

GIDALARDA SU AKTİVİTESİNİN KONTROL VE BELİRLEME YÖNTEMLERİ-II.

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

Muharrem CERTEL¹, M.Fatih ERTUGAY²

¹ Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü, ANTALYA

² Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, ERZURUM

Teorik Yöntemler

Gıda sistemlerinin su aktivitesi hesaplamaları 0,95 su aktivitesindeki (LANG ve STEINBERG, 1981a) Smith izotermine kütle denge eşitliklerinin uygulanmasıyla daha da genişletilmiştir (CHINACHOTI, 1990). Daha büyük su aktivitelerinde benzer hesaplamalar, Smith izotermine lineer olmayışından ve daha ziyade tuz ve şeker gibi çözeltilerin mevcudiyetinden dolayı kullanışlı değildir (CHINACHOTI ve STEINBERG, 1984, 1985, 1986).

Ayrıca orta nemli gıdaların içediği su oranlarında kuvvetli elektrolitlerin çok bileşenli sulu çözeltilerinde su aktivitesinin teorik olarak belirlenmesi için bir çalışma yapılmıştır (CHIRIFE ve ark., 1980). Belirli bir nem içeriğindeki kompozisyonu bilinen bir karışımın su aktivitesini hesaplamak için Smith izotermi ile Lang-Steinberg kütle denge eşitliğinin kombinasyonundan faydalanılarak bir eşitlik türetilmiştir (LANG ve STEINBERG, 1981).

LANG ve STEINBERG (1980) tarafından geliştirilen kütle denge eşitliği şu esasa dayanmaktadır: Herhangi bir su aktivitesinde, bir karışımdaki her bir bileşik kimyasal yapısına bağlı olarak nem absorbladığından, karışımın tahmin edilen nem içeriği, bileşenler tarafından absorblanan suya eşit olacaktır. Bir karışım kütle denge eşitliği ile belirlenen miktardan daha az nem absorblarsa, muhtemelen interaksiyonlardan dolayı bileşiklerden biri suyu tamamen absorblanmıştır (CHINACHOTI ve STEINBERG, 1985). Bu fark sodyum klorür-protein sistemlerinde (MCCUNE ve STEINBERG, 1983; HARDY ve STEINBERG, 1984) ve kurutulmuş sakkaroz-nişasta sistemlerindeki interaksiyon miktarını hesaplamak için kullanılmıştır.

Ayrıca LUPIN ve ark., (1981) tarafından da su aktivitesinin hesaplanması için bir eşitlik türetilmiştir.

Gıda sistemine bağlı olarak gıda bileşimi verilerinden su aktivitesinin hesaplanması için iki yaklaşım kullanılabilir. Bunun için gıda sistemi ya çözelti olarak ya da sorbsiyon sistemi olarak kabul edilir. Genellikle gıdanın çözelti olarak kabul edildiği metodların, yüksek su aktivitelerinde daha iyi sonuçlar verdiği bildirilmektedir (VAN DEN BERG, 1986).

Teorik yöntemlerle su aktivitesinin hesaplanması, ideal ve ideal olmayan çözeltiler olmak üzere iki kısımda yapılmaktadır.

İdeal Çözeltilerde Su Aktivitesinin Hesaplanması

İdeal çözeltiler söz konusu olduğunda, su aktivitesi çözünen maddenin mol fraksiyonuna eşittir ki, bu da Raoult kanunuyla ifade edilmektedir. Raoult kanunu:

$$a_w = x_w = n_w / (n_w + n_s) \dots \dots \dots (2)$$

Bu eşitlik; şekerler (sakkaroz < 2 mol, glikoz ve fruktoz < 4 mol) ve tuzlar (< 1 mol) gibi düşük molekül ağırlıklı çözünen maddelerin seyreltik sulu çözeltilerinde doğru bir şekilde kullanılabilir.

İdeal Olmayan Çözeltilerde Su Aktivitesinin Hesaplanması

Çok yaygın karşılaşılan ideal olmayan çözeltilerde aktivite katsayısını dikkate almak gerekmektedir. Bunun için Raoult kanununa bir düzeltme faktörü eklenerek, eşitlik aşağıdaki gibi düzenlenmiştir.

$$a_w = x_w = n_w / (n_w + n_s), \gamma_w = x_w \cdot \gamma_w \dots \dots \dots (3)$$

Düşük molekül ağırlıklı çözünen madde ilavesi su aktivitesini düşüreceğinden bu durumda aktivite katsayısı 1'den düşük olacaktır (MULTON ve ark., 1988).

SU AKTİVİTESİNİN KONTROLÜ

Su aktivitesinin kontrolü, gıdalarda arzu edilmeyen mikrobiyal ve kimyasal değişmelerin önlenmesi ve gıdanın emniyetle muhafazası açısından şarttır.

Kontrolü Etkileyen Faktörler

Gıdalarda su aktivitesini kontrol etmeye veya ayarlamaya yarayan kimyasal maddeler genellikle humektant olarak adlandırılır. Bir gıdadaki su aktivitesini ayarlayan maddenin uygunluğunun araştırılmasında en önemli faktör, bu maddenin güvenli ve sağlıklı olmasıdır. Gerek akut gerekse kronik zehirlenme veya başka zehirlenme etkileri olmayan, resmi makamlarca kullanımı onaylanan humektantların kullanılması gerekmektedir. Humektantlar, gerekli olan konsantrasyonu sağlamak için kullanılırlar. Referans humektantlar genellikle çeşitli doymuş tuz, sülfirik asit-su ve gliserin-su çözeltileridir (STOLOFF, 1978). Ayrıca fiyat da spesifik gıdalarda uygulanması söz konusu olan çözünen maddeleri belirleyici bir faktördür. Örneğin sodyum klorür ucuz olan humektantlardan biridir ve iyi bir sorbsiyon kabiliyetine sahiptir.

Yaygın olarak kullanılan diğer humektantlar gliserol ve sakkarozdur. Ancak bunların fiyatında sıklıkla büyük değişimler olmaktadır.

Genellikle önem verilmemesine rağmen, humektantın seçimindeki diğer bir faktör de gıdanın besin değeri üzerine etkisidir. Vitamin stabilitesi gibi, besin kalitesi üzerine su aktivitesinin etkisi de önemlidir. Yapılan bir çalışmada, su aktivitesi azaldıkça C vitamininin yarı ömrünün arttığı gözlenmiştir (LABUZA, 1980). Humektantlar genellikle kalori hariç, besinsel özelliklerden yoksundurlar. Bu yüzden su aktivitesi sınırlamasını yapmak için gerekli olan bu humektantların nisbeten büyük miktarlardaki ilavesi gıdanın vitamin, protein veya mineral içeriğini seyreltebilir. Aroma özellikleri de önemlidir ve burada gıdanın tipi dikkate alınmalıdır. Örneğin, bir gıdayı muhafaza etmek için gerekli olan gliserol miktarı nisbeten hafif tatlı gıdaların tüm aroma özelliklerini değiştirebilir. Humektantların değişik kombinasyonları da kullanılabilir.

İşleme, paketlenme ve depolama şartları da su aktivitesinin kontrolünde humektantın gücünü etkileyen faktörlerdir. Özellikle sıcaklık bu bakımdan çok önemlidir. Çünkü çoğu humektantın çözünürlüğü sıcaklıktan eklenmektedir.

SU AKTİVİTESİNİ AYARLAMA YÖNTEMLERİ

Gaz Buharları

Çeşitli nem seviyelerini ayarlayan gaz buharları, önceden belirlenen su aktivitesini sağlamak için gıdaya doğrudan uygulanabilir. Su aktivitesi kontrolünde kullanılan bu yöntem öncelikle kurutma ile birlikte kullanılmaktadır. Kuru ve yaş hava buharlarının karıştırılması ile (su aktivitesi bilinen sülfirik asit çözeltilerine doğru havanın geçişi veya su aktivitesi bilinen doymuş tuz çözeltilerine doğru havanın geçişi şeklinde) arzu edilen nisbi nem seviyelerine ulaşılmaktadır.

Tuzlar

Doymuş veya doymamış organik veya inorganik tuz çözeltileri, istenilen su aktivite seviyelerini sağlamak için laboratuvarlarda oldukça sık kullanılır. Bu çözeltiler, küçük gıda örnekleri için denge çözeltisi veya su aktivitesi ölçülen sistemlerin kalibrasyonu için standart çözelti olarak kullanılmaktadır. Denge çözeltisi olarak kullanıldığı durumlarda, gıda örneği bir desikatörde doymuş tuz çözeltileriyle daha önceden belirlenen su aktivitesi için dengeye getirilir. Bu gibi kaplar içerisinde denge hızları oldukça yavaştır ve bundan dolayı su aktivite seviyeleri 0,70'den büyük olduğu durumlarda gıda örneklerindeki mikrobiyal gelişmeyi önlemek gerekir. Denge hızları, kap içerisine fan yerleştirilerek veya vakum uygulanarak artırılabilir. Ayrıca denge zamanı örneğin ince tabakalar halinde parçalanmasıyla maksimum yüzey oluşturularak da kısaltılabilir.

Doymuş çözeltiler denge uygulamaları için doymamış çözeltilere tercih edilir. Ayrıca doymuş tuz çözeltilerinin karışımları, tek başına tuz çözeltisiyle elde edilen değerlerden daha düşük su aktivite değerleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Sülfirik Asit Çözeltileri

Su aktivitesinin kontrolü, konsantrasyonu bilinen sülfirik asit çözeltileriyle de sağlanabilmektedir. Ancak, sülfirik asit çözeltileri oldukça yüksek korozif etkiye sahip olduğundan elektriksel özelliklerdeki değişimleri algılayan sensörlerin hassasiyetini olumsuz yönde etkilemektedir (STOLOFF, 1978). Çizelge 1'de sülfirik asit çözeltileriyle dengedeki materyallerde elde edilen su aktivite değerleri görülmektedir.

Çizelge 1. Sülfirik Asit Çözeltilerinin Su Aktivite Değerleri

a_w (25°C)	% Sülfirik Asit
0,10	64,8
0,25	55,9
0,35	50,9
0,50	43,4
0,65	36,0
0,75	30,4
0,90	18,5

Gıda İçerisinde Çok Bileşenli Denge

Bir gıdanın su aktivitesi, farklı su aktivitelere sahip ingredientler veya bileşiklerin ilavesiyle kontrol edilebilir. Buna sodyum klorür gibi inorganik tuz ilavesi bir örnektir. Bu durumlarda gıda işleme ve depolama sırasında dengelenmelidir. Bu denge yavaş meydana geliyorsa, mikrobiyal gelişme için bir potansiyel tehlike söz konusu olabilmektedir.

Organik Bileşikler

Sakkaroz, gliserol ve propilen glikol gıdalardaki su aktivite seviyelerini düşürmek için sık kullanılan organik bileşiklerdir. Levüloz, maltoz gibi diğer şekerler de su aktivitesini sınırlamak için kullanılmaktadır. Sodyum klorür hariç tutulursa, diğer humektantlar arasında en geniş uygulama alanına sakkaroz sahiptir. Sakkarozun kullanımı öncelikle jeller, şuruplar, şekerlemeler ve diğer tatlı aromaya sahip konfeksiyon ürünleriyle sınırlıdır.

Gliserolün yüksek konsantrasyonları da su aktivitesinde azalma sağlamak için kullanılır. Ancak gliserolün aroma özellikleri bu bileşiğin kullanımını sınırlamaktadır. Çünkü gıdaya baharlı ve acı bir tat vermektedir. Ayrıca, laboratuvar çalışmalarında mikrobiyal gelişme araştırıldığı su aktivite seviyelerini ayarlamak için gliserolün kullanımı hatalara sebep olabilmektedir. Çünkü çoğu bakteri gliserolü metabolize edebilmektedir. Çizelge 2'de çeşitli gliserol-su çözeltileriyle elde edilen (25°C) su aktivite değerleri görülmektedir.

Propilen glikol de bir gıda humektantı olarak kullanılmaktadır. Bu bileşik humektant olarak kullanılmasının yanısıra antimikrobiyal özelliğe sahip olması açısından da avantajlıdır.

Çizelge 2. Gliserol-Su Çözeltileriyle
Sağlanan Su Aktivite Değerleri

a_w (25°C)	Gliserol
0,98	11,25
0,96	18,80
0,95	22,00
0,90	34,90
0,85	44,72
0,80	52,30
0,75	58,61
0,70	64,15
0,65	69,05
0,60	73,40
0,55	77,30
0,50	80,65
0,40	86,30

SEMBOLLER

- a_w : Su aktivitesi
 emf : Elektro motor kuvvet
 n_s : Çözünen maddenin mol sayısı
 n_w : Suyun mol sayısı
 T : Sıcaklık
 x_w : Suyun mol kesri
 γ_w : Aktivite katsayısı

KAYNAKLAR

- BOLIN, D.L., NELSON, G.L., 1965. Desorption isotherms for wheat. Trans. of ASAE. 293.
 CHINACHOTI, P., STEINBERG, M.P., 1984. Interaction of sucrose with starch during dehydration as shown by water sorption. J. Food Sci. 49: 1604.
 CHINACHOTI, P., STEINBERG, M.P., 1985. Interaction of sodium chlorid with raw starch in freeze dried mixtures as shown by water sorption. J. Food. Sci. 50: 824.
 CHINACHOTI, P., STEINBERG, M.P. 1986. Interaction of solutes with raw starch during desorption as shown by water retention. J. Food Sci. 45: 1228.
 CHINACHOTI, P., 1990. Isotherm equations for starch, sucrose and salt for calculation of high system water activities. J. Food Sci. 55(1): 265.
 CHIRIFE, J., FERRO FONTAN, C., BENMERCUI, E.A., 1980. The prediction of water activity in aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods. J. Food Tech. 15: 59.
 DAY, D.L., NELSON, G.L., 1965. Desorption isotherms for wheat. Trans. of the ASAE. 293.
 HARDY, J.J., STEINBERG, P.M., 1984. Interaction between sodium chlorid and paracasein as determined by water sorption. J. Food Sci. 49: 127.
 IGBEBA, J.C., BLAISDEL, J.L., 1982. Moisture isotherms of a processed meat product-Bologna. J. Food Tech. 17: 37.
 LABUZA, T.P., 1980. Effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. Food Tech. 34(4): 36.
 LABUZA, T.P., KANANE, A., CHEN, J.I., 1985. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. J. Food Sci. 50: 385.
 LANG, K.W., STEINBERG, M.P., 1980. Calculation of moisture content of a formulated food system to any given water. J. Food Sci. 45: 1228.
 LANG, K.W., STEINBERG, M.P., 1981. Linearization of the water sorption for homogeneous ingredient over a_w 0,30-0,95. J. Food Sci. 46: 1450.
 LANG, K.W., STEINBERG, M.P., 1981a. Predicting water activity from 0,30 to 0,95 of amulticomponent food formulation. J. Food Sci. 46: 670.
 LANG, K.W., McCUNE, T.D., STEINBERG, M.P., 1981. A Proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. J. Food Sci. 46: 936.
 LUPIN, H.M., BOERI, R.L., MOSCHIAR, S.M., 1981. Water activity and salt content relationship in moist salted fish products. J. Food Tech. 16: 31.
 McCUNE, T.D., LANG, K.W., STEINBERG, M.P., 1981. Water activity determination with the proximity equilibration cell. J. Food Sci. 46: 1978.
 McCUNE, T.D., STEINBERG, M.P., 1983. Salt binding by soy protein isolate at water activities 0,75 to 0,95. F. Food Sci. 15:446.
 MULTON, J.L., REIMBERT, A.M., MARSH, D., EYDT, A.J., 1988. Preservation and Storage Grains, Seeds and Their By-Products: Cereals, oilseeds, pulses and feed. Animal Lavosier Pub. New York. USA.
 ROCKLAND, B.L., NISHI, K.S., 1980. Influence of water activity on food product quality and stability. Food Tech. 4:42.
 ROVEDO, O.C., AGUIRE, J.R., SUAREZ, C., 1993. Measuring and modelling the water vapour desorption in sunflower seed. Int. J. Food Sci. and Tech 28:153.
 STOLOFF, L., 1978. Calibration of water activity measuring instruments and devices: Collaborative study. J. Assoc. off Anal. Chem. 61(5): 1166.
 TROLLER, J.A., CHRISTIAN, J.H.B., 1978. Water Activity and Food Academic Press.Inc. New York, San Francisco and London.
 VAN DEN BERG, C., 1986. Concentration and Drying of Foods. Ed. Mac Carthy, D. London, Elsevier.