

SİYAH VE YEŞİL ÇAYIN NEM ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ VE SORPSİYON ISISI

Ö. Faruk Gamlı*

Korkut Ata Üniversitesi, Gıda Teknolojisi Programı, Bahçe, Osmaniye

Geliş tarihi / *Received*: 18.01.2011

Düzeltilerek geliş tarihi / *Received in revised form*: 10.03.2011

Kabul tarihi / *Accepted*: 16.03.2011

Özet

Siyah ve yeşil çayın 15 ve 25 °C'de nem adsorpsiyon eğrileri 0.1-0.9 arasında değişen su aktivite değerlerindeki tuz çözeltileri ile standart gravimetrik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Yeşil ve siyah çayın nem adsorpsiyon eğrilerinin ifade edilmesinde GAB, BET, Oswin, Kuhn, Filonenko-Chuprin, Kübik, Peleg ve Halsey modelleri kullanılmıştır. Siyah ve yeşil çay numunelerinin nem adsorpsiyon eğrilerinin belirlenmesinde GAB modelinin diğer modellere oranla, yüksek regresyon sabiti (R^2) ve düşük % RMSE ve SSE değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Siyah ve yeşil çay örneklerinin a_w değerlerinin 0.3619 ve 0.4659 olduğu belirlenmiştir. Siyah ve yeşil çay numunelerinin 4-6 g su/100 g k.m değerlerinde sorpsiyon ısılarının sırasıyla 12.96-4.762 kJ/mol ve 12.18-4.946 kJ/mol arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: A_w , GAB, izoterm, siyah ve yeşil çay, regresyon, sorpsiyon ısı

MOISTURE ADSORPTION PROPERTIES OF BLACK AND GREEN TEA AND HEAT OF SORPTION

Abstract

Moisture adsorption curves of the green and black teas were determined by using saturated salt solution ranged from 0.1-0.9 water activity values with standard gravimetric methods at 15 and 25 °C. GAB, BET, Oswin, Kuhn, Filonenko-Chuprin, Cubic, Peleg and Halsey models used for expressing the moisture adsorption curves of green and black teas. It has been found that GAB model has higher regression coefficient (R^2), lower RMSE % and SSE values compared to other mathematical models. Water activity (a_w) values of black and green teas have been found as 0.3619 and 0.4659 respectively. Heat of sorption of black and green tea varied between 12.96-4.762 kJ/mole and 12.18-4.946 kJ/mole respectively at moisture levels varying between 4-6 g water/100 g dry basis.

Keywords: A_w , GAB, heat of sorption, isotherm, black and green tea, regression,

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ farukg69@gmail.com ☎ (+90) 328 861 2282 ☎ (+90) 328 861 2658

GİRİŞ

Çay, sudan sonra en fazla tüketilen içeceklerin başında yer almakta olup siyah çay yapraklarının sıcak su içerisinde infüzyon yolu ile elde edilen bir şeklidir. Çay bitkisinin morfolojik farklılıklar gösteren 3 farklı türünün bulunduğu ve bunların *Camelia thea sinensis* (Çin), *Camelia thea assamica* (Assam) ve *Camelia thea cambodiensis* (Kamboçya) türlerinin olduğu belirtilmektedir. Siyah çay, *Camelia sinensis* bitkisinin yeşil filizlerinin sırasıyla soldurma, kıvrırma, fermentasyon (olgunlaştırma) ve kurutma aşamalarından sonra elde edilen ve sıcak su ile dinlendirilerek elde edilen sıvı ekstraktıdır. Çay yapraklarına uygulanan soldurma işleminde bileşimde yer alan suyun uzaklaştırılarak çay yapraklarının kıvrırma işlemine uygun hale gelmesi sağlanmakta ve hücre geçirgenliğinin artırılarak polifenoller, enzimler ve oksijenin birbiriyle karışması sağlanmaktadır (1).

Çay yapraklarının oksitlenme sonrasında kateşinlerin enzimatik yollarla kompleks bileşikler olan theaflavin, thearubijin ve theabrominleri meydana getirdikleri belirtilmektedir. Theaflavinler, çayın dem kuvvetini, burukluğunu ve canlılığını gösteren bileşiklerdir (1, 2). Çay yapraklarının okidasyonuna optimum noktada son verilmediği durumlarda theaflavinlerin thearubijinlere dönüşmekte; bu dönüşüm sonucu çay likörünün renk yoğunluğu artarken burukluk, canlılık, keskinlik ve aroma gibi kalite unsurları ise azalmaktadır (1).

Çay yapraklarında bulunan thearubijinler ile çayın kalitesi arasında anlamlı bir ilişkinin bulunmadığı belirtilirken, kaliteli çaylarda theaflavinlerin thearubijinlere oranının ise 1/10 olması gerektiği vurgulanmaktadır (3). Çaylarda, theaflavin değerlerinin % 0.34 ile % 0.84 arasında; thearubijin değerlerinin ise % 9.41 ile % 12.73 arasında değişim gösterdiği belirtilmektedir (1).

Nem miktarı, bir ürünün kendisini çevreleyen atmosferde denge durumunda olması durumunda dengedeki nem miktarı olarak tanımlanmaktadır. Denge nem miktarı, belirli bir sıcaklık ve depo ortamında ürünün nem kazanması ya da kaybetmesinin belirlenmesinde kullanılan bir parametre olup sıcaklığa, kendisini çevreleyen ortama, ürünün olgunluğuna ve türüne bağlıdır

(4). Gıda maddelerinin nem miktarlarının ürünlerin kurutma, konsantre etme, depolama, karıştırma ve ambalajlama koşullarının belirlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Denge nem miktarı, ortam sıcaklığı ve bağıl nemine bağlı olarak değişmekte, sabit sıcaklıklarda farklı bağıl nem değerlerindeki ortamlarda bekletilen numunelerin denge nem miktarları ise, ortamın bağıl nemine bağlı olarak artmaktadır. Kuru maddelerin nem kazanmak suretiyle dengeye ulaşması sonucu elde edilen eğrinin adsorbsiyon; nemli maddenin nem kaybederek dengeye ulaşması sonucu elde edilen eğriye ise desorbsiyon izotermi adı verilmektedir. Bruanauer, adsorbsiyon eğrilerini farklı şekillerde sınıflandırmış; birçok gıda maddesinin S şeklinde izoterme sahip iken, küçük çözünür maddeler açısından zengin fakat polimer maddelerce zayıf olan gıdaların izotermelerinin ise J şeklinde olduğunu belirtmiştir (5). Bileşiminde su, protein, şeker ve yağ gibi besin öğeleri bulunan gıda maddelerinin uzun süreli depolanmalarında, esmerleşme, lipidlerin oksitlenmesi ve mikrobiyal gelişmeler meydana gelmektedir (6). Gıda maddelerinde meydana gelen reaksiyonlarda nem miktarının etkisi, su aktivitesi (a_w) ile ifade edilmekte; bunun sonucu olarak reaksiyonların kontrol edilmesi ve gıdaların stabilitelelerinin sağlanması söz konusu olmaktadır (7). Gıdaların stabiliteleleri için a_w değerlerinin önemli bir faktör olduğu; sorpsiyon izotermelerinin ise, gıdaların kurutma işlemlerinde ürünlerin optimum nem değerleri (8), uygun ambalajlama sistemleri ve depolama koşullarının belirlenmesinde kullanılabileceği belirtilmektedir (9). Brunauer-Emmet-Teller (BET) sınıflandırmasına göre gıda maddelerinin izotermelerinin üç farklı şekilde olduğu belirtilmiş; saf şeker kristalleri içeren maddelerin izoterm eğrisinin Tip I, kuru gıda maddeleri için Tip II, bileşiminde topaklanma sağlayan maddelerin bulunduğu gıdaların izoterm eğrilerinin ise Tip III grubuna dâhil olduğu belirtilmektedir (10).

Gıda maddelerinin bileşim ve özelliklerine bağlı olarak izoterm eğrilerinin ifade edilmesinde kullanılan matematiksel eşitlikler gıda maddelerinin bileşimlerine göre farklılık göstermekte (26), matematiksel eşitlikler arasında BET, Oswin, Halsey, GAB, Kübik, Peleg, Henderson, Chung & Pfof, Iglesias & Chiriffe ve Kuhn modelleri de yer almaktadır (11-14). Deneysel verilerin

matematiksel bir ilişki içerisinde ifade edilmesi, gıda maddelerinin depolama karakteristikleri, ambalajlama gereksinimleri ve denge nem değerlerinin belirlenmesinde önemli bir yer teşkil etmektedir (5).

İzotermilerin matematiksel olarak modellenmesinde farklı yaklaşımlar bulunmakla birlikte kinetik, potansiyel ve kılcallarda yoğunlaşmayı esas alan yaklaşımlar da yer almaktadır. Kuramsal modeller içerisinde en çok bilinen matematiksel eşitlik BET (Brunauer-Emmet-Teller) modeli iken, GAB (Guggenheim-Anderson- de Boer) eşitliği de, farklı gruplardaki gıda maddelerine ait sorpsiyon izotermilerinin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Meyve, baharat, çay ve kahveye ait izotermilerin modellenmesinde Oswin; et ve süt ürünleri için Halsey, nişastalı gıdalar, sert kabuklu yemişler ve yağlı tohumlar ile sebzelerin nem izotermi için ise Oswin ve Halsey eşitlikleri kullanılmaktadır (5).

Gıda maddelerinin bazı özellikleri su aktifliğini kontrol altında tutmakta, suyun bağlanma derecesinin gıdanın kalitesini etkilerken su aktifliğini kontrol altında tutan en önemli üç etkinin ise kolligatif etki, kılcal bölgelerdeki etkisi ve yüzey etkileşimleri olduğu belirtilmektedir. Gıda maddelerinin stabilitelerinde meydana gelen potansiyel değişimlerin tahmin edilmesinde, ambalajlanmasında ve gıda maddelerinin bileşenlerinin seçiminde nem izotermilerinden faydalanılmaktadır (10).

Nem izotermi kullanılarak BET ve GAB eşitlikleri yardımıyla tek tabaka nem değeri, M_0 (g su/100 g k.m) belirlenebilmektedir. M_0 değerinin altında ve üzerindeki değerlerde kalite kaybında artış meydana geldiği, tek tabaka nem değerinde (M_0) ise ürünün daha fazla raf ömrüne sahip olduğu ifade edilmektedir. Bazı kuru gıda maddelerinin M_0 değerlerinin ise et için 4.0-6.19, bezelye için 3.64, patates için 5.1-7.8, kahve için 8.3 (g su/100 g k.m) (10), nişasta için 11, buğday unu için 6.2, mantar için 5.3 ve patates için ise 6 (g su/100 g k.m) olduğu belirtilmektedir (5).

Bu çalışmada siyah ve yeşil çay numunelerinin 15 ve 25 °C'deki nem adsorpsiyon eğrileri, standart tuz çözeltileri kullanılarak literatürde yer alan BET, GAB, Halsey, Oswin, Kübik, Kuhn, Filonenko-Chuprin ve Peleg denklemlerinin yeşil ve

siyah çayın nem adsorpsiyon eğrilerine uygunluğunun yanı sıra çay örneklerinin aw değerleri ve sorpsiyon ısısının belirlenmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Nem adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan materyaller Çaykur işletmelerinin üretmiş olduğu siyah (altınbaş) ve yeşil (yaprak) çaylardan sağlanmıştır. 15 ve 25 °C sıcaklıkta çay numunelerinin nem adsorpsiyon eğrilerinin elde edilmesinde farklı su aktivite değerlerindeki tuz çözeltileri (LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, NaCl ve KCl) kullanılmıştır (10).

Yöntem

Yeşil ve siyah çay örneklerinde adsorpsiyon eğrilerinin elde edilebilmesi amacıyla çay numuneleri kurutulmuş ve nem değerleri (%) belirlenmiştir (17).

Standart tuz çözeltilerinden yararlanılarak yeşil ve siyah çayın 15 ve 25 °C'de adsorpsiyon eğrileri elde edilmiştir. Tamamen kurutulmuş yaklaşık 1.5 g çay numunesi, içerisinde doymuş tuz çözeltisi bulunan sızdırmaz cam kaplara yerleştirilerek sabit ağırlığa ulaşıncaya kadar (26-43 gün) kazanmış olduğu nem değerleri ölçülmüştür. Su aktivite değerleri 0.7 ve üzerindeki tuz çözeltilerinde mikrobiyal gelişmelerin önlenmesi amacıyla tuz çözeltilerine kükürt dioksit ilave edilmiştir. Denemeler 3 tekrür üzerinden yapılmış ve çay numunelerinin kazanmış oldukları nem değerleri ortalamaları kullanılmıştır. Çay numunelerinin nem soğurma eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan standart tuz çözeltileri ve su aktivite değerleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Nem adsorpsiyon eğrisine bağlı olarak kullanılan standart çözeltiler ve su aktivite değerleri (14)

Tuz çözeltisi	Su aktivitesi (a_w)	
	Sıcaklık (°C)	
	15 °C	25 °C
Lityum klorür	0.113	0.113
Potasyum asetat	0.234	0.225
Magnezyum klorür	0.333	0.327
Potasyum karbonat	0.431	0.431
Magnezyum nitrat	0.558	0.528
Sodyum klorür	0.764	0.742
Potasyum klorür	0.859	0.843

Yeşil ve siyah çay örneklerinin su aktivite değerlerinin belirlenmesinde PEC (proximity equilibration cell) yöntemi kullanılmıştır. PEC yönteminde filtre kâğıtlarının kurutma fırınında sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmaları sağlanmış; farklı su aktivite değerlerindeki tuz çözeltilerinde bekletilmek suretiyle filtre kâğıtlarının kazanmış oldukları denge nem miktarları belirlenerek standart bir eğri elde edilmiştir. Çay numunelerinin sahip oldukları nem değerlerine karşılık gelen su aktivite değerleri filtre kâğıtları yardımıyla elde edilen standart eğri yardımıyla hesaplanmıştır (18).

Nem adsorpsiyon eğrilerinin elde edilmesinde literatürde yer alan ve nem adsorpsiyon eğrilerinin belirlenmesinde kullanılan bazı matematiksel eşitlikler kullanılmıştır. Çay örneklerinin nem adsorpsiyon eğrilerine matematiksel eşitliklerin uygunluğunun belirlenmesinde kullanılan matematiksel modeller sırasıyla GAB, BET, Oswin, Halsey, Filonenko-Chuprin, Kübik, Peleg ve Kuhn modelleri olup Çizelge 2’de bu eşitlikler verilmiştir.

Lineer olmayan eşitliklerin katsayılarının belirlenmesinde matlab programı (R2009b) kullanılmıştır. Kullanılan matematiksel ifadelerinin adsorpsiyon eğrilerine uygunluk derecelerinin belirlenmesinde regresyon sabiti R², ortalama karesel hatanın karekökü, % RMSE (root of mean square error) ve hataların kareleri toplamı, SSE (sum of square error) ifadeleri kullanılmıştır.

$$R^2 = \frac{(\sum W_i (y_{i,ort} - y)^2)}{(\sum W_i (y_i - y_{ort})^2)} \quad (19) \quad \text{Eşitlik (9)}$$

$$SSE = \sum W_i (y_i - y_{ort})^2 \quad (19, 20) \quad \text{Eşitlik (10)}$$

$$\% \text{ RMSE} = \left[\frac{(\sum ((m_{ob} - m_{es}) / m_{ob})^2)}{n} \right]^{0.5} \cdot 100 \quad (21, 29) \quad \text{Eşitlik (11)}$$

Katı yüzeyine bağlanmış olan su ile yüzeydeki su buharı arasındaki termodinamik dengenin açıklanmasında Clausius-Clapeyron eşitliği kullanılmaktadır.

$$\ln (a_{w2} / a_{w1}) = - [Q_s / R] \cdot [1/T_2 - 1/T_1] \quad (21, 22) \quad \text{Eşitlik (12)}$$

Q_s: sorpsiyon ısısı, kJ/mol

R: 8.314 kJ/mol.K

15 ve 25 °C’de çay örneklerine bağlı olarak elde edilen nem adsorpsiyon eğrilerinden sabit nem miktarlarındaki (4-6 g su/100 g k.m) su aktivite değerleri elde edilmiştir. A_w’nin doğal logaritmasının karşılığı olan (Ln a_w) sıcaklıkların resiprokal değerlerine (1/T) karşı grafiği belirlenerek doğruların eğimi yardımıyla farklı nem değerlerindeki adsorpsiyon ısıları elde edilmiştir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Siyah ve yeşil çayın nem değerleri sırasıyla % 4.333 ve % 4.703 olarak belirlenmiştir. Çaylarda nem değerinin % 3-5 arasında bulunması gerektiği, aksi takdirde mikroorganizma ve küf gelişiminin artacağı, bununla birlikte yüksek nem içeriğine sahip çaylarda enzimatik olmayan esmerleşme sonucu polifenoller, aminoasitler ve uçucu maddelerin tepkimeye girerek aroma maddelerinin önemli bir kısmının kaybedileceği belirtilmekle birlikte yeşil ve siyah çayın nem değerlerinin Çiğdem ve Bayrak (2003)’de belirtilen duruma uygunluk gösterdiği belirlenmiştir (27).

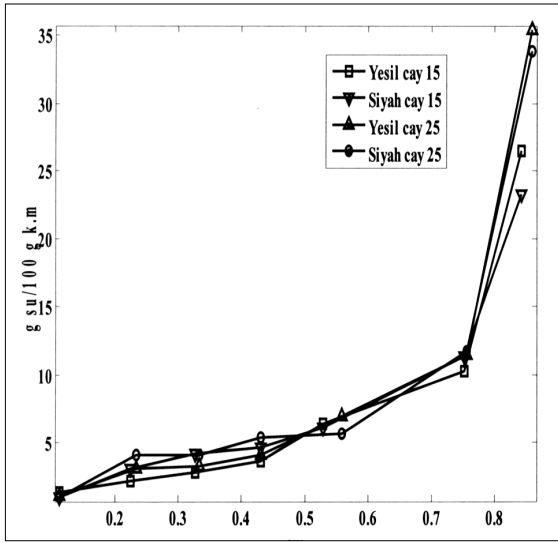
PEC yöntemi ile belirlenen 25 °C’de elde edilen a_w değerlerinin, siyah ve yeşil çay için 0.3619 ve 0.4659 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 2. Siyah ve yeşil çayın nem adsorpsiyon eğrisine bağlı olarak kullanılan bazı matematiksel modeller

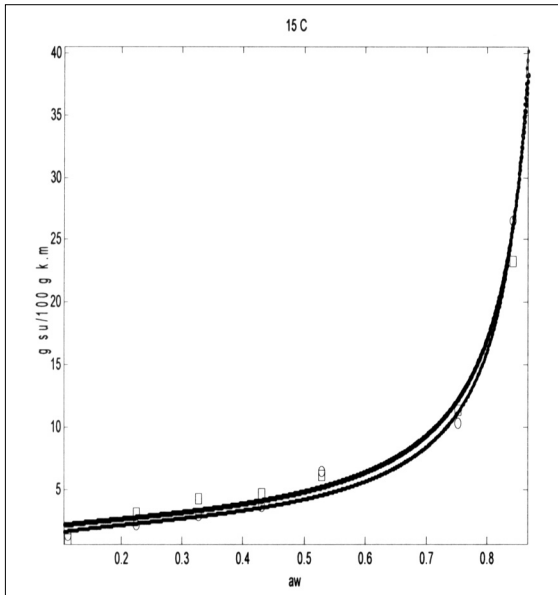
Eşitlik no	Eşitlik adı	Eşitlik	Referanslar
1	BET	$M_e = M_o Ca_w / [(1 - a_w)(1 - a_w + Ca_w)]$	(26)
2	Halsey	$M_e = A(-\ln a_w)B$	(28)
3	Oswin	$M_e = A [(a_w / (1 - a_w))]B$	(5)
4	Kuhn	$M_e = A(-\ln a_w)^B + C$	(13)
5	Filonenko & Chuprin	$M_e = A / (1 - Ba_w) + C$	(13)
6	Peleg	$M_e = Aa_w^B + Ca_w^D$	(13)
7	GAB	$M_e / M_o = C k a_w / [(1 - ka_w)(1 - k a_w + Ck a_w)]$	(21)
8	Kübik	$M_e = A + Ba_w + Ca_w^2 + Daw^3$	(21)

A, B, C, D, k modeldeki katsayılar
M_e denge nem içeriği, g su/100 g k.m
M_o tek tabaka nem değeri, g su/100 g k.m

Çay numunelerinin 15 ve 25 °C'deki sıcaklıklarda elde edilen nem soğurma eğrileri Şekil 1'de verilmiştir. Çayların denge nem değerlerinin (M_e), artan sıcaklıkla birlikte azaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeninin ise artan sıcaklıkla birlikte su moleküllerinin daha fazla uyarılması sonucu olarak su molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin düşmesine bağlı olarak çay örneklerinin denge nem değerlerinin azaldığı (23) ve çay numunelerinin kazanmış oldukları denge nem miktarlarının, artan su aktivite değerlerine bağlı olarak azalma gösterdiği belirlenmiştir.



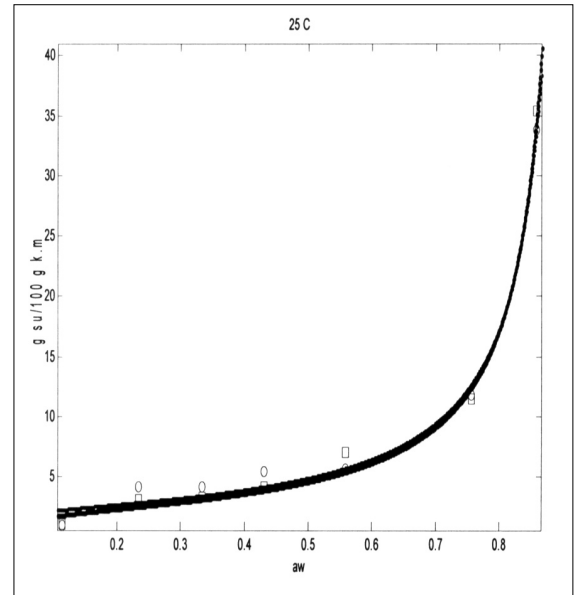
Şekil 1. 15 ve 25 °C de siyah ve yeşil çayın nem adsorpsiyon eğrileri



Şekil 2. Siyah ve yeşil çayın nem adsorpsiyon eğrilerinin GAB eşitliğine göre 15 °C'deki regresyon eğrileri (O: Yeşil çay, □: Siyah çay)

Matematiksel modellerin siyah ve yeşil çay örneklerinin nem adsorpsiyon eğrilerine uygunluğunun belirlenmesinde regresyon sabiti R^2 , ortalama karesel hatanın karekökü (% RMSE) ve hataların kareleri toplamı (SSE) kullanılmıştır. Modellerin eğrilere uygunluğunun belirlenmesinde SSE'nin, uydurulan değerlerin sapma miktarını gösterdiği ve 0'a yaklaştıkça eğri uydurma işleminin başarılı olduğu belirtilmektedir. Regresyon sabiti, 0 ile 1 değeri arasında değişmekte olup eğri uydurma işlemlerinin data dağılımlarındaki başarının belirlenmesinde kullanıldığı, değer 1'e yaklaşmasının eğri uydurma işleminin başarılı olduğu anlamına geldiği ifade edilmektedir. Ortalama karesel hatanın karekökü de (% RMSE) eğri uydurma işlemlerinde kullanılan diğer bir parametre olup bu değer mümkün olduğu kadar 0'a yakın değerlerde olması model uygunluğunun bir göstergesidir (19-21). Çizelge 3'te nem adsorpsiyon eğrilerine bağlı olarak elde edilen model sabitleri, R^2 , % RMSE ve SSE değerleri verilmiştir.

Matematiksel eşitlikler içerisinde, GAB modelinin R^2 değerlerinin siyah çay için 0.9892 ile 0.9921 arasında değişim gösterirken yeşil çay örnekleri için ise 0.9904 ile 0.9948 arasında (Şekil 2, Şekil 3); % RMSE ve SSE değerlerinin ise diğer eşitliklere oranla daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. Siyah ve yeşil çayın nem adsorpsiyon eğrilerinin GAB eşitliğine göre 25 °C'deki regresyon eğrileri (O: Yeşil çay, □: Siyah çay)

Çizelge 3. Siyah ve yeşil çayın nem adsorpsiyon eğrisine bağlı olarak elde edilen model sabitleri ve regresyon katsayıları

Modeller	Katsayılar	Çay Türleri			
		Yeşil Çay		Siyah Çay	
		15 °C	25 °C	15 °C	25 °C
GAB	C	20.82	20.46	49.34	10.73
	K	1.092	1.097	1.086	1.054
	M ₀	2.195	1.989	2.281	2.61
	SSE	4.454	4.544	2.738	3.8
	R ²	0.9948	0.9904	0.9921	0.9892
	RMSE	1.055	1.066	1.222	0.9746
BET	C	1.002	0.9043	0.8562	0.4917
	M ₀	5.399	4.549	5.176	5.298
	SSE	36.87	19.29	34.1	7.605
	R ²	0.957	0.9592	0.955	0.9784
	RMSE	2.715	1.964	2.612	1.233
Oswin	A	3.821	4.095	4.341	5.403
	B	1.215	1.082	1.116	0.84
	SSE	28.5	19.07	33.24	10.21
	R ²	0.9668	0.9597	0.9562	0.971
	RMSE	2.387	1.953	2.578	1.429
Halsey	A	2.455	2.557	2.845	3.528
	B	-1.403	-1.302	-1.299	-1.05
	SSE	19.54	13.43	22.6	7.056
	R ²	0.9772	0.9716	0.9702	0.980
	RMSE	1.977	1.639	2.126	1.188
Filonenko & Chuprin	A	2.065	1.874	1.951	2.621
	B	1.096	1.102	1.096	1.055
	C	0.0806	0.0302	0.6987	-0.6291
	SSE	5.046	4.975	5.569	5.499
	R ²	0.9941	0.9895	0.9927	0.9844
	RMSE	1.123	1.115	1.180	1.173
Kübik	A	5.795	3.666	6.148	2.35
	B	-20.2	-10.46	-19.11	-2.322
	C	-65.54	46.08	61.54	33.04
	SSE	36.87	47.33	91.47	25.86
	R ²	0.957	0.899	0.8794	0.9266
	RMSE	2.715	3.44	4.782	2.543
Peleg	A	-181.1	14.05	9.173	1101
	B	2.197	1.335	0.71	1.556
	C	213.1	376.1	218.6	-1082
	D	2.185	19.13	14.11	1.561
	SSE	197.4	3.363	2.004	80.95
	R ²	0.7699	0.9929	0.9974	0.7702
	RMSE	8.113	1.059	0.8174	5.195
Kuhn	A	0.8378	0.882	0.7685	2.232
	B	-1.944	-1.871	-1.956	-1.282
	C	2.576	2.181	3.088	1.386
	SSE	8.478	7.542	7.692	6.099
	R ²	0.9901	0.9841	0.9899	0.9827
RMSE	1.456	1.373	1.387	1.235	

Oswin modelinin de çay ve kahve gibi maddelerin nem izotermelerinin ifade edilmelerinde kullanılabileceği belirtilmiş (5); Oswin modeli için siyah ve yeşil çay örnekleri için belirlenen R² değerlerinin 0.9562 ile 0.971 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Yeşil çay yapraklarının nem izotermelerinin ifade edilmesinde Halsey modelinin

kullanılabileceği ifade edilmiş (4), Halsey eşitliği için yeşil çay numunelerinin R² değerlerinin 0.9716 ile 0.9772 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Filonenko & Chuprin eşitliğinin R² değerlerinin, Oswin ve Halsey eşitliklerine göre daha yüksek olduğu, % RMSE ve SSE değerlerinin ise bu eşitliklere oranla daha düşük olduğu

belirlenmiş, Filonenko & Chuprin modelinin GAB modelinden sonra siyah ve yeşil çay örneklerinin nem adsorpsiyon izotermlerinin modellenmesinde kullanılabileceği belirlenmiştir.

GAB modelindeki M_0 değerinin yeşil çayda 1.989 ile 2.195 g su/100 g k.m; siyah çayda ise 2.281 ile 2.610 g su/100 g k.m arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. BET eşitliğinin 0-0.43 aw değerlerinde daha iyi sonuç verdiği (14,16), BET modeli kullanılarak belirlenen M_0 değerlerinin GAB modeline oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiş, 15 ve 25 °C'deki sıcaklıklarda sırasıyla siyah çayda 5.176 ile 5.298 g su/100 g k.m; yeşil çayda ise 4.549 ile 5.399 g su/100 g k.m arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Çay örneklerinin sorpsiyon ısı, artan nem miktarına karşılık azalma gösterdiği belirlenmiştir. Çizelge 4'te yeşil ve siyah çay örneklerinin 4-6 g su/100 g k.m deki sorpsiyon ısıları verilmiştir. Siyah çayın sorpsiyon ısıları 12.960-4.762 kJ/mol arasında değişirken yeşil çayın sorpsiyon ısılarının ise 12.180-4.946 kJ/mol arasında değiştiği belirlenmiştir. Düşük nem değerlerindeki çay örneklerinin sorpsiyon ısısının yüksek nem değerlerindeki oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Birçok gıda maddesinin artan nem değerlerine karşılık sorpsiyon ısısının azaldığı belirtilmektedir (24).

Çizelge 4. Siyah ve yeşil çayın farklı nem değerlerindeki sorpsiyon ısıları

Yeşil çay		Siyah çay	
g su/100 g k.m	Qs(kJ/mol)	g su/100 g k.m	Qs(kJ/mol)
4	12.180	4	12.960
5	5.396	5	10.109
6	4.946	6	4.762

Düşük nem değerlerin sorpsiyon ısılarındaki hızlı bir artışın gıda maddelerinin yüzeylerinde yer alan yüksek derecede aktif polar kutupların varlığından kaynaklandığı ifade edilmektedir (25).

SONUÇLAR

Matematiksel modellerin siyah ve yeşil çayların adsorpsiyon eğrilerine uygunluklarının belirlenmesinde en uygun modelin GAB modelinin olduğu belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte

yeşil ve siyah çayların denge nem miktarlarının azaldığı, sabit sıcaklıkta artan su aktivite değerlerinde kazanılan nem miktarlarının artış gösterdiği belirlenmiştir. GAB ve BET modellerinde yer alan M_0 tek tabaka su değerinin yeşil çaylarda artan sıcaklıkla birlikte azalma gösterdiği, siyah çaylarda ise artan sıcaklıkla bu değer arttığı belirlenmiştir. Siyah ve yeşil çay örneklerinin 25 °C'deki aw değerleri 0.3619 ve 0.4659 olarak bulunmuştur. Siyah ve yeşil çay örneklerinin sorpsiyon ısıları sırasıyla 12.96-4.762 kJ/mol ve 12.18-4.946 kJ/mol arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Su miktarının azalması ile birlikte sorpsiyon ısısının arttığı, bu durumun da moleküller arasındaki çekim kuvvetinin artmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Wetherilt H, Gürcan T, Löker M, Özey G. 1991. Türk çaylarının nesnel kalite parametrelerine göre değerlendirilmesi. *GIDA*, 16 (3). 209-216.
2. Nas S, Öksüz M. 1987. Siyah çayda kalite. *GIDA*, 12, 3. 157-162.
3. Ullah M R, N Gogoi, D Baruah. 1984. The effect of withering on fermentation of tea leaf and development of liquor characters of black teas. *J Sci Food Agric*. 35, 1142-1147.
4. Chakraverty A, Ghodake H M, Goswami T K. 2006. Moisture sorption isotherms, heat of sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. Agricultural and Food Engineering Department, Indian Institute of Technology Kharagpur, India.
5. Us F. 2007. Su ve buz. Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
6. Jay JM. 1986. Modern Food Microbiology, 3rd edition, pp 40-41, Van Nostrand Reinhold, New York.
7. Nelson K A, Labuza T P. 1994. Water activity and food polymer science: implications of State on Arrhenius and WLF models in predicting shelf life. *Food Eng*, 22, 271-289.

8. Wang N, Brennan J G. 1991. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Food Eng*, 14, 269-287.
9. Saracavos G G, Tsiourvas D A, Tsami E. 1986. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. *Food Sci*, 51, 381-383.
10. Labuza T P. 1984. Moisture sorption: Practical aspects of isotherms measurement and use. Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, Minnesota.
11. Boki K, Ohno S .1991. Equilibrium isotherm equations to represent moisture sorption on starch. *Food Sci*, 56, 1106-1110.
12. Gogus F, Maskan M, Kaya A. 1998. Sorption isotherms of Turkish delight. *J. Food Process and Preservation*, 7 (22): 345-357.
13. Hayoğlu I, Gamlı O F. 2007. Water sorption isotherms of pistachio nut paste. *Int Food Sci and Tech*. 42: 224-227
14. Maskan M, Gogus F. 1997. The fittings of various models to water sorption isotherms of pistachio nut paste. *J Food Eng*, 14 (33): 227-237.
15. Gal S. 1987. The need for the practical application of sorption data. In. *Physical Properties of Foods*, pp 13-25, Elsevier Applied Science, London.
16. Labuza T P, Acott K, Tatini S R. 1983. Water activity determination: a collaborative study of different methods. *J Food Sci*, 7 (41): 910-918.
17. AOAC 1970. Official Methods of Analysis. Association of Official Agricultural Chemists. Eleventh Edition. 1015 p
18. McCune T D, Lang K W, Steinberg M P. 1981. Water activity determination with the proximity equilibration cell. *J Food Sci*, 6 (46): 1978-1979.
19. Arifoğlu U. 2005. Matlab 7.6. Simulink & Mühendislik Uygulamaları. Alfa Yayınları, İstanbul.
20. Doymaz, I. 2007. Air-drying characteristics of tomatoes. *J Food Eng*,78, 1291-1297.
21. Mok C, Hettiarachchy A. 1990. Moisture sorption characteristics of ground sunflower nutmeat and its products. *J Food Sci*, 3 (55):786-789.
22. Vega-Galvez A, Miranda M, Diaz L P, Lopez L, Rodriguez,K, Di Scala K. 2010. Effective moisture diffusivity determination and mathematical modelling of the drying curves of the olive-waste cake. *Bioresource Technol*, 101:7265-7270.
23. Calıkoglu E, Bayrak A. 2009. Çay işleme sırasında aroma maddelerindeki değişim. *GIDA*, 34 (2) 115-119.
24. Mohammed L A, Kouhila M, Jamali A, Lahsasni S, Mahrouz M. 2004. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves, *J Food Eng*, 67 (4), 491-498.
25. Lahsasni S, Kouhila M, Mahrouz M, Fliyou M. 2003. Moisture Adsorption Desorption Isotherms of Prickly Pear Cladode at Different Temperatures. *Energy Conversion and Manag*, 44. 923-936.
26. Chirife J, Iglesias H A. 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods, Part I, A review. *J Food Tech*. 13, 159-174.
27. Cigdem E, Bayrak A. 2003. Siyah çayların aroma maddeleri üzerine araştırma. *GIDA*, 28 (4). 439-447.
28. Lomauro C J, Bakshi A S, Labuza T P. 1985. Evaluation of food moisture sorption equations; Part 1: Fruit, vegetables and meat products. *Lebensm-Wiss. U-Tech*. 18, 111-117.
29. Maroulis Z B, Tsami E, Marinou-Kouris D & Saracacos G D. 1988. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *J Food Eng*, 33(7):63-78.