

GIDALARIN NEM SORPSİYON İZOTERMLERİNİN BELİRLENMESİ ve EŞİTLİKLERİNİN ÇÖZÜMÜ

Mustafa Erbaş¹, Cihadiye Candal¹, Özlem Kılıç¹, Ceren Mutlu^{1,2*}

¹Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

²Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Balıkesir

Geliş tarihi / Received: 20.07.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 24.11.2015

Kabul tarihi / Accepted: 17.02.2016

Özet

Nem sorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta gıdanın su içeriğinin (m) gıdanın su aktivitesine (a_w) karşı grafik edilmesiyle ($m=f(a_w)_T$) oluşturulan ve gıdanın durumu hakkında oldukça yararlı bilgiler veren grafiklerdir. Bu nedenle gıdaların sorpsiyon izotermelerini temsil edebilmek için su aktivitesi, gıdanın nem içeriği ve suyun bağlanma enerjisi arasındaki ilişkiyi dikkate alan; *GAB*, *BET*, *Halsey*, *Henderson* gibi çok sayıda sorpsiyon eşitliği geliştirilmiştir. Bu çalışmada; sorpsiyon izotermi deneysel olarak belirlenmesi, sorpsiyon eşitlik sabitlerinin anlamları ve eşitliklerinin çözümü derlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Su aktivitesi, sorpsiyon izotermi, sorpsiyon eşitlikleri, *GAB*, *BET*

DETERMINATION and SOLUTION of MOISTURE SORPTION ISOTHERMS of FOODS

Abstract

Moisture sorption isotherms are determined at a constant temperature by drawing a graph ($m=f(a_w)_T$) of water content (m) and water activity (a_w) of food and they give us very useful information about condition of food. Some equations such as *GAB*, *BET*, *Halsey* and *Henderson*, considering relation among water activity, moisture content and binding energy of water, have been developed in order to symbolize sorption isotherms of food. Experimental determination of sorption isotherms, means of constants, and solving of sorption equations were reviewed in this article.

Keywords: Water activity, sorption isotherms, sorption equations, *GAB*, *BET*

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ cerenmutlu@akdeniz.edu.tr,

© (+90) 242 310 6575,

☎ (+90) 242 227 4564

GİRİŞ

Su ve gıda arasındaki fizikokimyasal ilişkiyi anlamak gıdanın kalite stabilitesinin devamlılığı bakımından oldukça önemlidir (1-5). Gıdaların kalite stabiliteleri herhangi bir sıcaklıktaki denge nem içeriği ve su aktivitesi arasındaki ilişkinin bir sonucu olup, bu ilişki nem sorpsiyon izotermi olarak ifade edilmektedir (5-8). Gıdaların özellikleri üzerine, gıdanın su içeriğinden (m ; g su/100g kurumadde) ziyade su aktivitesi etkili olur. Su aktivitesi ($a_w = P/P'$); gıdanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak gıdadaki suyun fizikokimyasal durumu hakkında bilgi veren ve su içeriğinden bağımsız olan bir büyüklük olup, gıdadaki suyun buhar basıncının (P) aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına (P') oranı olarak tanımlanır (1, 9). Genel olarak su aktivitesi üzerine; gıda bileşenlerindeki su tutma özelliğine sahip aktif uçlar, suda çözünen gıda bileşenlerinin suyun koligatif özellikleri üzerine etkisi, su ile gıdanın yüzeyi arasındaki etkileşimler ve gıdanın kapiller özellikleri gibi etkenler kompleks bir şekilde etkili olmakta ve bunların toplam etkileri ancak sorpsiyon izotermi ile ölçülebilmektedir (1,7). Bu çalışmada; sorpsiyon izotermi deneysel olarak belirlenmesi, sorpsiyon eşitliklerinin çözümü, eşitlik sabitlerinin anlamı ve izotermi gıda stabilitesindeki önemi derlenmiştir.

NEM SORPSİYON İZOTERMLERİNİN BELİRLENMESİ

Gıdaların nem sorpsiyon izotermi belirlenmedeki en temel yaklaşım, gıdanın sabit sıcaklıkta farklı su aktivitesi değerine sahip kapalı ortamlar içerisinde bekletilmesi ve su buharı kazancından veya kaybından kaynaklanan ağırlık değişiminin statik veya dinamik olarak takip edilmesidir (10). Ağırlık değişimlerinin takibi; statik yöntemlerde gün veya hafta gibi uzun zaman aralıklarıyla yapılırken, dinamik yöntemlerde ise dakika gibi kısa zaman aralıklarıyla yapılır. Statik yöntemlerde örneğin içerisinde bulunduğu atmosfer sabit iken, dinamik yöntemlerde bir yük hücresi üzerinde bulunan örnek (5mg) üzerinden su buharı içeriği kontrol edilen bir atmosfer, sürekli bir döngü ile geçirilir (11). Dinamik yöntemler pahalı olmakla birlikte yüksek nem içeriği nedeniyle mikrobiyolojik olarak bozulma riski taşıyan örneklerin sorpsiyon özelliklerini kısa sürede belirlemeye elverişli olması nedeniyle kullanılabilir (12, 13).

SABİT SU AKTİVİTESİ ORTAMLARININ SAĞLANMASI VE DİKKAT EDİLECEK HUSUSLAR

Sorpsiyon izotermi belirlenmesinde 0 ve 1 değerleri arasında sabit su aktivitesini temin eden çok sayıda ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Deneysel çalışma için sabit su aktivitesi değerine sahip ortamların oluşturulmasında; asitler, alkoller ve

tuzlar gibi farklı kimyasal maddeler ve mekanik teknikler kullanılabilir (14). Sabit su aktivitesi ortamı hazırlamada, sülfürik asit (14) ve gliserolün farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanılabilir (8). Ancak bu maddelerin çözeltileri ile sağlanan su aktivitesi değerleri çözeltilerin su buharı kazanım veya kaybına göre sürekli değişiklik göstermektedirler. Bu konsantrasyon değişikliklerinin de belirlenerek çözeltilerin sürekli olarak yeniden ayarlanması gerekmektedir. Ayrıca gliserolün uçuculuğa sahip olması ve polar uçları ile de gıdaya tutunabilmesi nedenleriyle izotermi belirlenmesinde hataya neden olabilmektedir. Farklı tuzların doymuş çözeltileri ile oluşturulan sabit su aktivitesi ortamları aşağıdaki konulara dikkat etmek koşuluyla en güvenilir yöntemdir. Doymuş tuz çözeltileri, analitik saflıkta tuzlar ve su kullanılarak en yüksek çalışma sıcaklığından bir miktar daha yüksek sıcaklıkta karıştırılarak hazırlanmalıdır. Tuz çözeltileri kap tabanında kristal çökelti (1-2 mm) oluşturacak şekilde ve az miktarlarda hazırlanmalıdır. Kullanılmadıkları zaman kapalı kaplarda tutulmalı ve kullanımlarından önce iyi bir şekilde karıştırılmalıdır. Bazı tuzlar (KBr, LiCl, NaNO₂, K₂Cr₂O₄) korozif ve toksik özellikleri ve bazı tuz (K₂CO₃) çözeltileri ise bünyelerinde fazla miktarda karbondioksit tutmaları sonucu değişken su aktivitesine sahip olmaları nedeniyle çalışmalarda tercih edilmemeli veya dikkatli olunmalıdır. Doymuş tuz çözeltilerinin su aktivitesi sıcaklık ile değişkenlik gösterir. Çünkü artan sıcaklıkla tuz daha fazla çözünür ve böylece buhar fazına geçebilecek su molekülü sayısını azaltıcı bir etki yapar. Buna karşın artan sıcaklık buhar fazına geçmeyi de teşvik eder. Bu iki etkinin karşılıklı büyüklüğüne göre tuz çözeltilerinin su aktivitesi sıcaklıkla değişir, ancak bu değişkenlik çoğunlukla su aktivitesinin azalışı yönünde gerçekleşir. Her tuz çözeltisi için her çalışma sıcaklığında su aktivitesi değeri ölçülerek veya literatürdeki doymuş tuz çözeltilerinin sıcaklık ve su aktivitesi ilişkisini gösteren eşitlikler kullanılarak su aktivitesi düzeltilmelidir.

İzotermi elde edilmesinde çalışmanın sıfıra yakın su aktivitesi değerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bunun için bir desikatörün içerisine nem çekici granül kalsiyum sülfat konularak hazırlanan ve oldukça düşük su aktivitesi değeri oluşturan (0.001) kuru desikatör yöntemi kullanılır. Neme doymuş kalsiyum sülfat 150 °C'de kurutularak yeniden kullanılabilir. Fosfor pentaoksit de iyi bir düşük su aktivitesi sağlayıcı (15) olmakla birlikte, neme veya organik çözücülere doyduğu zaman patlayıcı bir özellik kazanması nedeniyle çalışmalarda tercih edilmemelidir (16). Test edilecek örneğin miktana bağlı olarak desikatörler

veya hermetik kapaklı kavanozlar sorpsiyon ortamı olarak kullanılabilir (17). Desikatörler cam veya plastik olabilirler. Yüksek çalışma sıcaklığında (70 °C), plastiğin deforme olabileceği, metalik aksam içeren sorpsiyon ortamlarının ise yüksek su aktivitesinde pas oluşturabileceği ve bu pasın tartım hatalarına neden olabileceği dikkate alınmalıdır. Ayrıca yüksek su aktivitesi (>0.65) ve uygun sıcaklıkta mikrobiyal gelişmeye bağlı olarak örneklerde ağırlık kaybı veya kazancı olabileceği dikkate alınmalıdır. Bunu engellemek için sorpsiyon işlemine zarar vermeyecek şekilde ortamda anaerobik şartların oluşturulması veya uçucu bir antimikrobiyal ajanın (toluen vb.) (18, 19) küçük bir kap içerisinde sorpsiyon ortamına yerleştirilmesi gereklidir.

SORPSİYON ORTAMI VE ÖRNEĞİN ÖZELLİKLERİ

İzotermlerin belirlenmesinde 0.01-0.90 su aktivitesi aralığı oldukça kullanışlıdır. İzotermlerin belirlenmesinde olabildiğince çok noktada su aktivitesi değerinin kullanılması doğru ise de, en az 5, yaygın olarak ise 8 su aktivitesi noktasından izotermlerin belirlenmesi yeterli görülmektedir. Adsorpsiyon başlangıç su içeriğinin tek tabaka su içeriği altında olmasına dikkat edilmelidir. Eğer başlangıç su içeriği tek tabaka su içeriğinden yüksekte veya histerisiz bölgesinde tutulursa, tek tabaka su içeriğini ve histerisizi doğru şekilde belirlemek mümkün olmayacaktır. Farklı sıcaklık ve su aktivitesindeki sorpsiyon verilerine ulaşabilmek için izotermlerin en az 2 sıcaklıkta belirlenmesi gereklidir. Böylelikle istenilen sıcaklık ve su aktivitesindeki sorpsiyon verileri de Clausius-Clapeyron eşitliği kullanılarak hesap edilebilir. Ancak izotermlerin en az 3 sıcaklıkta belirlenmesi (20) hem interpolasyonu daha güvenilir hale getirmesi hem de sorpsiyon kinetiği verilerine de ulaşılabilmesi bakımından oldukça yararlıdır. Sorpsiyon işleminde kullanılacak örnek, gıdanın tamamını temsil edecek özellikte olmalıdır. Heterojen gıdalarda sorpsiyon örneğinin ana örneği bileşen ve oran olarak doğru temsil etmesi çok önemlidir. Geneli temsil eden 1 gram kadar örnek sorpsiyon işlemi için yeterlidir. Ancak daha büyük tek parça gıdalar (cips, bisküvi, kraker vb) da kullanılabilir. Gıdaların desorpsiyon izotermlerini belirlemek için, örnek olduğu gibi kullanılabilir, ancak adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için, herhangi bir olumsuz reaksiyona neden olmadan örneğin olabildiğince düşük su aktivitesi değerine kadar kurutulması gereklidir. Düşük sıcaklıkta (<40 °C) ve tedrici vakum (<100 mmHg) (21) uygulaması, kurutma için en uygun yöntemdir. Şekerlerin yanması ve nişastanın çirilenmesi gibi bileşen ve yapı değiştiren reaksiyonlar olduğu için yüksek sıcaklıkta kurutma uygulanmamalıdır. Örnekler, sorpsiyon

ortamı olarak kullanılan desikatör gibi doymuş tuz çözeltisi içeren ortamlara küçük cam kap içerisinde konulmalıdır. Bu küçük kapların önceden çalışma sıcaklığı ve su aktivitesi şartlarında bir süre dengelenmiş ve hassasiyetle darası alınmış olmalıdır. Darası alınan kaplara örnekler en az 2 paralel halinde ve hava sirkülasyonsuz bir ortamda yüksek hassasiyetle (0.0001 g) hızlı bir şekilde tartılmalıdır.

Sorpsiyon işleminde ağırlık dengelenmesinin gerçekleşebilmesi için nemin örnekteki bariyerleri aşması ve bulunduğu sıcaklıkta dengelenmesi gereklidir. Desikatörün hacmi ve örneğin miktarı dengelenme süresi üzerine etkili olur. Doymuş tuz çözeltisi desikatör atmosferiyle dengelenirken, atmosfer de gıda örneğiyle dengelenmektedir. Tuz çözeltisinin yüzey alanı örnek kabının yüzey alanından en az 10 kat ve desikatör hacmi de örnek hacminden en az 20 kat daha büyük olmalıdır. Tuz çözeltisinin küçük olan yüzey alanı, büyük desikatör atmosferi ve yüksek örnek miktarı dengelenmeyi geciktirici etki yapar. Gıdanın kapiller sistemindeki havanın sorpsiyon hızını düşürücü etkisini kırmak için örneğe uygulanacak vakum ve çözeltinin manyetik bir karıştırıcı ile örneğe sıçratılmadan karıştırılması dengelenme süresini kısaltır. Boyut küçültme işlemi de dengelenme süresini kısaltır, ancak ürünün sorpsiyon özelliklerini değiştirebileceği dikkate alınmalıdır. Dengelenme süresi sorpsiyon başlangıç su aktivitesi değerinden uzaklaştıkça artmaktadır. Dengelenme sürecinde, amorf katılarda olduğu gibi yeniden bir kristallenme olması da dengelenme süresini uzatmaktadır. Örneklerin dengelenme süreleri ön denemelerle belirlenebilmekte olup, gıdaların %99'unun 21 günden daha kısa sürede dengelendiği belirlenmiştir (2). Örneğin ağırlık değişimi belli aralıklarla takip edilerek, değişim 1 mg/g kurumadde değerinden daha az olduğunda örnek dengelenmiş kabul edilebilir (8). Yapılan tartımlarda sıcaklık farkından kaynaklanan çığ damlaları örneğe düşerek veya oluşan konveksiyon nedeniyle toz örnekler uçarak tartım hatalarına neden olabilir. Eğer sisteme bir vakum uygulaması yapılırsa, bu da tuz çözeltilerinin örneğe veya örnek kabına sıçrayarak ve/veya toz örnekte uçmaya neden olarak tartım hataları oluşturabilmektedir. Sorpsiyon sonunda örneğin birim kurumadde için içerdiği su miktarı; örneğin sorpsiyon başlangıç su içeriği, sorpsiyon başlangıç ağırlığı ve son ağırlığı kullanılarak hesaplanabilir veya doğrudan kurumadde tayini ile tespit edilebilir.

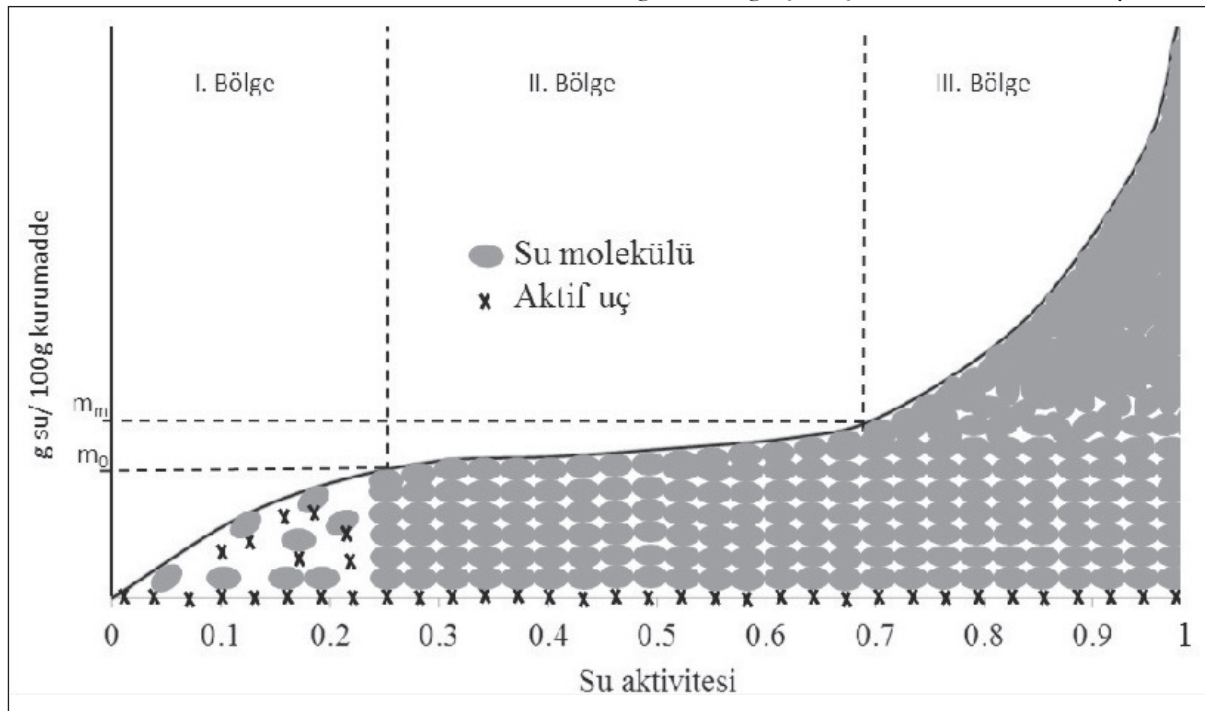
SORPSİYON İZOTERMLERİ VE İZOTERMLERİN GRAFİK EDİLMESİ

Sorpsiyon izotermleri, sabit sıcaklıkta gıdanın su içeriğinin gıdanın su aktivitesine karşı grafik edilmesiyle ($m=f(a_w)_T$) belirlenen ve gıdanın

durumu hakkında oldukça yararlı bilgiler veren grafiklerdir (1, 5, 10). Bu izoterm grafikler temel olarak; sabit sıcaklıkta kuru gıdaların artan veya yaş gıdaların azalan su içeriğinin değişen su aktivitesine karşı gösterilmesiyle elde edilen adsorpsiyon veya desorpsiyon izotermidir (22). Aynı gıdanın adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi çoğunlukla aynı yolu izlemezler, aynı su aktivitesinde desorpsiyon izotermi daha yüksek su içeriğine sahip olmak üzere aralarında bir açıklık (histerisiz) oluşturarak farklı izoterm şekline gerçekleşirler (17, 20, 21, 23-26). Gıdaların sorpsiyon izotermi belli gruplarda toplanabilmesine rağmen, her gıda için kendisine özgüdür (20-24). Sorpsiyon izotermi Bruner-Emmet-Teller (BET) tarafından beş tip olarak tanımlanmış olup, bunlardan ilk üç tip belli grup organik materyalleri temsil ederken, son iki tip ise ilk üç tip izotermi karışık durumlarını temsil etmektedir (27, 28). Bunlardan Tip I olarak tanımlanan Langmuir izotermi, tipik bir kekleşmeyi önleyici yani antikek materyal izotermidir. Çoğu gıda koligatif etki, kapiller etki ve yüzey-su etkileşimlerinin ortak bir sonucu olarak Tip II (sigmoidal, S tipi) izoterm gösterir (29, 30). Tip III izotermi (J tipi), şekerler ve tuzlar gibi saf kristal katıların veya şeker içeriği yüksek gıdaların sorpsiyon izotermi olarak oluşur (18, 22, 31, 32). Tip IV izotermi su seven katıların maksimum hidrasyona ulaşmaya kadar gösterdikleri izotermi tanımlarken, Tip V izotermi ise çoklu tabaka izotermi tanımlar (33).

DeneySEL veriler elde edildikten sonra su aktivitesi değerlerine karşı nem içerikleri grafik edilir. Veri noktalarını en iyi temsil edecek şekilde çizilen eğri sorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Çoğunlukla gıdaların nem sorpsiyon izotermi Tip II yani S tipi izotermidir (Şekil 1). Bu izoterm, bölge sınırları gıdalara göre değişmekle birlikte temel olarak üç bölgede incelenir. Birinci ve ikinci bölgenin sınırı, izotermi ilk büküldüğü yer olarak yaklaşık 0.20–0.40 su aktivitesi değerleri arasında gerçekleşir ve bu sınırdaki gıdanın su içeriği tek tabaka su içeriği (m_0) olarak tanımlanır. İkinci ve üçüncü bölgenin sınırı ise ikinci bükülmeyen gerçekleştiği yer olarak yaklaşık 0.60–0.80 su aktivitesi değerleri arasında gerçekleşir ve bu sınırdaki gıdanın su içeriği çoklu tabaka su içeriği (m_m) olarak tanımlanır. Bükülmelerin büyüklüğü fizikokimyasal etkileşimlerin büyüklüğüne bağlıdır (1, 12, 34).

Gıdaların kalite stabilite için iyi bir gösterge olan tek tabaka su içeriği (m_0) değeri birinci ve ikinci bölgenin sınırında yer alır. Birinci bölgede gıda yeterince suya sahip olmadığı için bazı aktif uçlar açıkta kalır ve gıdanın su içeriği tek tabaka su içeriğinin altında kalır. İkinci bölgede gıdanın sahip olduğu su ise çoklu tabaka su içeriği (m_m) olarak tanımlanır. Üçüncü bölgede ise gıdanın içerdiği su, aktif uçlara göre tabakalı yerleşimden uzaklaşarak gıdanın mikro boşluklarını ve kapiller sistemlerini doldurduğu için yığın su veya kapiller su olarak tanımlanır (35). Kapiller su içeriği gıdalarda gerçekleşen temel bozucu reaksiyonların



Şekil 1. Tip II sorpsiyon izotermi (S tipi) ve suyun durumu

oluşmasını teşvik eden bir fizikokimyasal durumdur. İzoterm her üç bölgesinin büyüklüğü ve eğimi gıdaya bağlı olarak değişmekle birlikte, su ile olan ilişkileri bakımından oldukça yararlı bilgiler vermektedir. Gıdaların sorpsiyon izotermelerini temsil etmesi için su aktivitesi, gıdanın nem içeriği ve suyun bağlanma enerjisi arasındaki ilişkiyi dikkate alan çok sayıda sorpsiyon eşitliği (GAB, BET, Simit, Halsey, Henderson, Iglesias-Chirife, Chung-Pfost, Oswin, Caurie, Langmuir vd.) geliştirilmiştir (13, 36, 37). Ancak bu eşitlikler tüm gıdaları yeterli bir şekilde temsil edememektedir. Bunun nedeni ise, gıdaların yapısal ve bileşim olarak yüksek orandaki heterojenliğidir (38, 39). İlk sorpsiyon eşitliklerinden olan ve yaygın bir kullanım alanı bulan BET eşitliği ise su aktivitesinin 0.50'den küçük olduğunda izotermi başarılı bir şekilde temsil edebilmektedir (16, 40, 41). Suyun özelliklerini konu alan ve 1983 yılında yapılan uluslararası bir sempozyumda (ISOPOW) GAB (Guggenheim-Anderson-deBoer) eşitliğinin gıda sorpsiyon izotermelerini 0.90 su aktivitesine kadar iyi bir şekilde temsil ettiği kabul edilmiştir (14).

SORPSİYON EŞİTLİKLERİNİN ÇÖZÜMLENMESİ

İzoterm eşitlikleri çözümlenirken su içeriği, su aktivitesinin bir fonksiyonu ($m=f(a_w)_T$) olarak sabit sıcaklıkta yeniden düzenlenir. İzotermi tanımlamada yaygın olarak kullanılan BET eşitliği lineer regresyon ve GAB eşitliği ise 2.dereceden lineer olmayan regresyon analizi kullanılarak çözümler. Çözümler sonucunda tek tabaka su içeriği ve suyun bağlanma enerjisi hakkında bilgi veren sabitlere ulaşılır. Sorpsiyon izotermi gibi tek tabaka su içeriği de sıcaklıktan etkilenir ve sıcaklık yükselişi ile azalır (18). Bunun temel nedeni sıcaklık artışının hidrojen bağlarının oluşması üzerindeki azaltıcı etkisidir (1). Ayrıca sıcaklık yükselişinin neden olabileceği faz geçişi ve yapısal değişimler de su bağlayan aktif uçlarda sayısal azalmaya neden olabilir (40). Bu azalış da tek tabaka su içeriğinin düşmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle GAB eşitliğinin tek tabaka su içeriği değeri BET eşitliğinkinden daha yüksek olarak hesap edilmektedir (8, 30). Aşağıda görülen BET eşitliğinin doğrusal regresyon analizi ile çözümü sonucu ulaşılan m_0 değeri ürünün tüm aktif uçları bir tabaka su molekülü tarafından kaplandığı durumda ürünün su içeriğini ifade eden tek tabaka su içeriğini gösterir. BET

eşitliği incelendiğinde su aktivitesine bağlı olarak düzenlenmiş bir doğru denklemi olduğu; $[1/m_0C]$ ifadesinin kesim noktasına, $[C-1/m_0C]$ ifadesinin ise eğime eşit olduğu anlaşılmaktadır. C değeri ise sıcaklığa bağlı yüzeyin suya doygunluğu ile ilgili bir enerji sabiti olarak tanımlanmakta olup, net sorpsiyon enerjisi ile ilgilidir. C sabiti tek tabaka su içeriğinin bağlanma enerjisi (H_m) ve saf suyun buharlaşma entalpisi (H_L) değerlerine bağlı olarak gerçekleşir. BET eşitliğine göre eğer $H_m > H_L$ ise izoterm Tip II, $H_L > H_m$ ise izoterm Tip III olarak tanımlanır (18, 27, 31).

$$\frac{a_w}{m(1-a_w)} = \frac{1}{m_0C} + \left(\frac{C-1}{m_0C}\right)a_w \quad ; \quad C = e^{H_m-H_L/RT}$$

Aşağıda; α , β ve ε katsayıları doğrusal olmayan regresyon analizi ile tespit edildikten sonra çözülebilen GAB eşitliği ve eşitlik sabitleri görülmektedir (16, 42). GAB eşitliğindeki m_0 değeri tek tabaka su içeriğini gösterirken C değeri tek tabaka suyun molar bağlanma enerjisine (H_m) ve k değeri ise çoklu tabaka suyun molar bağlanma enerjisine (H_n) bağlı olarak gerçekleşen sıcaklığa bağlı sabitlerdir. Sıcaklık artışı ile k sabitinin değeri artarken C sabitinin değeri azalır (5). C ve k değerleri gıdaların kurutulması için önemli olan parametrelerdendir ve kurutma işlemi yapılırken k değerinin 1'e yaklaştığı ve C değerinin ise 1'in çok üzerinde olduğu durumlarda, gıdada bulunan su moleküllerinin buharlaştırılması ile saf suyun buharlaştırılması için gerekli olan enerji yaklaşık olarak eşittir. Bu yaklaşık eşitlik gıdada bulunan su içeriği tek tabaka düzeyine ulaşana kadar korunmaktadır ve su miktarı tek tabaka su içeriğinin altına düşürüldüğünde gereken enerji miktarı da artmaktadır (5, 20).

C sabiti hem BET hem de GAB eşitliğinde izoterm tipine bağlı olarak 1 ila 200 arasında bir değer alır. Bu değer çoğunlukla Tip I izotermi için 50 ila 200, Tip II izotermi için 2 ila 50 ve Tip III izotermi için ise 0 ila 2 değeri arasındadır. GAB eşitliğine göre C sabiti değeri; 2'den büyük olduğu durumda izoterm Tip II, 0 ila 2 arasında olduğu durumda ise izoterm Tip III olarak tanımlanmaktadır (43, 44). GAB eşitliğindeki k değeri 0 ila 1 arasında yer alabilen ve çoklu tabaka su içeriğinin sıcaklığa bağımlılığını ifade eden bir enerji sabitidir (45). Bu değer ideal olarak 0.70 ila 1 arasında yer alır,

$$m = \frac{m_0 k C a_w}{[1 - k a_w][1 - k a_w + C k a_w]} \quad ; \quad \frac{a_w}{m} = \frac{k}{m_0} \left[\frac{1}{C} - 1 \right] a_w^2 + \frac{1}{m_0} \left[1 - \frac{2}{C} \right] a_w + \frac{1}{m_0 k C}$$

$$\frac{a_w}{m} = \alpha a_w^2 + \beta a_w + \varepsilon \quad ; \quad k = \frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\varepsilon} - \beta}{2\varepsilon} \quad ; \quad C = \frac{\beta}{\varepsilon k} + 2 \quad ; \quad m_0 = \frac{1}{\varepsilon k C}$$

$$k = e^{H_L - H_n / RT} \quad ; \quad C = e^{H_m - H_n / RT}$$

değerin 1'den büyük olarak hesap edilmesi çoğunlukla modelin uyumsuzluğunun da bir göstergesi olarak değerlendirilir (42, 44). Hem BET hem de GAB eşitliğinde yer alan enerji sabitleri Arrhenius eşitliği ile de açıklanabilmektedir (44).

Farklı sorpsiyon izoterm eşitliklerinin deneysel sorpsiyon verilerine uyumu ortalama bağıl sapma, yani hesaplanan nem içeriğinin deneysel nem içeriğine yakınlığı ile belirlenmektedir. Farkın %10'dan daha küçük olması eşitliğin gerçek sorpsiyon verilerini iyi bir şekilde temsil ettiği şeklinde kabul edilmektedir (5, 37, 43). Aşağıda görülen bağıl fark eşitliğinde m_e deneysel verileri, m_c hesaplanan verileri, N ise deneysel nokta sayısını göstermektedir (2, 46-48).

$$\%E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_e - m_c|}{m_e}$$

SORPSİYON İZOTERMLERİNİN GIDA STABİLİTESİNDEKİ ÖNEMİ

Çoğu kuru gıdadaki kimyasal reaksiyonların hızları üzerinde yapılan çalışmalar, belli bir su içeriği altındaki kalite kayıp hızlarının ihmal edilebilir olduğunu göstermiştir. Bunu sağlayan su içeriği tek tabaka su içeriği olarak tanımlanmakta olup BET ve GAB eşitlikleri ile tespit edilebilmektedir. Bu su içeriği lipit oksidasyonu, enzim aktivitesi, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ve tekstürel yapı hakkında oldukça yüksek bir öneme sahip olup, oksidasyon gibi gıda bozucu reaksiyonlar üzerine önemli bir sınırlayıcı etkiye sahiptir (49). Bu reaksiyonların hızı gıdalara göre değişmekle birlikte 0.30 su aktivitesi değerinden sonra hızla artmaktadır. Bu su aktivitesi değerinden sonra yüzeylere adsorbe olan su; çözücü gibi davranmaya başlayarak çözünür bileşenleri hareketli ve reaksiyon verebilir hale getirebilmektedir. Artan su aktivitesi çözünür bileşenlerin miktarı ve hareketliliğini de arttırdığı için reaksiyon hızları belli bir noktaya kadar artmaktadır. Su aktivitesinin daha da yükseldiği durumlarda tüm çözünenler bittikten sonra reaksiyon hızı reaktantların seyrelmesi nedeniyle düşme eğilimi göstermektedir.

Ürünlerin raf ömürleri tek tabaka su içeriği ve maksimum reaksiyon hızını veren su içeriği arasındaki reaksiyon hızı tarafından, dolayısıyla bu değerleri sağlayan su aktiviteleri tarafından kontrol edilmektedir (50). Bu reaksiyon hızı nedeniyle gıdanın raf ömrü ve bunu sağlayan su aktivitesi değeri arasında yarı logaritmik ters bir ilişki vardır. Çoğu gıda için bu bölgede su aktivitesi değeri 0.1 birim arttığında raf ömrü 2-3 kat azalmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi nem sorpsiyon izotermi sıcaklığı da bağımlıdır. Bu

nedenle gıda paklendiği sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta uzun süre depolanırsa bozulabilir (1). Bunun sebebi su içeriğinin aynı kalmasına rağmen yüksek sıcaklıkta su aktivitesinin yükselmesidir. Bu nedenle gıdada kalite kaybına neden olan bir reaksiyonun hızı, su aktivitesi ve sıcaklık çiftine bağlı olarak artar. Örneğin; gıdanın su aktivitesi 0.1 birim arttığında bozulma reaksiyonlarının hızı 2-3 kat artarken, sıcaklığın 10°C yükselmesi (Q_{10}) reaksiyon hızını 4 kat kadar arttırmaktadır. İkisinin ortak etkisi nedeniyle ise reaksiyon hızı 8 kat kadar artabilmekte, yani gıdanın raf ömrü 8 kat hızla azalabilmektedir. Ayrıca doymamış lipit içeren; kuru et, balık, tahıl ürünleri ve sebze gibi gıdalarda su aktivitesi değeri tek tabaka su içeriğinin altında olsa dahi boşta kalan aktif uçların oksijen ile teması nedeniyle oksidasyona bağlı bozulmalar gerçekleşebilmektedir. Bu tür kuru gıdaların bozulmalarını yavaşlatmak ve raf ömürlerini de maksimum seviyede tutabilmek için su içeriklerini tek tabaka su içeriğine getirmek oldukça iyi bir yöntemdir. Tek tabaka su içeriği ve bu su içeriğinin sağladığı su aktivitesi değeri gıdalar için kritik su içeriği ve su aktivitesi değerleri olarak bilinmekte ve takip edilmektedir (50).

SONUÇ

Sonuç olarak gıdaların nem sorpsiyon izotermeleri gıdaların işlenme, paketlenme ve depolanma süreçlerinde kalite stabilitesinin sağlanmasında ve takip edilmesinde oldukça yararlı olan araçlardır. Bu nedenle gıdaların sorpsiyon izotermelerinin bilinmesi ve matematiksel olarak çözümlenmesi gıdaların fiziksel, kimyasal, biyokimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin takip edilmesi bakımından oldukça yararlıdır.

KAYNAKLAR

1. Aykın E, Arslan S, Durak AN, Erbaş M. 2015. Gıdalarda bulunan suyun fizikokimyasal durumu ve sorpsiyon İzotermeleri. *GIDA*, 40(2), 109-116.
2. McMinn W, Magee T. 1999. Studies on the effect of temperature on the moisture sorption characteristics of potatoes. *J Food Process Eng*, 22(2), 113-128.
3. Staudt P, Kechinski C, Tessaro I, Marczak L, Soares RdP, Cardozo N. 2013. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *J Food Eng*, 114(1), 139-145.
4. Basu S, Shivhare U, Muley S. 2013. Moisture adsorption isotherms and glass transition temperature of pectin. *J Food Sci Technol*, 50(3), 585-589.

5. Martinez-Monteagudo SI, Salais-Fierro F. 2014. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of mexican mennonite-style cheese. *J Food Sci Technol*, 51(10), 2393-2403.
6. Knani S, Aouaini F, Bahloul N, Khalfaoui M, Hachicha M, Lamine AB, Kechaou N. 2014. Modeling of adsorption isotherms of water vapor on Tunisian olive leaves using statistical mechanical formulation. *Physica A*, 400,57-70.
7. Viganó J, Azuara E, Telis VRN, Beristain CI, Jiménez M, Telis-Romero J. 2012. Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermo Acta*, 528, 63-71.
8. Leceta I, Uranga J, Arana P, Cabezudo S, de la Caba K, Guerrero P. 2015. Valorisation of fishery industry wastes to manufacture sustainable packaging films: modelling moisture-sorption behaviour. *J Clean Prod*, 91, 36-42.
9. Ostrowska-Ligeza E, Jakubczyk E, Górska A, Wirkowska M, Brys J. 2014. The use of moisture sorption isotherms and glass transition temperature to assess the stability of powdered baby formulas. *J Therm Anal Calorim*, 118(2), 911-918.
10. Al-Mahasneh M, Alkoaiq F, Khalil A, Al-Mahasneh A, El-Waziry A, Fulleros R, Rababah T. 2014. A Generic Method for Determining Moisture Sorption Isotherms of Cereal Grains and Legumes Using Artificial Neural Networks. *J Food Process Eng*, 37(3), 308-316.
11. Carter BP, Schmidt SJ. 2012. Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. *Food Chem*, 132(4), 1693-1698.
12. Bingol G, Prakash B, Pan Z. 2012. Dynamic vapor sorption isotherms of medium grain rice varieties. *LWT-Food Sci Technol*, 48(2), 156-163.
13. Argyropoulos D, Alex R, Kohler R, Müller J. 2012. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis L.*) established by dynamic vapor sorption. *LWT- Food Sci Technol*, 47(2), 324-331.
14. Staudt P, Tessaro I, Marczak L, Soares RdP, Cardozo N. 2013. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures: Extension to the GAB model. *J Food Eng*, 118(3), 247-255.
15. Rodr guez-Bernal JM, Flores-Andrade E, Lizarazo-Morales C, Bonilla E, Pascual-Pineda LA, Gutierrez-López G, Quintanilla-Carvajal MX. 2015. Moisture adsorption isotherms of the borojó fruit (*Borojoa patinoi. Cuatrecasas*) and gum arabic powders. *Food and Bioprod Process*, 94, 187-198.
16. Bell LN, Labuza TP. 2000. Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement. 2nd Edition, American Association of Cereal Chemists Press, USA, 122 p.
17. de Souza SJF, Alves AI, Vieira ÉNR, Vieira JAG, Ramos AM, Telis-Romero J. 2015. Study of thermodynamic water properties and moisture sorption hysteresis of mango skin. *J Food Sci Technol*, 35(1), 157-166.
18. Lago CC, Nore a CPZ. 2015. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of dehydrated yacon (*Smallanthus sonchifolius*) bagasse. *Food Biosci*, 12, 26-33.
19. Bazardeh ME, Esmaili M. 2014. Sorption isotherm and state diagram in evaluating storage stability for sultana raisins. *J Stored Prod Res*, 59, 140-145.
20. Sormoli ME, Langrish TA. 2015. Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. *LWT-Food Sci Technol*, 62(1), 875-882.
21. Pande R, Mishra HN. 2014. Influence of microwave heating on moisture sorption isotherm and drying characteristics of green gram (*Vigna radiata*) seeds. *J Food Process Pres*, doi: 10.1111/jfpp.12251.
22. Martins MG, Martins DEG, da Silva Pena R. 2015. Drying kinetics and hygroscopic behavior of pirarucu (*Arapaima gigas*) fillet with different salt contents. *LWT-Food Sci Technol*, 62(1), 144-151.
23. Zhao J-H, Liu F, Wen X, Xiao H-W, Ni Y-Y. 2015. State diagram for freeze-dried mango: Freezing curve, glass transition line and maximal-freeze-concentration condition. *J Food Eng*, 157, 49-56.
24. Lazouk M-A, Savoie R, Kaddour A, Castello J, Lanoisellé J-L, Van Hecke E, Thomasset B. 2015. Oilseeds sorption isotherms, mechanical properties and pressing: Global view of water impact. *J Food Eng*, 153, 73-80.
25. Lewicki PP. 2000. Raoult's law based food sorption isotherm. *J Food Eng*, 43(1), 31-40.
26. Shih F, Daigle K, Champagne E. 2011. Effect of rice wax on water vapour permeability and sorption properties of edible pullulan films. *Food Chem*, 127(1), 118-121.
27. Caurie M. 2005. The unimolecular character of the classical Brunauer, Emmett and Teller adsorption equation and moisture adsorption. *Int J Food Sci Technol*, 40(3), 283-293.
28. Erbaş M. 1998. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin nem sorpsiyon özelliklerinin bazı sorpsiyon eşitliklerine uygunluklarının araştırılması. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans, Antalya, Türkiye, 102 s.

29. Pantuso F, Tolaba M, Aguerre R. 2014. A BET approach to multilayer adsorption in swelling products. *J Food Eng*, 122, 68-71.
30. Ahmat T, Bruneau D, Kuitche A, Aregba AW. 2014. Desorption isotherms for fresh beef: An experimental and modeling approach. *Meat Sci*, 96(4), 1417-1424.
31. Chirife J, Iglesias HA. 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1-a review. *Int J Food Sci Technol*, 13(3), 159-174.
32. Rodríguez-Bernal J, Flores-Andrade E, Lizarazo-Morales C, Bonilla E, Pascual-Pineda L, Gutiérrez-López G, Quintanilla-Carvajal M. 2015. Moisture adsorption isotherms of the borjón fruit and gum arabic powders. *Food Bioprod Process*, 94, 187-198.
33. Torres MD, Moreira R, Chenlo F, Vázquez MJ. 2012. Water adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar, locust bean, tragacanth and xanthan gums. *Carbohydr Polym*, 89(2), 592-598.
34. Murrieta-Pazos I, Galet L, Patry S, Gaiani C, Scher J. 2014. Evolution of particle structure during water sorption observed on different size fractions of durum wheat semolina. *Powder Technol*, 255, 66-73.
35. Altamirano-Fortoul R, Hernández-Muñoz P, Hernando I, Rosell C. 2015. Mechanical, microstructure and permeability properties of a model bread crust: Effect of different food additives. *J Food Eng*, 163, 25-31.
36. Navia D, Ayala A, Villada H. 2013. Determinación de isothermas de adsorción de agua en biocompuestos de harina termoplástica y fique. *Bioteconología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 11(1), 144-153.
37. Martínez-Las Heras R, Heredia A, Castelló M, Andrés A. 2014. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves. *Food Biosci*, 7, 88-94.
38. Bejar AK, Mihoubi NB, Kechaou N. 2012. Moisture sorption isotherms—Experimental and mathematical investigations of orange peel and leaves. *Food Chem*, 132(4), 1728-1735.
39. Mrad ND, Bonazzi C, Courtois F, Kechaou N, Mihoubi NB. 2013. Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrated apple and pear. *Food Bioprod Process*, 91(2), 121-128.
40. de Moura Neto LG, Rocha ÉMdFF, Afonso MRA, da Costa JMC. 2015. Adsorption isotherms of hog plum (*Spondias mombin L.*) pulp powder obtained by spray dryer. *Acta Sci Technol*, 37(2), 273-277.
41. Koua BK, Koffi PME, Gbaha P, Toure S. 2014. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). *J Food Sci Technol*, 51(9), 1711-1723.
42. Timmermann E, Chirife J, Iglesias H. 2001. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *J Food Eng*, 48(1), 19-31.
43. Hazaveh P, Nafchi AM, Abbaspour H. 2015. The Effects of Sugars on Moisture Sorption Isotherm and functional Properties of Cold Water Fish Gelatin Films. *Int J Biol Macromol*, 79, 370-376.
44. Blahovec J. 2004. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. *J Food Eng*, 65(4), 489-495.
45. Hazaveh P, Mohammadi Nafchi A, Abbaspour H. 2015. The effects of sugars on moisture sorption isotherm and functional properties of cold water fish gelatin films. *Int J Biol Macromol*, 79, 370-376.
46. Andrieu J, Stamatopoulos A, Zafiroopoulos M. 1986. Corn pasta water desorption isotherms. *Lebensm-Wiss Technol*, 19(6), 415-418.
47. Lomauro C, Bakshi A, Labuza T. 1985. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebensm-Wiss Technol*, 18(2), 111-117.
48. Velázquez-Gutiérrez SK, Figueira AC, Rodríguez-Huezo ME, Román-Guerrero A, Carrillo-Navas H, Perez C.A. 2015. Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds *Carbohydr Polym*, 121, 411-419.
49. Yogendrarajah P, Samapundo S, Devlieghere F, De Saeger S, De Meulenaer B. 2015. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum L.*). *LWT - Food Sci Technol*, 64(1), 177-188.
50. Rascón MP, Beristain CI, García HS, Salgado MA. 2011. Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. *LWT - Food Sci Technol*, 44(2), 549-557.