



KARABUĞDAYIN NEM ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Sultan Arslan Tontul*

Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

Geliş / *Received*: 26.07.2019; Kabul / *Accepted*: 07.01.2020; Online baskı / *Published online*: 24.02.2020

Arslan Tontul, S. (2020). Karabuğdayın nem adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi. *GIDA* (2020) 45(2) 253-261 doi: 10.15237/gida.GD19110

Arslan Tontul, S. (2020). Determination of moisture adsorption properties of buckwheat. GIDA (2020) 45(2) 253-261 doi: 10.15237/gida.GD19110

ÖZ

Karabuğdayın denge nem içerikleri (DNİ), farklı doygun tuz çözeltileri kullanılarak 0.22-0.94 su aktivitesi (a_w) aralığında ve 15°C sıcaklıkta belirlenmiştir. Elde edilen DNİ, 10 farklı sorpsiyon eşitliği (BET, GAB, Halsey, Henderson, Caurie, Iglesias-Chirife, Oswin, Smith, White-Eiring ve Peleg) kullanılarak çözümlenmiş ve karabuğdayın sorpsiyon eğrilerinin belirlenmesinde kullanılabilecek en uygun model belirlenmiştir. Karabuğday örneklerinin sorpsiyon eğrilerinin belirlenmesinde en uygun modelin yüksek R^2 (0.998-0.999) ve düşük %P (0.542-0.733) ve %RMSE (0.001-0.104) değerleri ile BET ve Peleg eşitlikleri olduğu tespit edilmiştir. Karabuğday örneklerinin DNİ'nin artan su aktivitesi ile birlikte arttığı ve izotermin Tip II'ye uygun olduğu görülmüştür. BET ve GAB eşitlikleri kullanılarak hesaplanan tek tabaka su içeriğinin ise sırasıyla %3.68 ve % 4.86 olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Denge nem içeriği, sorpsiyon, izoterm, tek tabaka su içeriği, pseudo-tahlıl

DETERMINATION OF MOISTURE ADSORPTION PROPERTIES OF BUCKWHEAT

ABSTRACT

The equilibrium moisture contents (EMC) of buckwheat were determined by different saturated salt solutions in the water activity (a_w) range of 0.22-0.94 at 15°C. EMCs were calculated by 10 different sorption equations (BET, GAB, Halsey, Henderson, Caurie, Iglesias-Chirife, Oswin, Smith, White-Eiring and Peleg) and best model for curves of buckwheat was determined. The fittest models were BET and Peleg with the regard of the highest R^2 (0.998-0.999) and the lowest P% (0.542-0.733) and RMSE% (0.001-0.104). The EMC of buckwheat increased with increasing rate of a_w and isotherm was found as Type II. The monolayer water content calculated with BET and GAB were determined to be 3.68% and 4.86%, respectively.

Keywords: Equilibrium moisture contents, sorption, isotherm, monolayer water content, pseudo-cereal

*Yazışmalardan sorumlu yazar/ *Corresponding author*

✉ sultan.arslan@selcuk.edu.tr,

☎ (+90) 332 223 2937

☎ (+90) 332 241 0108

Sultan Arslan Tontul; ORCID no: 0000-0003-1557-7948

GİRİŞ

Karabuğday (*Fagopyrum esculentum*); tek yıllık, 60-70 cm boya sahip, fizyolojik olgunluğa serin ve nemli iklim şartlarında ulaşan bir bitkidir. Bitkinin soğuğa karşı oldukça dirençli olması karabuğdayı, soğuk iklimin hâkim olduğu ve uzun süre kar yağışı alan bölgeler için temel bir tarım ürünü haline getirmektedir. FAO verilerine göre karabuğdayın 2018 yılındaki toplam üretim miktarı 2.9 milyon tondur. Dünya'daki toplam karabuğday üretiminin yaklaşık %55'i Çin ve %20'si ise Rusya tarafından yapılmakta olup en önemli ithalatçıları ise Amerika Birleşik Devletleri, Kanada ve Brezilya oluşturmaktadır (Haros ve Schoenlechner, 2017).

Karabuğday tanesi; %58-67 nişasta, %12-13 protein, %1.3-3.4 yağ, 2% çözünebilir karbonhidrat, 7% toplam diyet lif ve %1.4-3.9 % kül içermektedir. Karabuğday yüksek nişasta içeriği sayesinde tahıl benzeri (pseudocereal) olarak anılmaktadır. Karabuğdayın yüksek ve dengeli besinsel bileşimi onu fonksiyonel bir gıda katkısı haline getirmektedir. Son yıllarda karabuğday içeren gıda formülasyonlarının geliştirilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Hussain ve Kaul (2018), karabuğday ve arpa unu kullanılarak bisküvi üretimi gerçekleştirmiş ve formülasyonda karabuğday unundaki artışın örneklerin antioksidan aktivitesini arttırdığını ancak duyuusal beğeni oranını azalttığını belirlemiştir. Bilgiçli ve İbanoglu (2015) ve Yıldız ve Bilgiçli (2012), artan oranlarda karabuğday unu kullanarak farklı çeşitlerde ekmek üretimi gerçekleştirmiş ve karabuğday unu ilavesi ile ekmeklerin besinsel olarak zenginleştiğini ancak fitik asit seviyesinin de önemli oranda arttığını not etmişlerdir. Karabuğdayın embriyo ve aleron tabakasının, yüksek oranda fitik asit içerdiği bildirilmektedir (Haros ve Schoenlechner, 2017). Jan vd. (2015), bisküvi formülasyonuna %40 oranına kadar karabuğday unu ilavesinin duyuusal olarak tolere edilebildiğini belirtmiştir. Tanelerinin gluten proteini içermemesi de karabuğdayı, çölyak hastaları için geliştirilen ürünlerin temel hammaddesi haline getirmektedir. Bu konuda son yıllarda çok fazla yayın yapılmaktadır (Bender vd, 2018; Stantial ve Serventi, 2018; Yıldız vd., 2018; Alifaki vd., 2019; Brites vd., 2019).

Gıda bilimi ve teknolojisi alanında karabuğdaya artan ilgi, tanelerin depolanmasını, işlenmesini ve taşınmasını da önemli hale getirmektedir. Bir gıdanın hidroskopisite kapasitesi, onun kaliteli bir raf ömrüne sahip olmasını doğrudan etkilemektedir. Nem sorpsiyon izotermi herhangi bir sabit basınç ve sıcaklıkta materyalin su aktivitesi (a_w) ve denge nem içeriği (DNİ) arasındaki ilişkinin matematiksel olarak ortaya konulmasını sağlayan bir bağıntı olarak tanımlanmaktadır (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004; Vega vd., 2007; Koua vd., 2014; Shanker vd., 2019). Kurutma, paketlenme, depolama ve taşıma sırasında gıdaların nem içeriğinin kontrolü, suyun birçok gıda reaksiyonunda ve kalitesindeki önemli rolü nedeniyle son derece faydalı bilgiler sağlamaktadır (Fıratlıgil-Durmuş, 2008; Menkov vd., 2009; Gamlı, 2011; Koua vd., 2014; Shanker vd., 2019).

Gıdaların sorpsiyonel özellikleri üzerine, su içeriği ve a_w etkili olmaktadır. Gıdadaki suyun buhar basıncının aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına oranı olarak tanımlanan a_w ($a_w = P/P_0$) aynı zamanda denge nem içeriğinin 100'e oranlanması ($a_w = ERH/100$) ile de hesap edilebilmektedir (Erbaş vd., 2016). a_w , suyun fizikokimyasal ve termodinamik özelliklerini de içeren bir parametre olduğundan su içeriğine kıyasla gıdanın stabilitesi hakkında daha belirleyici bilgiler vermektedir (Aykın vd., 2015). Gıdalarda bulunan su temelde; bağlı su ve serbest su olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Su aktivitesinin de temel nedeni olan serbest su; tek tabaka, çoklu tabaka ve kapiler sudan oluşmakta olup gıdalarda meydana gelen bozucu reaksiyonlar serbest su içeriğinde meydana gelmektedir. Bağlı su ise hidrojen bağı yapma kapasitesinin tamamını makromoleküllerin iç yüzeylerindeki hidrofilik gruplarla yaparak kapanlanmış su olarak tanımlanmakta olup a_w üzerine herhangi bir etkiye bulunmamaktadır (Aykın vd., 2015). Aynı nem içeriğinde, yüksek sıcaklıklar yüksek su aktivitesi değerlerine neden olmakta ve sonuç olarak gıdanın raf ömrü kısalmaktadır (Fıratlıgil-Durmuş, 2008; Gamlı, 2011). Su içeriği düşük gıdaların, bağıl nemi yüksek ortamlarda nem kazanarak dengeye ulaşması ile elde edilen eğrilere adsorpsiyon

izotermi; su içeriği yüksek gıdaların bağıl nemi düşük ortamlarda nem kaybederek dengelenmesi ile oluşturulan eğrilere ise desorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Sorpsiyon izotermi ise bu her iki durumu da aynı anda kapsamaktadır.

Gıdaların sorpsiyon izotermilerinin temsil edilmesi amacıyla çok sayıda sorpsiyon eşitliği (GAB, BET, Simit, Halsey, Henderson, Iglesias-Chirife (I & C), Oswin, Caurie, Peleg, White-Eiring (W & E), Smith vd.) geliştirilmiştir (Gamlı, 2011; Erbaş vd., 2016). Gıdalar çok farklı bileşenlerden oluştuğundan, bir gıdanın sorpsiyonel özelliklerinin tek bir bağıntı ile ortaya konulması genellikle yanlış sonuçlar verebilmektedir (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004; Erbaş vd., 2016). Seçilecek uygun sorpsiyon modeli, deneysel verilere en uygun ve sade olanıdır (Koua vd., 2014). Gıdaların sorpsiyonel özellikleri, gıdanın kapiler kuvvetleri ve bileşiminde bulunan girişkenlerin koligatif özellikleri tarafından şekillendirildiğinden her gıdanın kendisine özgüdür. Bu nedenle herhangi bir eşitlik kullanılarak belirlenen sorpsiyonel özellikler ile ilgili bir genelleme yapılması mümkün bulunmamaktadır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Çalışmada kullanılan karabuğday (*Fagopyrum esculentum*), Rusya menşeli olarak Duru Bakliyat (Karaman, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Karabuğday örneklerinin standart prosedürlere (AACC, 1999) göre belirlenen besinsel kompozisyonu; %10.97 nem, %1.5 yağ, %12.2 protein, %2.75 kül ve %4.56 ham lif olacak şekildedir. Sorpsiyon izotermilerinin belirlenmesi öncesinde örnekler, 50°C'de 5 gün bekletilmiştir. Kurutma sonrasında karabuğday örneklerinin nem ve su aktivitesi değerleri sırasıyla %1.39 ve 0.19 olarak belirlenmiştir. Kurutulan örnekler cam

kavanozlara alınarak ağızları hava almayacak şekilde sıkıca kapatılmış ve sorpsiyon çalışmaları için bekletilmiştir.

Denge nem içeriğinin (DNİ) belirlenmesi

Karabuğday örneklerinin denge nem içeriğinin belirlenmesi amacıyla farklı a_w içeriğine sahip 8 doygun tuz çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler desikatörlere konularak 1 hafta süresince 15°C'de bekletilerek dengelenmesi sağlanmış ve su aktivitesi ölçümleri yapılmıştır. Tahıl ürünlerinin düşük sıcaklıkta depolanması önerildiğinden sorpsiyon çalışmaları 15°C'de yürütülmüştür (Elgün ve Ertugay, 2000). Süre sonunda tuz çözeltilerinin a_w değerleri; CH₃CO₂K - 0.2191, MgCl₂ - 0.3434, K₂CO₃ - 0.4448, NaBr - 0.6050, KI - 0.7010, NaCl - 0.7580, BaCl₂ - 0.8887 ve K₂SO₄ - 0.9364 olarak tespit edilmiştir. Yaklaşık olarak 0.5 g nem içeriği düşürülmüş karabuğday örneği bir beher içerisine tartılmış ve desikatöre yerleştirilmiştir. Örnekler doygun tuz çözeltisi içeren desikatörlerde DNİ'ne ulaşana kadar 15°C sıcaklıkta bekletilmiş ve günlük yapılan ağırlık tartımlarından sonra ağırlık farklı 0.0001'den az olunca bekletme işlemine son verilmiştir. Su aktivitesi değeri 0.60'nın üzerindeki doygun tuz çözeltilerinde küf gelişimini engellemek amacıyla ayrı bir behere yaklaşık 2 mL toluen ilave edilerek desikatör içerisine yerleştirilmiştir. Denemeler 2 tekerrürlü ve 3 paralelli olarak gerçekleştirilmiş olup denge nem içerikleri bu değerlerin ortalamaları alınarak hesaplanmıştır.

Sorpsiyon izoterm eşitlikleri

Karabuğday tanelerinin adsorpsiyon eğrilerine uygunluklarının belirlenmesinde BET, GAB, Halsey, Henderson, Caurie, Iglesias-Chirife, Oswin, Peleg, Smith ve White-Eiring matematiksel eşitlikleri kullanılmıştır.

$$\text{BET}; \quad X = \frac{X_m \times C \times a_w}{[(1 - a_w) + (C - 1)((1 - a_w) \times a_w)]} \quad (\text{Aguerre vd., 1989}) \quad \text{Eşitlik (1)}$$

$$\text{GAB}; \quad X = \frac{X_m \times C \times k \times a_w}{[(1 - k \times a_w)(1 - k \times a_w + C \times k \times a_w)]} \quad (\text{Iglesias ve Chirife, 1982}) \quad \text{Eşitlik (2)}$$

$$\text{Halsey}; \quad X = \left(-\frac{A}{\ln a_w}\right)^{\frac{1}{B}} \quad (\text{Halsey, 1948}) \quad \text{Eşitlik (3)}$$

Henderson;	$a_w = 1 - \exp(-(B \times X^A))$	(Iglesias ve Chirife, 1982)	Eşitlik (4)
Caurie;	$X = \exp(A + B \times a_w)$	(Sormoli ve Langrish, 2015)	Eşitlik (5)
Iglesias-Chirife;	$X = A + B \times \frac{a_w}{1 - a_w}$	(Sormoli ve Langrish, 2015)	Eşitlik (6)
Oswin;	$X = A \times \frac{a_w}{1 - a_w}$	(Oswin, 1946)	Eşitlik (7)
Peleg;	$X = A \times a_w^B + C \times a_w^D$	(Peleg, 1993)	Eşitlik (8)
Smith;	$X = A - B \times (\ln(1 - a_w))$	(Smith ve Smith, 1947)	Eşitlik (9)
White-Eiring;	$X = \frac{1}{A + B \times a_w}$	(Sormoli ve Langrish, 2015)	Eşitlik (10)

$X = Denge\ nem\ içeriği$

$a_w = Su\ aktivitesi$

$A, B, C, D, k = Model\ sabitleri$

$X_m = Tek\ tabaka\ su\ içeriği$

Model Uygunluk Verileri

Karabuğday örneklerinin DNİ ve doymun tuz çözeltilerinin a_w içerikleri kullanılarak yukarıdaki denklemler lineer ve non-lineer olarak çözümlenmiştir. Kullanılan eşitliklerin sorpsiyon eğrilerine uygunluğu regresyon sabiti R^2 , hatanın ortalama karekökü % RMSE (root of mean square error) ve ortalama bağıl hata % P değerleri hesaplanarak belirlenmiştir (Sormoli ve Langrish, 2015).

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_e - y_p}{y_e} \right| \quad \text{Eşitlik (11)}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_e - y_p)^2}{N}} \quad \text{Eşitlik (12)}$$

N: Örnek sayısı

y_e : Deneysel DNİ

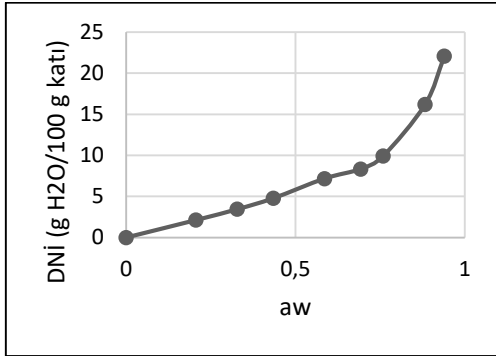
y_p : Tahminlenen DNİ

BULGULAR VE TARTIŞMA

Gıdaların sorpsiyon izotermi, BET'e göre Tip I, Tip II, Tip III, Tip IV ve Tip V olmak üzere beş gruba ayrılmaktadır. Bunlardan ilki, Langmuir izotermi olarak da bilinen Tip I izotermi olup genellikle kekleşme önleyici ajanların gösterdiği izoterm şeklidir. Tip II izotermi ise grafikte iki adet bükülme bölgesine sahip sigmoidal bir şekil meydana getirmesi ile karakterize olmuştur. Bu S şeklinin görülmesindeki en büyük etkenin ise

gıdaların sahip olduğu koligatif özellikler, kapiller etkiler ve yüzey-su etkileşimleri olduğu bildirilmekte olup bu etkileşimlerin kuvvetlerinin artması ile birlikte bükülme oranı da artmaktadır. İzoterm grafiğinde J şeklinde karakterize olan Tip III izotermi ise genellikle şeker veya tuzlar gibi saf kristal katıların yapısında görülmektedir (Aykın vd., 2015; Erbaş vd., 2016).

Şekil 1'de karabuğday örneklerinin sorpsiyon izotermi 0.5-0.6 ve 0.7-0.8 a_w bölgesinde iki farklı kırılma noktası içermektedir. Sigmoidal bir görünüme sahip olan karabuğday izotermi Tip II olarak sınıflandırılabilir. Gıdaların çoğunluğunun, Tip II ve III izotermi olduğu bilinmektedir. Menkov vd. (2009), karabuğdayın nem sorpsiyon izotermi, Tip II izotermi içerisinde sınıflandırmıştır. Chen ve Jayas (1998) bu izoterm tipinin yüksek protein ve nişastayı birlikte kompozisyonunda bulunduran gıdalar için yaygın olarak rapor etmiştir. Tip II izotermi daha önce kasava (Koua vd., 2014), patates (McMinn ve Magee, 2003), mısır (Samapundo vd., 2007), pirinç (Brett vd., 2009; Bingol vd., 2012), çay (Chen ve Weng, 2010; Gamli, 2011), kestane (Chenlo vd., 2011) ve tef unu (Abebe ve Ronda, 2015) gibi birçok farklı türde gıda için rapor edilmiştir.



Şekil 1. Karabuğday tanelerinin nem sorpsiyon izotermi

Figure 1. Moisture sorption isotherm of buckwheat

Şekil 1’de görüldüğü üzere su aktivitesindeki artış, DNI’ de bir artışa neden olmuştur. Bu durum, ortamda çözünen madde miktarının artması ile birlikte adsorpsiyon yüzey sayısının ve gıdanın su tutma kapasitesinin artmasından kaynaklanmaktadır (Fıratlıgil-Durmuş, 2008). Ancak bu artış oranı a_w değeri 0.6’nın altında olduğu bölgelerde daha yavaş gerçekleşirken üstünde olduğu bölgelerde ise daha hızlı gerçekleşmiştir. Bu sınır değeri gıdaya özgü olarak gıdanın kapiler özellikleri nedeniyle farklılık göstermektedir. Su aktivitesi artışı ile birlikte gıdanın adsorbladığı nem miktarında artışın

olduğunu gösteren literatürde çalışmalar bulunmaktadır (Koua vd., 2014; Khawas ve Deka, 2017).

Karabuğday örneklerinin DNI, en yüksek a_w ortamı olan 0.94 değerinde yaklaşık %22 olarak kaydedilmiştir. Benzer sonuçlar farklı sıcaklıklarda karabuğday örneklerinin sorpsiyon izotermini konu alan bir çalışmada da tespit edilmiştir. Menkov vd. (2009) karabuğdayların DNI’ni %20-22 olarak rapor etmiş ve bu durumu karabuğdayın yüksek nem adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına bağlamıştır.

Karabuğday örneklerinin sorpsiyon özellikleri; BET, GAB, Halsey, Henderson, Caurie, Iglesias-Chirife, Oswin, Smith, White-Eiring ve Peleg olmak üzere 10 farklı eşitlik kullanılarak belirlenmiş olup model uygunluk parametreleri ve katsayıları Çizelge 1’de sunulmuştur. R^2 değeri kullanılan modelin uygunluğunu gösteren en önemli parametrelerden birisi olup bu değer in olabildiğince 1’e yakın olması istenmektedir. Karabuğday için kullanılan eşitliklerin regresyon katsayıları incelendiğinde GAB, Halsey, Iglesias & Chirife dışındaki diğer eşitliklerin yüksek uygunluk (>0.98) sağladığı görülmektedir.

Çizelge 1. Farklı sorpsiyon eşitlikleri ile belirlenen model ve uyum parametreleri
Table 1. Model and fitness parameters determined by different sorption equations

Model	Uygunluk parametreleri			Katsayılar			
	R_{Adj}^2	% P	RMSE	A	B	C	D
BET	0.998	0.542	0.001	5.420 ; C	3.680 ; X_m	-	-
GAB	0.965	12.232	0.002	1.760 ; C	4.86 ; X_m	0.830 ; k	-
Halsey	0.978	4.448	0.100	11.342 ; C	1.581 ; n	-	-
Henderson	0.990	2.439	0.106	0.167	2.440	-	-
Caurie	0.981	11.067	0.953	-0.483	3.733	-	-
I & C	0.946	22.205	1.670	4.793	1.355	-	-
Oswin	0.993	8.764	0.360	4.654	0.561	-	-
Smith	0.991	8.845	0.650	-0.688	7.747	-	-
W & E	0.992	8.655	0.650	0.319	-0.296	-	-
Peleg	0.999	0.733	0.104	22.317	12.026	12.450	1.344

Sorpsiyon eşitliklerinin uyumu konusunda tek bir istatistik parametrenin kullanılması genellikle uygun görülmemektedir. Bu amaçla kullanılan bir başka gösterge ise ortalama bağıl hata değeri (% P)'dir. En uygun model için % P değeri Lomauro vd. (1985a)'ya göre %5'in altında olmalıdır. BET, Halsey, Henderson ve Peleg eşitliklerinin % P değeri %5'in altında olduğundan karabuğdayın sorpsiyon eğrilerinin temsil edilmesinde yüksek model uygunluğu göstermektedir. BET ve GAB eşitlikleri gıdaların sorpsiyon özelliklerinin ifade edilmesinde en fazla kullanılan eşitliklerdendir. GAB eşitliğinin birçok tahıl çeşidinin sorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde yüksek uygunluk sağladığını rapor eden çalışmalar bulunmaktadır (Iguaz ve Virseda, 2007; Samapundo vd., 2007; Menkov vd., 2009). Ancak bu çalışmada GAB eşitliği, düşük R^2 (0.965) ve yüksek % P (12.23) değerleri nedeniyle uyumsuz modeller arasında tespit edilmiştir.

Sorpsiyon eşitliklerinin uyumu konusunda yaygın olarak kullanılan bir diğer parametre ise hatanın ortalama kareköküdür. % RMSE için belirli bir limit değer olmamakla birlikte mümkün olduğunca 0'a yakın olması istenmektedir. En düşük % RMSE değerleri GAB (0.002) ve BET (0.001) eşitliklerinde sağlanmış olmakla birlikte GAB eşitliğinin verdiği R^2 ve % P değerinin uygun olmaması, bu çalışmada karabuğday izotermelerinin ifade edilmesinde GAB eşitliğini kullanılamaz hale getirmektedir. En yüksek % RMSE değeri ise Iglesias-Chirife eşitliğinde tespit edilmiş olup bu eşitliğin R^2 ve % P değerleri de istenilen sınırların dışındadır. Bu nedenle karabuğday örneklerinin sorpsiyon özelliklerini ifade edilmesinde en uygunsuz model Iglesias-Chirife olarak belirlenmiştir.

Tüm model uygunluk parametreleri göz önüne alındığında BET eşitliğinin karabuğdayın sorpsiyon izotermelerinin ifade edilmesinde en uygun eşitlik olduğu tespit edilmiştir. Ancak BET eşitliğinin kısıtlı su aktivitesi değerlerinde kullanılabilmesi ($0.05 < a_w < 0.5$) (Chirife ve Iglesias, 1978) bu modelin uygunluğunu sınırlandırmaktadır. Bu nedenle en uygun eşitliğin 0.999 R^2 , 0.733 %P ve 0.104 RMSE değerleri ile Peleg modeli olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca

Peleg modeli, BET modelinin aksine daha geniş su aktivitesi (0.1-0.9) çalışma ortamı sağlayabilmektedir. Peleg modeli gıdaların sorpsiyonel özelliklerini başarılı bir şekilde temsil etmektedir (Shanker vd., 2019). Bingol vd. (2012) farklı pirinç varyetelerinin sorpsiyon izotermelerinin ifade edilmesinde Peleg modelinin BET, GAB, Caurie, Halsey ve Oswin'e göre daha iyi olduğunu bildirmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda olgunlaşmamış muz unu (Khawas ve Deka, 2017), bisküvi (Panjagari vd., 2015; Shanker vd., 2019), patates (Montes vd., 2009) ve antep fıstığı (Hayoglu ve Gamli, 2007) örneklerinin sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde Peleg modelinin en uygun model olduğu tespit edilmiştir.

Tip II sorpsiyon izotermelerinde ilk bükülmenin gerçekleştiği bölüm genellikle tek tabaka su içeriğini oluşturmaktadır. Tek tabaka su içeriği gıdaların stabilitesi hakkında önemli detaylar vermektedir. Tek tabaka su içeriğinin hesaplanması, dehidrate formdaki gıdanın spesifik polar gruplarına bağlı olan suyun tahmin edilmesinde önemli bir metottur (Chirife ve Iglesias, 1978). Tek tabaka su içeriğinin altındaki nem içeriklerinde su, gıdaya kuvvetli bir şekilde bağlı olduğundan herhangi bir bozulma reaksiyonunda aktif rol oynayamamaktadır. Bu değerlerde gıdaların lipid oksidasyonu ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının hızının yavaşladığı bildirilmektedir (Fıratlıgil-Durmuş, 2008). Bu nedenle tek tabaka su içeriğine yakın nem ortamında depolanan gıdaların daha uzun bir raf ömrüne sahip olduğu bilinmektedir (Gamli, 2011). Tek tabaka su içeriği BET ve GAB eşitlikleri ile hesaplanabilen bir eşitlik sabitidir. Bu çalışmada BET ve GAB eşitlikleri ile hesaplanan karabuğday örneklerinin tek tabaka su içeriği (X_m) sırasıyla % 3.68 ve % 4.86'dir. Bu değerler daha önce literatürde tespit edilen değerler ile uyum göstermektedir. Lomauro vd. (1985b) arpa, buğday, pirinç, keten tohumu ve mısır unu için tek tabaka su içeriğinin %3.2-7.0 arasında değiştiğini rapor etmiştir. Kasavanın sorpsiyon izotermelerinin araştırıldığı bir çalışmada tek tabaka su içeriği GAB eşitliğine göre %3.66-6.16 ve BET eşitliğine göre ise %2.64-5.55 olarak tespit edilmiştir (Koua vd., 2014). Karabuğday örneklerinin uzun süreli

depolanmasında mikrobiyolojik ve kimyasal bozulmaların önlenmesi amacıyla tek tabaka su içeriğini sağlayan 0.5 a_w veya %50 bağıl nemin altındaki depolama şartları tavsiye edilmektedir. Mazza (1993), karabuğdayların a_w değeri 0.45'in altındaki ortamlarda depolanması gerektiğini bildirmiştir.

SONUÇ

Bu çalışma ile BET, GAB, Halsey, Henderson, Caurie, Iglesias-Chirife, Oswin, Smith, White-Eiring ve Peleg olmak üzere 10 farklı eşitlik kullanılarak karabuğdayın sorpsiyonel özellikleri belirlenmiştir. Karabuğday örneklerinin sorpsiyon izoterminin iki farklı kırılma bölgesi içerdiğinden sigmoidal bir görünüme sahip olduğu ve bu nedenle izoterminin Tip II içerisinde sınıflandırılacağı tespit edilmiştir. Kullanılan eşitlikler arasında en yüksek R^2 (0.998-0.999) ve en düşük %P (0.542-0.733) ve %RMSE (0.001-0.104) değerleri BET ve Peleg modellerinde hesaplanmıştır. Ancak BET modelinin sınırlı su aktivitelerinde doğru sonuçlar verdiği göz önünde bulundurulacak olursa, karabuğdayların sorpsiyon eğrilerine uygunluklarının belirlenmesinde en uygun modelin Peleg olduğu sonucuna varılmıştır. Karabuğday örneklerinin tek tabaka su içeriği, BET ve GAB eşitliklerine göre sırasıyla %3.68 ve % 4.86 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak karabuğday tanelerinin uzun süreli depolanmasında mikrobiyolojik ve kimyasal bozulmaların önlenmesi amacıyla bu tek tabaka su içeriğini sağlayan 0.5 a_w veya %50 bağıl nemin altındaki depolama şartları tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

AACC, 1999. Official Methods of Analysis of AOAC International. American Association of Cereal Chemists, Inc, St., Minnesota, USA.

Abebe, W., Ronda, F. (2015). Flowability, moisture sorption and thermal properties of tef *Eragrostis tef* (Zucc.) trotter grain flours. *J Cereal Sci*, 63: 14-20.

Aguerre, R.J., Suarez, C., Viollaz, P.E. (1989). New BET type multilayer sorption isotherms. Part II: Modelling water sorption in foods. *LWT - Food Sci Technol*, 22: 192-195.

Alifaki, Y.O., Sakiyan, O., Isci, A. (2019). Investigation of dielectric properties, total phenolic content and optimum formulation of microwave baked gluten-free cakes. *J Food Sci Technol*, 56: 1530-1540.

Aykin, E., Arslan, S., Durak, A.N., Erbaş, M. (2015). Gıdalarda bulunan suyun fizikokimyasal durumu ve sorpsiyon izotermi. *GIDA*, 40: 109-116.

Bender, D., Fraberger, V., Szepasvari, P., D'Amico, S., Tomoskozi, S., Cavazzi, G., Jager, H., Domig, K.J., Schoenlechner, R. (2018). Effects of selected lactobacilli on the functional properties and stability of gluten-free sourdough bread. *Europ Food Res Technol*, 244: 1037-1046.

Bilgili, N., Ibanoglu, S. (2015). Effect of pseudo cereal flours on some physical, chemical and sensory properties of bread. *J Food Sci Technol*, 52: 7525-7529.

Bingol, G., Prakash, B., Pan, Z. (2012). Dynamic vapor sorption isotherms of medium grain rice varieties. *LWT-Food Sci Technol*, 48: 156-163.

Brett, B., Figueroa, M., Sandoval, A.J., Barreiro, J.A., Muller, A.J. (2009). Moisture sorption characteristics of starchy products: oat flour and rice flour. *Food Biophys*, 4: 151-157.

Brites, L., Ortolan, F., da Silva, D.W., Bueno, F.R., Rocha, T.D., Chang, Y.K., Steel, C.J., 2019. Gluten-free cookies elaborated with buckwheat flour, millet flour and chia seeds. *Food Sci Technol*, 39: 458-466.

Chen, C., Jayas, D.S. (1998). Evaluation of the GAB equation for the isotherms of agricultural products. *Trans Asae*, 41: 1755-1760.

Chen, C., Weng, Y.K. (2010). Moisture sorption isotherms of oolong tea. *Food Bioprocess Tech*, 3: 226-233.

Chenlo, F., Moreira, R., Prieto, D.M., Torres, M.D. (2011). Desorption isotherms and net isosteric heat of chestnut flour and starch. *Food Bioprocess Tech*, 4: 1497-1504.

Chirife, J., Iglesias, H.A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 — a review. *Int J Food Sci Tech* 13, 159-174.

- Elgün, A., Ertugay, Z., 2000. *Tabul İşleme Teknolojisi*. Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum.
- Erbaş, M., Candal, C., Kılıç, Ö., Mutlu, C. (2016). Gıdaların nem sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi ve eşitliklerinin çözümü. *GIDA*, 41: 171-178.
- Fıratlıgil-Durmuş, F.E. (2008). Kırmızı biber tohumunun endüstriyel olarak değerlendirilmesi: protein ekstraksiyonu, fonksiyonel özellikleri ve mayonez üretiminde kullanımı. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora tezi, İstanbul.
- Gamlı, Ö.F. (2011). Siyah ve yeşil çayın nem adsorpsiyon özellikleri ve sorpsiyon ısısı. *GIDA*, 36: 89-96.
- Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J Chem Physics*, 16: 931-937.
- Haros, C.M., Schoenlechner, R. (2017). *Pseudocereals: Chemistry and Technology*. 1st edition. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK
- Hayoglu, I., Gamlı, O.F. (2007). Water sorption isotherms of pistachio nut paste. *Int J Food Sci Tech*, 42: 224-227.
- Hussain, A., Kaul, R. (2018). Formulation and characterization of buckwheat-barley supplemented multigrain biscuits. *Res Nutr Food Sci*, 6: 873-881.
- Iglesias, H., Chirife, J. (1982). *Handbook of food Isotherms: Water sorption parameters for food and food components*. Academic Press Inc., New York, USA.
- Iguaz, A., Virseda, P. (2007). Moisture desorption isotherms of rough rice at high temperatures. *J Food Eng*, 79: 794-802.
- Jan, U., Gani, A., Ahmad, M., Shah, U., Baba, W.N., Masoodi, F.A., Maqsood, S., Gani, A., Wani, I.A., Wani, S.M. (2015). Characterization of cookies made from wheat flour blended with buckwheat flour and effect on antioxidant properties. *J Food Sci Tech*, 52: 6334-6344.
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT-Food Sci Technol*, 37: 429-438.
- Khawas, P., Deka, S.C. (2017). Moisture sorption isotherm of underutilized culinary banana flour and its antioxidant stability during storage. *J Food Process Preserv*, 41:1-10
- Koua, B.K., Koffi, P.M.E., Gbaha, P., Toure, S. (2014). Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). *J Food Sci Tech*, 51: 1711-1723.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., Labuza, T.P. 1985a. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations .1. Fruit, vegetable and meat-products. *LWT-Food Sci Technol*, 18: 111-117.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., Labuza, T.P. (1985b). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations .2. Milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spices and starchy foods. *LWT-Food Sci Technol*, 18: 118-124.
- Mazza, G. (1993). *Storage, processing, and quality aspects of buckwheat seed.*, Janick, J., Simon, J.E. (Eds.), New Crops. Wiley, New York, pp. 251-254.
- McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *J Food Eng*, 60: 157-165.
- Menkov, N.D., Dinkov, K., Durakova, A., Toshkov, N. (2009). Sorption characteristics of buckwheat grain. *Bulgarian J Agric Sci*, 15: 281-286.
- Montes, E., Torres, R., Andrade, R., Perez, O., Marimon, J., Meza, I. (2009). Models of desorption isotherms of yam (*Dioscorea rotundata*). *Dyna-Colombia* 76, 145-152.
- Oswin, C.R., 1946. The kinetics of package life III. The isotherm. *J Che Ind*, 65: 419-421.
- Panjabari, N.R., Singh, A.K., Ganguly, S., Indumati, K.P. (2015). Beta-glucan rich composite flour biscuits: modelling of moisture sorption isotherms and determination of sorption heat. *J Food Sci Tech*, 52: 5497-5509.
- Peleg, M. (1993). Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J Food Process Eng*, 16: 21-37.

- Samapundo, S., Devlieghere, F., De Meulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, Y., Debevere, J.M. (2007). Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *J Food Eng*, 79: 168-175.
- Shanker, N., Kumar, M.M., Juvvi, P., Debnath, S. (2019). Moisture sorption characteristics of ready-to-eat snack food enriched with purslane leaves. *J Food Sci Tech*, 56: 1918-1926.
- Smith, S.E., Smith, S.E. (1947). The sorption of water vapor by high polymers. *J Am Chem Soc*, 69: 646-651.
- Sormoli, M.E., Langrish, T.A.G. (2015). Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. *LWT-Food Sci Technol*, 62: 875-882.
- Stantiall, S.E., Serventi, L. (2018). Nutritional and sensory challenges of gluten-free bakery products: a review. *Int J Food Sci Nutr*, 69: 427-436.
- Vega, A., Uribe, E., Lemus, R., Miranda, M. (2007). Hot-air drying characteristics of Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) and influence of temperature on kinetic parameters. *LWT - Food Sci Technol*, 40: 1698-1707.
- Yıldız, E., Sumnu, S.G., Sahin, S. (2018). Effects of buckwheat flour, gums and proteins on rheological properties of gluten-free batters and structure of cakes. *Quality Assurance and Safety of Crops Foods*, 10: 245-254.
- Yıldız, G., Bilgicli, N., 2012. Effects of whole buckwheat flour on physical, chemical, and sensory properties of flat bread, lavas. *Czech J Food Sci*, 30: 534-540.