

GIDALARDA BULUNAN SUYUN FİZİKOKİMYASAL DURUMU ve SORPSİYON İZOTERMLERİ

Elif Aykın, Sultan Arslan, A. Nur Durak, Mustafa Erbaş*

Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

Geliş tarihi / Received: 05.06.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 01.09.2014

Kabul tarihi / Accepted: 04.09.2014

Özet

Gıdaların su içeriği ile fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik stabiliteleri arasında önemli bir ilişki vardır. Gıdaların su tutma özellikleri kendi yapılarındaki heterojenlik nedeniyle birbirinden farklı ve her biri kendi içinde karakteristiktir. Sabit sıcaklıkta çevre nispi neminin değişimi veya sabit nemde çevre sıcaklığının değişimi, gıda ve su arasındaki ilişkiyi etkiler. Sorpsiyon izotermi bu ilişkinin açıklanmasında kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Sabit sıcaklıkta gıdanın su içeriğinin su aktivitesine karşı gösterilmesi ile elde edilen grafiğe sorpsiyon izotermi denir ($m=f(a_w)_T$). Bu çalışmada; gıdalarda bulunan suyun fizikokimyasal durumunun açıklanması, sorpsiyon izotermelerinin tanımlanması ve su aktivitesi ve izotermeler üzerine etkili faktörlerin derlenmesi amaçlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Gıda, su aktivitesi, sorpsiyon izotermi, histerisiz, amorf yapı

PHYSIOCHEMICAL STATE of WATER in FOOD and SORPTION ISOTHERMS

Abstract

There is an important relationship between the water content of the food and its physical, chemical and microbiological stability. Water holding properties of foods are different from each other and in itself characteristics due to heterogeneity in food structure. The change of ambient relative humidity at a constant temperature or the change of ambient temperature at a constant humidity affects the relationship between food and water. Sorption isotherms are one of the important methods used in understanding of this relationship. The graph obtained by the water content of the food versus water activity, is called sorption isotherm ($m=f(a_w)_T$). In this study; it was aimed to explain the physicochemical state of water in foods, describe sorption isotherms and discuss the factors affecting on water activity and isotherms.

Keywords: Food, water activity, sorption isotherm, hysteresis, amorphous structure.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ erbas@akdeniz.edu.tr,

☎ (+90) 242 3106575,

☎ (+90) 242 2274564

GİRİŞ

Gıdanın bileşiminde çok farklı oranlarda (%1-99) bulunabilen su; gıdanın kalitesini, duyuşal özelliklerini ve güvenliğini fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik yollarla etkileyen en önemli bileşendir (1, 2). Su ve gıda arasındaki fizikokimyasal ilişkiyi anlamak gıdanın işleme, paketlenme ve depolanma süreçlerinin uygun bir şekilde yapılması ve kalite stabilitesinin sağlanması bakımından önemlidir (3).

Kapalı bir sistem atmosferinin sabit sıcaklıkta tutuğu nem miktarının, tutabileceği nem miktarına oranı nispi nem (%RH) olarak tanımlanmaktadır. Sistemdeki kütle transferinin yönünü gıdadaki suyun ve çevre atmosferindeki su buharının kimyasal potansiyeli ($\mu = \mu^0 + RT \ln a_w$) belirler. İki sistem arasında kütle değişiminin yürütücü kuvveti olarak tanımlanan ve standart kimyasal potansiyel (μ^0), ideal gaz sabiti (R), sıcaklık (T) ve su aktivitesi (a_w) değerlerine bağılı olarak hesap edilen kimyasal potansiyeller eşitlendiğinde ise, gıda ve çevre atmosferi arasında dinamik bir su buharı dengesi kurulur. Kurulan bu denge durumundaki gıdanın su içeriğine denge nem içeriği (ERH) denir. Gıdanın yapısındaki suyun buhar basıncının (p) aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına (p^0) oranı olarak tanımlanan su aktivitesi ($a_w = p/p^0$), aynı zamanda denge nem içeriğinin 100'e oranı ($a_w = ERH/100$) olarak da hesaplanabilmektedir. Su aktivitesi değeri, suyun fizikokimyasal ve termodinamik özelliklerini de içeren bir parametre olduğundan su içeriğine (%m) göre gıda işleme ve depolama süreçlerinde daha belirleyici bir parametredir (4-6).

Gıdaların su içerikleri işleme ve kalite stabiliteyi hakkında önemli bilgiler vermez iken, su aktivitesi önemli bilgiler verebilmektedir. Gıdaların su içerikleri %50 kadar olsa dahi su aktiviteleri 0.90'dan büyük olabilmektedir. Gıdalar su aktivitelerine göre nemli gıdalar ($a_w > 0.92$, peynir), yarı nemli gıdalar ($0.62 < a_w < 0.92$ tahıl taneleri) ve kuru gıdalar ($a_w < 0.62$, kahvaltılık tahıllar) olarak gruplandırılmaktadır (7).

Su Aktivitesine Etki Eden Faktörler

Genel olarak su aktivitesi üzerine; aktif uçlar, koligatif özellikler, yüzey etkileşimleri ve kapillerite etkili olmaktadır.

Tek tabaka suyu, çoklu tabaka suyu ve kapiler su olmak üzere üç farklı fizikokimyasal özellikte olan su, gıdadaki serbest suyu oluşturur ve su aktivitesine neden olur. Birçok kimyasal, biyokimyasal ve

mikrobiyolojik reaksiyonlar bu serbest su içeriğinde gerçekleşir (8-11). Gıdalardaki bağılı su ise; hidrojen bağı yapma kapasitesinin tamamını makromoleküllerin iç yüzeylerindeki hidrofilik gruplarla yapmış ve bu makromoleküller tarafından tuzaklanmış su olarak tanımlanmaktadır. Bağılı su tüm hidrojen bağlarını makromoleküllerle yaptığı ve tuzaklandığı için su aktivitesine neden olamamaktadır (2, 8).

Saf bir çözünün içerişine çözücü ile kimyasal reaksiyona girmeyen ve çözünen bir madde ilave edildiğinde, çözücünün bazı fizikokimyasal özellikleri çözünen maddenin molekül ağırlığına, molekül sayısına ve iyonlaşma durumuna bağılı olarak değişir. Çözücünün kaynama noktasının yükselmesini ve buhar basıncının düşmesini de kapsayan bu değişimlere neden olan fizikokimyasal etkiler koligatif özellikler olarak tanımlanır (12). Saf sudaki bir su molekülünün buhar fazına geçebilmesi için diğere su molekülleri ile birlikte kalmasını sağlayan hidrojen bağlarından kurtulması gerekir. Bunun için gerekli olan enerji, buharlaşma entalpisi olarak tanımlanır. Su ve gıda bileşenleri arasındaki etkileşimler buhar fazına geçen su moleküllerinin sayısında bir azalmaya, dolayısıyla buhar basıncında da bir düşmeye neden olur. Su aktivitesinin tanımı gereği buhar basıncı düşüşüne neden olan bu durum su aktivitesini azaltıcı yönde etki eder. Raoult yasasına göre; suyun ve çözünen bileşenlerin mol sayılarına bağılı olarak gıdaların su aktivitesi [$a_w = \gamma (n_{su}/n_{su} + \sum n_{\text{çözünen}})$] hesap edilebilmektedir. Sistemin idealliyi gama (γ) sabitince temsil edilir ve bu sabit ancak deneysel olarak ölçülebilen gerçek su aktivitesi ile hesap edilen su aktivitesi arasında 1'den küçük bir oran olarak temsil edilir (13). Gıda sistemlerinde deneysel olarak ölçülen ve hesap edilen su aktivitesi değerleri arasındaki sapmalar çok küçük olduğu için γ sabitinin değeri 1 olarak kabul edilir (7).

Su, şeker gibi katıları hidrojen bağı yapma kapasitesi ile çözerken; tuzları ise yüksek dielektrik kapasitesi (25 °C, $\epsilon=78$) sayesinde çözer. Tuzlar ve şekerler gibi çözünen bileşenler ile suyun etkileşimi hidrasyon olarak tanımlanır ve bu suya hidrasyon suyu denir.

Polisakkaritler ve proteinler gibi makromoleküller hidrofilik uçlar içerdiği için, su ile hidrasyon oluştururlar. Lipit gibi hidrofobik uçlar içeren bileşikler de suyun hareketliliğini kısıtlayarak suyun hidrofobik bileşenlerden belli bir uzaklıkta ve düzende durmasını sağlarlar. Buna da hidrofobik

hidrasyon denir. Hidrofilik ve hidrofobik etkileşimlerde bulunan suyun fizikokimyasal özellikleri saf suyun özelliklerinden farklıdır.

Gıdalarda bulunan su; içerisindeki çözünen ve çözünmeyen gıda bileşenleri ile sürekli bir etkileşim halindedir. Bu etkileşimlerin sonucu olarak da gıdadaki suyun buhar fazına geçebilmesi için, saf suya göre daha fazla enerji gerekli olmaktadır. Bu yüksek enerji gereksinimi, buhar fazındaki molekül sayısının azalması nedeniyle su aktivitesini düşürücü bir etki yapmaktadır. Bu etki, düşük su aktivitesi değerlerinde daha büyük olmaktadır (11).

Gıdalardaki kapilleritenin su aktivitesini düşürücü etkisi Kelvin eşitliği ($a_w = e^{-2\gamma(\cos\theta)/rRT}$) ile tahmin edilebilmektedir. Bu eşitlikte γ çözeltinin yüzey gerilimi, θ cidar ile sıvı yüzeyi arasındaki değme açısını, V_L sıvının molar hacimi ve r kapiller sistemin yarıçapını temsil etmektedir. Kelvin eşitliğine göre kapiller sistemim yarıçapının küçülmesi su aktivitesini azaltıcı bir etki göstermektedir. Gıdanın tipine ve işlenme özelliklerine göre değişmekle birlikte, gıdanın içerdiği küçük boşlukların ve kapiller sistem yarıçapının, 0.1 ila 300µm arasında olduğu bildirilmiştir (7, 12).

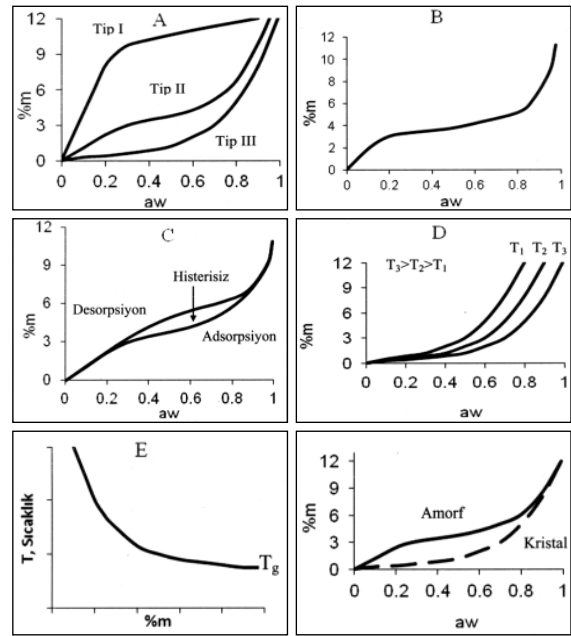
Su aktivitesini etkilemiş mekanizmaları yukarıda bahsedilmiş olan; aktif uçlar, koligatif etki, yüzey etkileşimleri ve kapillerite gıda herhangi bir su içeriğinde iken etkili olur ve bunların toplam etkileri ancak nem sorpsiyon izotermeleri ile ölçülebilir.

Sorpsiyon İzotermeleri

Sorpsiyon izotermeleri, sabit sıcaklıkta gıdanın içerdiği su miktarının gıdanın su aktivitesine karşı grafik edilmesiyle ($m = f(a_w)T$) belirlenir. Gıdalar sahip oldukları farklı su içerikleri, fiziksel yapıları ve bileşenleri nedeniyle farklı su aktivitesi değerlerine sahiptir. Bu nedenle, gıdaların nem sorpsiyon izotermeleri belli gruplarda toplanabilmesine rağmen, her gıda için kendisine özgüdür (14-18).

Sorpsiyon izotermeleri Bruner-Emmet-Teller (BET) tarafından beş tip olarak tanımlanmış olup, bunlardan ilk üç tipi belli grup organik materyalleri temsil ederken, son iki tip ise ilk üç tip izotermi karışık durumlarını temsil etmektedir (19, 20). Şekil 1A'da organik materyallerin gösterdiği Tip I, Tip II ve Tip III sorpsiyon izotermeleri gösterilmiştir.

Bunlardan Tip I olarak tanımlanan Langmuir izotermi, tipik bir kekleşmeyi önleyici yani antikek materyal izotermidir. Antikek materyaller, aktif uçlarına suyu yüksek bir enerjiyle bağlarlar. Ayrıca, bu materyallerde yüzeyden katının içerisine uzun kapiller sistemler bulunur ve bu sistemler



Şekil 1. Sorpsiyon izotermi ve camısı geçiş sıcaklığı grafikleri (7)

suju katının derinliklerine iletirken şişerek kapanmazlar. Yüzeydeki ve içteki tüm aktif uçlar ve kapiller sistem su ile dolduktan sonra su aktivitesi ancak yükselmeye başlar.

Çoğu gıdalar Şekil 1B'de gösterilmiş olan Tip II (sigmoidal, S tipi) izotermi gösterirler. Bu izoterm koligatif etki, kapiller etki ve yüzey su etkileşimlerinin ortak sonucu olarak gerçekleşir. Tip II izotermi birincisi 0.2–0.4 ve ikincisi ise 0.7–0.8 su aktivitesi değerleri arasında olabilen iki bükülme göstererek karakterize olur. Bükülmelerin büyüklüğü fizikokimyasal etkileşimlerin büyüklüğüne bağlıdır (21, 22).

Tip III izotermi (J tipi), şekerler ve tuzlar gibi saf kristal katıların sorpsiyon izotermi sırasında oluşur (23). Şeker gibi kristal katıların sorpsiyon izotermelerinde çözünmeden önce az miktardaki su kazancına karşı büyük bir su aktivitesi değişimi olduğu, kristal çözünmeye başladıktan sonra ise (a_w 0.75) büyük su kazançlarının küçük su aktivitesi değişimlerine neden olduğu belirlenmiştir (24). Kristal katının ortam atmosferinden nem çekerek erimeye karşı yüksek ilgi gösterdiği bu noktaya sıvılaştırma noktası (*deliquescent point*) denir. Bu tip (J) izotermi oluşmasından kristalin yüzeyindeki hidroksil grubu sorumlu olduğundan, şekerler öğütülerek pudra şekeri gibi bir ürüne dönüştürüldüğünde yüzeydeki hidroksil grubu sayısı arttığı için düşük a_w değerinde de su içeriği artar (17).

Tip IV izotermi su seven katıların maksimum hidrasyona ulaşmaya kadar gösterdikleri izotermi tanımlarken, Tip V ise izotermi çoklu tabaka izotermi olarak tanımlar (25). Bahsedilen beş izoterm tipine ilave olarak bazı anormal durumlar da oluşabilir. Bir amorf katı kristalize olabilir. Bu yeniden kristalizasyon birkaç ay alabilir. Dolayısıyla bir amorf katının izotermi Tip II tipi olabilirken, aynı katının kristal formu Tip III tipi izoterm gösterebilir.

Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Histerisiz

Sorpsiyon izotermi, kuru gıdaların adsorpsiyon veya yaş gıdaların desorpsiyon izotermi olarak iki şekilde belirlenebilmektedir. Aynı gıdanın adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi çoğunlukla aynı yolu izlemezler ve Şekil 1C'de gösterildiği gibi aralarında bir açıklık oluşturarak farklı izotermi şeklinde gerçekleşirler. Bu olay histerisiz olarak tanımlanır. Histerisiz, bir termodinamik dengeye ulaşamadığının göstergesidir. Gıda, aynı su aktivitesi değerinde desorpsiyon işleminde adsorpsiyon işlemine göre daha yüksek su içeriğine sahip olabilir. Gerçekte termodinamik olarak aynı gıdanın aynı su aktivitesi değerinde oluşması beklenmeyen histerisizin, oluşmasının birkaç nedeni olup, histerisizler bu nedenlerin ortak sonucu olarak gerçekleşirler (26).

Histerisizin önemli bir bölümü kapiller yapıdan kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyonda kapiller sistem su buharının hareketliliği ile içten dolarak kapanırken, desorpsiyonda ise kapiller sistemin ağız kısmından su uzaklaşmaktadır. Bu da histerisizin önemli nedenlerinden birini oluşturmaktadır (18, 27).

Kapiller sistemde bulunan suyun yüzey gerilimi ve değme açısı adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinde farklıdır. Desorpsiyon işleminde suyun yüzey gerilimi çözülmüş bileşenler nedeniyle daha yüksektir ve buharlaşması da daha zordur. Bu nedenle, gıda aynı a_w değerinde adsorpsiyona göre desorpsiyon işleminde daha yüksek miktarda su tutar. Değme açısı da desorpsiyon işleminde daha küçüktür. Bu da su moleküllerinin ayrılmasını zorlaştırarak aynı a_w 'de daha yüksek su içeriğinin oluşmasına neden olmaktadır. Yani kapiller sistem ve yüzey gerilimi Kelvin eşitliği ile ilişkili olarak histerisizi de açıklamaktadır (28).

Makromoleküller de histerisiz oluşmasına neden olmaktadır. Bir gıda polimeri (protein, nişasta, vb.) adsorpsiyon sırasında kuru olduğundan ve bükülmeler nedeniyle aktif uçları gizli kaldığından

su ile etkileşime giremez iken, desorpsiyon sırasında polimerin aktif uçları su ile tamamen etkileşimde bulunduğundan suyun uzaklaşmasını engellemekte ve bu yolla histerisize katkı sağlamaktadır (21, 29).

Camsı yapıdan plastik yapıya geçiş de histerisize neden olmaktadır. Camsı haldeki katılarda, moleküler hareketlilik düşük olduğu için adsorpsiyon yavaş gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak da dengeye ulaşma, düşük su aktivitesi değerinde daha uzun süre gerektirmektedir. Hâlbuki desorpsiyon işlemi plastik halden başlayarak, yüksek moleküler hareketlilik ile gerçekleşir. Bunun sonucu olarak da yüksek su aktivitesi değerinde dengeye çabuk ulaşılır. Dolayısıyla gıda camsı ve plastik geçiş bölgelerindeki su aktivitesi değerlerinde desorpsiyon işleminde daha yüksek su içeriğine sahip olmaktadır (7).

Şeker içeriği yüksek meyvelerin desorpsiyonu, kristal katıların desorpsiyonuna benzemektedir. Yüksek nem içeriği sağlayan bir su aktivitesinde şekerler aşırı doymuş veya meyve dokusunda yapısal değişiklikler oluşmuş olabilir. Her iki etken de histerisiz oluşmasına neden olabilir.

Bazı durumlarda histerisiz faydalı olabilmektedir. Örneğin yumuşak, nemli ve düşük a_w değerinde bir ürün arzu edildiğinde bunu desorpsiyon ile sağlamak, ürün aynı su aktivitesi değerinde daha fazla su içereceği için avantajlıdır. Ama unutulmamalıdır ki, histerisiz termodinamik bir dengenin oluşmadığı bir durumdur ve zamana bağlı olarak bu dengeye ulaşılacaktır. Bunun sonucu olarak da, aynı su içeriğinde daha yüksek bir su aktivitesi oluşturacaktır (7).

Ürün orijinal durumunda desorpsiyona alınırsa elde edilen izoterm, desorpsiyonu tam olarak temsil edebilir. Ancak, ürün önce kurutulup sonra aynı nem içeriğine getirilerek desorpsiyon işlemine alınırsa elde edilen izoterm adsorpsiyon izotermine dönüşür. Bu durumda orijinal desorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon izotermi arasında bir ara yol (histerisiz arasından bir yol) gerçekleşir. Bu kurutulmuş, pişirilmiş ve ekstrüde edilmiş gıdalar için gerçek izotermilerdir. Çünkü birçok gıda hazırlanırken orta derecede kurutulduktan sonra, ya yeniden nemlendirilirler ya da ileri derecede işlenirler.

Sorpsiyon İzotermine Sıcaklık ve Basıncın etkisi

Suyun bağlanma doğasının gereği olarak aynı a_w değerinde yüksek sıcaklıktaki izotermde daha az

su içeriği bulunur (30). Şekil 1D'de sorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi gösterilmiştir. Çünkü yüksek sıcaklık hidrojen bağlarının oluşmasını zorlaştırmaktadır. Sıcaklığın sorpsiyon izotermine etkisi; Clasius-Clapeyron eşitliği ($dP/dT = \Delta H/TA^2$) ile hesaplanabilmektedir (31). Bu eşitlik gıdaların sorpsiyon izotermi için aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir.

$$\ln\left(\frac{a_{w2}}{a_{w1}}\right) = -\frac{Q_s}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Suyun bağlı bulunduğu yerden uzaklaşması için gerekli olan en düşük enerji seviyesini sorpsiyon isosterik ısı (Q_s) olarak tanımlanmaktadır. Sorpsiyon isosterik ısı, saf suyun sıvılaştırma-buharlaştırma entalpisini (ΔH) ve sorpsiyonu etkileyen diğer faktörleri de yemek için gerekli olan enerjiler toplamını kapsar. Bu enerji değeri Clasius-Clapeyron eşitliği ile doğru bir şekilde tahmin edilebilmektedir (32, 33). Net sorpsiyon isosterik ısı ($Q_{s, net}$) ise, sorpsiyon isosterik ısı ile saf suyun faz değişim enerjisi arasındaki farkı ifade etmektedir. Sorpsiyon enerjisinin hesaplanması ile gıdadan uzaklaştırılması düşünülen su için gerekli enerji miktarı bulunabilmektedir (1, 34-36). Gıda maddelerinin adsorpsiyon sırasındaki enerji değişimi, küçük moleküllu şeker kristalleri içeren ürünler hariç ekzotermiktir. Bunun sonucu olarak da artan sıcaklık ile gıdalar daha az su tutarlar. Çünkü ekzotermik bir olayın gerçekleşmesi sıcaklık artışı ile zorlaşır. Yani ürün aynı a_w değerinde daha yüksek sıcaklıkta daha az su tutar (25). Bu durum Gibbs serbest enerji değişim denkleminde ($G = H - TS$) uygun olarak gelişir. Eğer Gibbs enerjisinin (G) değeri negatif ise bu reaksiyon kendiliğinden tersi durumda ise dışarıdan bir etki ile gerçekleşir (3, 12).

Küçük moleküllu şekerlerin kristallerinde bu durum tersinedir. Çünkü, yüksek sıcaklık şekerlerin çözünmesini kolaylaştırır. Kristalden kolayca ayrılan bir şeker moleküllu de kristal içerisinde bulunduğu duruma göre daha çok su tutar (25).

Gıdaların hem fiziksel yapılarındaki hem de kimyasal yapılarındaki farklılıklar nedenleriyle, her gıda için Q_s değerleri standart olarak hesaplanmamıştır. Bu değeri hesaplamak için, en az iki sıcaklıkta sorpsiyon izotermi belirlenmiş olmalıdır. Sıcaklığın tersine karşı ($1/T$, Kelvin) su aktivitesi değerlerinin doğal logaritması ($\ln a_w$) grafik edildiğinde sabit

nem içeriklerini gösteren doğrular elde edilir. Doğruların eğimleri Q_s/R oranına eşittir ve bu oran gıdanın su içeriği arttıkça sıfıra yaklaşır. Doğruların eğimlerinden Q_s değeri hesaplanabilir (36, 37). Sabit nem içeriğinde sıcaklığın değişimi orta derece nemli gıdalarda kuru veya yaş gıdalara göre daha büyük bir a_w değişimi oluşturur. Yukarıdaki eşitlik ile farklı sıcaklıklarda belirlenmiş sorpsiyon izoterminden yola çıkılarak, istenilen sıcaklık ve nem değerinin oluşturabileceği a_w değeri hesaplanabilir. Eğer herhangi bir a_w değerindeki ve nem içeriğindeki gıda hermetik olarak paketlenir ve daha yüksek sıcaklıkta taşınır veya depolanırsa, sisteme su ilavesi olmadan a_w değeri yükselir. Eğer bu yükseliş ile a_w değeri ürünün stabilitesi için önemli olan kritik a_w değerini geçerse sıcaklık yükselişi bir sorun oluşturabilmektedir. Ürün paketlenildiği sıcaklığa, tekrar alınır ve yeterince bekletilirse a_w tekrar düşer. Bu geri dönüş ancak ürün amorf kristal geçişi içermediği sürece mümkündür.

Basınç, etkisi düşük olsa da gıdaların su aktivitesini etkileyen bir faktördür. Termodinamik olarak sabit sıcaklıkta bir sistem üzerindeki basınç değiştiğinde, sistemin buhar basıncı bununla aynı yönde değişir. Denge durumunda sıvının kimyasal potansiyelinde herhangi bir değişiklik oluşmaz. Dolayısıyla sıvının kimyasal potansiyeli, buharın kimyasal potansiyeline eşit olur. Buna göre aynı gıdanın su aktivitesi, paketlenildiği ve bulunduğu basınca göre değişiklik gösterir. Örneğin; rakımı yüksek bölgelerde yani dış basıncın düşük olduğu bölgelerde üretildikten sonra rakımı düşük bölgelere pazarlanan paketlenmiş gıdalarda su aktivitesi artışı gerçekleşir. Bu durumda eğer a_w değerindeki artış ürün stabilitesi için kritik olan seviyeyi geçerse ürünün açısından risk oluşabilmektedir. Dış basınç (P_d) ile buhar basıncı (P_b) arasındaki ilişki molar hacim (V_L) ve sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir (12).

$$\ln\left(\frac{a_{w2}}{a_{w1}}\right) = \frac{V_L}{RT}(P_d - P_b)$$

Gıda Sistemlerinde Amorf Katıların Kristal Katılara Dönüşümleri Üzerine Suyun Etkisi

Gıdaların amorf veya kristal bir yapıda olması suyun fizikokimyasal durumuna ve dolayısıyla sorpsiyon izotermine etki etmektedir.

Moleküllerin üç boyutlu düzenlenmesiyle oluşmuş, kendini tekrar eden birimler içeren ve termodinamik olarak stabil olan katıya kristal denir. Kristallerin yüzeyi düzgün olup çok az boşluk içerir. Su, öncelikle kristallerin yüzeyinde bulunan hidrofilik gruplarla etkileşime girer. Bu nedenle farklı kristal özelliklerindeki katıların farklı sorpsiyon izotermeleri oluşmaktadır.

Moleküllerin bir düzensizlik içinde katılaşmasıyla oluşan yapıya ise amorf katı denir (38). Amorf katı, camsı ve plastik yapı olarak ikiye ayrılır. Camsı yapıda moleküller yüksek viskozite ve düşük hareketliliğe sahip olup yapı kırılmalıdır. Camsı yapıdan plastik yapıya geçiş, sıcaklık ve nem yükselişi ile artar (38-40). Bu geçişin başladığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir. Şekil 1E`de camsı geçiş sıcaklığının grafiği verilmiştir. Bu durumda iç viskozitenin gittikçe azalması yani moleküler hareketliliğin artması sonucu madde plastikleşir. Daha ileri durumlarda moleküller arası etkileşimin daha da artmasıyla madde sıvılaşma eğilimi kazanır ve üzerine bir kuvvet uygulandığında akışkanlık gösterir (41).

Bir çok gıda sıcaklık ve neme duyarlı yarı stabil (metastabil) amorf formdadır. Camsı ve plastik yapıda halde olabilen amorf yapılar arasındaki dönüşümü gösteren ve önemli bir fizikokimyasal parametre olan camsı geçiş sıcaklığı gıda güvenliği ve depolanma stabilitesi bakımından önemlidir (42). Nem difüzyon hızı camsı durumda ($T < T_g$), plastik yapıda ($T > T_g$) göre son derece sınırlıdır. Bu nedenle eğer gıdanın depolanma sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığından düşükse gıda iyi bir şekilde depolanabilir (43, 44).

Gıda sistemlerinde su azlığı, camsı yapının oluşumunda önemli bir etkidir. Nem sorpsiyonu gıdalarda konformasyon değişimine neden olur. Su, katının moleküler büyüklüğüne ve ortam sıcaklığına bağlı olarak camsı yapının içine plastik yapıya olduğundan daha zor diffüze olur. Dolayısıyla nem adsorpsiyonu camsı yapıyı plastik yapıya dönüştürerek sorpsiyon izotermi de etkiler (23).

Düşük molekül ağırlıklı karbonhidratların, yani şekerlerin izotermelerinde bazı özel durumlar oluşmaktadır. Eğer şeker çözeltileri doyma noktasının altında hızlı bir şekilde kurutulursa camsı karakterde bir amorf yapı oluşur. Püskürtülerek kurutulmuş laktoz, bu yapı için iyi bir örnektir. Eğer bu amorf şeker adsorpsiyon işlemine alınırsa, aynı şekerin kristal formdayken tutabileceğinden daha fazla su tutar (45-47). Bunun nedeni;

kristallerin yalnızca yüzeylerindeki aktif uçlarla hidrojen bağı yaparken, amorf katıların ise moleküler düzensizlikleri nedeniyle iç yüzeylerindeki aktif uçlarla da hidrojen bağı yapabilmeleridir. Amorf katının su içeriği ve buna bağlı olarak su aktivitesi arttıkça moleküler hareketliliği de artar. Bu hareketlilik ile camsı yapı plastik bir yapıya doğru dönüşürken, kristal çekirdekleri de oluşur. Bunun sonucu olarak matriks kristalize olur (48). Şekil 1F`de amorf katıların kristal katılara dönüşümleri üzerine suyun etkisi gösterilmiştir.

Bu yeniden kristallenme, matriksten su ayrılmasına neden olur ve su çevreye yayılır. Sabit su aktivitesinde dışarıya çıkan su yeniden çevreyle dengelenir. Eğer çevre açıksa gıdanın su içeriği azalır. Yani amorf bir yapının zaman içinde kristal bir yapıya dönüşümünün artması ile gıdanın su içeriği düşer. Fakat bu işlem hermetik kapalı bir pakette gerçekleşirse gıdanın su içeriği değişmez fakat su aktivitesi değeri yükselir (40).

Amorf gıdaların (süt tozu, peynir altı suyu tozu, kuru meyve tozları, vb) sorpsiyon izotermelerinin şekli zamana bağlıdır (49, 50). Sorpsiyon izotermi kısa sürede elde edilirse Tip II tipinde, uzun sürede elde edilirse Tip III şeklinde olabilir. Sorpsiyon izotermi belirlemede zaman gıda matriksinin fiziksel değişimini tamamlayacak kadar uzun olmalı veya sorpsiyon izotermi belirleme işlemine alınacak gıda fiziksel dönüşümünü tamamlamış olmalıdır (51, 52).

SONUÇ

Sonuç olarak gıdaların su aktivitesi değerleri ve sorpsiyon izotermeleri, gıdaların su içeriklerine göre daha belirleyici bir faktördür. Gerek gıdaların işlenmesinde gerekse de paketlenmesi sırasında su aktivitesi ve sorpsiyon izotermelerinin ve bunları etkileyen sıcaklık ve basınç gibi dış faktörlerin ve gıdanın bileşimi, kapilleritesi ve amorfluğu gibi iç faktörlerin göz önünde bulundurulması gıdaların; fiziksel, kimyasal, biyokimyasal ve mikrobiyolojik kalite stabilitelelerinin devamlılığı bakımından son derece önemlidir.

KAYNAKLAR

1. Polatoğlu B, Beşe AV, Kaya M, Aktaş N. 2011. Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food Bioprod Process*, 89 (4), 449–456.

2. Lewicki PP. 2004. Water as the determinant of food engineering properties. *A review. J Food Eng*, 61 (4), 483–495.
3. Knani S, Aouaini F, Bahloul N, Khalfaoui M, Hachicha MA, Ben Lamine A, Kechaou N. 2014. Modeling of adsorption isotherms of water vapor on Tunisian olive leaves using statistical mechanical formulation. *Physica A*, 400, 57–70.
4. Caurie M. 2005. Water activity of multicomponent mixture of solutes and non-solutes. *Int J Food Sci Technol*, 40 (3), 295–303.
5. Arabhosseini A, Huisman W, Müller J. 2010. Modeling of the equilibrium moisture content (EMC) of *Miscanthus* (*Miscanthus x giganteus*). *Biomass Bioenergy*, 34 (4), 411–416.
6. Argyropoulos D, Alex R, Müller J. 2011. Equilibrium moisture contents of a medicinal herb (*Melissa officinalis*) and a medicinal mushroom (*Lentinula edodes*) determined by dynamic vapour sorption. *Procedia Food Sci*, 1, 165–172.
7. Bell LN, Labuza TP. 2000. *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use*. 2nd Edition, American Association of Cereal Chemists, Minnesota, USA, 122 p.
8. 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.
9. Ludwiczak S, Mucha M. 2010. Modeling of water sorption isotherms of chitosan blends. *Carbohydr Polym*, 79 (1), 34–39.
10. Fellows P. 2000. Properties of Foods and Processing Theory. *Food Processing Technology*. 2nd Edition, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 575 p.
11. Spada JC, Noreña CPZ, Marczak LDF, Tessaro IC. 2013. Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. *J Food Eng*, 114 (1), 64–69.
12. Atkins PW. 1998. *Atkins' Physical Chemistry*. 6th Edition, Oxford University Press, New York, USA, 1085 p.
13. Lewicki PP. 2000. Raoult's law based food water sorption isotherm. *J Food Eng*, 43 (1), 31–40.
14. Shih FF, Daigle KW, Champagne ET. 2011. Effect of rice wax on water vapour permeability and sorption properties of edible pullulan films. *Food Chem*, 127 (1), 118–121.
15. Kabil E, Aktaş N, Balcı E. 2012. Effect of sodium chloride, sodium nitrite and temperature on desorption isotherms of previously frozen beef. *Meat Sci*, 90 (4), 932–938.
16. Thys RCS, Noreña CPZ, Marczak LDF, Aires AG, Cladera-Olivera F. 2010. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. *J Food Eng*, 100, 468–473.
17. Osundahunsi OF, Seidu KT, Mueller R. 2014. Effect of presence of sulphur dioxide on acetylation and sorption isotherm of acetylated starches from cultivars of cassava. *Food Chem*, 151, 168–174.
18. Raji AO, Ojediran JO. 2011. Moisture sorption isotherms of two varieties of millet. *Food Bioprod Process*, 89 (3), 178–184.
19. 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 Tezi, Antalya, Türkiye, 102 s.
20. 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.
21. Bingol G, Prakash B, Pan Z. 2012. Dynamic vapor sorption isotherms of medium grain rice varieties. *LWT - Food Sci Technol*, 48 (2), 156–163.
22. 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.
23. Chirife J, Iglesias H. 1978. Equation of fitting water sorption isotherm of foods: Part 1-a review. *J Food Technol*, 13 (3), 159–174.
24. Bejar AK, Mihoubi NB, Kechaou N. 2012. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chem*, 132 (4), 1728–1735.
25. 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.
26. Al-Muhtaseb AH, McMinn WAM, Magee TRA. 2002. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review. *Trans IChemE*, 80 (2), 118–128.
27. Moreira R, Chenlo F, Torres MD, Prieto DM. 2010. Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours. *Ind Crop Prod*, 32 (3), 252–257.
28. Caurie M. 2007. Hysteresis phenomenon in foods. *Int J Food Sci Technol*, 42 (1), 45–49.

29. Cova A, Sandoval AJ, Balsamo V, Müller AJ. 2010. The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydr Polym*, 81 (3), 660-667.
30. Kumar A, Jha A, Jain P, Sahu JK, Arora S. 2012. Moisture sorption characteristics of lal peda at different storage temperatures. *Food Res Int*, 49 (1), 373-378.
31. Choudhury D, Sahu JK, Sharma GD. 2011. Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispatus*) shoots. *Ind Crop Prod*, 33 (1), 211-216.
32. Cortés FB, Chejne F. 2010. A rapid and novel approach for predicting water sorption isotherms and isosteric heats of different meat types. *Meat Sci*, 86 (4), 921-925.
33. Al-Mahasneh MA, Bani Amer MM, Rababah TM. 2012. Modeling moisture sorption isotherms in roasted green wheat using least square regression and neural-fuzzy techniques. *Food Bioprod Process*, 90 (2), 165-170.
34. Xiao Q, Tong Q. 2013. Thermodynamic properties of moisture sorption in pullulan-sodium alginate based edible films. *Food Res Int*, 54 (2), 1605-1612.
35. Farid BC, Farid C. 2010. A rapid and novel approach for predicting water sorption isotherms and isosteric heats of different meat types. *Meat Sci*, 86 (4), 921-925.
36. 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.
37. Ouertani S, Azzouz S, Hassini L, Koubaa A, Belghith A. 2014. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of Jackpine and palm wood: Comparative study. *Ind Crop Prod*, 56 (1), 200-210.
38. Vollenbroek J, Hebbink GA, Ziffels S, Steckel H. 2010. Determination of low levels of amorphous content in inhalation grade lactose by moisture sorption isotherms. *Int J Pharm*, 395(1-2), 62-70.
39. Panchev IN, Slavov A, Nikolova Kr, Kovacheva D. 2010. On the water-sorption properties of pectin. *Food Hydrocoll*, 24 (8), 763-769.
40. 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.
41. Carter BP, Schmidt SJ. 2012. Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. *Food Chem*, 132 (4), 1693-1698.
42. Mrad ND, Bonazzi C, Boudhrioua N, Kechaou N, Courtois F. 2012. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *J Food Eng*, 111 (2), 403-411.
43. Sillick M, Gregson CM. 2010. Critical water activity of disaccharide/maltodextrin blends. *Carbohydr Polym*, 79 (4), 1028-1033.
44. Pavan MA, Schmidt SJ, Feng H. 2012. Water sorption behavior and thermal analysis of freeze-dried, Refractance Window-dried and hot-air dried açá (*Euterpe oleracea* Martius) juice. *LWT - Food Sci Technol*, 48 (1), 75-81.
45. Palzer S. 2010. The relation between material properties and supra-molecular structure of water-soluble food solids. *Trends Food Sci & Technol*, 21 (1), 12-25.
46. Murrieta-Pazos I, Gaiani C, Galet L, Cuq B, Desobry S, Scher J. 2011. Comparative study of particle structure evolution during water sorption: Skim and whole milk powders. *Colloid Surface B*, 87 (1), 1-10.
47. Noshad M, Mohebbi M, Shahidi F, Mortazavi SA. 2012. Effect of osmosis and ultrasound pretreatment on the moisture adsorption isotherms of quince. *Food Bioprod Process*, 90 (2), 266-274.
48. Roos YH. 2007. Water activity and glass transition. In: *Water activity in foods*, Barbosa-Canovas G (chief ed), Volume 1, Blackwell Publishing, UK, pp. 29-46.
49. Cano-Higuera DM, Villa-Vélez HA, Telis-Romero J, Vázquez HA, Telis VRN. 2013. Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food Bioprod Process*, In press.
50. Szulc K, Lenart A. 2012. Water vapour adsorption properties of agglomerated baby food powders. *J Food Eng*, 109 (1), 135-141.
51. Al-Muhtaseb AH, Hararah MA, Mogahey EK, McMinn WAM, Magee TRA. 2010. Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake. *LWT - Food Sci Technol*, 43 (7), 1042-1049.
52. Demarchi SM, Ruiz NAQ, De Michelis A, Giner SA. 2013. Sorption characteristics of rosehip, apple and tomato pulp formulations as determined by gravimetric and hygrometric methods. *LWT - Food Sci Technol*, 52 (1), 21-26.