

## GIDALARDA SU AKTİVİTESİNİN KONTROL VE BELİRLEME YÖNTEMLERİ-I.

### THE CONTROL AND DETERMINATION METHODS OF WATER ACTIVITY IN FOODS-I.

Muharrem CERTEL<sup>1</sup>, M.Fatih ERTUGAY<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü, ANTALYA

<sup>2</sup> Atütürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, ERZURUM

**ÖZET:** Su aktivitesi, stabil bir ürün için gerekli olan kritik noktanın belirlenmesi ve gıdalardaki mikrobiyal ve kimyasal bozulmanın tahmin edilmesinde önemli bir parametre olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gıdaların işlenmesi ve depolanması açısından da önemli bir role sahiptir. Bu derlemede, gıdalardaki su aktivitesinin kontrolü, ayarlama yöntemleri ve belirlenmesinde kullanılan deneysel ve teorik yöntemler incelenmiştir.

**SUMMARY:** Water activity is being used as an important parameter to determine critical point necessary for a stable product, and to predict microbial and chemical spoilage in foods. It also has an important role for food processing and storing. In this review, experimental and theoretical methods used in the determination, regulation methods and control of water activity in foods have been reviewed in detail.

#### GİRİŞ

Gıdalardaki su, mobil, serbest ve bağlı su gibi farklı formlarda bulunur. Gıdada mevcut suyun durumunu etkileyen faktörlerin değerlendirilmesi, suyun gıdadaki fonksiyonları açısından oldukça önemlidir. Stabil bir üründe kritik noktayı belirlemek veya bozulmayı tahmin etmek için güvenilir bir yol olarak kullanılabilen tek bir parametre yoktur. Ancak su aktivitesi oldukça kullanışlı bir parametre olarak kabul edilmektedir. Bu nedendir ki su aktivitesi ölçümleri başladığından beri gıda-su ilişkilerinde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir.

Çoğu organik maddeler, özellikle de gıdalar nem alma veya nem verme özelliklerine sahip olup, maddenin nem miktarı maddeyi çevreleyen atmosferin termodinamik özellikleriyle belirlenen denge şartlarına yaklaşmaktadır. Bu özelliklere sahip olan maddeler higroskopik maddeler olarak adlandırılmaktadır (DAY ve NELSON, 1965).

Gıdanın nem içeriği, gıdanın tekstürünü, depolama stabilitesini ve mikrobiyal gelişmeyi önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca su aktivitesi de mikrobiyal gelişmenin ve çeşitli kimyasal reaksiyonların kontrolünde kullanılan önemli bir parametredir (IGBEBE ve BLAISDELL, 1982). Çoğu mikroorganizmalar spesifik bir su aktivitesine sahiptir ve bu su aktivitesinin altında çoğalamazlar.

Aynı zamanda su aktivitesi enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarını da etkilemektedir. Bunlardan başka, enzimatik esmerleşme reaksiyonu, kimyasal reaksiyonlar (LABUZA, 1980) ve yağ asidi oksidasyonu da su aktivitesinden etkilenmektedir (BOLIN, 1980).

Genellikle su aktivitesi gıdaların nem içeriğine nazaran, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile daha yakından ilgilidir. Renk, yapı ve stabilitedeki spesifik değişimler, işlenmiş ve işlenmemiş tüm gıdaların kabul edilebilirliği su aktivitesindeki dalgalanmalardan etkilenmektedir (ROCKLAND ve NISHI, 1980). Ayrıca su aktivitesi hakkındaki bilgiler, depolamadan önce yapılan kurutmanın şartlarını ve enerji ihtiyaçlarını belirlemede yardımcı olabilmektedir (ROVEDO ve ark., 1993).

Tüm gıdalar su içermektedir ve yaygın olan görüş "biyolojik ve kimyasal değişimlerden dolayı hızlı bir bozulma göstermeye elverişli olan gıdaların çoğu yüksek su içeriğine sahiptir." şeklindedir (TROLLER ve CHRISTIAN, 1978). Tarih boyunca insanlar bozulmaya elverişli gıdaları kurutmak için mevcut yöntemleri kullanarak bozulmayı geciktirmiş veya önlemişlerdir. Ateş ısı, güneş radyasyonu ve hatta kutuba yakın ve oldukça yüksek yerlerde buzun süblimasyonu ile materyalde görünür bir olumsuz değişme olmaksızın, son tüketime kadar dayanabilen yiyecekler üretmişlerdir. Ayrıca tütsüleme veya dumanlama yaparak kurutmanın etkinliğini arttırmışlar, bir başka ifadeyle kurutmanın stabilitesini sağlayan antimikrobiyal maddeleri gıdaya kazandırmışlardır.

Konsantrasyondaki büyük artışlar, özellikle gıdanın görünüşünü ve lezzetini etkileyen enzimatik veya enzimatik olmayan reaksiyonları kontrol etmek için gerekli olabilir. Bununla birlikte su aktivitesinde

meydana gelen değişiklikler, çözeltinin ya da gıdanın konsantrasyonunun azalması veya artmasına yol açmaktadır (LABUZA, 1980).

Gıdaların muhafazasında su aktivitesi kullanışlı bir kriter olmasına rağmen pratikte su aktivitesinin uygulamalarına ait sınırlamalar vardır. Özellikle, gıdalar birden fazla fazdan ibaret çok bileşenli sistemler olduğundan stabil bir denge konumu göstermezler. Örneğin, yüksek nem seviyelerinde katı bileşenler kısmen çözülebilir veya çözülmüş bileşenler jel teşkil edebilir. Çözünmeyen bileşenler genellikle gıda sistemlerindeki toplam kuru katı kütleyi meydana getirmektedir. Bunlar polisakaritler ve proteinler gibi nisbeten yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Bu yüksek molekül ağırlıklı maddeler, iskelet yapısı içerisinde ya disperse olmuş halde ya da sürekli fazda su içerirler. Sıvı ve katı yağlar söz konusu olduğu zaman daha çok faz meydana gelir. Bu sistemlerin yapısını karakterize etmek oldukça zordur. Kuruma olduğu zaman durum, gecikmiş kristalizasyon veya gecikmiş çözülmenin etkisiyle daha komplike bir hal alır. Düşük nem seviyelerinde bileşenlerin hareketliliği büyük ölçüde azalır (MULTON ve ark., 1988). Bu nedenle çoğu gıda sistemleri tam olarak stabil değildir. Fakat, bazen yarı denge durumunda olabilirler. Bundan dolayı yarı denge durumunda olan bu örneklerde su aktivitesi incelenemez, bununla birlikte nisbi buhar basıncı veya nisbi nem incelenebilir. Son zamanlara kadar gıdaların su aktivitesi ölçümünde kullanılan metodların çoğu, esasen atmosferik nem ölçümü için meteoroloji uzmanları tarafından orjinal olarak dizayn edilen tekniklerin bir adaptasyonudur.

Gıdalarda su aktivitesi tayininde kullanılan mevcut metodlar STOLOFF (1978) tarafından ele alınmıştır. Fakat bu metodlara sürekli yenileri eklenmektedir. Günümüzde, daha ileri cihazlar kullanılarak birden fazla örneği aynı anda daha hassas analiz edebilen sistem ve yöntemler geliştirilmiştir. Bütün bu gelişmelere rağmen denge zamanına ulaşmak açısından bazı problemler olduğu için örnek sayısı sınırlı kalmaktadır (MCCUNE ve ark., 1981). Ayrıca gıdaların hem su aktivitesi hem de mutlak nem içeriğini belirlemek için otomatik, hızlı, uygun ve hassas teknikler geliştirilmiştir (ROCKLAND ve NISHI, 1980).

Gıdanın paketlenme, depolama ve işlenmesi sırasında; su aktivitesi kontrolü ve su aktivitesinin etkilerine olan ilgi artmıştır. Bundan dolayı, su aktivitesi ölçümleri için çeşitli spesifik metodlar geliştirilmiştir (TROLLER ve CHRISTIAN, 1978).

## SU AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

### DeneySEL Yöntemler

#### Grafik İnterpolasyonu Yöntemi

Pratikte, bu kavram bilinmeyen bir materyalin su aktivitesini kabul edilebilir bir doğrulukla hesaplamak için kullanılır. Farklı nisbi nemlerde tutulmuş örneğin sukazancı veya kaybı su aktivitesine karşı grafik edilirse, bu grafik sıfır nem değişimini gösteren çizgi ile kesişecektir. Bu kesişme noktası yani interpolasyon noktası, örneğin su aktivitesini gösterir.

#### Bitermal Denge Yöntemi

Referans çözeltiler ile ilgili su aktivitesi değerleri şüpheli veya kullanışlı olmadığından bitermal tekniği mutlak bir standart sağlamaktadır. Çözeltilerin buhar basınçları, farklı düşük sıcaklıklardaki saf su ile 25°C'deki çözeltinin buhar fazı dengesine bağlı olan bir metodla belirlenir. Tabanı düz iki bakır kaptan ibaret, termostath su banyosuna daldırılmış olan sistem, dar bir kab arasından nem alışverişine izin veren ince duvarlı bakır bir tüple birleştirilmiştir. Su banyosu aynı zamanda bir karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Test çözeltisi içeren kap, tabanı düz gümüş bir tabakta 25°C'de tutulmakta, saf suyla dolu diğer kap ise daha düşük sıcaklıkta tutulmaktadır. Her bir su banyosu içerisine bakır konstantlı ısı çift yerleştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığı zaman banyolar, dolayısıyla örnekler arasındaki sıcaklık farkı aşağıdaki fümülle hesaplanmaktadır.

$$T = 0,2350.E + 0,0000690.E \quad (E = emf) \quad \dots \dots \dots (1)$$

Denge çözeltisinin konsantrasyonu kurutma veya başka bir yöntemle belirlenebilir. 25 ve 25 - T sıcaklıklarındaki suyun buhar basınçları da termodinamik tablolardan okunmakta ve denge halindeki su aktivitesi düşük ve yüksek sıcaklıklardaki buhar basınçlarının oranı olmaktadır.

### Manometrik Yöntem

Daha önce de belirtildiği gibi, gıdanın nem içeriği sabit sıcaklıktaki gıdanın buhar basıncıyla direkt olarak ilgilidir. Bu basınç manometrik yöntemlerle doğru bir şekilde ölçülebilir. Bu teknikte su aktivitesi  $\pm 0,002$ 'lik bir hatayla belirlenebilmektedir.

Buhar basıncı belirlenecek örnek parçalanır ve bir cam kap içine yerleştirilir. Bu kap da bir manometreye bağlanır. Manometre bölümü boşlatılır ve bu süre içinde örnek bölümü yaklaşık olarak  $-80^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulur. Boşaltmayı müteakip, manometre tarafı sıfır basınca düşürülürken örnek oda sıcaklığına kadar ısıtılır. O zaman manometrenin örnek tarafındaki sıvı seviyesi, örneğin kendi buhar basıncından kaynaklanan basınç ile diğer tarafa döner. Örnekte hava değişimi aynı zamanda manometrenin dönmesine katkıda bulunur.

### Saç Higrometresi Yöntemi

Bu yöntem, insan saçının higroskopik özelliği nedeniyle neminin artması sonucu elektrik akımını iletme kabiliyetinin de artması esasına dayanır. Higrometrede saç, genellikle üç veya daha fazla telden oluşmuş örgü şeklinde kullanılır. Saç örgüsünün bir ucu sabit, diğer ucu ise duyarlı bir manivela koluna bağlanmıştır. Manivela kolu da yazıcı bir kaleme bağlıdır ve bu kalem % nisbi nemi direkt olarak okumaktadır. Bu aletler çoğu su aktivitesi ölçüm aletlerinden daha fazla duyarlıdır ve bu yüzden daha çok kullanılır. Buna karşılık dengeye ulaşmak için belli bir zamana ihtiyaç gösterme gibi dezavantajları da mevcuttur.

### İsopiastik Yöntem

Bir test örneği ve bir referans çözelti (genellikle tuz çözeltisi) vakum altında dengeye getirilir ve gerek örneğin gerekse referans çözeltinin su içeriği belirlenir. Daha sonra dengeye gelmiş referans sistemin su aktivitesi standart tablolardan okunur. Kullanılan referans çözeltiler katı faz içeren doymuş çözeltiler olabilir.

Örnekler ve çözeltiler arasındaki sıcaklık farkını minimize etmek için her ikisi de gümüş tabaklara koyulmuştur ve bu tabaklar ısı iletkenliği oldukça yüksek bakırdan mamül kaplara yerleştirilmiştir.

Bu teknikler, su aktivitesi bilinen çözeltilerle daha önceden dengeye getirilmiş referans maddenin, ağırlık kaybı belirlemeleri ile standart sorbsiyon izotermelerinin hazırlanmasını içermektedir. Referans madde olarak genellikle proteinler (kazein veya izolatları) ve mikrokristalin selüloz kullanılmaktadır.

Standart izotermelerin hazırlanmasından sonra gıda örnekleri referans madde ile dengeye gelir. Dengeleme, genellikle vakumlu desikatörlerde 24-28 saat süre içinde yapılmaktadır. Bu madde daha sonra dikkatli bir şekilde nem içeriğini belirlemek için tartılır ve su aktivitesi standart kurveden incelenir. Çeşitli gıdaların su aktivite seviyeleri arasındaki karşılaştırmalar bu tekniklerle incelenmektedir.

LANG ve ark., (1981), su aktivitesi bilinen bir atmosferde örneğin hızlı bir şekilde dengeye gelmesi için denge hücresi kullanmışlar. Bu denge hücresinde küçük kaplar içerisine doymuş tuz çözeltilerinin katı kısmı konulmuş ve örnekler de bir kapla bu tuz çamurunun üzerine asılmıştır.

Gravimetrik tekniklerin avantajları, sistemin maliyetinin çok düşük olması ve yüksek su aktivitesi seviyelerinde de doğru sonuçlar vermesidir.

### Elektrik Higrometresi Yöntemi

Elektrik higrometrelerinin iki esas tipi gıda analizlerinde kullanılmaktadır. Birincisi; çevre atmosferiyle dengedeki higroskopik bir tuzun direnci veya iletkenliğinin ölçümü esasına dayanmaktadır. Su,

tuz tarafından absorbe veya desorbe edilirken bu tuzun iletkenlik kabiliyeti değişmektedir. Bu cihazlar ya Gregory veya Dunmore higrometreleri olarak bilinir. İkinci tip; elektrolitik higrometre olarak bilinmektedir. Bu aletin çalışması için, cam yünü gibi inert bir taşıyıcıya emdirilmiş doymuş lityum klorür çözeltisine doğru geçmekte olan bir akımın olması gerekmektedir. Potansiyel farkı 25 volt olan akım, hücreyi ısıtır ve çözeltiye geçer. Böylece çözeltinin su buharı basıncı artar ve çevrenin su buharı basıncına eşitlenir, dolayısıyla su evapore olur. Evaporasyondan sonra kurumuş lityum klorür kalıntısı artık elektriği iletmez ve ısıtma durur. Kalıntı soğurken su çevreden bir kez daha alınır. Sonunda, çözeltinin su buharı basıncı çevrenin su buharı basıncına eşit olduğu noktada bir sıcaklığa ulaşır. Bu sıcaklık ölçülür ve doymuş lityum klorür çözeltisinin dolayısıyla çevrenin su buharı basıncıyla ilişkilendirilerek çevrenin nisbi nemi hesaplanabilir.

### **Kimyasal Yöntemler**

Belli kimyasal bileşikler, yüksek nisbi nemli atmosferden suyu absorbe ettiklerinde renkleri değişir. İyi bir gözlem için, bu bileşikler (kobalt bromür, klorür veya tiyosiyanat) şerit halindeki absorbant kağıda emdirilebilir. Su aktivitesi yükseltilmiş veya nemlendirilmiş kağıdın rengi emdiği nemin miktarına bağlı olarak değişir ve pH kağıtlarında olduğu gibi referans renk kartlarıyla karşılaştırılır. Sonuçta referansa göre örnek veya ortamın su aktivitesi belirlenebilir.

### **Donma Noktası Depresyonu Yöntemi**

Çözeltilerin su aktivitelerinin tayini çözeltinin donma noktasındaki depresyonun tam olarak belirlenmesiyle başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir. Çeşitli sıcaklıklardaki buzun buhar basınçları kimya el kitaplarında yayınlanmış ve süper soğutulmuş suyun buhar basıncı ile ilişkilendirilmiştir. Bu çözeltide buz kristallerinin oluşmaya başladığı sıcaklığı tam olarak belirlemek oldukça zordur. Çok yüksek doğruluğa sahip termometreler kullanılarak bu amaç için özel ekipmanlar geliştirilmiştir. Bu yöntem sadece çözeltilere uygulanabilir ve katı gıdaların su aktivitesi ölçümü için kullanışlı değildir.

### **Şebnem Noktası Yöntemi**

Buhar basıncı ölçümünün bir diğer anlamı su buharı yoğunlaşmasının meydana geldiği sıcaklık noktasını tam olarak belirlemektir. Bu parametre şebnem veya çığ noktası olarak tanımlanmaktadır. Şebnem noktası incelemelerini içeren esas prensip şudur; doymuşluğa ulaşıncaya kadar suda değişme olmaksızın hava soğutulabilir. Doymuşluğa ulaşıldığı zamanki sıcaklık, pürüzsüz, düz soğutulmuş bir yüzey üzerinde yoğunlaşma gözlenerek tespit edilebilir. Bu şebnem noktası buhar basıncı, nisbi nem ve su aktivitesiyle ilgilidir. Şebnem noktasını belirlemek için birtakım cihazlar kullanılmaktadır. Bu iş için otomatik cihazlar da geliştirilmiştir. Bu cihazlarda, gaz (buhar basıncı bilinmeyen), genellikle termoelektrik bir soğutucuyla soğutulmuş bir aynaya maruz bırakılır. Ayna üzerinde yoğunlaşma meydana geldiği zaman, fotodetektör reflektanstaki değişmeyi algılar ve termoelektrik soğutucuya giden akımı azaltır. Neticede denge kurulur. Bu dengenin belirlendiği ayna sıcaklığı tam olarak bulunabilir ve bilinmeyen gazın buhar basıncı veya nisbi nemi hakkında fikir edinilir. Ayna üzerinde yoğunlaşan suyun hacmi gıda örneğiyle dengedeki havanın nisbi neminde önemli bir değişmeye yol açmaz. Bu sistemlerle şebnem noktası  $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$ 'lık bir hatayla belirlenebilmektedir.

### **Kitle Etki Yöntemi**

Bu yöntemde yarı iletkenliğe sahip dikkatle sıralanmış kristal kafes yapılardan ibaret sensörler kullanılır. Su molekülleri, kristal kafesteki bağlarda şiddete sebep olur. Bağlar disoryent hale geldikçe, serbest kalan enerji iletkenlikte değişime neden olur. Bu değişim bir osilatör yardımıyla sensöre uygulanan sinyaldeki sapmayla algılanır. Sinyal değişiminin büyüklüğü kafesteki suyun miktarıyla ilgilidir ve demodülasyondan sonra bir voltmeter ile ölçülür. Genellikle analiz edilen gıdalar, gıda ve kafes arasında denge şartlarının kurulabilmesi için sensörün bulunduğu kapalı bir hazneye yerleştirilir.