

# SUCUK VE PASTIRMANIN DESORPSİYON İZOTERMLERİNE SICAKLIĞIN ETKİSİ

Seyfullah Işıksal, Ayla Soyer\*, Recai Ercan

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

Geliş tarihi / Received: 01.08.2008

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 10.09.2008

Kabul tarihi / Accepted: 11.09.2008

## Özet

Bu çalışmada, geleneksel et ürünlerinden sucuk ve pastırmanın 5, 15 ve 25 °C'de desorpsiyon izotermi belirlenmiş ve elde edilen deneysel verilerin B.E.T. ve G.A.B. modellerine uygunlukları incelenmiştir. Sucuk ve pastırma için elde edilen desorpsiyon izotermi, sıcaklık arttıkça denge nem içeriğinin azaldığını göstermiştir. Bu durum, desorpsiyon izotermi sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir. 0.1–0.5  $a_w$  aralığında, hem sucuk hem de pastırma için elde edilen desorpsiyon verilerine her üç sıcaklık derecesinde de B.E.T. modelinin uyduğu belirlenmiştir. Buna karşın daha geniş bir  $a_w$  aralığında (0.1–0.9), her iki üründe de G.A.B. modelinin 5 ve 15 °C'de uyduğu saptanırken, 25 °C'de bu uyum gözlenmemiştir.

**Anahtar kelimeler:** Sucuk, pastırma, desorpsiyon izotermi, B.E.T., G.A.B., sıcaklık

## EFFECT OF TEMPERATURE ON DESORPTION ISOTHERMS OF SUCUK AND PASTIRMA

### Abstract

In this study, desorption isotherms of traditional Turkish meat products, i.e., sucuk and pastirma, were determined at three different temperatures (5, 15 and 25 °C). Experimental desorption data were fitted with B.E.T. and G.A.B. models. Desorption isotherms for sucuk and pastirma indicated that an equilibrium moisture content decreased as the temperature increased. This observation clearly indicated that desorption isotherms for these products depended on the temperature. In the  $a_w$  range of 0.1–0.5, B.E.T. model gave the closest fit to the desorption data for sucuk and pastirma at the three temperatures studied. In the broader  $a_w$  range (0.1–0.9), while G.A.B. model gave the closest fit to the experimental data for both products at 5 and 15 °C, no fit was observed at 25 °C.

**Keywords:** Sucuk, pastirma, desorption isotherm, B.E.T., G.A.B., temperature

\* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

soyer@eng.ankara.edu.tr, (+90) 312 596 1396, (+90) 312 317 8711

## GİRİŞ

Gıdalarda meydana gelen mikrobiyel, enzimatik ve kimyasal değişmelerde su önemli rol oynamaktadır. Bu değişmeleri önlemek amacıyla suyu uzaklaştırmak için uygulanan temel işlemler arasında; suyun fiziksel olarak uzaklaştırılması (dehidrasyon), evaporasyon ve dondurarak kurutma veya dondurarak konsantrasyon yer almaktadır (1).

Gıdalar ile buldukları ortam arasındaki nem alışverişinin tahmin edilmesi, gıdaların stabilitelelerini, dolayısı ile de raf ömürlerini etkilediği için son derece önemlidir. Sorpsiyon izotermi, belli bir sıcaklık ve belli bir basınçta denge bağıl nemi ile su aktivitesi arasındaki ilişkiyi gösterdiği için gıdaların higroskopik özelliklerinin tanımlanmasında bir araç olarak kullanılmaktadır (2, 3, 4, 5). Sorpsiyon verileri; gıdaların kurutulması, depolanması, ambalajlanması veya farklı nitelikteki ingradyenlerin karıştırılması gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadırlar (3, 6).

Sucuk ve pastırma ülkemizde en fazla tüketilen et ürünleri arasında yer almaktadır (7). Bu ürünler, içerdikleri nem bakımından orta nemli gıdalar grubuna girmektedirler (8, 9). Bu tip gıdaların stabiliteleleri, yapılarındaki kullanılabilir, yani serbest su miktarının, üretimlerinde uygulanan kürlenme ve kurutma işlemleriyle düşürülmesi yoluyla artırılmaktadır (10). Bu nedenle bu gıdaların nem kazanacağı veya kaybedeceği şartların (bağıl nem ve sıcaklık) tam olarak tespit edilmesi ve buna uygun koşulların hazırlanması gerek teknolojik ve mikrobiyolojik kalite, gerekse yasal mevzuat açısından zorunluluktur.

Suyun gıdadan, gıdanın bulunduğu ortama hareketi hem gıdaya (nem içeriği ve bileşimi) hem de ortam koşullarına (sıcaklık ve nem düzeyi) bağlıdır. Sabit sıcaklıkta gıdanın nem içeriği, kendini çevreleyen su buharı ile dengeye gelene kadar değişim göstermektedir. Gıda denge noktasına geldiğinde nem alışverişi sona ermektedir. Farklı bağıl nem değerlerine karşılık denge nem içerikleri grafiğe aktarıldığında nem sorpsiyon izotermi elde edilmektedir (11). Nem sorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta ve basınçta bir gıdanın denge nem içeriği ile su aktivitesi arasındaki ilişkiyi göstermektedir (10, 12).

Bir gıdanın sorpsiyon izotermi, gıdadan su uzaklaştırıldığında (desorpsiyon) veya gıda nem kazandığında (adsorpsiyon) farklı gelişebilmektedir.

Yani desorpsiyon ve adsorpsiyon eğrileri birbirini izlememekte ve belli bir bölgede bombe oluşmaktadır. Bu durum histeresiz olarak adlandırılmaktadır. Desorpsiyon izotermi, yaş gıdanın nem kaybederek onu çevreleyen havanın denge nemine ulaşması ile elde edilmektedirler. Etin sorpsiyon özellikleri; içerdiği tuz, proteinler gibi maddeler ile ortam sıcaklığı gibi dış faktörden etkilenmektedir (10, 13, 14). Sıcaklığın et ve et ürünlerinin sorpsiyon izotermi üzerine etkisi çok sayıda araştırmacı tarafından ortaya konmuştur (10, 13, 14, 15). Genel olarak sabit su aktivitesinde sıcaklık arttıkça, ürünün adsorbe ettiği su miktarı azalmakta, yani sıcaklık arttıkça nem içeriği tüm  $a_w$  değerlerinde azalmaktadır. Yani, ortam sıcaklığın yüksek olması nem adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkileyen bir faktördür.

Sorpsiyon kavramının sıcaklığa bağımlılığının bilinmesi, sistemin termodinamik özelliklerinde meydana gelebilecek değişimlerle ilgili önemli bilgiler vermektedir. Tuz (sodyum klorür, NaCl), et ve et ürünlerinde yaygın olarak kullanılan önemli katkı maddeleri arasında yer almaktadır. NaCl'in en önemli etkilerinden birisi, su aktivitesini düşürmesidir. Bunun yanında sodyum iyonunun mikroorganizmalara karşı inhibitör etkisine bağlı olarak antimikrobiyel etkisi de bulunmaktadır. Ayrıca NaCl, proteinlerin su tutma kapasitesini de artırmaktadır (16). Doygun NaCl çözeltisinin su aktivitesi değeri 0.75'tir (17). Buna bağlı olarak NaCl, 0.75  $a_w$  değerinin altında çok az su bağlamakta ve bu değer üzerinde ise,  $a_w$  değerinde küçük bir artışla birlikte su sorpsiyonunda hızlı ve büyük artışlar gözlenmektedir. 0.75  $a_w$  değerinin altında NaCl çözeltisi kristalleşmekte ve buna bağlı olarak kristalleşmiş NaCl, çok az ya da hiç su adsorbe etmemektedir. Su aktivitesinde meydana gelen bu düşüş proteinler gibi çözünmeyen bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Su aktivitesi 0.75'in üzerinde sorpsiyonu, mevcut NaCl ile birlikte proteinler belirlemektedirler (13, 14). Yapılan deneysel çalışmalar sığır ve domuz örneklerinin 0.75  $a_w$  değerinin üzerinde daha fazla, altında ise daha az su adsorbe ettiklerini göstermektedir. Bu durumun tuzdan kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Buna benzer durum kürlenmiş ve kurutmuş etlerde de gözlenmektedir (10, 13).

Sorpsiyon izotermi, tanımlanmasında; deneysel, yarı deneysel ve teorik birçok eşitlik geliştirilmiş ve bunların et ve et ürünlerine uygunluğunu belirlemek amacıyla çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bunlardan B.E.T., G.A.B. ve Halsey eşitliklerinin

et ve et ürünleri için en uygun eşitlikler olduğu bulunmuştur. Ancak sorpsiyon izotermleri üzerine birçok faktörün etkili olmasından (en başta da gıdaların bileşimlerinin çok farklı olması) dolayı çeşitli matematiksel modeller önerilmiştir (18, 19). Literatürde, et ürünlerinin sorpsiyon izotermleri üzerine sıcaklık ve tuz konsantrasyonlarının etkilerinin incelendiği bazı çalışmalara rastlanmıştır (10, 13, 17, 18, 20). Aktaş ve Gürses (20), pastırmanın nem sorpsiyon karakteristiklerini 15, 20 ve 30 °C'de ve 0.2–0.9  $a_w$  aralığında belirlemişler ve elde edilen adsorpsiyon izotermlerinin, sigmoidal (tip–2) izoterme uyum gösterdiğini belirlemişlerdir. Buna karşın literatürde sucuk ve pastırmanın farklı sıcaklıklardaki desorpsiyon izotermlerine ait bir veriye rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, farklı bileşime ve yapısal özelliklere sahip sucuk ve pastırma örneklerinin üç farklı sıcaklıkta (5, 15 ve 25 °C'de) ve 0.1–0.9  $a_w$  aralığında desorpsiyon izotermleri belirlenmiştir. Aynı zamanda, elde edilen deneysel verilerin B.E.T. ve G.A.B. matematiksel modellerine uygunlukları da araştırılmıştır.

## MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, piyasadan satın alınan, geleneksel yöntemle üretilmiş ve aynı parti numarasına sahip, dilimlenip vakum ambalajlanmış sucuk ve pastırma (çemensiz) örnekleri kullanılmıştır. Aynı partide üretilen sucuk ve pastırmalardan 3'er paket alınarak analizlerde kullanılmıştır. Örnekler kullanılıncaya kadar ışık görmeyecek şekilde 5 °C'de muhafaza edilmiştir.

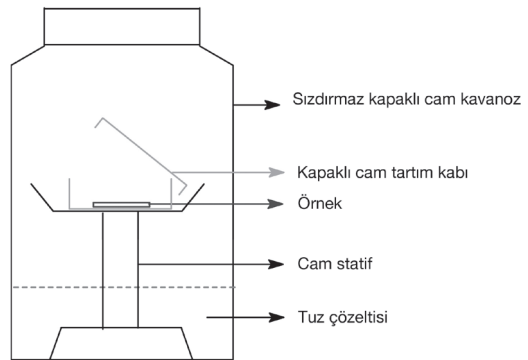
### Denge Nem İçeriği ve Sorpsiyon İzotermleri

Örneklerin çevresinde, istenilen bağıl nemi ya da su aktivitesini ( $a_w$ ) sağlamak için doymuş tuz çözeltilerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla 0.10–0.90 arasındaki su aktivitesi değerlerine ulaşmak için Çizelge 1'de verilen doymuş tuz çözeltilerinden yararlanılmıştır (21). Örneklerin sabit neme, yani denge nemine ulaşmalarını sağlamak için özel bir düzenek kullanılmıştır (Şekil 1). Bu düzenek, ağzı hava almayacak şekilde sıkıca kapanabilen lastik contalı 250 mL'lik cam kavanoz içerisine yerleştirilmiş camdan yapılmış bir statif ile bu statif üzerine konulan 25 mL'lik ağzı tıraşlı ve kapağı sıkı-

ca kapanabilen cam örnek kabından oluşmuştur. Çizelge 1'de verilen tuz ve su miktarları dikkate alınarak, kavanozların 1/3'ünü dolduracak şekilde önceden hesaplanan miktarlarda tuz ve damıtık su doğrudan kavanozların içine alınmıştır. İstenilen doymuşlukta tuz çözeltilerini elde etmek için, hazırlanan tuz çözeltileri 1 hafta boyunca günde bir defa karıştırılmıştır. Sucuk ve pastırmanın denge nem içeriklerini belirlemek amacıyla, yaklaşık 1 g sucuk (2.5 × 2.5 × 1.0 mm) ve pastırma (3.0 × 2.0 × 1.0 mm) dilimleri ±0.001 g duyarlılıkla darası alınmış cam kaplara tartılmıştır (Mettler-Toledo XS 205, Greifense, İsviçre). Bu kaplar cam statif üzerine yerleştirildikten sonra kavanozların ağzı sıkıca kapatılmıştır. Daha sonra, içinde örnek ve tuz çözeltisinin bulunduğu kavanozlar, sıcaklığı 5, 15 ve 25±1 °C'deki soğutmalı inkübatörlere (Sanyo MIR 253, Gunma, Japonya) konularak, örneklerin denge nemine erişmesi beklenmiştir.

Çizelge 1. Doymuş tuz çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuz ve destile su miktarları (21)

Tuz, kimyasal formülü	Tuz, g	Su, mL	$a_w$
Lityum klorür, LiCl	75	42	0.113
Potasyum asetat, CH <sub>3</sub> COOK	200	75	0.226
Magnezyum klorür, MgCl <sub>2</sub>	100	12.5	0.330
Potasyum karbonat, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200	90	0.432
Magnezyum nitrat, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	23	0.529
Sodyum bromür, NaBr	200	80	0.577
Sodyum klorür, NaCl	200	60	0.750
Potasyum klorür, KCl	200	80	0.843
Baryum klorür, BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	250	70	0.903



Şekil 1. Denemede kullanılan denge sisteminin şematik görünüşü

Analiz süresince özellikle yüksek  $a_w$  değerine sahip olan örneklerde (NaCl, KCl ve BaCl<sub>2</sub>) uzun süren

sorpsiyon prosesinde küf gelişimini önlemek amacıyla, örnek yüzeyine yaklaşık 5 mg potasyum sorbat (0.5 g/100 g örnek) serpilmiştir. Örnekler belirli aralıklarla tartılmış ve birbirini izleyen üç tartım arasındaki farkın 1 mg'dan az olması halinde örneğin artık denge nemine ulaştığı kabul edilmiştir.

### Analiz Yöntemleri

Sucuk ve pastırma örneklerinin bileşimini belirlemek amacıyla AOAC (22) tarafından önerilen yöntemlere göre nem miktarı (No. 926.08), protein miktarı (No. 955.04c ve 979.09), yağ miktarı (No. 922.06, 954.02) ve kül miktarı (No. 923.03) belirlenmiştir. Örneklerin pH ölçümü, pH 4 ve 7 tampon çözeltilerine karşı standardize edilen pH metre (Orion 420, A.B.D.) ile yapılmıştır. Örnek parçalamada homojen hale getirilen sucuk ve pastırmadan (çemeni ayrılmış) 10 g tartılarak üzerine 100 mL damıtık su ilave edilmiş ve iyice karıştırılarak ölçüm yapılmıştır. Tuz miktarı, kül haline getirilen örnekte Mohr yöntemine göre yapılmıştır (23). Su aktivitesi, iyice homojen hale getirilen sucuk ve pastırma (çemeni ayrılmış) örneklerinde su aktivitesi ölçme cihazı (Thermoconstanter Novasina TH 200, Zürih, İsviçre) kullanılarak belirlenmiştir. Cihaz, ölçümlerden önce üretici firmanın standartları kullanılarak kalibre edilmiş ve ikişer dilim örnekte iki okumanın ortalaması alınarak su aktivitesi hesaplanmıştır. Ölçümler 25 °C'de yapılmıştır.

Çalışmada elde edilen veriler, en az iki tekrarın ortalaması olarak verilmiştir.

### Matematiksel Sorpsiyon Modelleri

Elde edilen deneysel verilere uygunluğun araştırılmasında B.E.T. (24) ve G.A.B. (25) matematiksel modelleri kullanılmıştır. Bu amaçla, aşağıda verilen 1 ve 2 No'lu eşitlikler kullanılmıştır.

$$\text{BET eşitliği} = \frac{W}{W_m} = \frac{C \cdot a_w}{(1 - a_m)(1 - a_w + C \cdot a_w)} \quad (1)$$

$$\text{GAB eşitliği} = \frac{W}{W_m} = \frac{C \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w)(1 - a_w + C \cdot k \cdot a_w)} \quad (2)$$

Burada :

$a_w$  : Su aktivitesi,

$W$  : Denge nem miktarı (g su/g kuru madde veya g su/100 g kuru madde),

$W_m$  : Tek tabaka nem değeri (g su/g kuru madde),

$C, k$ : Eşitliklerle ilgili sabitler.

Kullanılan eşitliklerin uygunluğunun değerlendirilmesinde P değerinden yararlanılmaktadır. P değeri, yüzde bağıl ortalama sapma değeri (26) veya mutlak ortalama sapma değeri (%P) olarak ifade edilmekte ve aşağıda verilen 3 No'lu eşitlikle hesaplanmaktadır. Bu değer %10'un altında olması durumunda kullanılan eşitliğin deneysel verilere en uygun model olduğu kabul edilmektedir (27).

$$P (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_{ei} - m_{ci}|}{M_{ei}} \quad (3)$$

Burada:

$N$  : Veri sayısı,

$m_{ei}$  : Deneysel nem içeriği (g H<sub>2</sub>O/g kuru ağırlık),

$m_{ci}$  : Tahmini nem içeriği (g H<sub>2</sub>O/g kuru ağırlık).

Elde edilen deneysel verilerin B.E.T. ve G.A.B. modellerine uygunluğunun belirlenmesinde ve matematiksel eşitliklerdeki katsayıların hesaplanmasında Water Analyzer for Excel (Webbtech, Avustralya) paket programı kullanılmıştır (28).

## SONUÇ VE TARTIŞMA

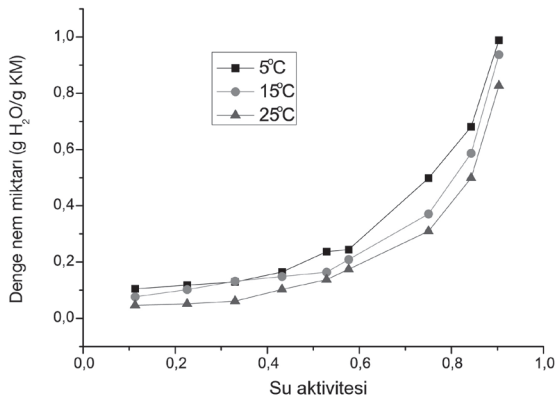
Pastırma ve sucuk örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal nitelikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Pastırma örneklerinde; nem %53.84, protein %33.85, yağ %5.10, tuz %4.80 ve kül %5.70 olarak bulunmuştur. Aynı örneklerde pH 4.46 ve su aktivitesi ise 0.896 olarak saptanmıştır. Sucuk örneklerinde ise, nem miktarı %54.51, protein %18.70, yağ %20.42, tuz %3.39 ve kül %4.49 olarak bulunmuştur. Aynı örneklerde pH 5.40 ve su aktivitesi ise, 0.935 olarak saptanmıştır. Son üründe nem miktarlarının yüksek olması, ürünün başlangıç nem içeriği yüksek iken vakum paketlenildiğinin ve nem geçirgenliği düşük bir ambalaj materyali kullanılarak paketlenildiğinin bir göstergesidir.

Çizelge 2. Sucuk ve pastırmanın fiziksel ve kimyasal özellikleri

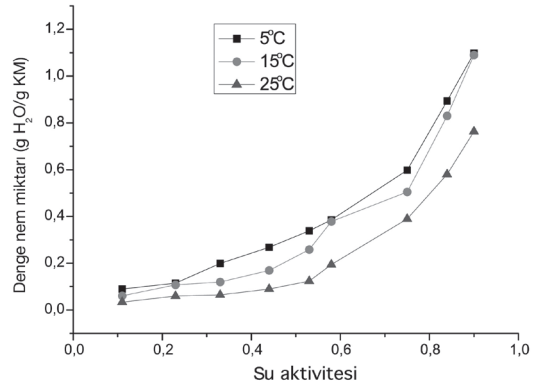
Özellik	Sucuk	Pastırma
Nem (%)	54.51	53.84
Protein (%)	18.70	33.85
Yağ (%)	20.42	5.10
Kül (%)	4.49	5.70
Tuz (%)	3.39	4.80
pH	5.40	4.46
$a_w$	0.935	0.896

### Sorpsiyon İzotermi

Geleneksel et ürünlerimiz olan sucuk ve pastırmanın desorpsiyon izotermi üç farklı sıcaklıkta (5, 15 ve 25 °C) belirlenmiştir. Örneklerin bulunduğu ortamın nemi ile dengeye gelme süresi pastırma örneklerinde yaklaşık 50 gün, sucuk örneklerinde ise yaklaşık 60 gün sürmüştür. Denge nemine erişen örneklerin denge nem içerikleri, bulunduğu ortamdaki havanın bağıl nemine karşı aritmetik ortalama bir grafiğe aktarılarak desorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Sucuk ve pastırma örneklerine ait desorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir. Su aktivitesi değeri ve sorpsiyon izotermi şeklini, gıdanın bileşiminden ve ortamın sıcaklığından etkilenmektedir. Şekil 2 ve Şekil 3'te görüldüğü gibi tüm su aktivitesi değerlerinde, sıcaklıktaki artışla birlikte denge nem içeriği azalmaktadır. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak denge nem içeriğinin azalması beklenen bir durum olup, birçok araştırmacı tarafından da ortaya konulmuştur (6, 10, 20).



Şekil 2. Sucuğun 5, 15 ve 25 °C'de desorpsiyon izotermi



Şekil 3. Pastırmanın 5, 15 ve 25 °C'de desorpsiyon izotermi

Sucuğa ait desorpsiyon izotermi (Şekil 2), Brunauer ve ark. (29) tarafından tanımlanan 5 ayrı izoterm tipinden, 5 ve 15°C'deki sorpsiyon izotermi tip-II izoterm, 25°C'deki izoterm ise tip-III izoterm uyum göstermektedir. Elde edilen bu izoterm, genel olarak et ve et ürünlerinde görülen izoterm tipleriyle uyum göstermektedir. Özellikle 0.11–0.58  $a_w$  aralığında, denge nem içeriği düşük miktarlarda artarken 0.75  $a_w$  değerinden itibaren denge nem içeriği tüm sıcaklık derecelinde hızlı bir artış göstermektedir. Bu durum özellikle belirli miktarlarda tuz içeren tüm et ve et ürünlerinde görülen bir durumdur. Çünkü tuz, 0.75  $a_w$  değerinin altında kristalize olmakta ve buna bağlı olarak kristallen tuz çok az ya da hiç su adsorbe etmemekte ve nem sorpsiyonu sadece mevcut proteinler üzerinden gerçekleşmektedir. Su aktivitesi değeri 0.75'in üzerinde ise tuz çözünmekte ve nem sorpsiyonu, hem proteinlerin hem de tuzun etkisiyle gerçekleşmektedir (13).

Pastırmaya ait desorpsiyon izotermi, Brunauer ve ark. (29) tarafından tanımlanan 5 ayrı izoterm tipinden, 5 ve 25°C'deki sorpsiyon izotermi tip-III izoterm, 15°C'deki sorpsiyon izotermi ise tip-II izoterm uyum göstermektedir. Sucuktaki gibi 0.11–0.58  $a_w$  aralığında denge nem içeriğindeki artış sınırlı iken 0.75  $a_w$  değerinden itibaren denge nem içeriği hızlı bir artış göstermektedir. Desorpsiyon izotermiindeki bu değişim genel olarak su bağlama, suyun iyonlaşması ve/veya suda diğer bileşenlerin çözünürlüğünün artmasından kaynaklanmaktadır (30).

Pastırmada tuz ve protein miktarının sucuktan fazla olması, genelde aynı  $a_w$  değerinde pastırmanın sucuktan daha fazla denge nem içeriğine sahip

olmasına neden olmuştur. Çünkü tuz, proteinlerin su tutma kapasitesini artırmaktadır (16). Özellikle doymuş tuz çözeltisinin  $a_w$  değerinin 0.75 olması ve bu değer üzerinde ürünün fazla su tutması, farklı bileşime sahip sucuk ve pastırma karşılaştırıldığında daha açık görülmektedir. Tuz, etin sarkomer yapısını parçalamakta ve serbest kalan proteinler etin daha fazla su tutmasını sağlamaktadırlar (31). Her iki örnekte de, denge nem içeriği özellikle 0.75  $a_w$  değerinde hızlı bir artış göstermektedir. Bu durum, her iki ürünün formülasyonunda da yer alan tuzdan kaynaklanmaktadır. Lioutas ve ark. (17), doymuş NaCl çözeltisinin su aktivitesinin 0.75 olduğunu bildirmiş ve bu su aktivitesinde çok küçük artışlarda denge nem içeriğinin hızla arttığını göstermişlerdir. Daha önce de değinildiği gibi, NaCl, 0.75  $a_w$  değerinin altında kristalleşmekte ve bu nedenle ya çok az ya da hiç su bağlamamaktadır. Bunun sonucunda, su bağlama özelliği, proteinler gibi çözünmeyen bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Su aktivitesi değeri 0.75'in üzerinde nem sorpsiyonu tuzla birlikte proteinlerin ortak etkisinden kaynaklanmaktadır (13). Sucuk ve pastırmanın protein açısından zengin olması, nem sorpsiyonunu olumlu yönde etkilemektedir. Proteinlerin nem sorpsiyon mekanizması birçok kaynaktan açıklanmıştır (14, 32, 33, 34). Genel olarak proteinlere bağlanan su miktarı, su bağlama özelliğine sahip hidrofilik grupların varlığına ve bunların sayısına bağlıdır. Bunlar polar yan zincirler ile peptit bağının karbonil ve imido gruplarıdır. Proteinler tarafından nem sorpsiyonu, düşük nem düzeylerinde bu polar yan zincirler üzerinden gerçekleşmektedir. Yüksek nem düzeylerinde ise suyun bağlanması peptit bağlarına yayılmakta ve daha sonra çoklu su katmanı oluşumu gerçekleşmektedir (14). Bu nedenle sucuk ve pastırma örneklerinde yüksek sorpsiyon sıcaklıklarında, yüzeyde suyu bağlayan hidrofilik grupların sayısı azalmakta ve hidrofobik grupların sayısı ise artmaktadır.

Sucuk ve pastırma gibi et ürünlerinde nem kaybı sırasında proteinlerde değişimler meydana gelmektedir (35, 36). Üretim sırasında kurumaya bağlı olarak iyonik gücün değişmesi, pH'nın düşmesi, proteinlerin izoelektrik noktada su tutma özelliklerinin azalması sonucu bir takım değişimler ortaya çıkmaktadır. Bu değişiklikler arasında denatürasyon, çapraz bağ oluşumu ile doğal ve denatüre proteinlerin lipitlerle etkileşimi yer almaktadır (16). Özellikle sucukta yağ miktarının pastırmaya göre daha fazla olması da nem sorpsiyonu üzerine

etkili olabilmektedir. Yapılan çalışmalar, herhangi bir su aktivitesi değerinde yağ miktarı arttıkça denge nem içeriğinin azaldığını göstermiştir (13, 37). Tarafımızdan yapılan çalışmada kullanılan sucuk ve pastırma örneklerinin yağ içeriklerinin sırasıyla %20.42 ve %5.10 olduğu göz önüne alındığında, her iki ürünün sorpsiyon izotermelerinin farklı olmasında yağ miktarının da etkili faktörlerden birisi olması muhtemeldir. Yapısında çok daha az yağ içeren pastırma sucuğa göre daha fazla nem içermektedir.

Pastırma ve sucuğun üretim teknolojileri arasındaki farklılıklar da, bu ürünlerin sorpsiyon karakteristiklerini etkileyebilmektedir. Özellikle pastırma üretiminde etin bütün halde işlenmesi sucuk üretiminde ise etin kıyma makinesinden ve mikserden geçirilmesi, nem sorpsiyonunda farklılıklara neden olabilmektedir. Bunun başlıca nedeni, kıyma çekme ve karıştırma işlemi sırasında oluşan ısının, proteinlerde suyu bağlayan grupların sayısında azalmaya neden olması ve bunun sonucunda da ürünün daha az su tutmasıdır.

Aktaş ve Gürses (20), pastırmanın adsorpsiyon izotermelerini 15, 20 ve 30 °C'de belirlemiş ve sorpsiyon izotermelerinin tip-II izoterme uyum gösterdiğini belirlemişlerdir. Tüm sıcaklık değerlerinde benzer şekilde aynı su aktivitesi değerinde sıcaklık arttıkça denge nem içeriği azalmıştır. Tarafımızca yapılan çalışmada pastırma için elde edilen denge nem değerleri, Aktaş and Gürses'in (20) bulgularından daha yüksek bulunmuştur. Bu farklılıkların; tarafımızdan yapılan çalışmada desorpsiyonun, diğer çalışmada ise adsorpsiyonun belirlenmesi, her iki çalışmada kullanılan örneklerin bileşimlerinin farklı olması (özellikle nem ve protein miktarları) ve paketlenme yöntemlerinin (vakum paketlenme ve vakum paketsiz) farklı olması gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Araştırmacılar, tarafımızdan da yapılan çalışmadakine benzer şekilde 0.75  $a_w$  değerinin altında pastırmanın nem sorpsiyonunun düşük, bu  $a_w$  değerinin üzerinde ise yüksek olduğunu belirlemiş ve bu durumun pastırmanın yüksek tuz içeriğinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

### Matematiksel Modellere Uygunluk

Çalışmada elde edilen sorpsiyon verilerinin B.E.T. ve G.A.B. modellerine uygunluğu incelenmiştir. Sucuk ve pastırmanın söz konusu modellere ait

parametreleri hesaplanarak Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, modellere ait parametreler sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Sucuk ve pastırmanın modellere uygunluğu B.E.T. için 0.1–0.5  $a_w$  aralığında, G.A.B. eşitliği için 0.1–0.9  $a_w$  aralığında incelenmiştir. B.E.T. eşitliği, tüm deneysel verilere uygulanamamış, sadece 0.1–0.5  $a_w$  aralığında elde edilen verilere uygulanabilmiştir. Çizelge 3'de görüldüğü gibi, sucuk ve pastırmada 25 °C'deki P (%) değerleri GAB eşitliği açısından sınırlar dışında kalmakta, yani uyum sağlamamaktadır. Bunların dışında kalan değerler hem B.E.T. hem de G.A.B. eşitlikleri ile uyum sağlamaktadırlar.

Sıcaklık arttıkça tek katmandaki nem içeriğinin hem sucuk hem de pastırma örneklerinde azaldığı gözlenmiştir. B.E.T. izoterminde, sıcaklık arttıkça, tek katmandaki nem miktarının ( $W_m$ ) azaldığı diğer çalışmalarda da ifade edilmektedir (20, 38). Çizelge 3 incelendiğinde, pastırma örneklerinin 5 ve 15 °C'deki  $W_m$  değerleri, sucuk örneklerinin aynı sıcaklıktaki  $W_m$  değerlerinden daha yüksek bulun-

muştur. Yüksek  $W_m$  değeri, geniş yüzey alanının ve gözenekli bir yapının göstergesidir (38). Bununla birlikte, sucuğun mikro yapısı dikkate alındığında, parçalanmış et ve yağ partikülleri içermesi nedeniyle daha geniş yüzey alanına sahip olmasına karşın,  $W_m$  miktarlarının düşük olması, sucuğun içerdiği yüksek yağ içeriğine (%20.42) ve düşük protein içeriğine (%18.7) bağlanabilir. Pastırmanın protein miktarının (%33.85) ve tuz miktarının (%4.8) sucuğa göre daha yüksek olması ve kas yapısının zarar görmemiş olması, proteinlerin daha fazla hidrofilik gruplar içermesi nedeniyle daha fazla suyu tutabilmesi ile açıklanabilir. Diğer yandan 25 °C'de elde edilen  $W_m$  miktarları sucuk ve pastırmada aynı düzeyde olmuştur. B.E.T. modelinde, 0.1–0.5  $a_w$  aralığında 5, 15 ve 25 °C'de hesaplanan P değerleri, sucukta sırasıyla 7.03, 6.84 ve 7.18; pastırma örneklerinde 4.17, 6.67 ve 6.06 olup, bu modelin uygunluğunu göstermektedir. Aktaş ve Gürses (20), B.E.T. modelini 15, 20 ve 30 °C'de 0.20–0.55  $a_w$  aralığında uyguladığı pastırmada P değerlerini sırasıyla 2.18, 1.72 ve 3.50 olarak hesaplamışlardır.

Çizelge 3. Sucuk ve pastırma nem sorpsiyon verilerine B.E.T. ve G.A.B. eşitlikleri uygulanarak hesaplanan parametreler

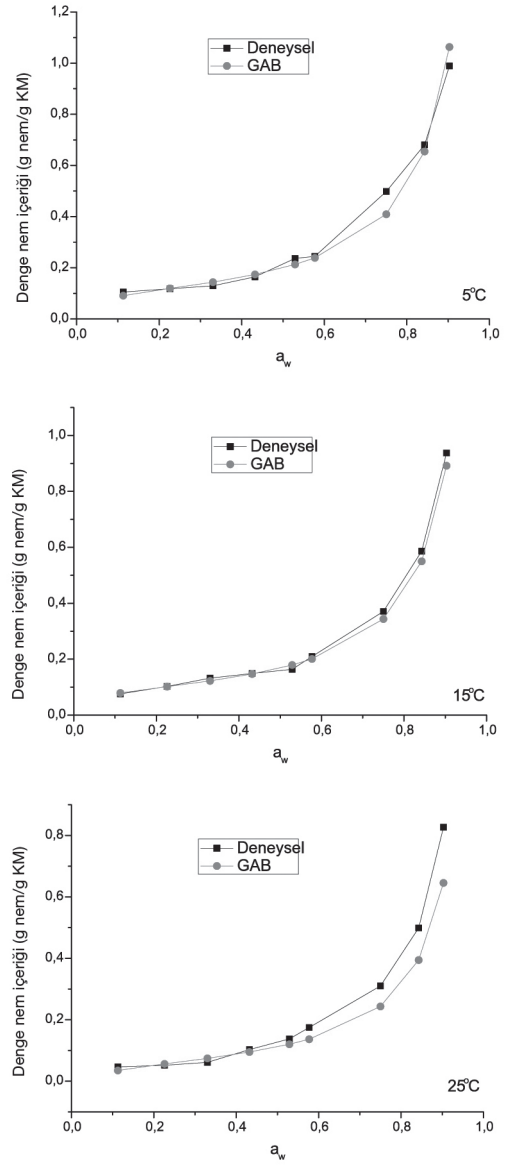
	$a_w$ aralığı	Model parametreleri	5 °C	15 °C	25 °C
<i>Sucuk</i>					
B.E.T. $W/W_m = Ca_w / (1 - a_w)(1 - a_w + Ca_w)$	0.1-0.5	$W_m$	0.11	0.08	0.06
		C	20.14	141.72	6.11
		R <sup>2</sup>	0.992	0.999	0.999
		P (%)	7.03	6.84	7.18
G.A.B.					
$W/W_m = Cka_w / (1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)$	0.1-0.9	$W_m$	0.10	0.08	0.06
		C	27.61	33.19	7.44
		k	1.00	1.00	1.00
		R <sup>2</sup>	0.980	0.993	0.909
		P (%)	8.12	5.07	18.1
<i>Pastırma</i>					
B.E.T. $W/W_m = Ca_w / (1 - a_w)(1 - a_w + Ca_w)$	0.1-0.5	$W_m$	0.19	0.13	0.06
		C	4.22	4.88	6.97
		R <sup>2</sup>	0.961	0.981	0.983
		P (%)	4.17	6.67	6.06
G.A.B.					
$W/W_m = Cka_w / (1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)$	0.1-0.9	$W_m$	0.21	0.14	0.06
		C	4.15	4.26	5.27
		k	0.91	0.98	1.00
		R <sup>2</sup>	0.994	0.953	0.898
		P (%)	5.82	8.58	15.85

$W_m$  : tek tabaka nem değeri (g H<sub>2</sub>O/g KM), C ve k: izoterm eşitliklerine ait sabitler, R<sup>2</sup> : regresyon sabiti, P: % bağıl ortalama sapma değeri

Sucukta ve pastırmada elde edilen deneysel veriler ve G.A.B. eşitliğiyle elde edilen teorik veriler karşılaştırılmış ve bu amaçla elde edilen şekiller sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde, 25 °C'de elde edilen teorik veriler, 0.43  $a_w$  değerine kadar deneysel verilerle uyum göstermekte, ancak bunun üzerindeki  $a_w$  değerlerinde sapma başlamaktadır. Bu durum söz konusu modelin sucuk için 25 °C'de uygun olmadığını göstermekte ve yüksek P değeri de (Çizelge 3) bu durumu desteklemektedir. Diğer sıcaklık değerlerindeki izoterm (5 ve 15 °C) incelendiğinde grafiklerdeki noktaların çoğunun birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bazı noktalarda sapmalar olsa da sonuçta P değeri kabul edilebilir sınırlar içerisinde kalmakta ve G.A.B. modelinin 5 ve 15 °C'de sucuğa uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Pastırma için deneysel ve teorik veriler karşılaştırıldığında, 5 °C'de çok iyi bir uyum, 15 °C'de ise 0.58  $a_w$  değeri dışında modelin iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir. Pastırmanın 25 °C'de 0.11–0.52  $a_w$  aralığında eğrilerin birbiri ile uyumlu olduğu, ancak 0.52  $a_w$  değerinin üzerinde sapma başladığı görülmektedir. Bu sapma 25 °C'de G.A.B. modelinin kabul edilebilir sınırlar dışında kalmasına yol açmaktadır ( $P=15.85$ ). Elde edilen sonuçlar, G.A.B. modelinin 5 ve 15 °C'lerde pastırmaya uygulanabilir olduğunu, 25 °C'de uygun olmadığını göstermektedir.

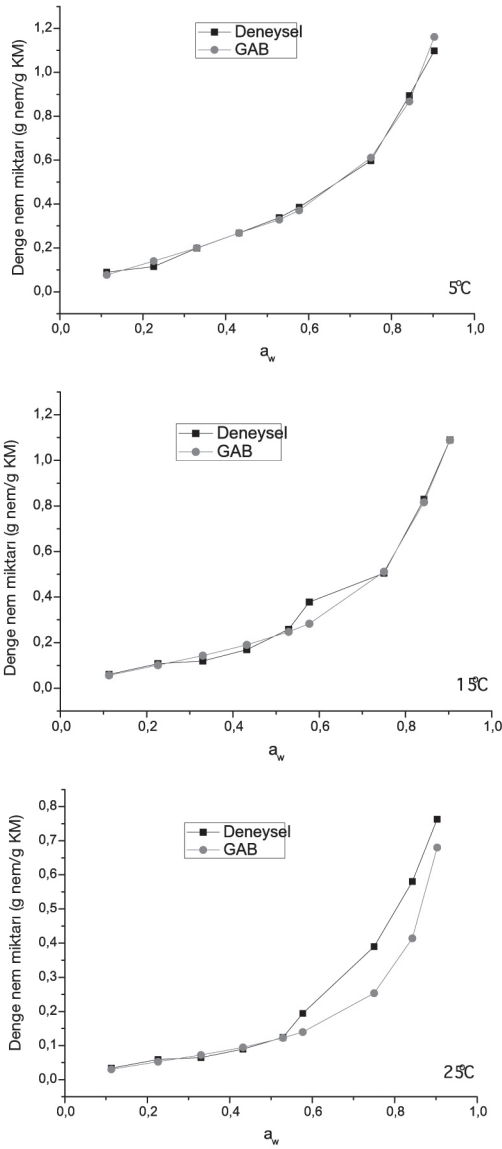
Tarafımızdan yapılan bu çalışma, sucuk ve pastırma için B.E.T. modelinin her üç sıcaklık derecesinde ve 0.11–0.54  $a_w$  aralığında uygulanabileceğini göstermektedir. G.A.B. modeli açısından bakıldığında ise hem sucuk hem de pastırmada bu modelin 5 ve 15 °C'de uygulanabileceğini, 25 °C'de ise uygulanamayacağını göstermektedir. Ancak, sorpsiyon izotermelerinin şeklinin birçok faktörün (sıcaklık, tuz miktarı, protein miktarı gibi) ortak etkisi sonucu ortaya çıktığı da göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle bu faktörlerden bir veya bir kaçında ortaya çıkacak değişim, sorpsiyon izoterminde büyük değişimlere yol açabilir. Örneğin Aktaş ve Gürses (20) tarafından yapılan çalışma ile kıyaslandığında, 15 °C'de, tarafımızdan yapılan çalışmada  $W_m$  değeri 0.14, diğer çalışmada 4.86;  $C$  değeri 4.25, diğer çalışmada 1.01;  $k$  değeri ise 0.99'a karşı 10.08 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar aynı üründe çok farklı değerlerin elde edilebileceğini açıkça göstermektedir. Benzer durum B.E.T. modelinde de gözlenmiştir. Tarafımızdan yapılan çalışmada  $W_m$  değeri 0.13 iken, Aktaş ve Gürses (20) tarafından yapılan ça-



Şekil 4. Sucuğun deneysel ve teorik G.A.B. izotermelerinin 5, 15 ve 25 °C'de karşılaştırılması

alışmada 6.15;  $C$  değeri ise 4.88'e karşı 35.11 olarak bulunmuştur. Bu durumun, pastırma örneklerinin bileşimlerinin farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle geçmişten günümüze gıdaların sorpsiyon eğilimini belirlemek amacıyla birçok eşitlik geliştirilmiş, bu eşitlikler modifiye edilmiş ve yeni eşitlikler de geliştirilmektedir. Ancak gerek gıdaların kompleks bileşimi gerekse de sıcaklık gibi dış faktörler, gıdaların sorpsiyon davranışlarının matematiksel olarak belirlenmesini imkansız hale getirmektedir.





Şekil 5. Pastırmanın deneysel ve teorik G.A.B. izotermlerinin 5, 15 ve 25 °C'de karşılaştırılması

Sonuç olarak, pastırma ve sucuğun desorpsiyon izotermleri sıcaklıktan etkilenmekte ve sıcaklık arttıkça denge nem içeriği azalmaktadır. Yine sucuk ve pastırmanın desorpsiyon izotermleri bileşimden de etkilenmektedir. Fazla protein ve tuz ile daha az yağ miktarına sahip olan pastırma, sucuğa göre aynı su aktivitesi değerinde ve aynı sıcaklıkta daha fazla nem içermektedir. Sucuğun kıymadan, pastırmanın ise parça etten üretilmesi ve bu iki ürünün farklı üretim teknolojisine sahip olması, desorpsiyon izotermlerinin şeklini etkileyebilmektedir. B.E.T. modelinin 0.1–0.5  $a_w$  aralığında hem

pastırmaya hem de sucuğa her üç sıcaklık derecesinde de uygulanabileceği saptanmıştır. Buna karşın daha geniş bir  $a_w$  aralığında ise, G.A.B. modelinin, sucuk ve pastırmaya 5 ve 15 °C'de uygulanabileceği, buna karşın 25 °C'de uygulanamayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

## Teşekkür

Bu çalışma, Seyfullah Işıksal'ın Yüksek Lisans tezinden hazırlanmış olup, "2004-K-120-900" No'lu proje kapsamında Devlet Planlama Teşkilatı tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

1. Fellows P. 2000. Properties of Foods and Processing Theory. In *Food Processing Technology*. 2<sup>nd</sup> ed., Woodhead Publishing Ltd., 575p. Cambridge, England.
2. Sun D-W, Woods JL. 1994. Selection of EMC/ERH isotherms equation for wheat based on the fitting of available data. *J Stored Products Res*, 30: 27–43.
3. Sun D-W. 1998. Selection of EMC/ERH isotherm equations for shelled corn based on fitting to available data. *Drying Technol*, 16 (3/5): 779–797.
4. Sun D-W, Byrne C. 1998. Selection of EMC/ERH isotherm equations for rapeseed. *J Agric Eng Res*, 69: 307–315.
5. Sun D-W. 1999. Comparison and selection of EMC/ERH isotherm equations for rice. *J Stored Products Res*, 35 (3): 249–264.
6. Trujillo FJ, Yeow PC, Pham QT. 2003. Moisture sorption isotherm of fresh lean beef and external beef fat. *J Food Eng*, 60: 357–366.
7. Anonim. 2000. Türk Gıda Kodeksi. Et Ürünleri Tebliği (2000/4). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. 10 Şubat 2000 tarih ve 23960 sayılı Resmî Gazete, Ankara.
8. Ockerman HW, Gökalp HY. 1987. Manufacturing soudjouk, a fermented sausage product. *The National Provisioner*, 18: 16–21.
9. Leistner L. 1988. Hurdle technology in meat products and other foods. In *Lebensmittelqualität, Wissenschaft und Technik*. R. Stufe (ed.), pp.58–63, Wissenschaftliche Arbeitstagung 25 Jahre Institut für Forschung und Entwicklung der Maizena GmbH, Heilbronn, Germany.
10. Comaposada J, Gou P, Arnau J. 2000. The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. *Meat Sci*, 55: 291–295.

11. Cemeroglu B., Ozkan M. 2004. Kurutma Teknolojisi. Kitap: *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*. Cemeroglu B. (ed.), 2. Baskı, Başkent Klise Matbaacılık, 479-613 s, Ankara.
12. Sun D-W, Woods JL. 1993. The moisture content/relative humidity equilibrium relationship of wheat – A review. *Drying Technol*, 11 (7): 1523–1551.
13. Mujica FJ, Martinez EJ, Bercovich FC, Bonino NB, Alzamora SM. 1989. Sorption properties of dry cured ham. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technol*, 22: 89–92.
14. Singh RRB, Rao KH, Anjaneyulu ASR, Patil GR. 2001. Moisture sorption isotherms of smoked chicken sausages from spent hen meat. *Food Res Int*, 34: 143–148.
15. Delgado EA, Sun D-W. 2002. Desorption isotherm and glass transition temperature for chicken meat. *J Food Eng*, 55: 1–8.
16. Varnam AH, Sutherland JP. 1995. Cured Meats. In *Meat and Meat Products-Technology, Chemistry and Microbiology*, pp. 167–210, Chapman and Hall, London, UK.
17. Lioutas TS, Bechtel PJ, Steinberg MP. 1984. Desorption and adsorption isotherms of meat-salt mixtures. *J Agric Food Chem*, 32 (6): 1382–1385.
18. Chirife J, Iglesias HA. 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods; Part 1-a review. *J Food Technol*, 13: 159–174.
19. Iglesias HA, Chirife J. 1982. *Handbook of food isotherms*, Academic Press, NY, USA.
20. Aktaş N, Gürses A. 2005. Moisture adsorption properties and adsorption isosteric heat of dehydrated slices of Pastirma (Turkish dry meat product). *Meat Sci*, 71: 571–576.
21. Wolf W, Spiess WEL, Jung G. 1985. Standardization of isotherm measurement (COST-project 90 and 90 bis). In *Properties of water in foods*, D Simatos, JL Multon (eds), Martinus Nijhoff Publishers, pp. 661–679 Dordrecht, The Netherlands.
22. AOAC. 1990. *Official Methods of Analysis*. Official Methods of Analysis. 15th ed. Assoc. Official Anal. Chemists, Arlington, USA.
23. Kirk RS, Sawyer Y. 1991. *Pearson's composition and analysis of foods* (pp. 14–15). Longman Scientific and Technical, England.
24. Labuza TP. 1968. Sorption phenomena in foods. *Food Technol*, 23: 15-19.
25. Weisser H. 1985. Properties of water in foods in relation to food quality and stability. In *Influence of temperature on sorption equilibrium*, D. Simatos and J.L. Multon (eds), Dordrecht, Martinus Nijhoff Publishers, pp. 95-118, The Netherlands.
26. Koroş B. 2007. Geleneksel Türk gıdalarının adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi (başılmamış), Ankara Üniversitesi, 66 s, Ankara.
27. McLaughlin CP, Magee TRA. 1998. The Determination of Sorption Isotherm and the Isosteric Heats of Sorption for Potatoes. *J Food Eng*, 235: 267–280.
28. Anon 2006. Web sitesi. <http://www.users.bigpond.com/webbtech/wateran.html> (15.03.2006).
29. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Amer Chem Soc*, 60: 309–319.
30. Rahman S. 1995. Water activity and sorption properties of foods. In *Food Properties Handbook*, pp. 1–86, CRC Press, Boca Raton.
31. Lewis DE, Jewell GG. 1975. Structural alterations produced on processing meat. Part II. The effect of heat and polyphosphate on meat structure. Leatherhead Food Research Association Research Report No. 212.
32. Iglesias HA, Chirife J. 1976. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *J Food Technol*, 11: 109–116.
33. Caurie M. 1981. Derivation of full range moisture sorption isotherms. In *Water Activity: Influences on food quality*, LB Rockland, GF Stewart (eds), pp. 63–87, Academic Press, New York.
34. LeMaguer M. 1987. Mechanism and influence of water binding on water activity. In *Water Activity: Theory and Application to Food*, LB Rockland, LR Beuchat (eds), pp. 1–26, Marcel Dekker, New York.
35. Aksu Mİ, Aktaş N, Kaya M. 2002. Effect of commercial starter cultures on the myofibrillar proteins of pastirma, a Turkish dry meat product. *J Food Sci*, 67: 2548–2551.
36. Dalmış Ü, Soyer A. 2008. Effect of processing methods and starter culture (*Staphylococcus xylosus* and *Pediococcus pentosaceus*) on proteolytic changes in Turkish sausages (sucuk) during ripening and storage. *Meat Sci*, 80:345–354.
37. Konstance RP, Craig JC, Panzer CC. 1983. Moisture sorption isotherms for Bacon slices. *J Food Sci*, 48: 127–130.
38. Labuza TP, Kaanane A, Chen JY. 1985. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *J Food Sci*, 50: 385-389.