kalıntı miktarının artmasını da teşvik edebilmektedir. Benzer şekilde, Khaldi vd. (2015) tarafından birikim işlem parametrelerinin ve birikim çözeltisindeki kalsiyum miktarının peynir altı suyu proteinlerinin paslanmaz çelik yüzeylerde proteinlerin adhezyon kuvvetlerini ve kalıntının yapısal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği, özellikle kalsiyum miktarındaki artış ile meydana gelen birikimlerin temizlenmesinin daha güç olduğu bildirilmiştir.

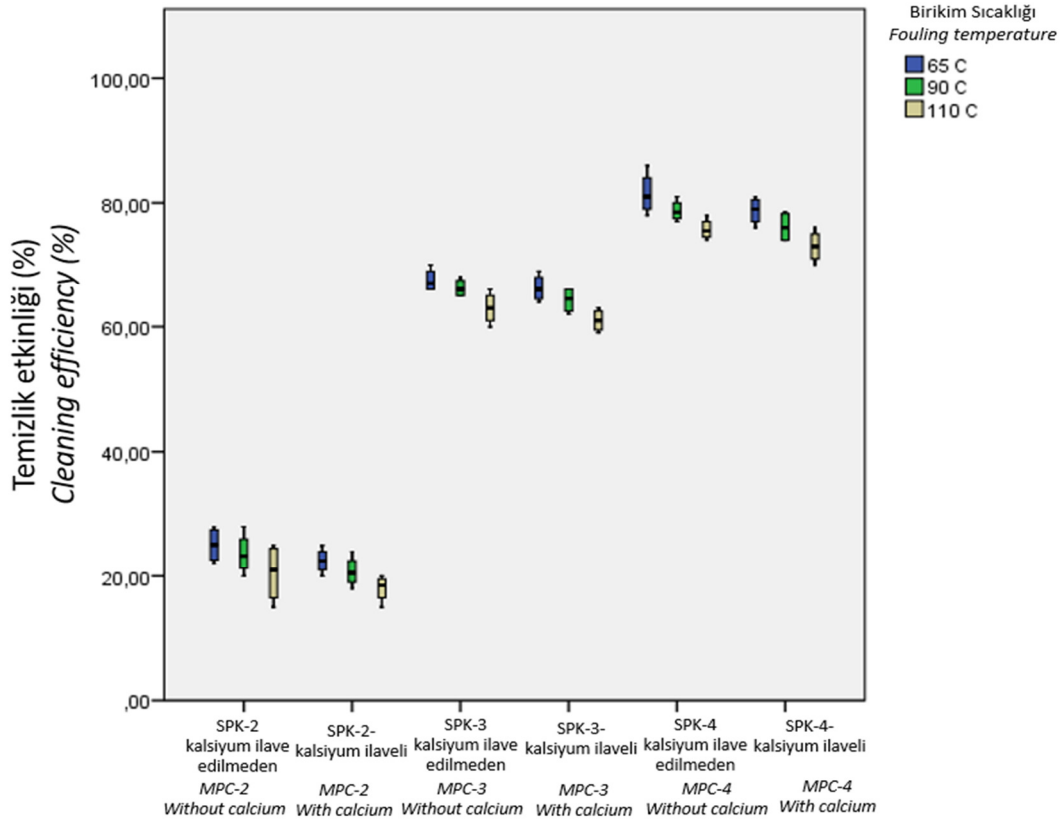


Şekil 1. Farklı birikim sıcaklıklarında süt protein konsantrisi birikimi sağlanan paslanmaz çelik yüzeylerden temsili görüntüler. a: 65 °C, b: 90 °C, c: 110 °C

Figure 1. Representative images of stainless steel coupons fouled with milk protein concentrate at different temperatures. a: 65 °C, b: 90 °C, c: 110 °C

Süt protein konsantrisi ile birikim sağlanan paslanmaz çelik kuponların su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleyiciler ile temizleme işlemlerinin etkinliği Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2'deki sonuçlar, süt protein konsantrisi birikimini temizlemek için uygulanan su ile çalkalama işleminin etkinliğinin %18.00-25.08 aralığında değiştiğini göstermektedir. Alkali ve enzimatik temizleme işlemlerinin etkinliklerinin ise sırasıyla %61.00-66.25 ve %73.00-81.50 aralığında olduğu belirlenmiştir (Şekil 2). Bu durumda, süt protein konsantrisine kalsiyum ilave edildiği ve 110 °C sıcaklığın uygulandığı, ardından sadece su ile çalkalama işleminin uygulandığı yüzeylerde en yüksek kalıntıyla karşılaşıldığı belirlenmiştir. En yüksek temizleme işlemi etkinliği ise, birikimin kalsiyum ilave edilmeden ve 65 °C'de sağlandığı, ardından enzimatik temizleme işleminin uygulandığı yüzeyde tespit edilmiştir. Özellikle uygulanan birikim işlemi sıcaklıklarının ve temizleme işlemi yönteminin yüzeyde meydana gelen süt protein konsantrisi kalıntılarının uzaklaştırılmasında önemli etkiler meydana

getirdiği belirlenmiştir ($P < 0.05$). Paslanmaz yüzey kuponlarda farklı temizleme ajanlarının süt birikimine etkisinin incelendiği bir çalışmada da, temizleme etkinliğinin benzer aralıklarda (%73.31–80.43) olduğu belirlenmiştir (Guerrero-Navarro vd., 2019). Bu verilerin sonucunda, süt protein konsantrisi birikimlerine uygulanan enzimatik temizleme işleminin işlem koşullara bağlı olarak %80'nin üzerinde temizleme etkinliğini sağlayabileceği belirlenmiştir. Enzimatik temizleme ile alkali temizleme yöntemine kıyasla daha yüksek temizleme etkinliğinin sağlanabilmesi kimyasal kullanımının azalması, temizleme için kullanılacak su miktarının, sürenin ve enerjinin azalması gibi avantajlar sağlayabileceği düşünülmektedir. Ancak, enzimatik temizleyicilerin ürün maliyetinin çok daha yüksek olması (Guerrero-Navarro vd., 2022), endüstriyel kullanımlarında maliyet kıyaslamalarının yapılması gerekliliğini de göstermektedir.



Şekil 2. Süt protein konsantresi birikimine su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme işlemlerinin etkinliği

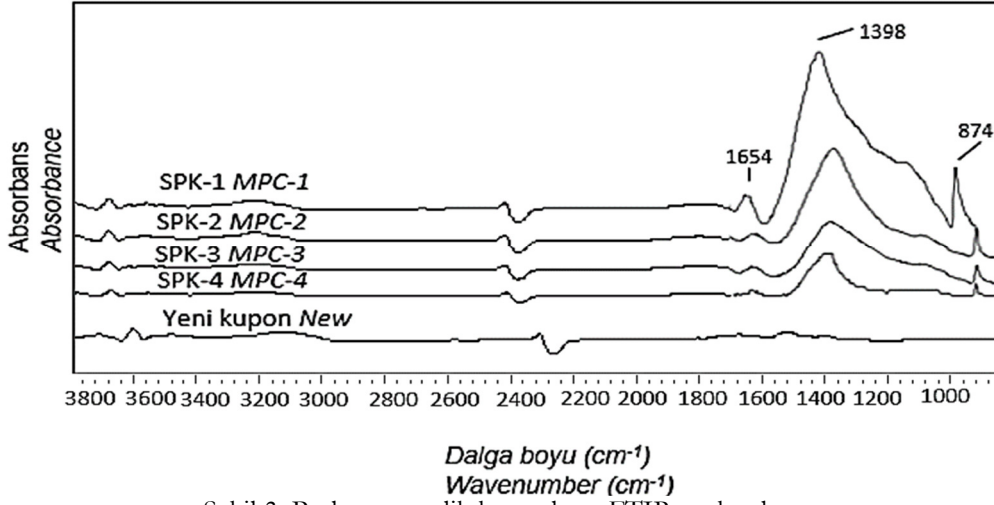
Figure 2. The effectiveness of rinsing with water, alkaline and enzymatic cleaning processes on milk protein concentrate accumulation

Temizleme etkinliği, $(A-B/A)*100$ formülü ile hesaplanmıştır. Formülde A, birikmiş kuponun birikim miktarını (SPK-1), B, temizleme işlemi yapılmış kuponun kalıntı miktarını (SPK-2, SPK-3 veya SPK-4) ifade etmektedir. SPK-1: Süt protein konsantresi ile birikim sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-2: Su ile çalkalama sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-3: Alkali temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon, SPK-4: Enzimatik temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon. Her kutu grafiğinin içinde yer alan çizgi medyanı temsil etmektedir.

Cleaning efficiency calculated according to the formulation: $(A-B/A)*100$. A indicated the area of fouled coupon (MPC-1), B: indicated the are of cleaned coupon (MPC-2, MPC3,MPC-4). MPC-1: Stainless steel coupon after fouling with milk protein concentrate, MPC-2: Stainless steel coupon after rinsing with water, MPC -3: Stainless steel coupon after alkaline cleaning, MPC -4: Stainless steel coupon after enzymatic cleaning. The line inside each boxplot represents the median.

Paslanmaz çelik yüzeylerde, birikim ve temizleme etkinliğinin değerlendirilebilmesi için birikim miktarının yanı sıra konfokal taramalı lazer mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, elektron-prob mikro analizleri, atomik kuvvet mikroskopisi ve X-Ray foto-elektron spektroskopisi gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir (Jimenez vd., 2013; Hagsten vd., 2016; Khaldi vd., 2018; Yang vd., 2018; Guerrero-Navarro vd., 2020; Guerrero-Navarro

vd., 2022). Çalışmada süt protein konsantresi ile birikim sağlanmış yüzeyler hızlı bir yöntem olan FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 3'de, birikim sonrası ve farklı temizleme işlemleri (su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme) uygulanan yüzeylerden FTIR spektrometresi ile ölçülen $4.000-650 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda toplanan FTIR spektraları verilmiştir. Ayrıca, kıyas amacıyla yeni (birikim sağlanmamış) yüzeylerden de spektra alınmıştır.



Şekil 3. Paslanmaz çelik kuponların FTIR spektraları

Figure 3. FTIR spectra of stainless steel coupon

SPK-1: Süt protein konsantrisi ile birikim sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-2: Su ile çalkalama sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-3: Alkali temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon, SPK-4: Enzimatik temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon, Yeni: Birikim uygulanmamış boş paslanmaz çelik kupon.

MPC-1: Stainless steel coupon after fouling with milk protein concentrate, MPC-2: Stainless steel coupon after rinsing with water, MPC-3: Stainless steel coupon after alkaline cleaning, MPC-4: Stainless steel coupon after enzymatic cleaning. New: Unfouled stainless steel coupon.

Şekil 3 incelendiğinde, yeni (birikim uygulanmamış) yüzeylerden spesifik bir fonksiyonel grup titreşimlerinden kaynaklanan herhangi bir spektral bant elde edilmemiştir. Birikim sağlanan yüzeylerden alınan spektra incelendiğinde ise birtakım ayırıcı bölgeleri oluşturan fonksiyonel gruplar olduğu görülmektedir. Bu birikim sağlanan yüzeyde özellikle $\sim 1656 \text{ cm}^{-1}$, 1398 cm^{-1} ve 875 cm^{-1} 'de yoğun ve geniş bantlar dikkati çekmektedir. Dolayısıyla, bu bantların yeni ve birikim sağlanan yüzeyler arasındaki farklılıkların tespit edilebilmesi için kullanılabileceğini gösterebilir. Genel olarak, orta infrared bölgesinde proteinlerin oluşturduğu absorptans bantların amit I, amit II ve amit III bölgeleri olmak üzere sırasıyla ~ 1650 , 1398 ve 1240 cm^{-1} 'de görüldüğü bilinmektedir (Stuart, 2004). Dolayısıyla, birikim sağlanan kuponlardan $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilen spektral bant, proteinlerin amit I bölgesi ile ilişkilendirilebilir. Literatürde, bu bandın genel olarak proteinlerin C=O gerilmesi, N-H bükülmesi veya C-N gerilmesinden kaynaklanabileceği bildirilmiştir (Stuart, 2004, Deniz vd., 2018). Şekil 3 incelendiğinde, birikim uygulanan yüzeylerden alınan spektradaki en güçlü ve geniş bandın ~ 1398

cm^{-1} 'de elde edildiği görülmüştür. Bu bant ise proteinlerin amit III bölgesinden kaynaklanmaktadır. $1241\text{--}1472 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede yer alan absorpsiyon bantları C-N gerilmesi ve N-H bükülmesi (amit III) titreşimleriyle ilişkili olduğu bilinmektedir (Su vd., 2010). Birikim sağlanan yüzeyden elde edilen spektrada yer alan bir diğer güçlü bandın ise $\sim 875 \text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu belirlenmiştir. Bu bant daha çok karbonhidrat titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. Wu vd. (2007) tarafından süttozlarının IR spektralarındaki $1250\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgenin karbonhidratların (özellikle laktoz içeriğinden kaynaklı) C-O titreşimleriyle ilişkilendirilmiştir. Benzer şekilde, Zhou vd. (2006) ise farklı süt tozlarında $1250\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgenin, laktoz içeriğinden kaynaklanan karbonhidrat grubuna ait C-O titreşimlerini temsil ettiğini belirtmişlerdir. Bu spektralar değerlendirildiğinde, süt protein konsantrisi ile birikim sağlanan kupondan elde edilen bu spesifik titreşimlerin, daha çok protein ve karbonhidrat ile ilişkili olduğu söylenebilir. Ayrıca, yağ absorpsiyonuna karşılık gelen bölgelerde (örneğin ~ 2874 , 1745 , $1477\text{--}1400$, 1240 ve 1175 cm^{-1}) belirgin bir titreşim meydana

gelmediği, dolayısıyla yağın herhangi bir titreşim oluşturmadığı belirlenmiştir. Benzer şekilde literatürde, yağlı süt ile oluşan birikimlerde bile yağın önemli miktarlarda bulunmadığı, yani birikimde önemsiz düzeyde etkisinin olduğu belirtilmiştir (Burton, 1968).

Su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme işlemleri sonrası hazırlanan kuponların yüzeylerinden elde edilen spektralar Şekil 3'de verilmiştir. Su ile çalkalama işlemi sonrası elde edilen spektra ile birikim sağlanan yüzeyden elde edilen spektranın birbirine daha çok benzerlik gösterdiği, belirgin titreşimlerin aynı bölgelerde meydana geldiği tespit edilmiştir. Alkali ve enzimatik temizleme işlemleri sonrasında kuponlardan alınan spektralarda ise, belirtilen bölgelerde titreşimlerin olduğu, ancak birikim sağlanan yüzey spektrasına kıyasla daha az yoğun olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, spektralar arasında gözle görülür farklılığın olmaması temizleme etkinliğinin değerlendirilebilmesi için belirlenen bu spektral bantların alanlarının hesaplanması ile sağlanabileceği öngörülmüştür. Ayrıca, kıyas amacıyla çok değişkenli analiz tekniklerinin uygulanması da uygun bulunmuştur.

Wemsey Diagne vd. (2013) tarafından, ATR-IR tekniğinde elde edilen spektrallardan hedef bölgeler seçilerek yükseklik oranlarına dayalı kantitatif kıyaslamaların yapılabileceği bildirilmiştir. Dolayısıyla, bu çalışmada birikim

sağlanan, birikim sonrası su ile çalkalama, alkali temizleme ve enzimatik temizleme işlemleri uygulanan yüzeylerin spektralarından elde edilen belirgin titreşimlerin alanlarının kıyaslanması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla, bu yüzeylerden alınan 3 belirgin bölgenin (~ 1654, 1398 ve 874 cm^{-1}) alanlarının belirlenmesi ve temizleme etkinliğinin bu alanların kıyaslanmasıyla değerlendirilebileceği düşünülmüştür. Çizelge 2'de bu bölgelerde meydana gelen spektral bantların alanları verilmiş ve bu alanlardan yola çıkılarak su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme işlemlerinin etkinliği her bir spektral bant için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu durumda, amit I (1654 cm^{-1}), amit III (1398 cm^{-1}), ve karbonhidrat (874 cm^{-1}) bölgeleri için sırasıyla su ile çalkalama işleminin etkinliğinin % 62, 15 ve 26, alkali temizleme işleminin etkinliğinin %94, 64 ve 79, enzimatik temizleme işleminin etkinliğinin ise %96, 70 ve 87 aralıklarında olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak, her bir bölge için en az etkin temizlemenin su ile çalkalama, en etkin temizlemenin ise enzimatik temizleme olacağı belirlenmiştir. Dolayısıyla FTIR ile elde edilen bu sonuçların, Çizelge 1'de verilen temizleme sonrası belirlenen kalıntı miktarları ile de uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca, birikim sağlanan yüzeyde saptanan en yüksek alana sahip bölgenin amit III (1398 cm^{-1}) bölgesi olduğu ve bu fonksiyonel grup kaynaklı kalıntının uzaklaştırılmasının daha güç olduğu söylenebilir.

Çizelge 2. Paslanmaz çelik kuponlara ait spesifik bölgelerde meydana gelen spektral bantların alanları
Table 2. The area of spectral band taken from specific sections of stainless steel coupons

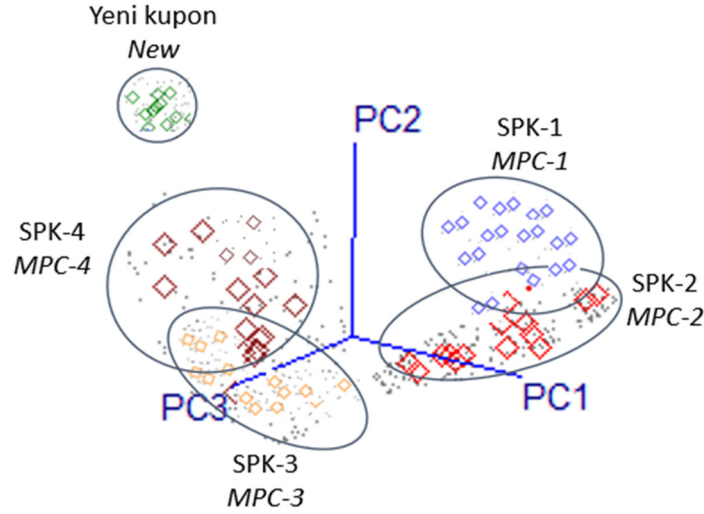
Dalga boyu (cm^{-1}) Wavenumber (cm^{-1})	Bantların ortalama alanları Average area of each band				Temizleme etkinliği* Cleaning efficiency*		
	SPK-1 MPC-1	SPK-2 MPC-2	SPK-3 MPC-3	SPK-4 MPC-4	Su ile çalkalama etkinliği (%) Efficiency of rinsing with water	Alkali temizleme etkinliği (%) Efficiency of alkaline cleaning	Enzimatik temizleme etkinliği (%) Efficiency of enzymatic cleaning
874	3.92±0.10	2.93±0.08	0.81±0.01	0.48±0.01	26±0.02	79±0.02	87±0.08
1398	72.33±0.20	61.02±0.10	25.87±0.09	22.76±0.08	15±0.01	64±0.03	70±0.09
1654	2.08±0.05	0.78±0.01	0.12±0.01	0.08±0.02	62±0.05	94±0.07	96±0.011

*Temizleme etkinliği, $(A-B/A)*100$ formülü ile hesaplanmıştır. Formülde A, birikmiş kuponun bant alanını (SPK-1), B, temizleme işlemi yapılmış kuponun bant alanını (SPK-2, SPK-3 veya SPK-4) ifade etmektedir.

*Cleaning efficiency calculated according to the formulation: $(A-B/A)*100$. A indicated the area of fouled coupon (MPC-1), B: indicated the are of cleaned coupon (MPC-2, MPC3,MPC-4).

Paslanmaz çelik yüzeylerin spektrumunda bazı benzer titreşimler gözlemlenmesi sebebiyle, çok değişkenli analiz tekniği kullanılarak örnekler arasındaki farklılıkların ortaya koyulması sağlanmıştır. Bu amaçla, ilk olarak SIMCA analizi için, spektrumlar, normalleştirme, yumuşatma ve 2. türev (Savitzky-Golay ikinci dereceden bir 35-nokta polinom filtre) kullanılarak işlenmiştir. SIMCA üç boyutlu sınıf projeksiyonu Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil 4'de farklı renkteki her bir sınıf farklı bir kuponu temsil etmektedir. SIMCA

üç boyutlu sınıf projeksiyonunda, birbirine benzer özelliğe sahip sınıflar daha yakın ve aynı grupta, farklı olan sınıflar ise birbirinden uzak görülmektedir. Bu durumda, birikim sağlanmış kupon ile su ile çalkalama yapılmış kupon birbirine yakın sınıflarda iken, alkali ve enzimatik temizleme işlemleri uygulanmış sınıflar birbirine daha yakın bulunmuştur. Yeni kupon sınıfına ise en yakın sınıf enzimatik temizleme uygulanmış sınıf olduğu belirlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Paslanmaz çelik kuponların SIMCA üç boyutlu sınıf projeksiyonu

Figure 4. SIMCA 3-d class projection of stainless steel coupon

SPK-1 (mavi): Süt protein konsantrisi ile birikim sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-2 (kırmızı): Su ile çalkalama sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-3 (turuncu): Alkali temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon, SPK-4 (bordo): Enzimatik temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon, Yeni (yeşil): Birikim uygulanmamış boş paslanmaz çelik kupon.

MPC-1 (blue): Stainless steel coupon after fouling with milk protein concentrate, MPC-2 (red): Stainless steel coupon after rinsing with water, MPC-3 (orange): Stainless steel coupon after alkaline cleaning, MPC-4 (claret red): Stainless steel coupon after enzymatic cleaning, New (green): Unfouled stainless steel coupon.

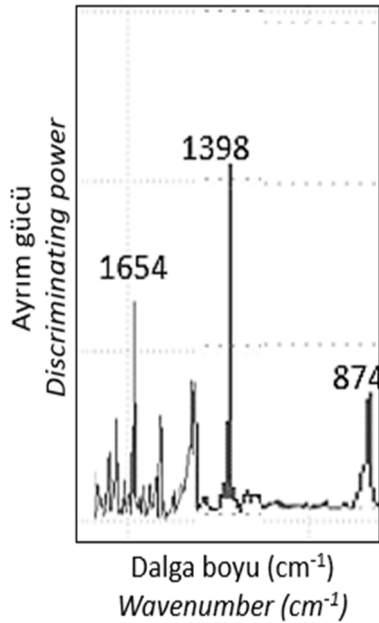
Ayrıca, sınıflar arası mesafeler (ICD) göre de bir ayırım yapılmıştır (Çizelge 3). Sınıflar arası mesafe (ICD), her bir sınıfın merkezinden Öklid mesafesi olarak bilinen birimsiz bir parametredir ve sınıflar arasındaki kimyasal kompozisyon farkıyla doğrusal olarak ilişkilidir. İki sınıf arasındaki bu değerin 3 veya 3'ten yüksek olması, bu iki sınıfın birbirinden önemli ölçüde farklı olduğunu göstermektedir (Vladisavljević vd., 2006). Bu durumda, birikim uygulanmış sınıf ile su ile çalkalanmış sınıf birbirine benzer sayılabilmektedir. Yeni kupona en yakın sınıfın ise 4.5 değeri ile enzimatik temizleme uygulanan

yüzey olduğu görülmektedir. Şekil 5'te ise örneklerin dalga sayılarına karşılık alınan ayırma güçleri gösterilmiştir. Bu şekilde yer alan en yüksek bantlarda sınıflar arası ayırma daha çok etkili bulunmuştur. Dolayısıyla, en yüksek ayırma güçleri 1654, 1398 ve 874 cm^{-1} dalga sayılarında görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, SIMCA analizi ile kombine kullanılacak FTIR spektroskopisinin paslanmaz çelik yüzeylerin sınıflandırılmasında ve temizleme etkinliğinin değerlendirilebilmesinde kullanılacağı belirlenmiştir.

Çizelge 3. Paslanmaz çelik kuponların SIMCA sınıflar arası mesafe değerleri
 Table 3. SIMCA Interclass distances of stainless steel coupons

	Yeni (boş) kupon <i>New</i>	SPK-1 <i>MPC-1</i>	SPK-2 <i>MPC-2</i>	SPK-3 <i>MPC-3</i>	SPK-4 <i>MPC-4</i>
Yeni (boş) kupon <i>New</i>	0.0	11.3	9.7	5.2	4.5
SPK-1 <i>MPC-1</i>	11.3	0.0	2.3	4.1	4.8
SPK-2 <i>MPC-2</i>	9.7	2.3	0.0	3.8	3.5
SPK-3 <i>MPC-3</i>	5.2	4.1	3.8	0.0	2.6
SPK-4 <i>MPC-4</i>	4.5	4.8	3.5	2.6	0.0

SPK-1: Süt protein konsantresi ile birikim sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-2: Su ile çalkalama sonrası paslanmaz çelik kupon, SPK-3: Alkali temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon, SPK-4: Enzimatik temizleme uygulanmış paslanmaz çelik kupon, Yeni: Birikim uygulanmamış boş paslanmaz çelik kupon.
MPC-1: Stainless steel coupon after fouling with milk protein concentrate, MPC-2: Stainless steel coupon after rinsing with water, MPC-3: Stainless steel coupon after alkaline cleaning, MPC-4: Stainless steel coupon after enzymatic cleaning, New: Unfouled stainless steel coupon.



Şekil 5. Paslanmaz çelik kuponların gruplandırılmasında dalga sayılarına karşılık alınan ayırım gücü grafiği

Figure 5. Discriminating power versus wavenumbers of stainless steel coupons

SONUÇ

Bu çalışmada, süt protein konsantresi birikimlerine farklı sıcaklık uygulamaları ve kalsiyum ilavesinin etkilerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, oluşan birikimlerin uzaklaştırılması için su ile çalkalama, alkali ve enzimatik temizleme solüsyonlarının etkinliklerinin değerlendirilmesi sağlanmıştır. Bu amaçlarla, hızlı, basit ve güvenilir yöntemlerden biri FTIR spektroskopisinin çok değişkenli veri analizi ile kombinasyonuna dayanarak farklı özelliklerdeki paslanmaz çelik yüzeylerin ayırt edilmesi üzerine çalışılmıştır. Mevcut çalışmada, süt protein konsantresine ilave edilen kalsiyumun ve uygulanan sıcaklığın artmasının birikim miktarını arttırdığı ve bu birikimin temizlenmesini zorlaştırdığı belirlenmiştir. Hem birikim miktarı hem de FTIR ile analizi ile değerlendirme yapıldığında, diğer işlemlere kıyasla enzimatik temizleme işleminin temizleme etkinliğinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. FTIR spektroskopisinin çok değişkenli analiz teknikleri ile kullanımının süt protein konsantresi birikiminin olduğu ve/veya temizlenmiş paslanmaz çelik yüzeylerin ayırılmasında kullanım

potansiyeli olabilecek bir teknik olduğu belirlenmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, paslanmaz çelik yüzeylerde farklı süt kaynaklı birikimlerin oluşturulması ile FTIR-ATR tekniği ile farklı spektroskopik ve mikroskopik tekniklerin kıyaslamaları üzerine çalışmaların gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarın makale ile ilgili herhangi bir kişi veya kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

YAZARLARIN KATKISI

Makalede, çalışma planının hazırlanması ve yürütülmesi, denemeler ve analizlerin gerçekleştirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı Müge Urgan Öztürk tarafından sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

Anonymous (2015). Chemical disinfectants and antiseptics - Quantitative non-porous surface test for the evaluation of bactericidal and/or fungicidal activity of chemical disinfectants used in food, industrial, domestic and institutional areas - Test method and requirements without mechanical action (Phase 2, Step 2). European Standard JNE-EN 13697:2015, 26 p.

AOAC (2012). Official Methods of Analysis the Association of Analytical Chemists. 19th Edition, Gaithersburg, MD, the USA.

Bansal, B., Chen, X.D. (2006). A critical review of milk fouling in heat exchangers. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5: 27–33. doi: 10.1111/j.1541-4337.2006.tb00080.x

Barish, J.A., Goddard, J.M. (2013). Anti-fouling surface modified stainless steel for food processing. *Food and Bioproducts Processing*, 91(4): 352–361. doi: 10.1016/j.fbp.2013.01.003

Barish, J.A., Goddard, J.M. (2014). Stability of nonfouling stainless steel heat exchanger plates against commercial cleaning agents. *Journal of Food Engineering*, 124: 143–151. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.10.009

Blanpain-Avet, P., Hédoux, A., Guinet, Y., Paccou, L., Petit, J., Six, T., Delaplace, G. (2012). Analysis by Raman spectroscopy of the

conformational structure of whey proteins constituting fouling deposits during the processing in a heat exchanger. *Journal of Food Engineering*, 110(1): 86–94. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.12.005

Boxler, C., Augustin, W., Scholl, S. (2013). Fouling of milk components on DLC coated surfaces at pasteurization and UHT temperatures. *Food and Bioproducts Processing*, 91(4): 336–347. doi: 10.1016/j.fbp.2012.11.012

Boxler, C., Augustin, W., Scholl, S. (2014). Composition of milk fouling deposits in a plate heat exchanger under pulsed flow conditions. *Journal of Food Engineering*, 121: 1–8. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.08.003

Burton, H. (1968). Deposits from whole milk in heat treatment plant – A review and discussion. *Journal of Dairy Research*, 35: 317–330.

Chang, I., Le Clech, P., Jefferson, B., Judd, S. (2002). Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 128 (11): 1018–1029. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:11(1018)

Changani, S.D., Belmar-Beiny, M.T., Fryer, P.J. (1997). Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14(4): 392–406. doi: 10.1016/S0894-1777(96)00141-0

Deniz, E., Altuntaş, E.G., Ayhan, B., İğci, N., Özel Demiralp, D., Candoğan, K. (2018). Differentiation of beef mixtures adulterated with chicken or turkey meat using FTIR spectroscopy. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42: 13767. doi: 10.1111/jfpp.13767

Foster, C.L., Britten, M., Green, M. (1989). A model heat-exchange apparatus for the investigation of fouling of stainless steel surfaces by milk. I. Deposit formation at 100 C. *Journal of Dairy Research*, 56: 201–209. doi: doi.org/10.1017/S002202990002642X

Fryer, P.J., Robbins, P.T., Asteriadou, I.K. (2013). Current knowledge in hygienic design: Can we minimise fouling and speed cleaning?. *Food*

- Engineering Series*, 1: 209–227. doi: 10.1016/j.profoo.2011.09.258
- Guerrero-Navarro, A.E., Ríos-castillo, A.G., Avila, C.R., Hascoët, A.S., Felipe, X., Jerez, J.J.R. (2019). Development of a dairy fouling model to assess the efficacy of cleaning procedures using alkaline and enzymatic products. *LWT - Food Science and Technology*, 106: 44–49. doi: 10.1016/j.lwt.2019.02.057
- Guerrero-Navarro, A.E., Ríos-Castillo, A.G., Ripolles-Avila, C., Felipe, X., Rodrigues-Jerez, J.J. (2020). Microscopic analysis and microstructural characterization of the organic and inorganic components of dairy fouling during the cleaning process. *Journal of Dairy Science*, 103: 2117–2127. doi: 10.3168/jds.2019-16957
- Guerrero-Navarro, A.E., Ríos-Castillo, A.G., Ripolles-Avila, C., Zamora, A., Hascoet, A.S., Felipe, X., Castillo, M., Rodrigues-Jerez, J.J. (2022). Effectiveness of enzymatic treatment for reducing dairy fouling at pilot-plant scale under real cleaning conditions. *LWT- Food Science and Technology*, 154: 112634. doi: 10.1016/j.lwt.2021.112634
- Hagsten, C., Altskär, A., Gustafsson, S., Lorén, N., Hamberg, L., Innings, F., Paulsson, M., Nylander, T. (2016). Composition and structure of high temperature dairy fouling. *Food Structure*, 7: 13–20. doi: 10.1016/j.foostr.2015.12.002
- IDF (1981). Milk—Determination of fat content—Gerber butyrometers. IDF Standard 4A, International Dairy Federation (IDF), Brussels, Belgium.
- IDF (1982). Determination of the total solid content (Cheese and processed cheese). IDF Standard 105, IDF International Dairy Federation (IDF), Brussels, Belgium.
- Jimenez, M., Delaplace, G., Nuns, N., Bellayer, S., Deresmes, D., Ronse, G., Alogaili, G. (2013). Toward the understanding of the interfacial dairy fouling deposition and growth mechanisms at a stainless steel surface: A multiscale approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 404: 192–200. doi: 10.1016/j.jcis.2013.04.021
- Khaldi, M., Blanpain-Avet, P., Guérin, R., Ronse, G., Bouvier, L., André, C., Bornaz, S. (2015). Effect of calcium content and flow regime on whey protein fouling and cleaning in a plate heat exchanger. *Journal of Food Engineering*, 147: 68–78. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.09.020
- Khaldi, M., Croguennec, T., Andre, C., Ronse, G., Jimenez, M., Bellayer, S., Blanpain-Avet, P., Bouvier, L., Six, T., Bornaz, S., Jeantet, R., Delaplace, G. (2018). Effect of the calcium / protein molar ratio on β -lactoglobulin denaturation kinetics and fouling phenomena. *International Dairy Journal*, 78: 1–10. doi: 10.1016/j.idairyj.2017.10.002
- Lalande, M., René, F., Tissier, J.P. (1989). Fouling and its control in heat exchangers in the dairy industry, *Biofouling*, 1: 233–250. doi: 10.1080/08927018909378111
- Liu, D. Z., Jindal, S., Amamcharla, J., Anand, S., Metzger, L. (2017). Evaluation of a sol-gel-based stainless steel surface modification to reduce fouling and biofilm formation during pasteurization of milk. *Journal of Dairy Science*, 100(4): 2577–2581. doi: 10.3168/jds.2016-12141
- Magens, O.M., Hofmans, J.F.A., Adriaenssens, Y., Wilson, D.I. (2019). Comparison of fouling of raw milk and whey protein solution on stainless steel and fluorocarbon coated surfaces: Effects on fouling performance, deposit structure and composition. *Chemical Engineering Science*, 195: 423–432. doi: 10.1016/j.ces.2018.09.039
- Nielsen, B.T., Singh, H., Latham, J.M. (1995). Aggregation of bovine β -lactoglobulin A and B on heating at 75 °C. *International Dairy Journal*, 6: 519–527. doi: 10.1016/0958-6946(95)00022-4
- Petit, J., Herbig, A., Moreau, A., Delaplace, G. (2011). Influence of calcium on β -lactoglobulin denaturation kinetics: Implications in unfolding and aggregation mechanisms. *Journal of Dairy Science*, 94(12): 5794–5810. doi: 10.3168/jds.2011-4470
- Petit, J., Six, T., Moreau, A., Ronse, G., Delaplace, G. (2013). β -lactoglobulin denaturation, aggregation, and fouling in a plate heat exchanger: Pilot-scale experiments and dimensional analysis.

- Chemical Engineering Science*, 101: 432–450. doi: 10.1016/j.ces.2013.06.045
- Santos, P.M., Pereira-Filho, E.R., Rodriguez-Saona, L.E. (2013). Rapid detection and quantification of milk adulteration using infrared microspectroscopy and chemometrics analysis. *Food Chemistry*, 138(1): 19–24. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.10.024
- Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, the UK, 248 p.
- Su, J.F., Huang, Z., Yuan, X.Y., Wang, X.Y., Li, M. (2010). Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. *Carbohydrate Polymers*, 79(1): 145–153. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.07.035
- Visser, J., Jeurink, T.J.M. (1997). Fouling of heat exchangers in the dairy industry. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14(4): 407–424. doi: 10.1016/S0894-1777(96)00142-2
- Vladisavljević, G.T., Surh, J., McClements, J.D. (2006). Effect of emulsifier type on droplet disruption in repeated Shirasu porous glass membrane homogenization. *Langmuir*, 22 (10), 4526–4533. doi: 10.1021/la053410f
- Wallhäußer, E., Hussein, M.A., Becker, T. (2012). Detection methods of fouling in heat exchangers in the food industry. *Food Control*, 27(1): 1–10. doi: 10.1016/j.foodcont.2012.02.033
- Wemsy Diagne, N., Rabiller-Baudry, M., Paugam, L. (2013). On the actual clean-ability of polyethersulfone membrane fouled by proteins at critical or limiting flux. *Journal of Membran Science*, 425–426: 40–47. doi: 10.1016/j.memsci.2012.09.001
- Wilson, D.I. (2018). Fouling during food processing – progress in tackling this inconvenient truth. *Current Opinion in Food Science*, 23: 105–112. doi: 10.1016/j.cofs.2018.10.002
- Wu, D., He, Y., Feng, S. and Sun, D.W. (2007). Study on infrared spectroscopy technique for fast measurement of protein content in milk powder based on LS-SVM. *Journal of Food Engineering*, 84(1): 124–131. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.04.031
- Yang, W., Li, D., Dong, X., Mercadé-Prieto, R. (2018). Effect of calcium on the fouling of whey protein isolate on stainless steel using QCM-D. *Chemical Engineering Science*, 177: 501–508. doi: 10.1016/j.ces.2017.12.004
- Zhou, Q., Sun, S.Q., Yu, L., Xu, C.H., Noda, I. and Zhang, X.R. (2006). Sequential changes of main components in different kinds of milk powders using two-dimensional infrared correlation analysis. *Journal of Molecular Structure*, 799: 77–84. doi: 10.1016/j.molstruc.2006.03.025
- Zouaghi, S., Bellayer, S., Thomy, V., Daargent, T., Coffinier, Y., Andre, C., Delaplace, G., Jimenez, M. (2019). Biomimetic surface modifications of stainless steel targeting dairy fouling mitigation and bacterial adhesion. *Food and Bioprocess Technology*, 113: 32–38. doi: 10.1016/j.fbp.2018.10.012
- Zouaghi, S., Six, T., Nuns, N., Simon, P., Delaplace, G. (2018). Influence of stainless steel surface properties on whey protein fouling under industrial processing conditions. *Journal of Food Engineering*, 228: 38–49. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2018.02.009