

**SUCUK VE PASTIRMANIN NEM SORPSİYON
İZOTERMLERİNİN BELİRLENMESİ**

R. Bilgehan POLATOĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. A. Vildan BEŞE
2006
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SUCUK VE PASTIRMANIN NEM SORPSİYON İZOTERMLERİNİN
BELİRLENMESİ

R. Bilgehan POLATOĞLU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2006

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. A. Vildan BEŞE danışmanlığında, R. Bilgehan POLATOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 14/08/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sabri ÇOLAK

imza:

Üye : Prof. Dr. Sinan YAPICI

imza:

Üye : Doç. Dr. Abdulkadir ÖZER

imza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. A. Vildan BEŞE

imza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. H. Gürbüz KOTANCILAR

imza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y.Lisans Tezi

SUCUK VE PASTIRMANIN NEM SORPSİYON İZOTERMLERİNİN BELİRLENMESİ

R. Bilgehan POLATOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Vildan BEŞE
Ortak Danışman: Prof. Dr. Mükerrrem KAYA

Bu çalışmanın amacı, Türk kültürüne özgü bir ürün olan sucukta ve ilk kez Türkler tarafından üretilen bir ürün olan pastırmada, kurutma, ambalajlama ve depolama gibi teknolojik proseslerde önemli kriterler olarak kullanılan sorpsiyon izotermi, sorpsiyon izosterik ısısı ve serbest enerji değişimi gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu araştırmada, sucuk ve pastırmanın adsorpsiyon izotermi, izosterik ısıları, serbest enerji değişimleri tespit edilmiştir. Su buharı adsorpsiyon verileri 10, 20 ve 30°C'lik sıcaklıklarda belirlenmiş ve Smith, Henderson, Halsey, Harkins-Jura, Freundlich, BET ve GAB gibi farklı matematik modellere uygunlukları araştırılmıştır. Sucukta en yüksek su adsorpsiyonu %17,25 ile 10°C'de, en düşük su adsorpsiyonu ise %10,13 ile 30°C'de gerçekleşmiştir. 20°C'de ise %12,42 olarak belirlenmiştir. Pastırmada en yüksek su adsorpsiyonu %22,38 ile 10°C'de, en düşük su adsorpsiyonu ise %15,20 ile 30°C'de gerçekleşmiştir. 20°C'de ise %17,95 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile su buharı adsorpsiyonunun azaldığı saptanmıştır. Adsorpsiyon izoterm eğrilerinin hem sucuk hem de pastırmada Tip II sigmoidal izotermi olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm eğrilerinde yaklaşık olarak A bölgelerinin 0-0,23, B bölgelerinin 0,23-0,54 ve C bölgelerinin ise 0,54-0,9 su aktivite değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. Farklı matematik modeller, su buharı adsorpsiyon verilerine uygulandığında sucuk ve pastırmada en yüksek uyumu Smith eşitliği sağlamıştır. En düşük uyumu sucukta GAB eşitliği, pastırmada ise BET eşitliği sağlamıştır. Sorpsiyon İzosterik ısılarının (Q^{st}), sucuk ve pastırmada su buharı sorpsiyonunun artması ile birlikte logaritmik bir şekilde azalma kaydettiği belirlenmiştir. Sorpsiyon serbest enerji değişimlerinin (ΔF), sucuk ve pastırmada su buharı sorpsiyonunun artması ile birlikte doğrusal bir şekilde azalma kaydettiği tespit edilmiştir.

2006, 85 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sucuk, pastırma, nem sorpsiyonu, izoterm

ABSTRACT

MS Thesis

DETERMINATION OF MOISTURE SORPTION ISOTHERMS OF SUCUK (TURKISH DRY FERMENTED SAUSAGE) AND PASTIRMA

R. Bilgehan POLATOĞLU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. A.Vildan BEŞE
Cosupervisor: Prof. Dr. Mükerrrem KAYA

The aim of this research is to determine the thermodynamic parameters such as sorption isotherm, isosteric heat of sorption and free energy change used as important criteria in technologic processes like drying, packaging and storage of sucuk (Turkish dry fermented sausage), specifically belong to Turkish culture, and pastirma, a product originally produced by Turks. In this study, adsorption isotherms, isosteric heats and free energy changes of sucuk and pastirma at 10, 20 and 30°C were determined and the fitnesses to different mathematics models such as Smith, Henderson, Halsey, Harkins-Jura, Freundlich, BET and GAB isotherm equations were investigated. The highest moisture sorption of sucuk took place with 17,25% at 10°C and the lowest with 10,13% at 30°C and at 12,42 at 30°C. The highest moisture sorption of pastirma took place with 22,38% at 10°C and the lowest with 15,20% at 30°C and at 17,95 at 30°C. It was determined that the water vapour adsorption decreased with increasing temperature. The adsorption isotherm curves of sucuk and pastirma reflected characteristic of Type II sigmoidal isotherms. The A sections approximately between 0-0,23 water activity, B sections between 0,23-0,54 water activity and C sections between 0,54-0,9 water activity determined from adsorption isotherm curves. When the different mathematic models applied to water adsorption data, the highest fitness obtained with the Smith equation for sucuk and, the pastirma lowest fitness with GAB equation for sucuk and BET equation for pastirma. The sorption isosteric heats (Q^{st}) of sucuk and pastirma decreased logarithmically with increasing water vapour sorption. The sorption free energy changes (ΔF) of sucuk and pastirma decreased linearly with increasing water vapour sorption.

2006, 85 pages

Keywords : Sucuk, pastirma, moisture sorption, isotherm

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin plânlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlarının değerlendirilmesinde gerekli yardımı ve ilgilerini esirgemeyen kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mükerrerem KAYA ve Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Vildan BEŞE'ye teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmamda fikir ve düşünceleri ile bana yol gösteren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Nesimi AKTAŞ'a da şükranlarımı sunarım.

Varlıkları ile daima beni onurlandıran ve bu günlere gelmemde desteklerini benden esirgemeyen kıymetli babam Atatürk Üniversitesi Rektörlüğü İdari İşler Şube Müdürü Sayın Fahrettin POLATOĞLU'na, kıymetli annem Sayın Hatice POLATOĞLU'na, değerli kardeşlerim Gökhan ve Buğrahan POLATOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

R. Bilgehan POLATOĞLU

Ağustos 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.1. Materyal.....	40
3.2. Metot.....	40
3.2.1. Kimyasal analizler.....	40
3.2.1.a. pH tayini.....	40
3.2.1.b. Kuru madde tayini.....	40
3.2.1.c. Toplam yağ içeriğinin eter ekstraksiyon yöntemi ile tayini.....	41
3.2.1.d. Kjeldahl yöntemi ile protein içeriği tayini.....	41
3.2.1.e. Toplam kül miktarı tayini.....	42
3.2.1.f. Tuz miktarı tayini.....	42
3.2.2. Sorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi.....	42
3.2.3. Sorpsiyon izosterik ısılarının hesaplanması.....	43
3.2.4. Sorpsiyon serbest enerji değişimlerinin hesaplanması	44
3.2.5. Matematik modellere sorpsiyon verilerinin uygulanması.....	44
3.2.6. İstatistiki analizler.....	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	46
4.1. Kimyasal Analizler.....	46
4.2. Sorpsiyon İzoterm Eğrileri.....	46
4.3. Adsorpsiyon Verilerinin Farklı Matematik Modellere Uygunluklarının Belirlenmesi.....	57

4.3.1. Smith Eşitliği.....	57
4.3.2. Henderson Eşitliği.....	59
4.3.3. Halsey Eşitliği.....	61
4.3.4. Harkins-Jura Eşitliği.....	62
4.3.5. Freundlich Eşitliği.....	64
4.3.6. BET Eşitliği.....	65
4.3.7. GAB Eşitliği.....	68
4.4. Sorpsiyon İzosterik Isılarının Hesaplanması.....	72
4.5. Sorpsiyon Serbest Enerji Değerlerinin Hesaplanması.....	74
5. SONUÇ.....	78
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ΔF	Sorpsiyon serbest enerji değişimi, kcal/mol
μ_i	i bileşeni'ne ait Gibbs serbest enerjisi
μ^{id}	İdeal gaz'a ait kimyasal potansiyel
μ_i^o	Standart durum'a ait Gibbs serbest enerjisi
A	Sıcaklığa ve adsorbent tipine bağlı sabit
a_w	Su aktivitesi
a_i	i bileşenine ait mutlak aktivite oranı
a_{w_1}	T_1 sıcaklığındaki su aktivitesi
a_{w_2}	T_2 sıcaklığındaki su aktivitesi
B	Sıcaklığa ve adsorbent tipine bağlı sabit
C	İzoterm eşitlik sabiti
F	Fugasite
f_i	i bileşeni'ne ait fugasite
f_w^o	Standart durum'a ait fugasite
f_w	Su'ya ait fugasite
k	İzoterm eşitlik sabiti
K'	İzoterm eşitlik sabiti
L_r	Serbest suyun buharlaşma gizli ısı (2453 kJ/mol)
m	Nem miktarı (kg su/100 kg kuru madde)
mg	Mili gram
m_m	İzoterm eşitlik sabiti
m_o	İzoterm eşitlik sabiti
n_o	İzoterm eşitlik sabiti
n	Mol sayısı
n_i	i bileşeni'ne ait mol sayısı
n_j	Diğer bileşenlere ait mol sayısı
p	Gıdanın buhar basıncı
p_i	i bileşeni'ne ait kısmi buhar basıncı

p_o	Saf suyun buhar basıncı
p_w^o	Buz oluşum başlangıç sıcaklığına kadar aşırı soğutulmuş su
Q_n^{st}	Sorpsiyon net izosterik ısısı, kJ/mol
Q^{st}	Sorpsiyon izosterik ısısı, kJ/mol
r	Korelasyon katsayısı
R	Üniversal gaz sabiti (8,314 J/g K)
S	Entropi
T	Mutlak sıcaklık, Kelvin
U	Toplam iç enerji
V	Hacim
W	İzoterm eşitlik sabiti
W_b	İzoterm eşitlik sabiti
λ	Mutlak aktivite
λ_i	i bileşeni'ne ait mutlak aktivite
λ^{id}	İdeal gaz'a ait mutlak aktivite
λ_{io}	Standart durum'a ait mutlak aktivite

Kısaltmalar

ATP	Adenozin trifosfat
ERH	Denge bağıl nemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Gıdalarda su aktivitesinin mikrobiyal, enzimatik ve kimyasal değişimler üzerindeki etkisi.....	11
Şekil 1.2. Nem sorpsiyon izotermi	15
Şekil 1.3. Genelleştirilmiş bir sorpsiyon izoterminde sıcaklığın etkisi.....	18
Şekil 1.4. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	20
Şekil 1.5. Gıda-su sisteminde genelleştirilmiş su buharı sorpsiyon izotermi.....	21
Şekil 1.6. Sorpsiyon izoterm tipleri	24
Şekil 1.7. Su içeriği ve sorpsiyon ısısı arasındaki ilişki.....	26
Şekil 1.8. Sistematik sorpsiyon izoterminde tipik işaret noktaları	32
Şekil 4.1. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki adsorpsiyon izotermi.....	49
Şekil 4.2. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki adsorpsiyon izotermi.....	49
Şekil 4.3. Sucuk için su buharı adsorpsiyonu üzerinde etkili olan sıcaklık x nispi nem ortamı etkileşimi.....	56
Şekil 4.4. Pastırma için su buharı adsorpsiyonu üzerinde etkili olan sıcaklık x nispi nem ortamı etkileşimi.....	56
Şekil 4.5. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Smith eşitliği doğrusu.....	58
Şekil 4.6. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Smith eşitliği doğrusu.....	58
Şekil 4.7. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Henderson eşitliği doğrusu.....	59
Şekil 4.8. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Henderson eşitliği doğrusu.....	60
Şekil 4.9. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Halsey eşitliği doğrusu.....	61
Şekil 4.10. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Halsey eşitliği doğrusu.....	62
Şekil 4.11. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Harkins-Jura eşitliği doğrusu.....	63
Şekil 4.12. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Harkins-Jura eşitliği doğrusu.....	63
Şekil 4.13. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Freundlich eşitliği doğrusu.....	64
Şekil 4.14. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Freundlich eşitliği doğrusu.....	65
Şekil 4.15. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki BET eşitliği doğrusu.....	66
Şekil 4.16. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki BET eşitliği doğrusu.....	67
Şekil 4.17. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki GAB eşitliği doğrusu.....	69
Şekil 4.18. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki GAB eşitliği doğrusu.....	69

Şekil 4.19. Sucuk'un adsorpsiyon izosterik ısılarının su içeriklerinin fonksiyonu olarak gösterilmesi.....	73
Şekil 4.20. Pastırma'nın adsorpsiyon izosterik ısılarının su içeriklerinin fonksiyonu olarak gösterilmesi.....	73
Şekil 4.21. Sucuk'un su içeriği ve serbest enerji değeri arasındaki ilişki: a) 10°C, b) 20°C, c) 30°C.....	75
Şekil 4.22. Pastırma'nın su içeriği ve serbest enerji değeri arasındaki ilişki: a)10°C, b) 20°C, c) 30°C.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Et ürünlerinin raf ömrünün belirlenmesinde su aktivitesi için kritik değerler.....	9
Çizelge 1.2. Mikroorganizmaların gelişebilmeleri için gerekli minimum su aktivitesi değerleri.....	9
Çizelge 1.3. Farklı bağıl nemde doymuş tuz çözeltileri hazırlanması	14
Çizelge 4.1. Sucuk ve pastırma örneklerine ait kimyasal analiz sonuçlarının ortalama değerleri.....	46
Çizelge 4.2. Sucuk ve pastırmaya ait I., II. ve III. tekerrür adsorpsiyon verileri	47
Çizelge 4.3. Sucuk ve pastırmaya ait adsorpsiyon verileri ortalamaları.....	48
Çizelge 4.4. Sucuk adsorpsiyon analiz verilerine ait varyans analizi sonuçları.....	52
Çizelge 4.5. Sucuk, sıcaklık değişkenine ait adsorpsiyon değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları.....	52
Çizelge 4.6. Sucuk, nispi nem değişkenine ait adsorpsiyon değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları.....	53
Çizelge 4.7. Pastırma adsorpsiyon analiz verilerine ait varyans analizi sonuçları....	54
Çizelge 4.8. Pastırma, sıcaklık değişkenine ait adsorpsiyon değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları.....	54
Çizelge 4.9. Pastırma, nispi nem değişkenine ait adsorpsiyon değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları.....	55
Çizelge 4.10. İzoterm eşitliklerinden elde edilen eşitlik sabitleri.....	71
Çizelge 4.11. Sucuk ve pastırmanın izosterik ısıları.....	72
Çizelge 4.12. Sucuk ve pastırmanın serbest enerji eşitliğinden elde edilen eşitlik sabitleri.....	77

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun 6,5 milyara ulaştığı günümüzde, nüfusun hızla artması ve gelişen teknolojiye bağlı olarak; çevre kirliliği, ekonomik güçsüzlük ve eğitim yetersizliği gibi olumsuz faktörlerin, gıda tüketimine yönelik problemleri derinleştirdiği, güvenli gıda temini ile tüketimini zorlaştırdığı ve gıdaların uzun süreli muhafaza edilmelerinin önemini de artırdığı gözlenmektedir. Gıdaların dayanıklılığını arttırmak için olumsuz mikrobiyal, enzimatik ve kimyasal değişimlerin belirli oranlarda önlenmesi gerekmektedir.

Her gıdanın yapısına ve su içeriğine bağlı olarak bir denge karakteristiği bulunmaktadır. Çok değişken bir sınır içinde dağılmış olan gıdaların su aktivitesi değerleri birçok teknolojik sorunun doğmasına da yol açmaktadır. Bu nedenle gıdaların güvenilirliği, kalitesi, stabilitesi, raf ömürleri ve depolama koşulları hakkında fikir edinebilmek amacıyla pratik bir yol olarak nem miktarının kontrolü önem arz etmekte ve nem sorpsiyon izotermelerinden yararlanılmaktadır (Hışıl ve İçier 1997; Ahmed *et al.* 2004). Depolama sırasında bir gıdanın kalitesinin kontrol edilmesinde en önemli parametrelerden biri gıdadaki mutlak su miktarı ve suyun fizikokimyasal durumudur (Hışıl ve İçier 1997).

Gıdalardaki kritik su aktivitesini gösteren nem içeriğine karşı çizilen su aktivitesi değerleri ile oluşturulan sorpsiyon izotermeleri, kritik su aktivitesi değerleri yardımıyla gıdalardaki kalite değişimlerini, mikrobiyal kararlılık, yapı ve ağırlık kayıpları gibi etkileri açıklamaktadır (Yiğit vd 1985).

Nem sorpsiyon izotermeleri ile su aktivitesi ya da nispi buhar basıncı ile su içeriği arasındaki ilişki açıklanmakta (Van den Berg 1986) ve bu kavram gıdaların etkili kurutulması, ambalajlanması ve depolanması için üretim spesifikasyonlarının kurulumunda da kullanılabilmektedir (Van den Berg 1986; Johnson and Brennan 2000; Debnath *et al.* 2002; Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Vullioud *et al.* 2004; Erbaş *et al.* 2005; Kumar *et al.* 2005).

Su, gıdaların stabilitesini, güvenliğini, kalitesini ve fiziksel özelliklerini etkileyen bir bileşendir. Gıdalarda suyun miktarı çok düşük düzeylerden başlayıp %98'e kadar çıkmaktadır. Kuru gıdalar düşük miktarda, taze ve sıvı gıdalar ise çok yüksek miktarda su içermektedirler (Lewicki 2004). Su, kütle transferinde, kimyasal reaksiyonlarda ve mikroorganizmaların aktivitesinde ana kontrol bileşenidir. Ayrıca su içeriği özellikle güneşte kurutularak veya tuzlanarak muhafaza edilen gıdaların besinsel kalitesinin ve bozulmasının saptanmasında kritik bir faktördür. Modern gıda koruma yöntemlerinde, nem değişimleri önlenerek ve uzaklaştırılan su kontrol edilerek gıdanın depolama ömrü uzatılmaktadır. Kontrol edilmeyen koşullarda birçok gıda maddesi nem içeriğini, su adsorbe ederek veya kaybederek değiştirir. Su değişim oranının miktarı sadece atmosferdeki su buharı basıncına bağlı değil, aynı zamanda gıdanın yapısına ve gıdada bulunan suda çözünen maddelerin konsantrasyonuna da bağlıdır. Bu nedenle su değişim oranının miktarı su aktivitesinin bir fonksiyonudur (Hışıl ve Karakaya 1992).

Gıdalardaki bozunma hızına etki eden faktörlerden biri de gıdanın su içeriğidir. Ancak bozunma reaksiyonlarının hızı, gıda maddesinin su aktivite değeri ile daha iyi açıklanabilmektedir. Gıda maddeleri gibi kompleks sistemlerde, her bir bileşenin reaksiyon hızı su moleküllerine karşı ilgisine, komşu hidrofilik ve hidrofobik kimyasal grupların birbirleriyle yarışan etkilerine ve dolayısıyla sistemin kimyasal yapısına bağlıdır. Çevresel koşullardaki değişim örneğin sıcaklık, ışık, pH, basınç, katkı maddelerinin varlığı ve tanecik boyutlarının değişmesi, su moleküllerinin konumunu değiştirebilir ve dolayısıyla bileşenlerin reaksiyon etkinliğini ve fonksiyonel özelliklerini de etkiler. Su aktivitesini etkileyebilecek sıcaklık ve diğer faktörlerdeki değişiklikler, gıda maddesinin kalitesinde ve dayanıklılığında çok önemli değişikliklere yol açabilmektedir (Özboy ve Şahbaz 1996).

Gıdaları muhafaza etmek için kullanılan en eski metotlar; konsantre etme, kurutma, tutsüleme, tuz ve şeker ilavesidir. Bu metotların temel prensibi su içeriğinin azaltılması esasına dayanır. Bununla birlikte gıdaların raf ömrünün belirlenmesinde, su miktarının tek başına belirleyici olduğu söylenemez fakat bozulma reaksiyonları ile ilgili diğer faktörler, suyun mevcudiyeti ile alakalıdır. Bazı gıdalar oldukça düşük nem

içeriklerinde kararlı değilken, bazı gıdalar ise nispeten yüksek nem içeriğinde kararlıdırlar. Örneğin yerfıstığı yağı %0,6 nem içeriğinde yavaş seyreden bir bozulma eğilimindedir. Kristal beyaz şeker ise %2 nem oranında kararlı değildir. Fakat patates nişastası %20 nem seviyesinde kararlılığını korumaktadır (Van den Berg 1986).

Et ve et ürünlerinde bulunan su, hücrede üç farklı şekilde; bağlı, tutuklu ve serbest halde bulunmaktadır. Kasta bulunan toplam suyun %4-5'i proteinlere bağlanmış su olup, bağlı su olarak adlandırılmaktadır. 100 g protein 4–10 g su bağlayabilmektedir. Bu bağlantı çok sağlamdır. Ete uygulanan mekanik etkilerden veya diğer fiziksel güçlerden etkilenmemektedir. Etten bağlı suyun uzaklaştırılması olanaksızdır (Öztan 2005).

Tutuklu su molekülleri, reaktif gruplara uzaklığına göre tutuklu bulunmaktadırlar. Tutuklu suyun niceliği kasa uygulanan fiziksel kuvvete bağlıdır. Dıştan gelen kuvvetle tutuklu su, serbest su haline dönüşmektedir. Proteinlerin reaktif gruplarının sayısı çeşitli faktörlerce etkilenmektedir. Post mortem fazda kasta laktik asit oluşumu, ATP (adenozin trifosfat) kayıpları, rigor mortis ve proteolitik enzim aktivitesine bağlı olarak hücre yapısının değişmesi bu faktörlere örnek verilebilir (Öztan 2005).

Proteinlerin, su bağlama ve çözünabilirlik gibi fonksiyonel özelliklerinin protein-su etkileşimlerine bağlı olduğu yapılan bir çalışma ile belirlenmiştir. Kuru gıdalar ve su arasında özellikle de su ile yüksek polariteye sahip polimer bileşenler arasında kuvvetli bir etkileşim vardır. Genellikle molekül ağırlığı ne kadar büyük olursa, birleşmiş bir su molekülü ve her bir polar grup arasındaki etkileşim de o kadar kuvvetli olmaktadır. Bu makromoleküllerin nem içeriği yaklaşık %30 ile %45 seviyesine düştüğü zaman su aktivitesi etkilenmekte ve su içeriği azaldıkça bu etki de gitgide artmaktadır (Van den Berg 1986).

Su ve farklı gıda bileşenleri arasında mikroskobik seviyede oluşan interaksiyon tipleri şunlardır: (Van den Berg 1986).

- London van der Waals dispersiyon kuvvetleri

- Spesifik hidrojen bağları
- Su, iyonlar ve ayrılmış gruplar arasındaki kulomb kuvvetleri (elektrostatik çekim kuvvetleri).
- Sterik etkiler
- Erime etkileri (suda çözülebilir bileşenlerin)
- Rijit halden yumuşak hale geçişin neden olduğu polimer segmentler ve diğer amorf bileşiklerin hareketliliğindeki değişimler
- Kapiler kuvvetler

Etin veya ürüne işlenen et karışımının dışarıdaki suyu bünyesine alarak bağlamasına su tutma kapasitesi denilmektedir. Ete temel işlemler ile dışarıdan tatbik edilen kuvvet karşısında etin, suyu alıkoyma özelliği olarak anlaşılır. Önemli bir kalite kriteridir. Temel işlemlerin en hafifi dahi etin neminin uzaklaşmasına neden olmaktadır. Ancak bu uzaklaşan nem, ette serbest olarak bulunan sudur. Su tutma kapasitesini birçok faktör etkilemekle beraber bunlardan iki tanesi büyük önem taşımaktadır. Bunlar; sterik etki ve net yük etkisidir (Öztan 2005).

Net yük etkisi, pH değişimi ile birlikte ortaya çıkmakta ve suyu da harekete geçirmektedir. Post-mortem fazda laktik asit üretimi ve pH değerinin düşmesi proteinlerdeki reaktif grupları indirgenmekte ve su tutma kapasitesi olumsuz gelişmektedir. pH 5,0–5,1 değerlerinde izoelektrik noktada yük, nötr olmakta ve su tutma kapasitesinde de üçte birlik bir kayıp söz konusu olmaktadır (Öztan 2005).

ATP kayıplarıyla su tutma özelliği değişmekte, kalsiyum ve magnezyum arasında değişen iyon transferi ile proteinlerin negatif yüklülüğü etkilenmektedir. Myofibriller proteinlerin yüklenmesi, su tutma kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir. Myofibrillerde yüklü grupların oranını, ortama ilave edilen tuz arttırmakta ve pH'yı da yükseltmektedir. Ortamda Cl^- iyonlarının sayısının artmasıyla (+) yüklü gruplar bağlanmakta, aynı zamanda Na^+ iyonları da (-) yüklü gruplara bağlanmaktadır. Myofibrillerin izoelektrik noktası daha düşük pH değerlerine kaymakta ve su tutma kapasitesi yükselmektedir (Öztan 2005). Buna bağlı olarak, serbest su miktarında da

olağan dışı artış görülmektedir. Çiğ ürüne işlenecek etlerde, ileride kusurlara yol açacağından serbest su oranının yüksek olması istenmemektedir. ATP parçalanması ve rigor mortis ile ilgili protein etkileşimleri de proteinler içerisinde sıkı bir ağ oluşumundan sorumludur. Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iki değerlikli katyonlar, proteinlerdeki negatif yüklü grupların ikisiyle bağlanma eğilimi göstermektedir. Bu eğilim, protein zincirlerinin birbirleriyle kapanmasına ve reaktif grupların su bağlanmasını engellemesine neden olmaktadır. Protein yapısı içerisindeki su molekülleri için ayrılan boşluğun ortadan kalkmasına, “bağlanmada sterik etki” denilmektedir (Öztan 2005).

Termodinamik bir kavram olan su aktivitesi, fugasite (uçuculuk) oranı olarak tanımlanmaktadır. Uygulamalı termodinamik ile termodinamiğin temelini kısaca gözden geçirilmesi su aktivitesini anlamak için gereklidir. Minimum serbest enerji tarafından, dengedeki herhangi bir sistem karakterize edilmektedir. Gıda sistemi, genellikle sabit basınçta değişime uğrar. Bu denge, Gibbs serbest enerjisi (G) veya serbest entalpi tarafından yönetilmektedir. Kapalı bir sistem için, çevresini ve kendini kuşatan atmosferi arasında kütle transferinin olmadığı zaman fonksiyon (G) şöyle tanımlanmaktadır:

$$G = U + pV - TS = H - TS \dots\dots\dots(1.1)$$

Bununla birlikte $U + pV$ ifadesi ise entalpi olarak bilinmektedir. Çevre sıcaklığında “ pV ” katı ve sıvı fazlarda ihmal edilebilir. Gibbs fonksiyonu, bir karışımın bileşenine veya saf bir maddeye uygulanabilir. Bir karışımdaki herhangi bir i bileşeni için Gibbs serbest enerjisi mol esasına göre aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$\mu_i = [G / n_i]p, T, n_j \text{ (karışım)} \dots\dots\dots(1.2)$$

Çeşitli faz ve bileşenleri içeren bir sistem, termodinamik dengede olduğunda moleküller, fazlar arasında sürekli olarak değişir. Fazlar arasındaki tüm molekül çeşitlerinin değişim oranı eşittir ve çeşitli fazların kütlelerinde net bir değişim olmamaktadır. Bu nedenle fazlar arasında serbest enerjide net bir değişim

bulunmamaktadır ve fazlar içindeki tüm bileşenlerin kimyasal potansiyelleri eşittir.

Kimyasal potansiyel (μ), aşağıda ifade edildiği üzere “mutlak aktivite” olarak adlandırılan bir başka özellik ile alâkalıdır.

$$\mu = RT \ln \lambda \dots\dots\dots(1.3)$$

Kimyasal potansiyelin mutlak değeri bilinmemektedir ve bir karışımdaki herhangi bir bileşenin mutlak aktivitesi, aynı sıcaklık ve toplam basınçtaki saf bir bileşik olarak alınan standart veya referans durumdaki bileşiğin aktivitesi ile ilişkilendirilmelidir. Dolayısıyla eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln (\lambda_i / \lambda_i^0) = RT \ln a_i \dots\dots\dots(1.4)$$

Mutlak aktivite oranı, i bileşeni su olduğu zaman su aktivitesi olarak bilinmektedir. Sulanma ve moleküler etkileşim nedeniyle saf maddenin aktivitesi diğer molekül türlerinin karışması ile daima azalmakta ve bir karışımdaki herhangi bir maddenin nispi aktivite değeri daima 0 ile 1 arasında bulunmaktadır. Aktivite kavramının teorik olarak gerçek sistemlere uygulanmasıyla, kimyasal potansiyel ve mutlak aktivite direkt olarak belirlenemez. Bu nedenle kimyasal potansiyel ve mutlak aktivite, su aktivitesinin pratik kullanımı için bir anahtar olan fugasite olarak adlandırılan fonksiyon yardımı ile ifade edilmelidir. İdeal sistemler için kimyasal potansiyel, buhar basıncıyla ilişkilendirilebilir. Sabit sıcaklıktaki Gibbs-Duhem eşitliği ile ideal gaz kanununun kombinasyonundan aşağıdaki ilişki elde edilmiştir:

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \dots\dots\dots(1.5)$$

Gerçek sistemler için bu ilişki genelleştirilirken fugasite, basıncın bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır. Gerçek gazlar için:

$$f = p \exp [(\mu(T, p) - \mu^{\text{id}}(T, P) / RT)] = p (\lambda / \lambda^{\text{id}}) \dots\dots\dots(1.6)$$

Fugasite, buhar basıncı boyutlarına sahiptir ve moleküllerin maddeden uzaklaşma eğilimini göstermektedir. Bir karışımdaki ideal gazlar için fugasite, kısmi basınca özdeşdir. Gerçek gazlar için, toplam basınç artarken; fugasite, buhar basıncına yaklaşmaktadır. Çünkü sıfır basınçta tüm gazlar ideal davranış göstermektedir.

$$(f_i / p_i) \rightarrow 1 \quad p \rightarrow 0 \dots\dots\dots(1.7)$$

Su, çevre sıcaklıklarında düşük buhar basıncına sahiptir ve bu yüzden ideal olmayan hâl ihmal edilebilir. Gerçek bir sistemdeki suyun aktivitesi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$a_w = (f_w / f_w^0) \approx (p_w / p_w^0) \dots\dots\dots(1.8)$$

Bu nedenle, bir sistemin su aktivitesi, o sistemin üzerindeki suyun nispi buhar basıncına hemen hemen yakın değerdedir. Saf su referans alındığı için buz içeren tüm sistemler, sistem sıcaklığındaki buzun, su aktivitesine sahiptir. Buzun su aktivitesi şu şekilde tanımlanabilir:

$$a_w (\text{buz}) \approx p_{\text{buz}} / p_w^0 \dots\dots\dots(1.9)$$

Burada p_w^0 , buz oluşum başlangıç sıcaklığına kadar aşırı soğutulmuş suyu ifade etmektedir. Aşırı soğutulmuş su için, buhar basınçları yaklaşık olarak -36°C'ye kadar bilinmektedir. Bu nedenle, bir sistemdeki buz, ancak sistemin su aktivitesi donma sıcaklığındaki buzun su aktivitesinden daha yüksek olduğu zaman meydana gelmektedir. Gıda ile dengedeki suyun buhar basıncı ölçülebilir. Denge bağıl nemi (ERH), nispi buhar basıncının 100 katıdır.

$$a_w \approx p_{\text{buz}} / p_w^0 = \text{ERH} / 100 \dots\dots\dots(1.10)$$

Unutulmaması gereken husus şudur ki; su aktivitesi bu yolla tanımlandığı için bu formül, sadece termodinamik dengedeki bir sisteme tam anlamıyla uygulanabilir ve bunun değeri sadece belli bir sıcaklık ve basınç şartlarında doğrudur. Bundan dolayı, çoğu gıda sistemleri için tam termodinamik kararlılık, sabit sıcaklık ve basınç pratikte nadiren gerçekleştirilebilir (Van den Berg 1986). Kısacası suyun kullanılabilirlik derecesi olarak adlandırılan su aktivitesi, bir gıdanın veya bir çözeltinin su buharı basıncının (p), aynı sıcaklıkta saf suyun buhar basıncına (p_0) oranıdır (Fennema 1985; Fellows 1988; Hışıl ve Karakaya 1992; Karakuş 1995).

$$a_w = \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots(1.11)$$

Su aktivitesinin tanımında gıdanın, etrafını çevreleyen atmosfer ile dengede olduğu kabul edilmektedir. Gıda teknolojisinin pek çok uygulamasında gıdadaki su, etrafındaki atmosfer ile dengede değildir. Sebebi de çoğu gıda prosesinin izobarik koşullar altında gerçekleştirilmiş olmasıdır. Uygun sıcaklıklarda su buharının sızması, ideal gazlardan düşüktür. Bundan dolayı da yukarıdaki eşitlik ile hesaplanan su aktivitesi değeri ile termodinamik olarak hesaplanan su aktivitesi değeri arasındaki fark %0,5'ten daha düşük olmaktadır (Lewicki 2004).

Tüm gıdaların a_w değerleri özgül nem içeriğine karşı çizildiğinde, sorpsiyon izotermi (eşsıcaklık eğrisi) adı verilen bir eğri meydana getirirler. Genellikle “S” şeklindeki bu eğrilerin incelenmesi sonucu gıdalardaki suyun durumu hakkında birçok bilgi elde etmek mümkün olabilmektedir. Bir eşsıcaklık eğrisinden gıdaların, özellikle saklanmaları süresinde a_w ve kararlılıkları konusunda aşağıdaki hususlar kolaylıkla gözlenebilmektedir (Yiğit vd 1985).

- Gıda kalitesi ve güvenliğinin kontrol sınırları olarak kritik a_w değerleri bulunabilmektedir. Bu sınırların aşılması durumunda gıda maddesi kolaylıkla bozulabilmekte ve kullanılmaz hale gelmektedir.

- Gıda kalitesinin azalmasında etkili olan birçok tepkimede, a_w değerinin yükselmesi ile tepkime hızı artarak, daha kolay ve hızlı bozulmalara yol açabilmektedir

Gıdalarda mikrobiyal gelişmeyi etkileyen faktörlerin başında su gelmektedir. Mikrobiyal etkinlik için ortamda belirli bir miktar suyun bulunması yeterli olmayıp, bu suyun kullanılabilir formda olması gereklidir. Suyun kullanılabilirlik derecesi ise a_w olarak ifade edilmekte ve ölçülmektedir (Karakuş 1995). Et ürünlerinin raf ömrünün belirlenmesinde su aktivitesi için kritik değerler Çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1.TT Et ürünlerinin raf ömrünün belirlenmesinde su aktivitesi için kritik değerler (Öztan 2005)

Et Ürünleri	a_w Değerleri	Sıcaklık (°C)
Kolayca bozulabilir	$a_w \geq 0.95$	Depolama sıcaklığı ≤ 5
Bozulabilir	$a_w \leq 0.95 \geq 0.91$	Depolama sıcaklığı ≤ 10
Depolanabilir	$a_w \leq 0.95$ veya $a_w < 0.91$	Soğukta depolamaya gerek yok

Mikroorganizmaların gelişebilmesi için gerekli en düşük a_w değerleri Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Mikroorganizmaların gelişebilmeleri için gerekli minimum su aktivitesi değerleri (Karakuş 1995)

Mikroorganizma	Su Aktivitesi Değeri
Bakteriler	0,91
Mayalar	0,88
Küfler	0,80
Halofil bakteriler	0,75
Osmofil mayalar	0,60
Kserofil küfler	0,60

Genel olarak mikrobiyal gelişme su aktivitesi değerleri 0,6-1,0 arasında bulunan ortamlarda mümkün olabilmektedir. Ancak patojen mikroorganizmalar dahil birçok mikroorganizma 0,980-0,995 a_w değerlerinde en yüksek gelişme hızına sahiptirler.

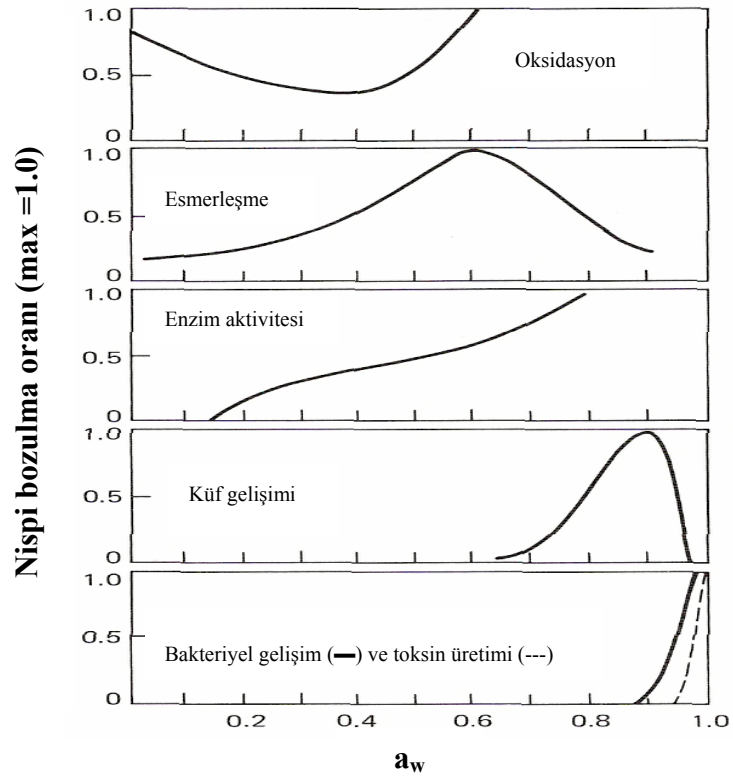
Mikroorganizmaların çoğu a_w değeri 0,90'nın üzerinde olan ortamlarda gelişebilirler. Bununla birlikte, gıdaların saklanması açısından önem taşıyan mikroorganizmalar içinde çok daha düşük a_w değerlerinde gelişebilenler de bulunmaktadır. Bunlar halofil, kserofil ve osmofil mikroorganizmalar olarak adlandırılır. Halofil organizmaların gelişebilmeleri için ortamda yüksek konsantrasyonlarda tuz bulunması gereklidir. Bunlardan *Halobacteriaceae* familyasına giren bakteriler %30 tuz içeren (0,75 a_w) ortamlarda bile gelişebilmektedirler (Karakuş 1995).

Kserofil mikroorganizmalar 0,85 a_w değerinin altındaki nem koşullarında süratle gelişebilme özelliği gösterirler. Bu gruba giren mikroorganizmaların bilinenlerinin neredeyse tamamı maya ve küflerdir. Osmofil mikroorganizmalar ise yüksek osmotik basıncın mevcut olduğu ortamlarda gelişebilirler. Daha ziyade yüksek şeker konsantrasyonlarına toleranslı maya türleri için bu deyim kullanılmaktadır (Karakuş 1995).

Su aktivitesi 0,60-0,85 arasında olan gıdalarda bozulma etmeni hakim flora kserofil küf ve osmofil mayalardan oluşur. Ayrıca yüksek oranlarda tuz içeren gıdalarda halofil bakteriler önem taşır. Kserofil küflerin çoğu mikotoksijen özellik taşımakla birlikte bunların 0,80 a_w değerinin altında mikotoksin oluşturduğuna dair literatürlerde bilgi bulunmamaktadır. Su aktivitesi 0,60'ın altında olan gıdalarda ise mikrobiyal gelişme görülmemektedir. Genel olarak, düşük su aktiviteli ve özellikle kuru gıdalarda patojen mikroorganizmalar gelişme göstermemekle birlikte uzun süreler canlılıklarını koruyabilmektedirler (Karakuş 1995).

Denge bağıl nemi ile denge nem miktarı arasındaki ilişki, gıda ürünlerinde mikrobiyal gelişmeyi belirlemede ve enzimatik reaksiyonların boyutunun tespitinde kullanılan temel faktördür. Kuru gıdaların minimum nem miktarını, denge nem miktarı

belirlemektedir (Achoba *et al.* 1991). Su aktivitesi, gıdanın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile yakından ilgilidir (Rockland and Nishi 1980). Mikrobiyolojik değişimlerin haricinde gıdalarda, kimyasal değişimler de oldukça karmaşık bir seyir izlemektedir. Şekil 1.1’de gıdalarda su aktivitesinin mikrobiyal, enzimatik ve kimyasal değişimler üzerindeki etkisi görülmektedir.



Şekil 1.1. Gıdalarda su aktivitesinin mikrobiyal, enzimatik ve kimyasal değişimler üzerindeki etkisi (Fellows 1988)

Enzimatik değişimleri sınırlama veya önleme, su aktivitesi değerinin düşürülmesiyle sağlanabilmektedir. Nitekim gıdalarda çok yaygın olan ve önemli değişikliklere yol açan amilazlar, peroksidazlar ve fenoloksidazlar gibi enzimler, 0,85’den düşük a_w değerlerinde inaktif hale gelmektedirler. Buna karşın lipaz enzimleri, a_w 0,25-0,30’a kadar aktif kalmaktadırlar. Ayrıca bu kadar düşük su aktivitesinin söz konusu olduğu ortamda enzimler, ısı etkisiyle inaktif hale getirilmeye karşı da son derece dirençlidirler (Cemeroğlu ve Acar 1986).

BET monolayer değeri, gıdanın en kararlı olduğu nem içeriği değerini göstermektedir (Delgado and Sun 2002a). Enzimatik aktivite, BET monolayer değerinin altındaki su aktivitesi değerlerinde gözle görülür bir şekilde inhibe olmaktadır. Bu hadise, substratın mobilitesinin düşük olmasından dolayı, enzim üzerindeki reaktif bölgeye difüze olamamasından kaynaklanmaktadır. Düşük su aktivitesi seviyelerinde bile meydana gelen oldukça önemli iki kimyasal değişim; Maillard reaksiyonu ve lipit oksidasyonudur. Gıdalarda kalite üzerine en etkili reaksiyonların başında gelen Maillard reaksiyonları, ortamın su aktivitesine bağlıdır (Cemeroğlu ve Acar 1986).

Esmerleşmeye maksimum düzeyde neden olan a_w değeri, gıdadan gıdaya farklılık göstermektedir. Su aktivitesinin düşük olması, reaktanların mobilitesini azaltmakta ve böylece esmerleşme de yavaşlamaktadır. Yüksek su aktivitesi değerlerinde ise esmerleşme, maksimuma ulaşmaktadır (Fellows 1988). Maillard reaksiyonları, su aktivitesi 0,6–0,7 civarındayken en üst düzeyde oluşmaktadır (Cemeroğlu ve Acar 1986). Özellikle kurutulmuş etlerde, enzimatik olmayan esmerleşme, bozulmaya neden olan reaksiyonlar arasındadır. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunda, karbonil kaynağı olarak glukoz, fosforlanmış şeker türevleri ile diğer aldehitler ve ketonlar; amino gruplarının kaynağını ise hem serbest amino asitler, hem de lisin kalıntılarından ϵ -amino grupları oluşturmaktadır. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları sonucunda koyu renkli pigmentler oluşmakta ve amino asitler ile proteinlerin besin değeri de azalmaktadır. Bunlara ilaveten, şekerler ile proteinlerin reaksiyona girmeleri sonucunda, proteinlerin fiziksel özellikleri değişmekte ve sonuçta yapı sertleşmektedir (Hultin 1985). Et ve et ürünlerinin kabul edilebilirliğini ve kalitesini sınırlayan temel faktörlerden birisi de lipit oksidasyonudur. Lipit oksidasyonu sonucunda renk bozulmakta, damlama artmakta, arzu edilmeyen tat ve koku gelişmekte ve toksik bileşikler oluşmaktadır (Morrissey *et al.* 1998). Oksidasyon, serbest radikallerin hareketine bağlı olarak düşük su aktivitesi değerlerinde meydana gelmektedir (Fellows 1988).

Su aktivitesi, kurutma olayının fiziksel nitelikleriyle ilgilidir. a_w , gıdanın su içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Su aktivitesi ile gıdaların bozunma kinetiği ve kurutma

prosesleri arasında oldukça yüksek bir korelasyon vardır (Benado and Rivzi 1985). Dehidrasyon veya kurutma, evaporasyon yoluyla gıdada normal olarak mevcut olan suyun büyük bir kısmını uzaklaştırmak için kontrollü şartlarda ısı uygulaması olarak tanımlanmaktadır. Gıdaların kurutma işlemlerinde, sıcaklık ve su aktivitesinin fonksiyonu olarak, gıdanın termodinamik özelliklerinin doğru olarak ifade edilmesi gerekmektedir (Andrieu *et al.* 1986).

Kuru kürlenmiş et ürünleri; kurutulmak ve tuzlanmak suretiyle su aktivite değerlerinin düşüşü ile kararlılık kazanmaktadırlar (Comaposada *et al.* 2000). Yapılan birçok araştırmada, gıdadaki suyun özelliklerinin, kurutma hızı üzerinde önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir (Labuza 1968; Rockland and Nishi 1980). Kurutma hızı, gıda yüzeyindeki su buharı basıncıyla, havadaki su buharı basıncı arasındaki farka bağlı olduğuna göre a_w ile kurutma hızı arasındaki ilişki kolayca ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon izotermi eğrisi, herhangi bir gıdanın kurutma hızı ile ilgili çok önemli veriler taşımaktadır (Cemeroğlu ve Acar 1986).

Su aktivitesi hakkındaki bilgiler, depolamadan önce yapılan kurutma işleminin şartlarını ve enerji ihtiyaçlarını belirlemede önemli bir kriter olarak kullanılabilir (Rovedo *et al.* 1993; Mulet *et al.* 2002; Al-Muhtaseb *et al.* 2004). Nemin uzaklaştırılması için değişik miktarlarda enerjiye ihtiyaç vardır. Dehidrasyonu gerçekleştirecek sistemlerin tasarımı için kuruma sırasında üründe gözlenen oldukça karmaşık değişimlerin tam olarak anlaşılması gerekir. Her şeyden önce ısıtıcı ortamdan evaporasyonun olduğu noktaya ısı transferi vardır. Nemin buharlaşmasını takiben, oluşan buharlar, ürünün dokusu içinden, ürünün içinde bulunduğu ortama taşınmalıdır. Bazı hallerde kurutma işlemi sırasında sıvının, ürün dokusu içinde taşınması gerekir. Gıda maddelerinin karmaşık ve değişken yapılarından dolayı, her gıda maddesi için bu işlemler, değişik bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Heldman and Singh 1993).

Gıdaların su aktivitesinin ölçülmesinde kullanılan yöntem ve araçlar oldukça çeşitlidir. Ancak hemen hemen tüm ilke ve araçlar, değişik su buharı basınçlarında denge nemine ulaşılması ve bunun ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Kullanılan başlıca yöntemler

ise; gravimetrik, monometrik, higrometrik ve bazı özel uygulamalardır (Yiğit vd 1985). Saç veya elektrik higrometreleri ve grafik interpolasyon yöntemi (Karakuş 1995), doğrudan su buharı basıncı ölçümü, izopiastik yöntemler, donma veya çığlenme noktasını esas alan yöntemler bu amaçla kullanılmaktadır (Troller and Christian 1978).

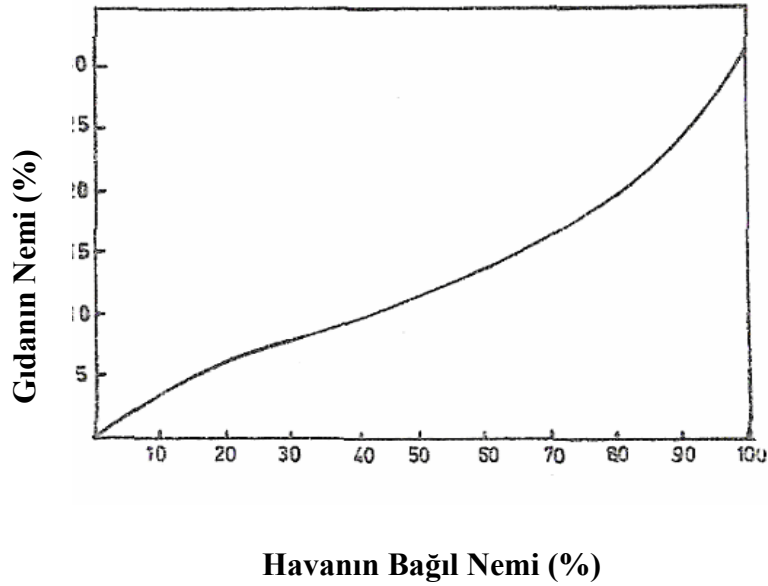
Referans adsorpsiyon eğrilerinin çizilmesinde değişmez yüzde bağıl nem ortamları sağlamak için sorpsiyon kaynağı olarak değişik doymuş tuz çözeltileri de kullanılabilir (Yiğit vd 1985). Farklı bağıl nemde doymuş tuz çözeltileri hazırlanması Çizelge 1.3’de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Farklı bağıl nemde doymuş tuz çözeltileri hazırlanması (Rahman 1995)

Tuz	Bağıl Nem (%)	Tuz (gr)	Su (ml)
LiCl	11,15	150	85
CH ₃ COOK	22,60	200	65
MgCl ₂	32,73	200	25
K ₂ CO ₃	43,80	200	90
Mg(NO ₃) ₂	52,86	200	30
NaBr	57,70	200	80
SrCl ₂	70,83	200	50
NaCl	75,32	200	60
KCl	84,32	200	80
BaCl ₂	90,26	250	70

Gıdalar ile bulundukları ortam arasındaki nem alışverişinin tespiti, gıdaların ileri aşamalarındaki kararlılıklarını ve raf ömürlerini etkilediğinden son derece önemlidir. Sorpsiyon izotermi, belli bir sıcaklık ve belli bir basınçta denge bağıl nemi ve su aktivitesini gösterdiği için gıdaların, higroskopik özelliklerinin tanımlanmasında bir araç olarak kullanılmaktadır (Sun and Byrne 1998; Sun 1999).

Bu izoterm, sadece hangi su muhtevalarında istenilen veya istenilmeyen su aktivitesi seviyelerine ulaşılacağını göstermekle kalmayıp, aynı zamanda su aktivitesi ile ilgili olarak su muhtevsındaki önemli değişiklikleri de göstermesi açısından kullanışlıdır (Troller and Christian 1978). Nem çekicilik, kurutulmuş gıdalarda önemli bir özelliktir. Genellikle adsorbe veya desorbe edilen suyun miktarı; sıcaklık, çevre buhar basıncı ve ürünün özellikleri ile direkt ilgilidir (De Gois and Cal-Vidal 1986). Su sorpsiyon verileri, etin kurutulması esnasında sorun olan doğal değişiklikleri anlamamıza yardım edebilmektedir. Bu bilgilere, kurutulmuş gıdaların; su sorpsiyon izotermi ile kimyasal, fiziksel ve kararlılık özellikleri arasındaki ilişkinin kurulunda ve depolama karakteristiklerinin değerlendirilmesinde ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla dondurularak kurutulmuş pişmemiş etlerin çeşitli sıcaklıklarda sorpsiyon izotermi belirlenmiştir (Iglesias and Chirife 1976).



Şekil 1.2. Nem sorpsiyon izotermi (Cemeroğlu ve Acar 1986)

Nispi nemin fonksiyonu olarak adsorplanmış su miktarının veya gıda maddesini çevreleyen atmosfer buharının aktivitesinin grafik edilmesi, sorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır (Labuza 1968). Şekil 1.2’de nem sorpsiyon izotermi gösterilmiştir. Adsorplanmış su miktarı, sabit bir sıcaklıkta dengeye ulaşıldıktan sonra sabit kalmaktadır (Labuza 1968). Su buharı sorpsiyon izotermi, bir gıdanın sabit sıcaklık

ve basınçtaki denge su içeriği ve su aktivitesi arasında fonksiyonel bir ilişki çizmekle beraber, gıda maddelerinin su bağlama özellikleriyle ilgili yapılan pek çok çalışmada sıkça kullanılmaktadır (Cadden 1988).

Bu izoterm, bir kısım gıda sistemlerinin sorpsiyon halini ifade etmekte ve değişik oranlardaki nispi nemler için dengede su bağlanmasının derecesini de karakterize etmektedir (Demertzis *et al.* 1989). Heterojen biyolojik materyallerin su buharı sorpsiyon izoterm, gıdadan gıdaya göre değişen bileşenlerin higroskopik (nem çekme) özelliklerini göstermektedir. Bu izoterm, vasıtasıyla; sabit su içeriğindeki ürünler üzerinde sıcaklık değişimlerinin etkisi, sabit çevre şartları altında yapılan kurutmanın derecesi ve sabit sıcaklıktaki ürünler üzerine çevre nispi neminin etkisi doğrudan incelenebilmektedir (Agrawal *et al.* 1971).

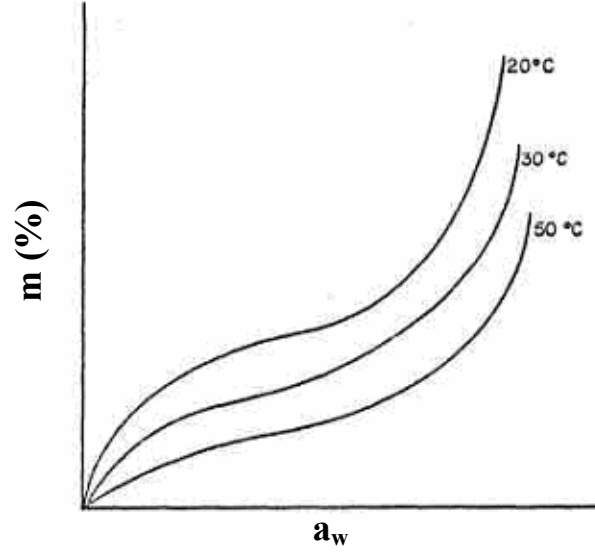
Proteinler, sorpsiyon izoterm, etkileyen faktörlerdendir. Sorpsiyon, protein ve nişasta içeriği yüksek materyallerde daha etkin bir şekilde meydana gelmektedir. Protein ve nişastadaki aktif sorpsiyon merkezleri olan polar grupların bulunmasından dolayı, su molekülleri, protein ve nişasta yapısı içerisindeki bu polar bölgelere bağlanmakla kalmamakta buna ilaveten nişasta granülleri arasında da birikmektedir (Mok and Dick 1991).

Proteinlerin, nem sorpsiyon mekanizmasını, ortaya çıkarması amacı ile pek çok araştırma yapılmıştır. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki, sorbe edilen su miktarı, hidrojen bağı oluşumu vasıtası ile su bağlayabilen hidrofilik grupların mevcudiyetine ve bu grupların miktarına bağlıdır. Bunlar polar yan zincirler ve peptid bağlarının karbonil ve imido gruplarıdır. Düşük nem değerlerinde proteinlerin nem sorpsiyonu; polar yan zincirler üzerine olmakta, peptid bağlarına doğru yayılmakta ve yüksek nem değerlerinde de çok katman oluşumuna sebep olmaktadır. Genellikle polar yan zincirler ile BET monolayer değeri arasında korelasyon olduğu kabul edilmektedir. Bu olay başlangıçta her bir polar grubun, tek bir su molekülünü sorbe ettiğini, ardından da yüksek nem düzeylerinde çok moleküllü su adsorpsiyonunun meydana geldiği fikrini vermektedir (Iglesias and Chirife 1976; Singh *et al.* 2001).

Isıl işleme tâbi tutulmuş et ürünlerinde yüksek sıcaklığa bağlı olarak, yüzeyde hidrofilik ve hidrofobik grupların değişmesinin bir sonucu olarak polar grupların sayısı azalmaktadır. Kuruma sırasında sosislerde proteinler; denatürasyon, çapraz bağ oluşumu, doğal ve denatüre proteinler ile yağlar ve karbonhidratlar arasındaki etkileşimler gibi çeşitli değişimlere maruz kalabilmektedir (Iglesias and Chirife 1976).

Sıcaklık, gıda bileşenlerinin genellikle ideal karışımlar olarak davranmamasından dolayı gıdanın su aktivitesini değiştirir (Van den Berg 1986). Sıcaklıktaki değişmeler su muhtevası ve a_w arasındaki ilişkiyi belirgin bir şekilde etkilemektedir. Ayrıca gıda materyalindeki sıcaklık değişimleri, su buharı basıncındaki değişmelere de yol açmaktadır. Bu da nem transferi ve a_w seviyesinde değişikliklerle sonuçlanmaktadır. İzotermin sıcaklığa bağımlılığını açıklayan eşitlikler türetmek için çok çalışma yapılmıştır. Bunların çoğu çok karmaşık olup, dört sabit içermektedirler. Iglesias and Chirife (1976), iki parametre içeren basit bir eşitlik geliştirmiştir (Troller and Christian 1978). Et ve et ürünlerinin sorpsiyon izotermi araştırılmış ve bazılarında sıcaklığın etkisi dikkate alınmıştır (Comaposada *et al.* 2000; Delgado and Sun 2002a).

Literatürde de denge nem miktarı ve nispi nem arasındaki ilişkiyi izah etmek amacıyla pek çok model ileri sürülmüştür. Fakat, bunlardan bazılarında sıcaklığın etkisi hesaba katılmıştır (Menkov 2000a; Menkov 2000b; Arslan and Toğrul 2005). Labuza *et al.* (1985), 8 farklı tuz solüsyonunun su aktivitelerini 25, 30 ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta tespit etmişlerdir. Tuzların su aktivitelerinin, sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığını saptamışlardır. Bu durum termodinamik denklemler yardımı ile açıklanmıştır. Sorpsiyonun fizikokimyasal olarak ekzotermik bir olay olmasından dolayı, sorpsiyon sırasında bir miktar ısı açığa çıkar. Bu nedenle gıdalarda, sorpsiyon izotermi seyrini etkileyen en önemli faktör sıcaklıktır (Shaw 1980). Dolayısıyla, artan sıcaklık ile ekzotermik bir prosesin gerçekleşme eğilimi de azalacaktır. Şekil 1.3'de genelleştirilmiş bir sorpsiyon izoterminde sıcaklığın etkisi görülmektedir.



Şekil 1.3. Genelleştirilmiş bir sorpsiyon izoterminde sıcaklığın etkisi (Labuza 1968)

Şekil 1.3'ten de görüldüğü üzere, gıdanın su içeriği, sabit nispi nem ortamında, sıcaklık artışı ile birlikte azalmaktadır (Iglesias and Chirife 1976; Roman *et al.* 1982; Labuza *et al.* 1985; De Gois and Cal Vidal 1986; Demertzis *et al.* 1989; Ayrancı vd 1990; Rahman 1995; Sanni *et al.* 1997; McLaughlin and Magee 1998; Štencel 1999; Johnson and Brennan 2000; Menkov and Gelyazkov 2000; Menkov 2000a; Menkov 2000b; Menkov 2000c; Singh *et al.* 2001; Kaya *et al.* 2002; McMinn and Magee 2003; Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Falade and Uzo-Peters 2004; Lahsasni *et al.* 2004; Vullioud *et al.* 2004; Arslan and Toğrul 2005; Ayrancı and Duman 2005; Erbaş *et al.* 2005). Pek çok gıda üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda savunulan bu görüşü doğrulayan sonuçlar elde edilmiştir (Andrieu *et al.* 1986; Ayrancı vd 1990; Benado and Rivzi 1985; De Gois and Cal-Vidal 1986; Demertzis *et al.* 1989; Pääkkönen and Kurkela 1986). Genel olarak sabit su aktivitesinde sıcaklık arttıkça adsorbe edilen su miktarı azalmaktadır. Başka bir ifadeyle tüm su aktivitesi değerlerinde nem içeriği azalmaktadır.

Matematiksel ifade bakımından, sorpsiyon izotermelerinin sıcaklığa bağlı oluşu oldukça karmaşıktır. Nedeni de sıcaklık etkisi altında bulunan gıda maddesinde meydana gelen bazı geriye dönüşümsüz değişimlerin neticesinde, su buharı sorpsiyonunun termodinamik analizinin yapılmasının oldukça güç olmasıdır. Buna ilaveten, sıcaklıktan

kaynaklanan değişimlerin büyüklüğü ve tabiatı da gıdanın bileşimine bağlıdır (Iglesias *et al.* 1986). Nem adsorpsiyonu için sıcaklığın yüksek olması uygun değildir. Sorpsiyon kavramının sıcaklığa bağımlılığının bilinmesi sistemin termodinamik özelliklerinde meydana gelebilecek değişimlerle ilgili faydalı bilgiler vermektedir (Rivzi 1995).

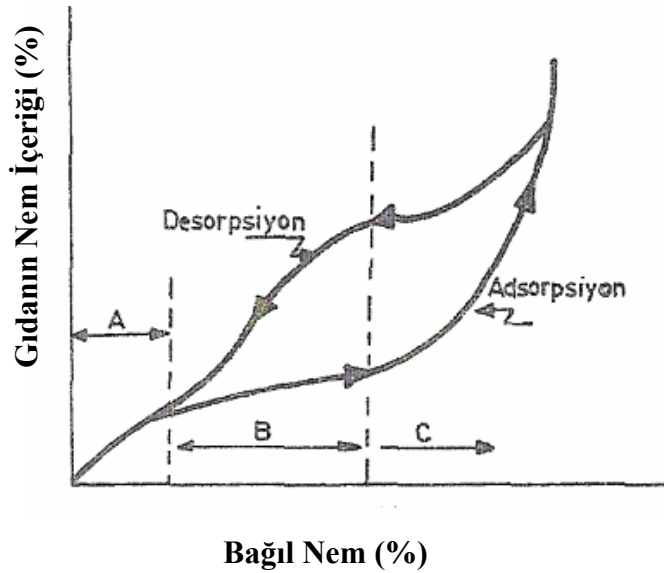
Gıdalardaki nem aktarımı esas olarak su buharı basıncı farkından oluşmakta ve bu nedenle farkı azaltabilmek için nem çekiciler (tuzlar, polioller) kullanılmaktadır (Özboy ve Şahbaz 1996). Üretimi yapılan pek çok et ürünü sodyum klorür içermektedir. NaCl, duyusal, fonksiyonel ve koruyucu özelliği nedeniyle ürüne ilave edilmektedir (Lioutas *et al.* 1984). Su aktivitesini düşürmesi, sodyum klorürün en önemli özelliklerinden biridir. Bunun yanında, sodyum klorür proteinlerin su tutma kapasitesini artırmaktadır. Ayrıca, sodyum iyonunun mikroorganizmalara karşı inhibitör etki göstermesinden dolayı koruyucu özelliği de vardır (Varnam and Sutherland 1995). Bileşime ilave edilen tuz miktarı değiştirilerek, başlangıç a_w değeri az da olsa ayarlanabilmektedir (Gökalp vd 1999).

Doygun sodyum klorür çözeltisinin su aktivitesi değerinin 0,75 olduğu tespit edilmiştir (Lioutas *et al.* 1984). Sonuç olarak, 0,75 su aktivitesi değerinin altında tuz, çok az su bağlamakla birlikte, 0,75 su aktivitesi değerinin üzerinde su aktivitesindeki az miktardaki artma ile su sorpsiyonunda, hızlı ve büyük artışlar gözlenmiştir (Comaposada 2000; Delgado and Sun 2002b). Sodyum klorür çözeltisi 0,75 su aktivitesi değerinin altında kristalleşmekte ve bunun sonucunda da kristalleşmiş sodyum klorür, çok az su adsorbe etmekte ya da hiç su adsorbe etmemektedir. Su aktivitesinde meydana gelen düşüş, proteinler gibi çözünmeyen bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Sorpsiyon, çözeltinin doyma noktası değerinin (0,75) üzerinde mevcut sodyum klorür ile beraber proteinler tarafından belirlenebilmektedir (Delgado and Sun 2002b). Sığır ve domuz eti örnekleri üzerine yapılan deneysel araştırmalar, 0,75 su aktivitesi değerinin üzerinde daha fazla, 0,75 su aktivitesi değerinin altında ise daha az su absorbe ettiklerini göstermektedir (Comaposada *et al.* 2000).

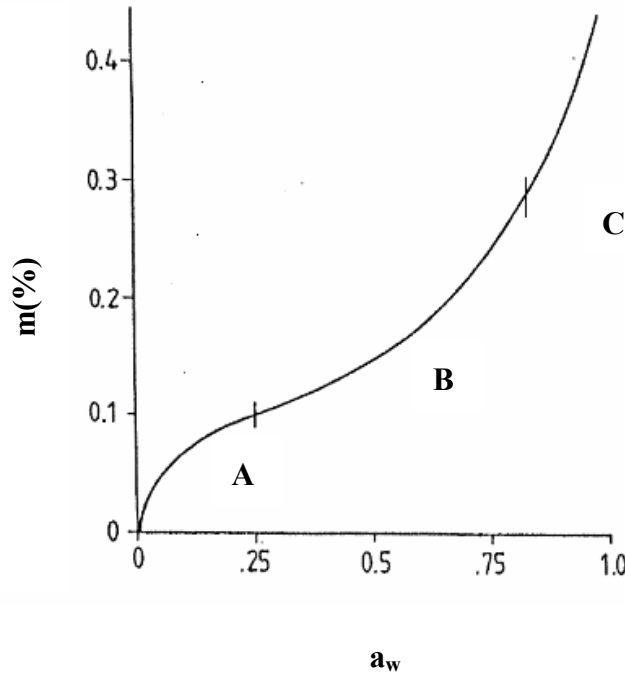
Tam anlamıyla etlerde yağın, su aktivitesi üzerine etkisi açıklanabilmiş değildir.

Kısacası taze etin a_w değeri yaklaşık 0,99'dur. Et hamuruna yağ katılması etin a_w değerini değişik oranda etkilemektedir (Öztan 2005) ve bileşime ilave edilen yağ miktarı değiştirilerek, başlangıç a_w değeri az da olsa ayarlanabilmektedir (Gökalp vd 1999).

Sorpsiyon izotermi gıda ürünlerinde, (Igbeka and Blaisdel 1982; Van den Berg 1986; Ezeike 1988; Achoba *et al.* 1991; Singh *et al.* 2001) ve pek çok biyolojik üründe genellikle sigmoidal şekillidir (Štencl 1999). Eğrinin eğimi açısından sorpsiyon izotermi biribirinden farklı A, B ve C olmak üzere üç ayrı bölge bulunmaktadır. Su buharı basıncını azaltmaya sebep olan kuvvetler, su aktivitesi değerleri aralığında baştanbaşa aynı değildir. A, B ve C bölgeleri farklı yapıdaki su bağlarını göstermektedir (Troller and Christian 1978). Şekil 1.4'te adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi. Şekil 1.5'te ise gıda-su sisteminde genelleştirilmiş su buharı sorpsiyon izotermi görülmektedir.



Şekil 1.4. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (Cemeroğlu ve Acar 1986)



Şekil 1.5. Gıda-su sisteminde genelleştirilmiş su buharı sorpsiyon izotermi (Van den Berg 1986)

A bölgesinde su, materyal yüzeyinde tek bir molekül katmanı halinde sıkı sıkıya tutulmaktadır (Labuza 1968; Cemeroğlu ve Acar 1986). Genellikle gıdalardaki %5'in altındaki su, bu şekilde tek bir molekül tabakası halinde tutulmakta olup, buna “monomoleküler film” denilmektedir. Bu moleküllerin adsorpsiyon ısılarının, 2000–10000 cal/mol olduğu dikkate alındığında, materyale ne kadar güçlü olarak bağlandığı görülmektedir (Cemeroğlu ve Acar 1986).

Pek çok çalışma düşük su aktivitelerinde, daha çok su molekülünün sorbe olduğunu göstermiştir. Bu düşük a_w 'lerde su, sert fiziksel adsorbent olarak faaliyet gösteren katı gıdanın polar gruplarında sorbe olmaktadır (Van den Berg 1986). Bu bölge 0,1–0,2 a_w arasındadır ve su molekülleri, kuvvetli hidrojen bağları tarafından polar bölgelere bağlı bulunmaktadır (Cadden 1988). Dielektrik adsorpsiyon, boyutsal değişimler ve sorpsiyon ısı ölçümleri, bu su moleküllerinin rijit ve spesifik bir oryantasyona sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, bu bölgedeki su moleküllerinin hareketliliği sıfırdır ve herhangi bir biyokimyasal reaksiyona katılamazlar (Ertugay 1996).

Bu su çok kararlıdır, donmaz ve kurutma ile uzaklaştırılmaz (Fellows 1988). Pratikte bu bölgedeki su, kimyasal olarak bağlı su olarak adlandırılmaktadır (Ertugay 1996). Monolayer su, izoterm analizlerinde BET ya da karşılaştırılabilir izoterm eşitlikleri kullanılarak belirlenmektedir (Van den Berg 1986). Ette BET mono tabakasının yakınında yapısal özelliklerde hızlı değişikliklerin meydana geldiği belirtilmektedir (Hışıl ve Karakaya 1992).

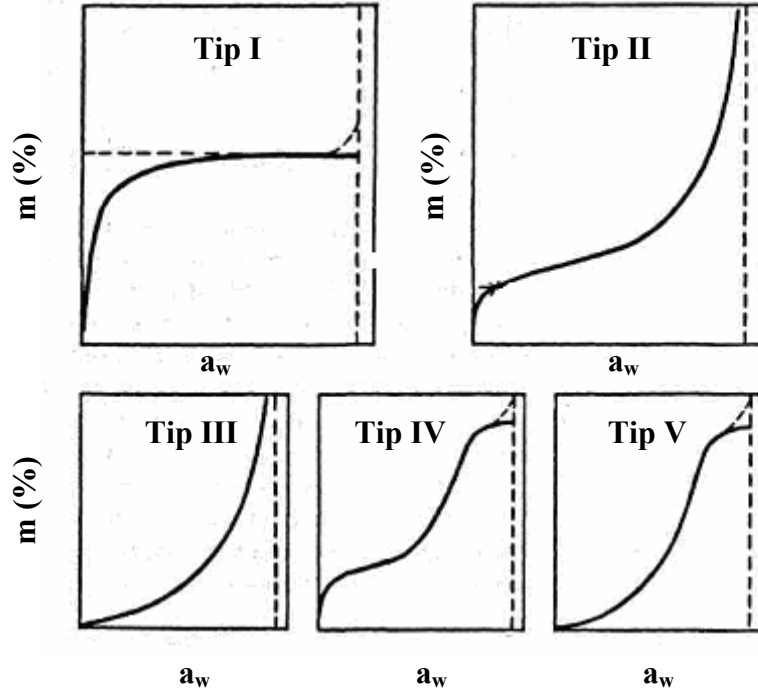
B bölgesi, alttaki tek moleküllü su tabakası üzerinde çoklu su tabakasının bulunduğunu göstermektedir (Labuza 1968; Cemeroğlu ve Acar 1986). Bu tabakada su, gittikçe azalan bir adsorpsiyon ısı ile bağlanmış olduğundan bu suyun, gevşek olarak bağlanmış bulunduğu kabul edilmektedir (Cemeroğlu ve Acar 1986). Genellikle küçük kapilerde ve daha gevşek halde görülmektedir (Rahman 1995). Su içeriğindeki değişiklikleri veren tek tabakanın sona erdiği noktanın yanındaki bölge, su aktivitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Gıdanın su aktivitesindeki büyük değişimler, suyun yoğunlaşması ve evaporasyonuna sebep olmaktadır. İzotermin B bölgesindeki su, tek tabakadakinden daha az bir kuvvetle bağlanmıştır. Çok tabakalı adsorbsiyon meydana gelmekte ve çözülebilir bileşenlerin çözeltisi önem kazanmaktadır (Troller and Christian 1978).

Bu bölgedeki su içeriği ile adsorplanan su miktarı arasındaki ilişki doğrusal seyretmektedir. Bu bölge, 0,2–0,7 su aktivitesi arasındadır. Bu bölgedeki su molekülleri, kendi aralarında birbirleri ile ya da yapı içerisindeki polar bölgelere bağlı bulunmaktadır. Bu su moleküllerinin bağ enerjileri, A bölgesindeki su moleküllerinin bağ enerjilerine göre daha zayıftır, ancak B bölgesindeki su molekülleri kuvvetli bir şekilde oryente olmuştur. B bölgesindeki su molekülleri dondurulamazlar ve çeşitli biyokimyasal reaksiyonlara katılımları da büyük oranda sınırlandırılmıştır. Bu bölgedeki su, pratikte mobil su olarak da adlandırılmaktadır. A ve B bölgelerindeki su molekülleri serbest formda değildir ve biyokimyasal reaksiyonlara katılımları da önemli ölçüde sınırlandırılmıştır (Ertugay 1996). A ve B bölgesindeki su, C bölgesindeki gibi serbest sudan tamamen farklıdır (Troller and Christian 1978).

C bölgesindeki su ise, kapiler ve gözeneklerde yoğunlaşmış halde bulunan ve içinde çeşitli maddelerin çözündüğü serbest suyu göstermektedir (Cemeroğlu ve Acar 1986). C bölgesinde, adsorpsiyon arttıkça su moleküllerinin bağ enerjileri de zayıflamaktadır (Ertugay 1996). Suyun çok zayıf güçlerle geniş kapilerde tutulduğu veya serbest halde bulunduğu (Rahman 1995) bu bölgede sistem, tipik bir jel olarak davranmaktadır. Bu su aktivitesi değerlerinde; yüksek su tutma, sistemin majör bileşenlerinin çözündüğünü göstermektedir (Van den Berg 1986). Serbest su, kolayca donar ve kurutma yoluyla kolayca uzaklaştırılabilir. Eğrinin dik olan şeklinden bu durum, kolayca anlaşılabilir. Serbest su, enzim aktivitesi ve mikrobiyal aktivite için elverişlidir. B noktasının üzerinde nem içeren gıdalar, bozulmalara karşı duyarlıdır (Fellows 1988).

Katı gıda sistemleri için sorpsiyon izotermelerinin kullanılmasındaki tek zorluk, gıda-su sistemlerinin tabiatından kaynaklanmaktadır. İzotermin şekli ve tam pozisyonu faktörlerin sayısına bağlıdır. Bu faktörlerin; kimyasal bileşim, sıcaklık ve fiziksel yapı (amorf veya kristal gibi) olduğu aşîkârdır. Fakat orijin ve örneğe uygulanan ön muamele (kurutma gibi), metodoloji, desorpsiyon veya resorpsiyon (histeresis) de rol oynayabilmektedir (Van den Berg 1986).

Sorpsiyon izoterminde su aktivitesinin değişme oranı, gıda nem kazanmasına (absorpsiyon) veya gıda nem kaybetmesine (desorpsiyon) göre değişmektedir. Bazı gıdalarda (pirinç gibi) bu farklılık oldukça yüksektir. Bu da nem kazanımına karşı gerekli önlemlerin alınmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır (Fellows 1988). İşte desorpsiyon ve adsorpsiyon arasındaki bu fark histeresis olarak adlandırılmaktadır (Fellows 1988, Lahsasni *et al.* 2003). Gıdalarda, gıdanın çeşidine ve sıcaklığa bağlı olarak çeşitli histeresis kavis şekilleri gözlenebilmektedir. Sıcaklığın artması ile toplam histeresis, azalmaktadır (Rahman 1995). Brunauer, Emmett ve Teller (1938), su buharı sorpsiyon izotermelerini, 5 ayrı tipte tanımlamaktadırlar (Mathlouthi 2001). Şekil 1.6'da 5 ayrı izoterm tipi görülmektedir.



Şekil 1.6. Sorpsiyon izoterm tipleri (Shaw 1980)

Tip I izotermi denince Langmuir izotermi anlaşılmakta ve bu izoterm, tek tabakada sınırlı adsorpsiyon söz konusu olduğunda oluşmaktadır (Adamson 1960; Shaw 1980). Kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) izotermi olarak bu şekildedir. Tip I izotermiinde adsorpsiyon miktarı, basıncın sınır değere kadar artmasıyla birlikte oldukça hızlı bir artış gösterir. Çok ince gözenek yapılarını içeren katılar üzerinde fiziksel adsorpsiyonun söz konusu olduğu durumlarda oluşmaktadır (Shaw 1980). Mikro gözenekli materyaller üzerinde fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini bu izoterm tipi açıkça göstermektedir (Lowell and Shields 1991).

Tip II izotermi, gözenekli olmayan katılar üzerindeki çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu temsil eden ve sıkça rastlanan bir izotermdir. Genellikle sigmoidal izotermi olarak adlandırılmaktadır (Shaw 1980; Adamson 1960; Erbaş *et al.* 2005). Mikro gözenekli katılar üzerinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun söz konusu olduğu durumlarda da Tip II izotermi oluşabilmekte ve çok tabakalı adsorpsiyona

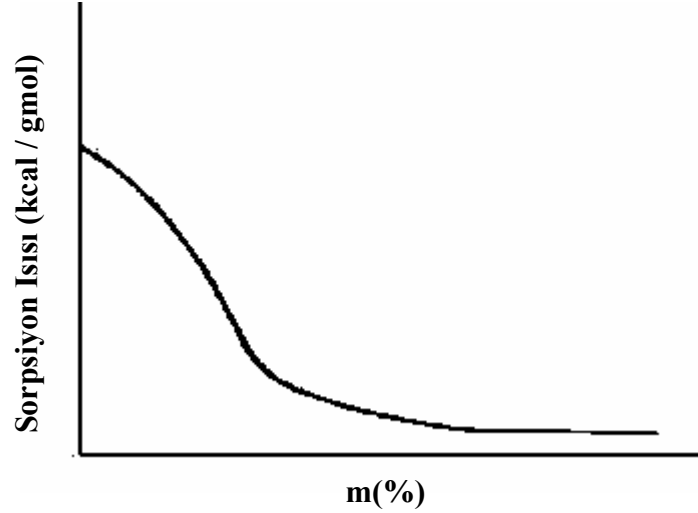
karşılık gelmektedir. Tip II izoterm eğrisindeki B noktasından, katının yüzey alanı bulunabilmektedir (Adamson 1960). Çok tabakalı bir adsorpsiyon sisteminde su moleküllerinin adsorbent yüzeyi üzerindeki adsorplanmış su molekülleri ile etkileşmesi sonucu meydana gelecek bağlanma hidrasyon tipinde olup, yeni hidrojen bağlarının oluşumunu içermektedir. Sorpsiyon sistemlerinin çoğunda olduğu gibi bu tip bir etkileşme ekzotermik bir reaksiyondur (Shaw 1980).

Tip III izotermi, oldukça nadir gerçekleşmekte ve ilk tek tabakadaki adsorpsiyon kuvvetleri nispi olarak zayıfladığında oluşmaktadır. Bu izoterm, adsorbantın yoğunlaşma ısısına eşit veya daha az olan adsorpsiyon ısıyla karakterize edilmektedir (Lowell and Shields 1991). Tip IV ve Tip V izotermi 15–1000 Angstrom çapındaki gözeneklere sahip gözenekli adsorbentler üzerinde gerçekleşmekte ve kapiler yoğunlaşma hadisesini göstermektedir (Lowell and Shields 1991).

Biyolojik materyale çeşitli mekanizmalarla bağlı olan nemin uzaklaştırılması için gerekli olan ısı enerjisi, izosterik sorpsiyon ısısı olarak tanımlanmaktadır. İzosterik sorpsiyon ısısı, su molekülleri ile suyu bağlayan yüzeyler arasındaki bağ enerjisi olarak da tanımlanabilir. Özel bir ürüne ilişkin kurutucu tasarımında, sistemin enerji gereksiniminin belirlenmesinde (Öztekin ve Soysal 2000; Kaymak-Ertekin and Sultanoğlu 2001), gıdaların termodinamik yönden analiz edilmesinde önemli bir parametre olan sorpsiyon ısıları, sorpsiyon izoterminden faydalanılarak elde edilmektedir (Chung and Pfof 1967a).

Sorpsiyon ısısının bilinmesi, pişirme ve kurutma gibi gıda işlem proseslerinde oluşan ısı ve kütle transferi ile depolama sırasındaki nem değişikliklerinin kontrol edilebilmesi bakımından önem arz etmektedir (Balaban *et al.* 1987). Adsorplanan su molekülleri ile su buharı molekülleri arasındaki ve adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki bağ enerjisinin veya moleküller arası kuvvetlerin büyüklüğünü, sorpsiyon ısısı göstermektedir (Chung and Pfof 1967a). İzosterik sorpsiyon ısısının hesaplanabilmesi için, o ürüne ilişkin sorpsiyon izotermi en az iki farklı sıcaklıkta belirlenmiş olması gerekmektedir (Öztekin ve Soysal 2000).

İzosterik ısı değerlerinin büyük olması, adsorbent yüzeyi ile su buharı molekülleri arasındaki bağ enerjisinin düşük ya da moleküller arası kuvvetlerin zayıf olduğuna, küçük olması durumunda ise, bu kuvvetlerin ve bağ enerjilerinin büyük olduğuna işaret etmektedir (Ertugay 1996). Şekil 1.7’de su içeriği ve sorpsiyon ısıları arasındaki ilişki görülmektedir.



Şekil 1.7. Su içeriği ve sorpsiyon ısıları arasındaki ilişki (Ertugay 1996)

Genellikle izosterik ısı, artan su içeriği ile birlikte hızlı bir şekilde azalmakta ve belirli bir su içeriğinden sonra daha yavaş bir hızla azalmaya devam etmektedir. Bu durum Şekil 1.7’den de görülmektedir. Hemen hemen tüm gıdalardan elde edilen sorpsiyon ısı eğrilerinde benzer eğilime rastlanmaktadır (Chung and Pfof 1967a; Hayakawa *et al.* 1978; Igbeka and Blaisdel 1982; Roman *et al.* 1982; Aguerre *et al.* 1984; Andrieu *et al.* 1985; Benado and Rivzi 1985; Ezeike 1988; Iglesias *et al.* 1989; Apostolopoulos and Gilbert 1990; Ayrancı *et al.* 1990; Tsami *et al.* 1990; Achoba *et al.* 1991; Rovedo *et al.* 1993; Sahbaz *et al.* 1999; Delgado and Sun 2002b; Irzyniec and Klimczak 2003; McMinn and Magee 2003; Falade and Uzo-Peters 2004; Kumar *et al.* 2005). Diğer bir ifade ile de izosterik ısı, nem miktarının azalması ile artmaktadır (Arslan and Toğrul 2005).

Clausius–Clapeyron eşitliğinden faydalanılarak, sorpsiyon ısılarını hesaplanmak mümkündür (Iglesias and Chirife 1976; Roman *et al.* 1982; Ayrancı *et al.* 1990; Tsami *et al.* 1990b; Sanni *et al.* 1997; McLaughlin and Magee 1998; Sahbaz *et al.* 1999;

Kaymak-Ertekin and Sultanoğlu 2001; Johnson and Brennan 2000; Delgado and Sun 2002b; Kaya *et al.* 2002; Mulet *et al.* 2002; Irzyniec and Klimczak 2003; McMinn and Magee 2003; Ahmed *et al.* 2004; Al-Muhtaseb *et al.* 2004; Corzo and Fuentes 2004; Falade and Uzo-Peters 2004; Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Lahsasni *et al.* 2004; Arslan and Toğrul 2005; Aktaş and Gürses 2005; Ayrancı and Duman 2005; Erbaş *et al.* 2005; Kumar *et al.* 2005). Clausius–Clapeyron eşitliği genellikle sıcaklığın su aktivitesi üzerine olan etkisini tahmin etmekte kullanılmaktadır (Mulet *et al.* 1999). Bu eşitlik, izoterm verilerine bağlı olarak gıda materyalleri için adsorpsiyon ve desorpsiyon ısılarını vermektedir (Rahman 1995).

Çeşitli gıda proseslerinin ve gıda depolamasının modellenmesinin ve buna ilaveten çeşitli proses ekipmanlarının dizaynında, sorpsiyon ısının bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Gıda dehidrasyonunda enerji ihtiyaçlarının tahmininde kullanılmakta (Tsami *et al.* 1990b; Kaymak-Ertekin and Gedik 2004) ve gıda ürünlerinde suyun durumu hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Suyun sorpsiyon ısının teorik olarak tahmini gıdaların fizikokimyasal yapılarının karmaşık olması nedeni ile mümkün olmamaktadır. Bundan dolayı sorpsiyon ısı, deneysel bir şekilde ya doğrudan kalorimetrik ölçümle ya da nem sorpsiyon verileri vasıtasıyla belirlenmektedir (Tsami *et al.* 1990a).

Katı yüzeyinden, buhar fazına ya da buhar fazından, katı yüzeyine su moleküllerinin transferi için gerekli enerji, sorpsiyon serbest enerji değişimidir. Sorpsiyon serbest enerji değişimi değerinin büyüklüğü, sorpsiyon işlemi sırasında gıda sistemi tarafından yapılan işin de bir ölçüsüdür (Chung and Pfof 1967a). Suyun reaksiyon sisteminden gıda matriksine transferi serbest enerji vasıtasıyla tanımlanmaktadır. Bu serbest enerji, sıvılaşmada su/su bağı oluşumunun benzeridir. Su, kimyasal reaksiyonlar için kullanılabilir olmaktadır (Lewicki 2000). Chung ve Pfof eşitliği kullanılarak sorpsiyon serbest enerji değişimleri hesaplanmaktadır (Chung and Pfof 1967a; Chung and Pfof 1967b).

Gıda materyallerinde nem sorpsiyon izotermelerini belirlemek amacıyla birbirinden farklı denklemler vardır. Bununla beraber tüm a_w seviyelerine tam olarak uyan tek bir

model bulunmamaktadır. (Trujillo *et al.* 2003). Günümüzde, ürün denge nemi/denge oransal nemi arasındaki ilişkileri (sorpsiyon izotermelerini) matematiksel olarak ifade eden 200 dolayında deneysel model mevcuttur (Öztekin ve Soysal 2000). Çeşitli gıdaların deneysel sorpsiyon dataalarını tahmin etmek amacıyla pek çok model geliştirilmiştir (Chung and Pfost 1967b; Sanni *et al.* 1997; Ibanoglu *et al.* 1999; Lewicki 2000; Irzyniec and Klimczak 2003; Ahmed *et al.* 2004; Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Erbaş *et al.* 2005; Kumar *et al.* 2005). Etler için sorpsiyon izotermelerini tanımlamada deneysel, yarı deneysel veya teorik birbirinden farklı matematik modeller kullanılmaktadır (Delgado 2002a).

Biz Türklere özgü bir ürün olan sucuk, kıyma makinasında kıyılmış et ve yağın; tuz, şeker, çeşitli baharatlar ve çok az miktardaki diğer katkı maddeleri ile karıştırılıp, doğal veya yapay kılıflara doldurulması ve belirli bir sıcaklık derecesinde, nispi rutubette, hava cereyanında ve belli sürede olgunlaştırılması ile elde edilen fermente, kuru et ürünüdür. Ülkemizde işlenmiş diğer et ürünlerine kıyasla daha fazla üretilmekte ve tüketilmektedir. Türkiye’de sucuk üreten kuruluşların pek çoğu, sucuk yapım teknolojisinin gelişmemesi ve standart metot eksikliği nedeniyle, çok ilkel koşullar altında ve ilmi gerçeklerden uzak bir şekilde üretim yapmaktadır. Teknolojik yetersizlik sucuğun olgunlaşmasını olumsuz yönde etkileyerek, ekonomik açıdan sorun doğurduğu gibi olgunlaşma sırasında, çoğu zaman da üründe istenilen yapı ve görünüş elde edilememekte, arzu edilen renk, tat ve aroma oluşmamakta, ürün pazara arz edilemeyecek duruma gelmekte veya bu haliyle sunulmaktadır. Piyasadaki ürünlerin çoğunun mikrobiyolojik kararlılığı da oldukça düşüktür. Sucuk üretimi, et ürünleri üretim teknikleri içerisinde en kritik ve zor olanlarından biridir. Üretim oldukça teknolojik bilgi birikimi, uygun işletme şartları ve tecrübe gerektirmektedir (Gökalp vd 1999).

İlk kez Türkler tarafından üretilen bir ürün (Öztan 2005) olan pastırma, sığır karkaslarının belirli bölgelerinden büyük parçalar halinde çıkarılan etlerin, özel bir yöntemle tuzlanıp kurutulması ve sonra da çemenlenmesiyle elde edilen bir kurutma et ürünüdür. Asırlardır, başta Türk sofrası olmak üzere bazı Ortadoğu ülkelerinde tercih

edilen et ürünlerinden birisidir. Halen Türkiye’de üretilen et ürünleri arasında pastırma, kendine özgü nitelikleri ile oldukça önemli bir yere sahiptir (Gökalp vd 1999).

Türkler tarafından geliştirilmiş milli bir et ürünümüz olan pastırmanın imalatı doğa koşulları altında, bir bilgi birikimi ve becerisi ile yürütüldüğü için ekonomik kayba, kalite ve hijyende de problemlere sebebiyet vermektedir. Bu bakımdan pastırma üretimi, pek çok et işletmecileri tarafından riskli bir imalat olarak görülmektedir. Kaliteli ve standart pastırma üretimi için, yurdumuzda ciddi araştırma-geliştirme çalışmaları yapıp, pratiğe aktarılmalıdır. Böylece pazarda her zaman kaliteli ve standart ürün bulunabilecektir (Gökalp vd 1999). Bu amaçla, sucuk ve pastırmanın Gıda Mühendisliği’nde, endüstriyel ölçekte kalite kontrolünde, yeni bir gıda ve proses geliştirmede önemli olan sorpsiyon izotermlerinin (Sun 1998; Sun 1999; Delgado and Sun 2001; Delgado and Sun 2002a) belirlenmesi gerekmektedir.

Sorpsiyon izotermi kullanılarak, farklı su aktivitesine sahip gıda materyallerinin karıştırılması sonucunda son ürünün denge özelliklerinin tahmin edilebilmesi sağlanmaktadır (Iglesias and Chirife 1976). Belli bir nem içeriğinde gözenek boyutu hesaplanabilmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte, gıdaların gözenek çapları da artmaktadır. Sıcaklık, her gözenekteki su moleküllerinin giriş ve çıkışlarını etkileyebilmektedir. Protein matriksinde gözeneklerin boyutu ve sayısı, toplam sorpsiyon alanının tespitine olanak sağlamaktadır ki, bu hidrasyon hızını ve miktarını belirlemektedir. Ortalama gözenek boyutu herhangi bir nem içeriğinde Kelvin ve Halsey eşitlikleri kullanılarak belirlenebilmektedir. Kelvin eşitliği, öncelikle izotermi kondenzasyon bölgesine uygulanmaktadır. Adsorbe edilen su katmanının kalınlığı da Halsey eşitliği kullanılarak hesaplanabilmektedir (Singh *et al.* 2001).

Tütsülenmiş tavuk sosisinde, desorpsiyon sırasında ortalama gözenek büyüklüğünün, nem miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak 3,95-11,51°A arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu bilgilerin, ürünün raf ömrü ve üretim koşullarının optimizasyonu için faydalı olacağı da vurgulanmaktadır. Bologna tipi sosislerde gözenek boyutunun 2,6 ile 27,7°A olduğu, nem miktarı ve sıcaklığın artmasıyla da arttığı belirlenmiştir (Singh *et al.* 2001).

Kuru veya yarı kuru et ürünlerinde, su aktivitesinde meydana gelebilecek herhangi bir değişim raf ömrünü etkileyebilir. Dikkat edilmesi gereken husus, su miktarını azaltmak amacıyla uygulanan önlemlerin her bir gözenekte etkinliğinin sağlanabilmesidir. Buna dikkat edilmediğinde gözeneklerden su kaybı ürünün belli bir kısmında mikrobiyal gelişimi teşvik edebilir. Gözenekli yapıdan dolayı dondurularak kurutulmuş gıdalarda, yüksek oranda su adsorpsiyonu ve su buharı difüzyonu gerçekleşmektedir (Saravacos 1967).

Gıda kurutma sistemlerinin dizaynı ve özellikle de kurutmada son noktanın tespiti (McLaughlin and Magee 1998) ile uygun proses koşullarının belirlenmesinde nem sorpsiyon izotermi, çok faydalı bilgiler sağlamaktadır. Bilhassa sucukların olgunlaştırılması sırasında, ortamın bağıl nem düzeyi önemli bir kriterdir. Burada ortam bağıl neminin yüksek tutulması durumunda arzu edilen kuruma sağlanamayacaktır. Ortam bağıl nemi kademe kademe düşürülerek kuruma ve su aktivitesi düşüşü sağlanmaktadır (Öztan 2005).

Ortamlar arasında nemin hareketini sağlayan, sucuğun ve pastırmanın su miktarı ile ortamın bağıl nemi arasındaki ilişkidir. Bu ilişki bilinmediği takdirde olgunlaşma süresi uzamakta, zaman kaybı oluşmakta, enerji ihtiyacı artmakta ve dolayısıyla da ekonomik kayıplara neden olmaktadır. İşte bu nedenle sorpsiyon izotermlerinden etkin bir şekilde yararlanılmalıdır. Sorpsiyon izotermi, nem sorpsiyon özelliklerini yansıtmakta ve gıdalardaki bozulma reaksiyonlarını ile çok yakından ilişkisi olan su aktivitesi hakkında bilgi vermektedir. Kurutulmuş gıdaların nem sorpsiyon özellikleri, gıdanın kalite kararlılığını büyük oranda etkilemektedir. Bu izoterm, kararlılığın incelenmesi için uygun fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik parametrelerin tayin edilmesinde de kullanılmaktadır (Leiras and Iglesias 1991).

Kuru ve yarı-kuru gıdalar gibi neme duyarlı ürünlerin çevre ile olan nem alışverişinin denetimi ambalaj ile sağlanabilmektedir. Böylece kalite kaybına neden olabilecek mikrobiyal üreme ve yapıdaki olumsuz değişimler engellenebilmektedir. Seçilecek ambalajlama materyali (Ayrancı *et al.* 1990; Štencl 1999; Ayrancı and Duman 2005),

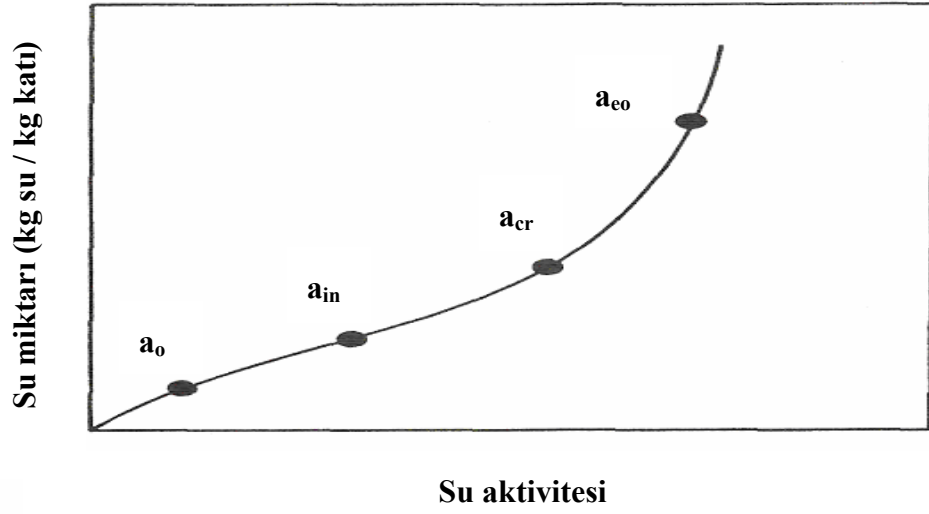
sabit sıcaklıkta ve belli bağıl nemde tutulan ambalajlı gıdanın kazandığı nem miktarı ve gıdanın ambalajlanmadığı durumda kazanacağı nem miktarı sorpsiyon izotermelerinden faydalanılarak belirlenebilmektedir (Özboy ve Şahbaz 1996).

Sorpsiyon özellikleri, gıdaların depolama kararlılığını ve raf ömrünü etkilediğinden (Mahadevamma *et al.* 2000), bu eğriler, gıda endüstrisinde depolama ve koruma operasyonlarında özellikle kullanılmaktadır (Lahsasni *et al.* 2003). Sorpsiyon izotermi üzerinde, gıda maddelerinin depolanması ve ambalajlanması açısından çok yararlı bilgiler sunan işaret noktaları bulunmaktadır (Rahman 1995).

Sorpsiyon izotermi üzerinde bulunan bu noktalar; başlangıç noktası (a_0), izotermin ilk eğri kısmının sonunu gösteren nokta (a_{in}), gıdanın kabul edilemez duruma geldiği kritik nokta (a_{cr}) ve gıdanın bulunduğu ortamla dengeye ulaştığı son noktadan (a_{eo}) ibarettir. Başlangıç (a_0) ve bitiş (a_{eo}) noktaları, proses ve depolama şartlarına bakılarak kolayca belirlenebilmektedir. Fakat kritik nokta, her bir ürün için bağımsız olarak belirlenmelidir. İzotermin ilk eğri kısmının sonunu gösteren nokta (a_{in}), pek çok gıda için 0,15–0,25 su aktivitesi değerleri arasında değiştiği belirlenmiştir (Rahman 1995).

Bu aralıkta gıdalar, enzimatik bozulma, maillard reaksiyonu ve lipid oksidasyonuna karşı kararlı durumdadır. Kritik nem içeriğinde ve normal denge bağıl neminde bazı fiziksel, kimyasal veya biyolojik değişimler son derece hızlı olmakta ve gıda, beklenen raf ömrüne ulaşmadan bozulabilmektedir (Rahman 1995). Ambalajlama hesaplamalarında kullanılan ortam bağıl neminin, izoterm ile karşılaştırılmasıyla, gıdanın bulunduğu ortamla dengeye ulaştığı son nokta (a_{eo}) kolayca tespit edilebilmektedir (Delgado 2002a).

İşaret noktaları sıcaklıktan etkilendiğinden depolama koşulları açısından bu noktaların tam anlamıyla tespiti son derece önem taşımaktadır. Bu noktalar, gıdaların optimum nem miktarında, maksimum depolama kararlılığı kazanması için kurutma prosesinin kurulumunda son noktanın belirlenmesine olanak sağlamaktadır (Rivzi 1995). Şekil 1.8’de sistematik sorpsiyon izoterminde tipik işaret noktaları gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Sistematik sorpsiyon izoterminde tipik işaret noktaları (Rahman1995)

Depo bağıl neminin yanlış ayarlanmasından dolayı ülkemizde taze etlerin depolanmasında oldukça fazla fire ortaya çıkmaktadır. Depo bağıl neminin yüksek olması durumunda mikrobiyal faaliyet hızlanmakta ve etin dayanma süresi kısalmaktadır. Depo bağıl neminin düşük olması durumunda ise, gerek karkaslarda gerekse de su ve su buharı geçirgenliği yüksek ambalajla ambalajlanmış et ürünlerinde nem kaybı ortaya çıkmaktadır. Ürünün depoya konulması sırasında depo ortamının bağıl neminin, kondenzasyona neden olmayacak şekilde ayarlanması gerekmektedir. Aksi takdirde soğuk zincirin kırılması sonucu vuku bulan kondenzasyon olayı sonucunda et ve et ürünlerinin yüzeyinde küçük su damlacıklarının oluşması sonucu, yüzeyde su aktivitesi değeri yükselmekte, mikrobiyal faaliyet hızlanmakta ve sonuçta ürünün yüzeyinde sümüksü-kaygan bir tabaka oluşmaktadır. Depo sıcaklığının yükselmesi halinde, nispi nem düşmekte ve ürün su kaybetmektedir (Gökalp vd 1999).

Et ve et ürünlerini kurumaya ve kondenzasyona karşı korumada ürünlerin, su ve su buharı geçirgenliği olmayan ambalaj materyali kullanarak, vakum ambalajlamaya tâbi tutulması en etkili yöntem olarak bilinmektedir. Et ve et ürünlerinin depolanmasında hata yapıldığı takdirde ağırlık kaybı artmakta, yüzeyde pigment birikimi fazla olmakta,

don yanığı riski artmakta, mikrobiyolojik faaliyete uygun ortam oluşmakta, yağ oksidasyonu hızlı olmakta, suda çözünen protein, vitamin ve diğer bileşiklerde kayıp oluşmaktadır (Gökalp vd 1999).

Sonuçta; su aktivitesi bakımından kendilerine özgü değerler taşıyan gıdalarımız, hazırlama ve işleme teknolojileri bakımından da farklılık göstermektedirler. Mikroorganizmalar, enzimler, besin öğeleri ve gıdanın duyuşal özellikleri üzerine etkili olan su aktivitesinin kontrol altına alınması zorunlu olmaktadır. Bu zorunluluk gereği elde edilen bulgular ışığında geleneksel hazırlama yöntemlerinde değişiklikler yapılarak, alınan önlemler vasıtası ile gıdalarımızın daha güvenilir, sağlıklı olması, yapısının korunması, uygun ambalaj materyali seçimi ve uygun şartlarda saklanması olanakları doğacaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Son yıllarda sorpsiyon izotermi ile ilgili çalışmalar, gıda güvenliğine verilen önem, tüketicilerin kaliteli ürünlere olan talepleri, dağıtım ve pazarlama sistemlerindeki yenilikler nedeni ile artmıştır. Bu nedenle nem sorpsiyon izotermi ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır.

Önceden 30°C’de ısıtılmış kuru sığır eti 30, 55 ve 70°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta kurutulmak suretiyle, nem adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Etlerde sorpsiyon kapasitesi, yüksek kurutma sıcaklıklarında düşük bulunmuştur. Sorpsiyon izotermi ise 30 ve 50°C’de, 0,1–0,8 su aktivitesi aralığında saptanmıştır. BET sınıflandırmasına uygunluk bakımından sigmoid şekilli Tip II izotermi gözlenmiştir. İzotermiye yararlanılarak yapılan BET analizi sonucu, kurutma sırasında tek tabaka su içeriğinin sıcaklık tarafından etkilendiği kanıtlanmıştır. 50°C’de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiş ve histeresise rastlanılmamıştır. Kurutulmuş etlerde, sıralanan su aktivitelerinde su sorpsiyon davranışlarını tanımlamada çok tabakalı adsorpsiyon eşitliği kullanılmıştır (Iglesias and Chirife 1976).

Igbeka ve Blaisdel (1982), yapmış oldukları bir çalışmada bir et ürünü olan salamın sorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Sorpsiyon özelliklerinin tespiti amacıyla 21°C sıcaklıkta lityum klorür (%11), potasyum asetat (%22), magnezyum klorür (%32), potasyum karbonat (%43), sodyum nitrit (%61), sodyum klorür (%75), amonyum sülfat (%80), potasyum nitrat (%88) ve potasyum sülfat (%96) gibi nispi nem değerleri farklı doygun tuz çözeltileri kullanmışlardır. Sonuçta sorpsiyon izotermi, sigmoidal şekilli Tip II izotermi olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca verilere Henderson eşitliğini uygulamışlar ve bu yolla nemin bağlanmasının, sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu ifade etmişlerdir.

Konstance *et al.* (1983), bir et ürünü olan Bacon’da sorpsiyon izotermi araştırılmışlardır. Dondurularak kurutulmuş Bacon dilimlerinde desorpsiyonu, farklı

sıcaklıklarda belirlenmişler ve sorbe edilen su miktarının sıcaklığın azalması ile arttığını tespit etmişlerdir. 0,9 ve daha aşağı su aktivitesi seviyelerinde *Clostridium botulinum*'un gelişip toksin üretmemesi için baconlara, küring katkıları (tuz, şeker, nitrit, baharatlar) ilave edildiğini fakat yağda pişirilmiş bacon ürünlerinde nitritin, kanserojenik etkisinin olduğunu saptamışlardır. Kanserogenik nitrozaminlerin oluşumuna sebep olan nitrit nedeni ile en uygun metodunun kurutma suretiyle su aktivitesinin düşürülmesi yolu olduğunu rapor etmişlerdir. Sorpsiyon verilerinin baconlar için dehidrasyon tekniğinin geliştirilmesi bakımından çok önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Diğer bir çalışmada da NaCl ve tuz-et proteininin karışım izotermi doymuş standart tuz solüsyonları kullanılarak incelenmiştir. Kas proteinleri yoluyla suyun bağlanma mekanizması, farklı seviyelerdeki tuzlarla izah edilmeye çalışılmıştır. 5°C'de sodyum klorürün (NaCl), dondurularak kurutulmuş, diyaliz edilmiş kas proteininin ve tuz karışımının adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Doygun NaCl çözeltisinin su aktivitesi değerinin 0,75 olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda da tuzun, 0,75 a_w değerinin altında çok az su bağladığı ve bu değer üzerinde su aktivitesindeki küçük miktardaki artışla birlikte su sorpsiyonunda hızlı ve büyük artışların meydana geldiği ortaya konmuştur. Tuz ve protein karışım izotermi, 0,75 a_w değerinin üzerinde su adsorplandığını ve bu noktanın altında çok az su bağlandığı gözlenmiştir. Tuz miktarındaki artışla birlikte 0,75 a_w değeri üzerinde sorpsiyonun arttığı ve denge nem miktarının kontrolünde tuz miktarının çok önemli olduğu belirtilmiştir (Lioutas *et al.* 1984).

Quaglia *et al.* (1988), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, dondurularak kurutulmuş ette, su aktivitesinin oksidatif bozulma üzerine etkisi incelenmiştir. Dondurarak kurutma arzu edilen neme ulaşıncaya durdurulmuştur. Ardından da örneklerin su aktiviteleri ölçülmüştür. Sonuçta a_w değeri, 0,156'dan daha yüksek bulunmuştur. Fakat en iyi kararlılığın 0,053 a_w değerinde sağlanabileceği de belirtilmiştir.

Başka bir araştırmada da nem sorpsiyon izotermi, domuz etinde ve tuzlanmış domuz etinde farklı seviyelerde NaCl kullanılarak 5, 13 ve 26°C olmak üzere üç farklı sıcaklık kullanılarak belirlenmiştir. Desorpsiyon özellikleri %11,2–94,5 nispi nem aralığında ve %0, %8 ve %20 (dm) gibi farklı seviyelerde tuz ilavesi ile tespit edilmiştir. 0,75 a_w değerinin üzerinde NaCl miktarının artmasıyla ve sıcaklığın da azalmasıyla su miktarının artış kaydettiği belirlenmiştir. Bununla beraber 0,75 a_w değerinin altında NaCl miktarının çok az bir etkisinin olduğu bildirilmiştir. 0,933 ve 0,946 a_w seviyelerinde NaCl ve sıcaklık etkileşimi önemli bulunmuştur. Sonuç olarak kurutma proseslerini kavramada sorpsiyon izoterm bilgisinin gerekliliği de vurgulanmıştır (Comaposada *et al.* 2000).

Singh *et al.* (2001), tütsülenmiş tavuk sosislerinde nem sorpsiyon karakteristiklerini 0,11–0,87 nispi nem aralığında ve 5, 25 ve 50°C olmak üzere üç farklı sıcaklık kullanılarak araştırmışlardır. Tüm a_w seviyelerinde denge nem miktarının, sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığını tespit etmişlerdir. Desorpsiyon izotermi, sigmoidal şekilli Tip II izotermi olduğunu gözlemlemişlerdir. Sorpsiyon verilerini Caurie, Halsey, GAB ve Oswin gibi matematik eşitliklerini kullanılarak analiz etmişlerdir. Tüm sıcaklık seviyelerinde en iyi uyumu Halsey eşitliğinin gösterdiğini ifade etmişlerdir. GAB modelinin de izotermi tanımladığını, GAB ve BET tek tabaka nem değerlerinde farklılığın, $P>0,01$ seviyesinde önemsiz olduğunu ve bu değerlerin sıcaklığın artması ile azaldıklarını rapor etmişlerdir. Gözeneklerin ise genellikle sorpsiyon sıcaklığının artmasıyla genişlediğini belirtmişlerdir.

Desorpsiyon izotermi üzerine yapılan bir çalışmada tavuk etinde 4, 8, 20 ve 30°C sıcaklık seviyelerinde desorpsiyon izotermi, %11, %33, %53, %75, %90 ve %98 olmak üzere sekiz farklı tuz solüsyonu kullanılarak Novasina AWC203 su aktivitesi ölçüm cihazında belirlenmiştir. Deneysel sorpsiyon verilerini tanımlamak amacıyla pek çok model test edilmiştir (BET, Ferro Fontan, GAB, Hailwood-Horrobin, Halsey, Iglesias-Chirife, Oswin ve Peleg). Tüm sıcaklık ve su aktivitesi seviyelerinde en iyi uyumu Ferro Fontan ve onu takiben de GAB eşitliğinin sağladığını ifade etmişlerdir (Delgado and Sun 2002a).

Başka bir araştırmada da kürlenmiş ve pişirilmif sığır ve domuz etinin desorpsiyon izotermeleri %11, %33, %53, %75, %90 ve %98 olmak üzere sekiz farklı tuz solüsyonu kullanılarak, 10–50°C sıcaklık aralığında Novasina AWC203 su aktivitesi ölüm cihazında tespit edilmiştir. Domuz ve sığır eti desorpsiyon eğrilerinin, beş genel sorpsiyon izoterm tipinden tuz gibi znebilir bileşikler içerdiklerinden dolayı Tip III izotermini gösterdiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte denge nem miktarının azaldığı, sığır eti izoterm eğrilerinden yola çıkılarak ortaya konmuştur. Domuz ve sığır eti sorpsiyon verilerini tanımlamak amacıyla pek çok modelin test edildiği, 0,10–0,94 nispi nem aralığında ve tüm sıcaklık seviyelerinde en iyi uyumu Iglesias-Chirife eşitliğinin onu takiben de Ferro Fontan, Peleg ve GAB eşitliklerinin sağladığı tespit edilmiştir. Desorpsiyonda izosterik ısılarının değerlendirilmesinde, deneysel sorpsiyon verilerine Clausius–Clapeyron eşitliğinin uygulandığı da rapor edilmiştir (Delgado and Sun 2002b).

Filho *et al.* (2002), tuzlanmış timsah etinin, sorpsiyon izotermelerini 10, 15, 25 ve 35°C’de standart gravimetrik metot kullanarak belirlemişlerdir. Timsah etinin sorpsiyon izotermelerinin Tip III formunda olduğunu belirtmişlerdir. Deneysel verilere en iyi uyumu belirlemek amacıyla GAB, BET, Halsey, Henderson ve Hailwood-Horrobin modellerini kullanmışlardır. En iyi uyumu tüm sıcaklık seviyelerinde GAB eşitliğinin gösterdiğini ve net izosterik ısının, sorpsiyon verilerine Clausius–Clapeyron eşitliğinin uygulanmasıyla elde edildiğini belirlemişlerdir. Ayrıca sorpsiyonda izosterik ısının, sıcaklığın artmasıyla arttığını, net izosterik ısının da nem miktarındaki azalmaya bağlı olarak çok az bir yükseliş kaydettiğini tespit etmişlerdir.

Nem sorpsiyon izotermeleri yağsız ette ve et yağında belirlenmiştir. İzotermeleri belirlemede yağsız et için 5, 15, 25 ve 40°C; et yağı için ise 5, 15 ve 25°C sıcaklık aralıkları ile K₂SO₄, KNO₃, KCl, KBr, NaCl, KI, NaBr, Mg(NO₃)₂, NaI ve MgCl₂ olmak üzere on farklı tuz solüsyonu kullanılmıştır. Deneysel verilere GAB, Peleg ve Lewicki modelleri uygulanmıştır. Ette en iyi uyum GAB eşitliğinden elde edilmiştir. Yağ nem sorpsiyon izotermine ise en iyi uyumu Lewicki modelinin sağladığı belirtilmiştir (Trujillo *et al.* 2003).

Bellegha *et al.* (2005), sardalyanın nem desorpsiyon izotermelerini 40°C’de, 0,11–0,89 su aktivitesi aralığında gravimetrik metot kullanarak belirlemişlerdir. İzotermi tanımlamada; GAB, Oswin ve Ratti olmak üzere üç modeli denemişlerdir. 20°C’de, %15, %21 ve %26,5’lik üç farklı tuz konsantrasyonu kullanarak sardalyaları tuzlamışlar ve 40°C’de, her bir NaCl konsantrasyonu için desorpsiyon izotermelerini belirlemişlerdir. Bu izotermin şeklinin, yüksek tuz konsantrasyonlu gıda ürünlerinde belirlenenlere benzer olduğunu saptamışlardır. Tuzsuz taze sardalyanın nem sorpsiyon izoterminin ise Tip III sigmoid şekilli olduğunu bildirmişlerdir.

Diğer bir çalışmada da kurutulmuş pastırmanın nem sorpsiyon özellikleri 15, 20 ve 30°C’de, 0,2–0,9 su aktivitesi aralığında incelenmiştir. Pastırma için sigmoidal şekilli Tip II izotermi gözlemlenmiştir. Deneysel sorpsiyon verilerine Halsey, Harkins-Jura, Smith, BET, Henderson, Freundlich ve GAB izoterm eşitlikleri uygulanmıştır. Tüm a_w seviyelerinde ve 15, 20 ve 30°C sıcaklıkta en iyi uyumu, Harkins-Jura eşitliğinin, en düşük uyumu ise Henderson eşitliğinin sağladığı ifade edilmiştir. BET modelinin en iyi uyumu 0,2–0,9 su aktivitesi aralığına nazaran 0,2–0,55 su aktivitesi aralığında gösterdiği belirtilmiştir. Adsorpsiyonda izosterik ısının, Clausius–Clapeyron eşitliği uygulanarak belirlendiği ve izosterik ısının, nem miktarının artması ile azaldığı tespit edilmiştir (Aktaş and Gürses 2005).

Literatür taramasından; sucuk ve pastırma üzerinde nem sorpsiyon izotermi ile ilgili detaylı araştırmanın çok az olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle bu ürünler üzerinde nem sorpsiyon izotermi ile alakalı çalışmalar yapılması gerekmektedir. İzotermiye yararlanılmak suretiyle; sorpsiyon serbest enerji değerleri, sorpsiyon ısıları ve matematik modellerden elde edilen eşitlik sabitleri gibi termodinamik parametrelerden faydalanılmalıdır. Belirlenen veriler ışığında, su içeriği ile a_w arasındaki değişim ile optimum su aktivitesi seviyelerine hangi su içeriklerinde erişilebileceği, gıdanın ne kadar higroskopik olduğu, işleme ve depolanma sırasında olası değişimler, gıdanın belirli koşullarda bağlayacağı su miktarı ve bozulup bozulmayacağına önceden değerlendirilebilmesi, mevcut üretim aşamasındaki işlemlerin iyileştirilebilmesi, bileşimindeki aktif grup sayısı, gıdaların kurutulması, kurutma sürelerinin tahmini, ambalajlanması ve kurutulmuş ürünlerin raf ömürleri belirlenebilmektedir.

Bu araştırmada, hem besin değeri açısından hem de ekonomik açıdan önemli gıdalar arasında yer alan sucuk ve pastırmanın farklı sıcaklıklarda (10, 20 ve 30°C) ve farklı nispi nem ortamlarında (CH_3COOK %23,11, MgCl_2 %33,07, K_2CO_3 %43,16, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ %54,38, NaBr %59,14, NaCl %75,47, KCl %85,11 ve BaCl_2 %90,69) adsorpsiyon izotermelerini, izosterik ısılarını, serbest enerji değişimlerini ve sorpsiyon verilerinin farklı matematik modellere (BET, Freundlich, Halsey, Harkins-Jura, Henderson, Smith ve GAB) uygunluklarını belirlemek amaçlanmaktadır. Böylece, sucuk ve pastırmanın işlenmesinden, tüketicide ulaşmasına kadar geçen tüm aşamalarda meydana gelebilecek olumsuz faktörlerin ortadan kaldırılması düşünülmektedir.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada, materyal olarak piyasada satışa sunulan ısıtıl işlem görmemiş sucuk ve sirt pastırma örneği kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Kimyasal analizler

3.2.1.a. pH tayini

Homojen bir şekilde 10 g sucuk ve pastırma örneği tartılmıştır. Üzerine 100 ml çift distile saf su ilave edilmiştir. Ultra - Turax (IKA, DI 18 Dispenser RJ. 22713–000, Brasil) homojenizatör ile homojenize edilmiştir. pH metre (ATI ORION 420 A The Scrafft Center 529 Main Street, Boston, MA 02129, USA) ile pH değeri 0.001 hassasiyetle okunmuştur (Gökalp vd 1993).

3.2.1.b. Kuru madde tayini

Kuru madde analizinde 10 g (0,001 g hassasiyet) kadar sucuk ve pastırma örneği alüminyum kurutma kaplarının içine tartılmış, etüve (kurutma dolabına) ($100\pm 2^{\circ}\text{C}$) yerleştirilmiştir. Sabit ağırlık elde edilinceye kadar (18 saat) kurutulmuştur. Kaplar, etüvden çıkarılarak, desikatörde yarım saat kadar soğutulmuş, 0,0001 g hassasiyetle tartım yapılmıştır. Örneklerin su içerikleri, ağırlık kaybının örnek ağırlığına bölünüp, 100 ile çarpılması ile tespit edilmiştir. Bulunan değer 100'den çıkarılarak, yüzde kuru madde oranı belirlenmiştir (Gökalp vd 1993).

3.2.1.c. Toplam yağ içeriğinin eter ekstraksiyon yöntemi ile tayini

Bu amaçla etüvde 18 saat kurutulmuş ($100\pm 2^{\circ}\text{C}$) sucuk ve pastırma örneği kullanılmıştır. Soxhlet timbilleri, etüvde 2 saat 100°C 'de kurutulmuş ve desikatör içerisinde soğutulmuştur. Her timbil 0,0001 g hassasiyetle tartılmıştır. Kurutulmuş örnekler, kurutma kaplarından kantitatif olarak ve eter kullanılarak timbillere aktarılmıştır. Timbiller, Soxhlet ekstraktörü düzenine yerleştirilmiştir. Ekstraksiyona 8 saat devam edilmiştir. Timbiller etüvde 2 saat kurutulmuş. Daha sonra desikatörde soğutulularak, tartım yapılmıştır. Kaybolan ağırlık kaybı, orijinal örnek ağırlığına bölünüp, 100 ile çarpılarak yüzde yağ oranı tespit edilmiştir (Gökalp vd 1993).

3.2.1.d. Kjehdahl yöntemi ile protein içeriği tayini

Filtre kâğıdı hassas bir şekilde (0,0001 g) tartılmış, üzerine 2,5 g sucuk ve pastırma örneği konularak tekrar tartım yapılmıştır. Örnekler, içerisine 1 g kataliz karışımı (10:1 oranında $\text{K}_2\text{S04}$: CuSO_4), 3 adet kaynama cam boncuğu ve 25 ml konsantre H_2SO_4 ilave edilmiş, 800 ml'lik Kjehdahl balonlarına aktarılmıştır. Ardından berrak mavi-yeşil renk (bakır sülfat rengi) elde edilinceye kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Soğumuş balonlar üzerine 400 ml saf su ilave edilmiştir. 400–500 ml'lik erlenmayer flask içerisine indikatör (A) içeren %4'lük borik asitten (H_3BO_4) 50 ml konulmuştur. Bu flaski Kjehdahl ünitesinin distilasyon kısmının altına yerleştirilmiştir. Kjehdahl balonlarına 2 parça çinko parçacığı (patlamayı önleyici) ve 75 ml doymuş NaOH aktarılmıştır. Balonlar, Kjehdahl ünitesinin distilasyon kısmının üzerine yerleştirilmiştir. 200 ml civarında, toplam distilat hacmi 250 ml olacak kadar toplanan distilat, 0,1 N HCl ile çelik rengi elde edilinceye kadar titre edilmiştir. Örnek için harcanan HCl miktarı ile şahit için harcanan HCl miktarı farkı, 0,0014, HCl'ün N değeri ve 0,1 N HCl'ün faktörü ile çarpılıp, bulunan değer örnek ağırlığına bölünmüştür. Elde edilen sonucun 100 ile çarpılması ile yüzde azot oranı tespit edilmiştir. Yüzde protein oranı ise toplam azot oranının 6,25 ile çarpılması ile belirlenmiştir (Gökalp vd 1993).

3.2.1.e. Toplam kül miktarı tayini

Porselen kül kaplarına 5–10 g arasında sucuk ve pastırma örneğinden hassas (0,0001 g) olarak tartım yapılmış, etüvde 100°C’de 10–12 saat kurutulmuştur. Ardından örnekler, kül fırınına (525°C) yerleştirilmiş ve 18 saat arta kalan külün rengi açık gri-beyaz oluncaya kadar yakılmıştır. Kül fırınından çıkarılan örnekler, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Geriye kalan kül ağırlığının, orijinal örnek ağırlığına bölünüp, 100 ile çarpımıyla örnek içerisindeki yüzde kül oranı tespit edilmiştir (Gökalp vd 1993).

3.2.1.f. Tuz miktarı tayini

10 g sucuk ve pastırma örneği tartılmıştır. Üzerlerine 50 ml sıcak saf su ve 10 ml doymuş Borax çözeltisi ilave edilmiştir. Ultra-Turax homojenizatör ile homojenize edilmiştir. Daha sonra 15 dk kaynayan su banyosunda tutulmuştur. Soğutma işlemi takiben 200’lük balon jojelere aktarılan örnekler 2ml Carrez I ve 2ml Carrez II çözeltilerinden ilave edilmiş ve saf su ile 200 ml’ye tamamlanmıştır. Ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiş ve süzüntüden 20 ml alınarak, %10’luk potasyum kromat çözeltisinden 3–4 damla damlatılmıştır. 0,1 N AgNO₃ çözeltisi ile kiremit-turuncu renk elde edilinceye kadar titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Titrasyonda harcanan AgNO₃ miktarı ile 5,8448’ün çarpımının, örnek ağırlığına bölünmesi suretiyle tuz oranı tespit edilmiştir (Tauchman 1987).

3.2.2. Sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi

İsopiastik metot uygulanmak sureti ile sucuk ve pastırma örneklerinin sorpsiyon izotermeleri belirlenmiştir. Bu amaçla örnekler 0,1 cm kalınlığında dilimlenmiştir. Sorpsiyon izotermelerini belirlemek amacı ile desikatörler içerisinde 0,2’den 0,9’a kadar su aktivitesi sağlayan çeşitli doymuş tuz çözeltileri ve 10, 20 ve 30°C’lik ortam sağlayabilen klima dolabı kullanılmıştır. Sucuk ve pastırma örnekleri, 35°C’de hava sirkülasyonlu kurutma dolabında %4–5 su içeriğine ulaşınca kadar kurutulduktan sonra 3 tekerrür halinde ağız traşlı cam şişeciklere (Quickfit®) hassas bir şekilde 50 mg

tartılmıştır. İstenilen nem ortamını sağlayan çeşitli tuz çözeltileri içeren desikatörlere şişecikler, ağızları yarı açık halde yerleştirilmiş ve 5 gün süreyle bekletilmiştir. Örneklerin bulundukları ortamla su içeriklerinin dengeye getirilmesini sağlamak amacı ile bir hafta önceden hazırlanıp ve her gün karıştırılarak kararlılık kazandırılmış doymuş tuz çözeltileri kullanılmıştır. Desikatörlerin tabanları, hazırlanmış doymuş tuz çözeltileri ile doldurulduktan sonra elektrohigrometrik yöntem vasıtasıyla 20°C sıcaklıktaki nispi nem miktarları belirlenmiştir. Bu değerler, sorpsiyon özelliklerinin belirlendiği denge nispi nem ortamları olarak kabul edilmiştir. Sorpsiyon özelliklerinin tespiti amacıyla kullanılan doymuş tuz çözeltileri ve bunların 20°C sıcaklıktaki nispi nem değerleri şu şekildedir: CH₃COOK (Potasyum asetat) %23,11, MgCl₂ (Magnezyum klorür) %33,07, K₂CO₃ (Potasyum karbonat) %43,16, Mg(NO₃)₂ (Magnezyum nitrat) %54,38, NaBr (Sodyum bromür) %59,14, NaCl (Sodyum klorür) %75,47, KCl (Potasyum klorür) %85,11 ve BaCl₂ (Baryum klorür) %90,69. Sucuk ve pastırma örneklerinin bulundukları ortam ile nem dengesine gelmeleri sağlandıktan sonra örneklerin bulunduğu şişeciklerin ağızları kapatılarak klima dolabından çıkarılmıştır. Ardından 0,01 mg hassasiyet ile tartılarak ağırlık artışı tespit edilmiştir (Ertugay 1996; Aktaş and Gürses 2005).

3.2.3. Sorpsiyon izosterik ısılarının hesaplanması

İzosterik sorpsiyon ısısı (Q^{st}), sorpsiyon izotermelerinin sıcaklığa bağlı olarak değişiminden türetilen kısmi molar bir özellik olarak tanımlanmaktadır (Öztekin ve Soysal 2000). Clausius-Clapeyron eşitliği vasıtasıyla (Roman *et al.* 1982; Benado and Rivzi 1985; Tsami *et al.* 1990a; Sanni *et al.* 1997; McLaughlin and Magee 1998; Sahbaz *et al.* 1999; Johnson and Brennan 2000; Kaya *et al.* 2002; Mulet *et al.* 2002; Irzyniec and Klimczak 2003; Ahmed *et al.* 2004; Al-Muhtaseb *et al.* 2004; Corzo and Fuentes 2004; Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Falade and Uzo-Peters 2004; Ayrancı and Duman 2005; Erbaş *et al.* 2005; Kumar *et al.* 2005) sucuk ve pastırmanın sorpsiyon izosterik ısıları hesaplanmıştır. İzosterik ısıların hesaplanabilmesi için en az 2 farklı sıcaklık ve 2 farklı su aktivitesine ihtiyaç duyulmaktadır. 10, 20 ve 30°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık değeri ve 8 farklı su aktivitesi kullanılarak sucuk ve pastırmanın net

izosterik ısıları aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q_n^{st} = R \left[\frac{\ln a_{w2}}{\ln a_{w1}} \right] \div \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right] \dots\dots\dots(3.1)$$

$$Q^{st} = Q_n^{st} + L_r \dots\dots\dots(3.2)$$

3.2.4. Sorpsiyon serbest enerji değişimlerinin hesaplanması

Chung and Pfost (1967ab), tarafından kullanılan eşitlik uygulanarak sorpsiyon serbest enerji değişimleri sucuk ve pastırma örnekleri için hesaplanmıştır.

$$\Delta F = R T \ln a_w \dots\dots\dots(3.3)$$

$$- \ln \Delta F = \ln A - B m \dots\dots\dots(3.4)$$

3.3 ve 3.4 nolu eşitlikler vasıtasıyla 8 ayrı su aktivitesi değerinde sucuk ve pastırmanın sorpsiyon serbest enerji değişimleri hesaplanmıştır. Ayrıca sorpsiyon serbest enerji değişim verileri, nem içeriğine karşı grafik edilmiştir. Lineer regresyon analizi yapılmak suretiyle A ve B sabitleri, elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından yararlanılarak belirlenmiştir.

3.2.5. Matematik modellere sorpsiyon verilerinin uygulanması

BET, Freundlich, Halsey, Harkins-Jura, Henderson, Smith ve GAB matematik modelleri kullanılmıştır. Sorpsiyon verilerine en iyi uyum gösteren eşitlik belirlenmiştir. Lineer regresyon analizi, izoterm eşitliklerine tatbik edilerek elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından eşitlik sabitleri belirlenmiştir.

3.2.6. İstatistiki analizler

Çalışma, sucuk ve pastırmada Tam Şansa Bağlı Deneme Planına göre 3x8 Faktöriyel düzeninde 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Elde edilen verilerin istatistiksel analizi için SPSS Paket Programı (SPSS 11.5 Corp. Inc.) kullanılmıştır. 3 sıcaklık (10, 20 ve 30°C) ve 8 nispi nem seviyesinde (CH_3COOK %23,11, MgCl_2 %33,07, K_2CO_3 %43,16, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ %54,38, NaBr %59,14, NaCl %75,47, KCl %85,11 ve BaCl_2 %90,69) 3'er tekerrürlü olarak yürütülmüş, sucuk ve pastırmalardan elde edilen ham verilere varyans analizi uygulanmış ve önemli bulunan ana varyasyon kaynaklarının ortalamaları Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile karşılaştırılmıştır. İstatistiki analiz sonuçları tablolar halinde özetlenmiş, önemli bulunan etkileşimlerin grafiği çizilerek tartışılmıştır (Yıldız ve Bircan 1994).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kimyasal Analizler

Araştırmada kullanılan sucuk ve pastırma örneklerinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sucuk ve pastırma örneklerine ait kimyasal analiz sonuçlarının ortalama değerleri

Örnek	pH	Kül (%)	Kuru Madde (%)	Tuz (%)	Protein (%)	Yağ (%)
Sucuk	5,97	4,83	41,70	4,04	19,93	29,50
Pastırma	5,75	4,70	45,87	4,51	32,99	11,93

4.2. Sorpsiyon İzoterm Eğrileri

Sucuk ve pastırma örneklerinin sorpsiyon izotermlerinin elde edilmesinde kullanılan adsorpsiyon değerlerinin I., II. ve III. tekerrür verileri Çizelge 4.2’de, adsorpsiyon değerleri ortalamaları ise Çizelge 4.3’de verilmiştir. Sucuk’a ait 10, 20 ve 30°C sıcaklıklarındaki su buharı sorpsiyon verilerinden elde edilen (Çizelge 4.3) adsorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de, Pastırma’ya ait 10, 20 ve 30°C sıcaklıklarındaki su buharı sorpsiyon verilerinden elde edilen (Çizelge 4.3) adsorpsiyon izotermi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermi, sucuk ve pastırmanın sorpsiyon değerlerine karşı su aktivitesinin grafik edilmesi ile elde edilmiştir.

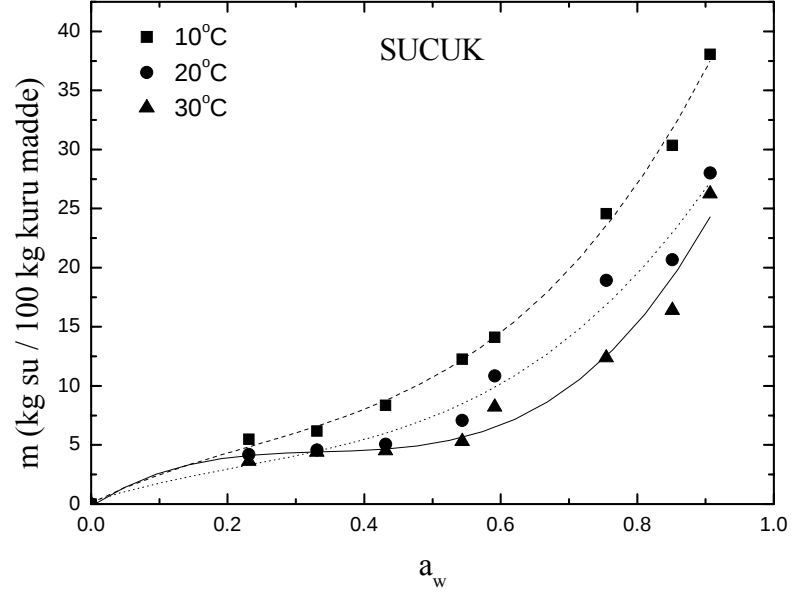
Çizelge 4.2. Sucuk ve pastırmaya ait I., II. ve III. tekerrür adsorpsiyon verileri (%)

ÖRNEK	SICAKLIK	NİSPİ NEM ORTAMLARI (%)							
		23,11	33,07	43,16	54,38	59,14	75,47	85,11	90,69
SUCUK	10°C	3,88	6,48	7,90	12,10	14,42	25,04	30,30	37,34
		4,83	5,20	8,43	12,57	13,50	24,45	30,93	38,29
		7,73	6,84	8,77	12,09	14,45	24,19	29,80	38,53
	20°C	4,06	4,82	5,38	7,72	11,14	18,35	22,64	28,44
		3,88	4,45	4,63	6,83	11,12	19,31	19,44	26,26
		4,64	4,44	5,19	6,66	10,30	19,12	19,95	29,31
	30°C	3,88	4,06	4,26	5,38	8,08	12,58	16,64	25,88
		3,49	4,63	5,01	5,75	8,09	12,58	16,49	26,52
		3,49	4,45	4,26	4,82	8,44	11,95	16,05	26,33
PASTIRMA	10°C	7,02	8,83	11,25	14,92	18,91	30,16	39,17	49,04
		7,76	7,94	10,74	14,64	18,06	31,38	38,78	49,79
		6,84	8,48	11,42	13,98	17,46	31,58	39,18	49,79
	20°C	7,01	7,20	9,16	12,38	15,10	24,08	26,63	38,61
		6,27	7,56	9,70	13,53	14,79	23,99	29,07	38,45
		6,46	8,46	12,72	12,71	15,07	24,69	28,68	38,46
	30°C	6,09	7,56	8,64	10,38	11,41	17,48	24,72	35,14
		6,09	7,75	6,83	10,04	10,89	19,32	24,48	37,31
		6,46	7,20	8,46	9,34	11,39	18,72	24,10	35,10

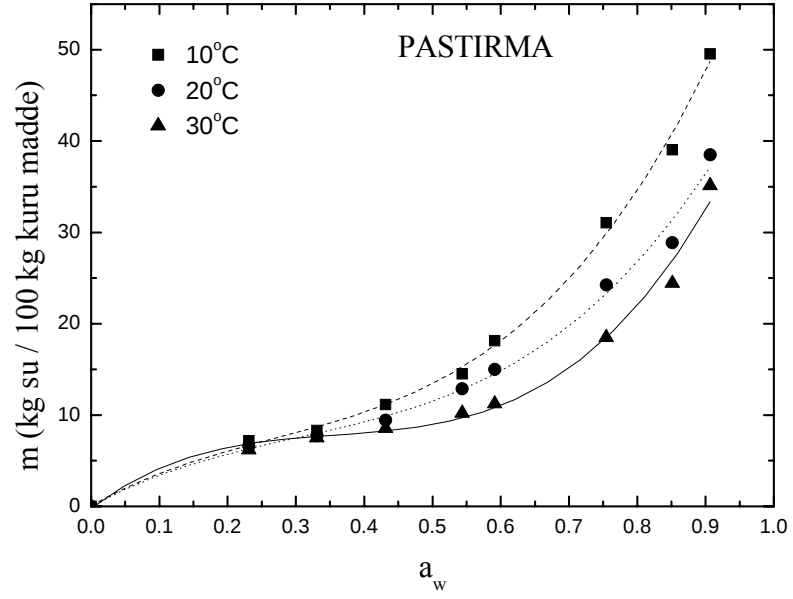
Çizelge 4.3. Sucuk ve pastırmaya ait adsorpsiyon verileri ortalamaları (%)

ÖRNEK	SICAKLIK	NİSPİ NEM ORTAMLARI (%)							
		23,11	33,07	43,16	54,38	59,14	75,47	85,11	90,69
SUCUK	10°C	5,48 ± 1,15	6,18 ± 0,49	8,37 ± 0,25	12,25 ± 0,15	14,12 ± 0,31	24,56 ± 0,24	30,34 ± 0,32	38,05 ± 1,69
	20°C	4,19 ± 0,17	4,57 ± 0,12	5,07 ± 0,22	7,07 ± 0,32	10,85 ± 0,27	18,93 ± 0,29	20,68 ± 0,99	28,00 ± 0,90
	30°C	3,62 ± 0,12	4,38 ± 0,16	4,51 ± 0,25	5,32 ± 0,26	8,21 ± 0,11	12,37 ± 0,21	16,39 ± 0,17	26,24 ± 0,19
PASTIRMA	10°C	7,21 ± 0,28	8,30 ± 0,25	11,13 ± 0,20	14,51 ± 0,27	18,14 ± 0,42	31,04 ± 0,44	39,04 ± 0,13	49,54 ± 0,24
	20°C	6,58 ± 0,19	7,74 ± 0,37	10,53 ± 1,10	12,87 ± 0,33	14,99 ± 0,09	24,25 ± 0,21	28,13 ± 0,75	38,51 ± 0,05
	30°C	6,21 ± 0,12	7,50 ± 0,16	7,98 ± 0,57	9,92 ± 0,30	11,23 ± 0,17	18,50 ± 0,54	24,43 ± 0,18	35,8 ± 0,72

± : Standart hata



Şekil 4.1. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki adsorpsiyon izotermin



Şekil 4.2. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki adsorpsiyon izotermin

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi sucuk ve pastırmanın adsorpsiyon izoterm eğrileri, Tip II izoterminin özelliklerini taşımaktadır. Biyolojik materyallerin sorpsiyon izotermi genellikle Tip II izotermdir (Agrawal and Clary 1971; Štencl 1999; Quirijns *et al.* 2005). Isıl işleme tabi tutulmuş kuru sığır etinin 30, 55 ve 70°C’de nem adsorpsiyon izotermi belirlenmiş ve Tip II izotermi gözlemlenmiştir (Iglesias and Chirife 1976). Igbeka ve Blaisdel (1982), bir et ürünü olan salamın sorpsiyon izoterminin, sigmoidal şekilli Tip II izotermi olduğunu tespit etmişlerdir. Tütsülenmiş tavuk sosislerinde desorpsiyon izotermi, sigmoidal şekilli Tip II izotermi olduğu yapılan bir araştırmada saptanmıştır (Singh *et al.* 2001). Kurutulmuş pastırmada nem sorpsiyon izoterminin sigmoidal şekilli Tip II izotermi olduğu belirlenmiştir (Aktaş and Gürses 2005).

Tip II izotermi, gözenekli olmayan katılar üzerindeki çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu temsil eden ve sıkça rastlanan bir izotermdir. Genellikle sigmoidal izoterm olarak adlandırılmaktadır (Shaw 1980; Adamson 1960; Erbaş *et al.* 2005). İzoterm, sucuk ve pastırmada meydana gelen sorpsiyonun çok tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon izotermine bakıldığında 0,2–0,9 su aktivitesi aralığında adsorbent düşük sıcaklıklarda, yüksek sıcaklıklara nazaran daha fazla su adsorpladığı açıkça görülmektedir. Bu durum; yüksek sıcaklıklarda, adsorbent-adsorbat sistemlerindeki su buharı moleküllerinin bağlanma mekanizmasında buharlaşma miktarının fazlaşması ve sonuçta su moleküllerinin etkileşmelerinin nispeten azalarak, sorpsiyon kapasitesinin düşmesi ile açıklanabilir (Ertugay 1996).

Tüm su aktivitesi seviyelerinde denge nem miktarı, sıcaklığın artması ile azalmıştır. Literatürde de sıcaklığın artması sonucu denge nem miktarının azaldığı belirtilmiştir (Iglesias and Chirife 1976; Roman *et al.* 1982; Labuza *et al.* 1985; De Gois and Cal Vidal 1986; Demertzis *et al.* 1989; Ayrancı *et al.* 1990; Rahman 1995; Sanni *et al.* 1997; McLaughlin and Magee 1998; Štencl 1999; Johnson and Brennan 2000; Menkov and Gelyazkov 2000; Menkov 2000a; Menkov 2000b; Menkov 2000c; Singh *et al.* 2001; Kaya *et al.* 2002; McMinn and Magee 2003; Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Falade and Uzo-Peters 2004; Lahsasni *et al.* 2004; Vullioud *et al.* 2004; Arslan and

Toğrul 2005; Ayrancı and Duman 2005; Erbaş *et al.* 2005).

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi sucuk ve pastırmanın adsorpsiyon izoterm eğrilerinde, yaklaşık olarak 0–0,23 su aktivitesi aralığında meydana gelen adsorpsiyon, tek tabakalı adsorpsiyon olup, su molekülleri, kuvvetli hidrojen bağları tarafından polar bölgelere bağlı bulunmaktadır (Cadden 1988). Yani su molekülleri, materyal yüzeyinde tek bir molekül katmanı halinde sıkı sıkıya tutulmaktadır (Cemeroğlu ve Acar 1986). Pek çok çalışma düşük su aktivitelerinde, daha çok su molekülünün sorbe olduğunu göstermiştir. Bu düşük a_w ’lerde su, fiziksel adsorbent olarak faaliyet gösteren katı gıdanın polar gruplarında sorbe olmaktadır (Van den Berg 1986).

Yaklaşık olarak 0.23–0,54 su aktivitesi aralığında meydana gelen adsorpsiyon, çok tabakalı adsorpsiyon olup, su molekülleri, hem kendi aralarında hem de sucuk ve pastırma içerisindeki polar bölgelere bağlı bulunmaktadır. Tip II izotermelerinde bu aralık, literatürde 0,2–0,5 a_w aralığında değişmektedir. Bu farklılık sucuk ve pastırmanın kimyasal bileşimlerinden kaynaklanabilir. Su içeriği ve a_w arasındaki ilişki doğrusal seyretmektedir. Bu lineer yükseliş, protein matriksinde meydana gelen yapısal değişmelerden dolayı sorpsiyon bölgelerinin kullanılabilirliğinin artması ve buna bağlı olarak da daha fazla suyun adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır (Ertugay 1996). Su aktivitesinin 0,54’ten daha yüksek olduğu bölgede meydana gelen adsorpsiyonda su, sucuk ve pastırmanın hücrelerinde kapiler yapıda (Fellows 1988), yoğunlaşmış halde içerisinde çeşitli maddeler çözülmüş vaziyette bulunmaktadır (Labuza 1968; Cemeroğlu ve Acar 1986).

Bu araştırmadan elde edilen sucuk adsorpsiyon verilerine ait varyans analizi sonuçları toplu olarak Çizelge 4.4’te verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi, varyasyon kaynakları; sıcaklık, nispi nem ortamı ve sıcaklık x nispi nem ortamıdır. Sıcaklık, nispi nem ortamı ve sıcaklık x nispi nem ortamı etkileşimi çok çok önemli ($P < 0,001$) bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Sucuk adsorpsiyon analiz verilerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F
Sıcaklık (S)	2	317,23	347,16***
Nispi Nem (N)	7	814,40	891,23***
NxS	14	17,99	19,69***
Hata	48	0,91	—

*** (P< 0,001) seviyesinde önemli

Ana varyasyon kaynaklarından sıcaklık ve nispi nem değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları Çizelge 4.5’de ve Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sucuk, sıcaklık değişkenine ait adsorpsiyon değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları (P< 0,05)

Çeşit	Sıcaklık (°C)	n	Sorpsiyon Miktarı (%)
Sucuk	10	24	17,25 a ± 11,35
	20	24	12,42 b ± 8,63
	30	24	10,13 c ± 7,56

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir

± : Standart sapma

Çizelge 4.5’ten de görüldüğü üzere sucukta en yüksek su buharı sorpsiyonu 10°C’de, en düşük su buharı sorpsiyonu ise 30°C’de gerçekleşmiştir. Sıcaklık değişkenine ait su buharı adsorpsiyonu, uygulanan her bir sıcaklık derecesi için birbirinden farklı bulunmuştur.

Sıcaklığın artması ile birlikte adsorpsiyonun azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum, proteinlerde hidrofilik ve hidrofobik grupların değişmesi, sucuk yüzeyindeki kullanılabilir polar grupların azalması ve proteinlerin konformasyonel değişimlere maruz kalması ile ifade edilebilir (Singh *et al.* 2001).

Çizelge 4.6. Sucuk, nispi nem değişkenine ait adsorpsiyon değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları ($P < 0,05$)

Çeşit	Nispi Nem	n	Sorpsiyon Miktarı (%)
Sucuk	0,2311	9	4,43 g $\pm$ 1,31
	0,3307	9	5,04 g $\pm$ 0,97
	0,4316	9	5,98 f $\pm$ 1,84
	0,5438	9	8,21 e $\pm$ 3,14
	0,5914	9	11,06 d $\pm$ 2,59
	0,7547	9	18,62 c $\pm$ 5,29
	0,8511	9	22,47 b $\pm$ 6,25
	0,9069	9	30,22 a $\pm$ 5,13

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir

$\pm$: Standart sapma

Çizelge 4.6'dan da görüldüğü üzere sucukta, en düşük su buharı sorpsiyonu nispi nem ortam seviyelerinden %23,11'de, en yüksek su buharı sorpsiyonu ise nispi nem ortam seviyelerinden %90,69'da gerçekleşmiştir. Ortamın su buharı basıncı, ortam nispi neminin artmasıyla birlikte artmaktadır. Bunun sonucunda da sucuk yüzeyi, daha fazla su buharına maruz kalmakta ve yüzeye daha fazla miktarda su molekülü adsorbe olmaktadır. Yani adsorbent ile adsorbat üzerindeki su moleküllerinin etkileşimleri kuvvetli olmaktadır. Ortam nispi neminin düşüşü ile birlikte bu durum tam aksi bir seyir izlemektedir. Su molekülleri sucukta, proteinlerdeki aktif sorpsiyon merkezleri olan polar gruplara bağlı bulunmaktadır (Mok and Dick 1991).

Bu araştırmadan elde edilen pastırma adsorpsiyon verilerine ait varyans analizi sonuçları toplu olarak Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi, varyasyon kaynakları; sıcaklık, nispi nem ortamı ve sıcaklık x nispi nem ortamıdır. Sıcaklık, nispi nem ortamı ve sıcaklık x nispi nem ortamı etkileşimi çok çok önemli ($P < 0,001$) bulunmuştur. Ana varyasyon kaynaklarından sıcaklık ve nispi nem değerleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Pastırma adsorpsiyon analiz verilerine ait varyans analizi sonuçları

Varyasyon Kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F
Sıcaklık (S)	2	314,60	593,95 ^{***}
Nispi Nem (N)	7	1387,70	2619,89 ^{***}
NxS	14	17,99	53,08 ^{***}
Hata	48	0,53	—

*** (P< 0,001) seviyesinde önemli

Çizelge 4.8. Pastırma, sıcaklık değişkenine ait adsorpsiyon değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları (P< 0,05)

Çeşit	Sıcaklık (°C)	n	Sorpsiyon Miktarı (%)
Pastırma	10	24	22,38 a ± 14,99
	20	24	17,95 b ± 10,79
	30	24	15,20 c ± 9,96

Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir

± : Standart sapma

Çizelge 4.8’den de görüldüğü üzere pastırmada, en yüksek su buharı sorpsiyonu 10 °C’de, en düşük su buharı sorpsiyonu ise 30°C’de gerçekleşmiştir. Sıcaklık değişkenine ait su buharı adsorpsiyonu, uygulanan her bir sıcaklık derecesi için birbirinden farklı bulunmuştur.

Sıcaklığın artması ile birlikte adsorpsiyonun azaldığı açıkça görülmüştür. Pastırma yüzeyindeki kullanılabılır polar gruplar, sıcaklığın artmasıyla birlikte hidrofilik ve hidrofobik grupların yer değiştirmesi sonucu azalmaktadır. Sıcaklığın etkisiyle pastırmada proteinler; denatürasyon, çapraz bağ oluşumu, doğal ve denatüre proteinler ile yağlar ve karbonhidratlar arasındaki etkileşimler gibi çeşitli değişimlere maruz kalabilmektedir (Iglesias and Chirife 1976).

Çizelge 4.9. Pastırma, nispi nem değişkenine ait adsorpsiyon değerleri ortalamalarının Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları ($P < 0,05$)

Çeşit	Nispi Nem	n	Sorpsiyon Miktarı (%)
Pastırma	0,2311	9	6,66 g $\pm$ 0,54
	0,3307	9	7,88 g $\pm$ 0,58
	0,4316	9	9,88 f $\pm$ 1,81
	0,5438	9	12,43 e $\pm$ 2,06
	0,5914	9	14,78 d $\pm$ 3,02
	0,7547	9	24,60 c $\pm$ 5,47
	0,8511	9	30,53 b $\pm$ 6,61
	0,9069	9	41,29 a $\pm$ 6,32

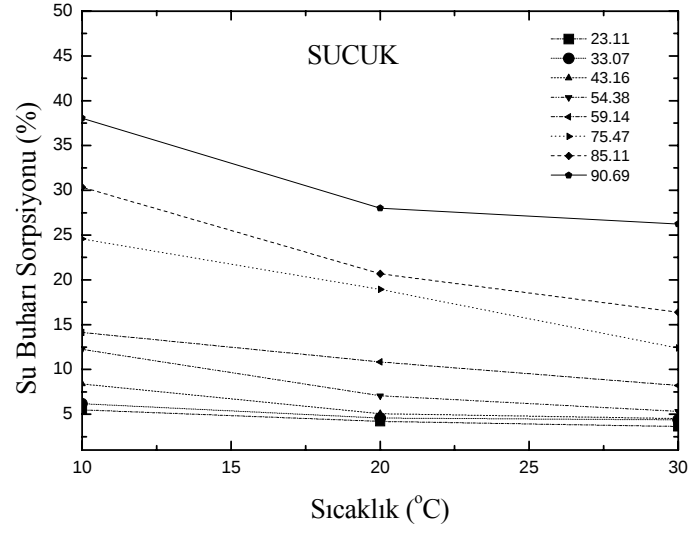
Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir

$\pm$: Standart sapma

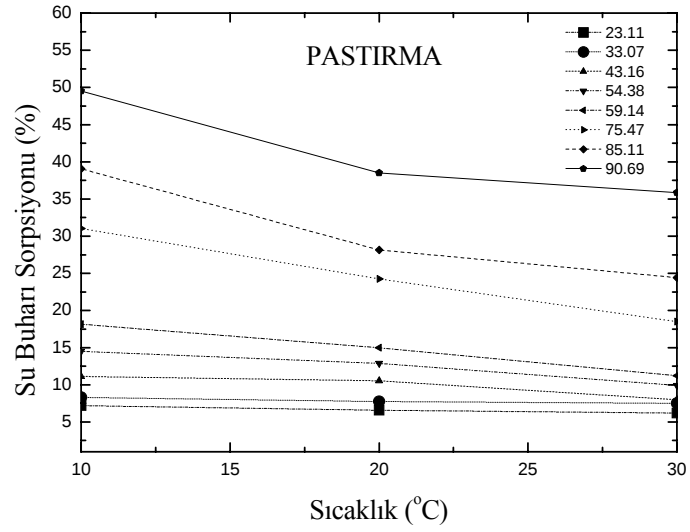
Çizelge 4.9'dan da görüldüğü üzere pastırmada, en yüksek su buharı sorpsiyonu nispi nem ortam seviyelerinden %90,69'da, en düşük su buharı sorpsiyonu ise nispi nem ortam seviyelerinden %23,11'de gerçekleşmiştir. Ortamın su buharı basıncı, ortam nispi neminin artmasıyla birlikte artmaktadır. Bunun sonucunda da pastırma yüzeyi üzerine daha fazla miktarda su molekülü adsorbe olmaktadır. Pastırma yüzeyi, ortamın nispi nemindeki artışa paralel olarak daha fazla su buharına maruz kaldığından adsorbent ile adsorbat üzerindeki su moleküllerinin etkileşimleri de daha kuvvetli olmaktadır. Bu durumun tam tersi ortam nispi neminin düşüşü ile birlikte gözlenebilmektedir (Ertugay 1996).

Yapısal olarak yüksek protein içeriğine sahip olan pastırmada sorpsiyon, etkin bir şekilde meydana gelmektedir. Pastırmada su molekülleri, proteinlerdeki aktif sorpsiyon merkezleri olan polar gruplara bağlı bulunmaktadır (Mok and Dick 1991).

Varyans analizi sonuçlarına göre sucuk ve pastırma için çok çok önemli bulunan ($P < 0,001$) sıcaklık x nispi nem etkileşimi Şekil 4.3'te ve Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Sucuk için su buharı adsorpsiyonu üzerinde etkili olan sıcaklık x nispi nem ortamı etkileşimi



Şekil 4.4. Pastırma için su buharı adsorpsiyonu üzerinde etkili olan sıcaklık x nispi nem ortamı etkileşimi

Sucuk ve pastırma için su buharı adsorpsiyonu üzerinde etkili olan sıcaklık x nispi nem ortamı etkileşiminin seyri incelendiğinde, sıcaklığın artması ile birlikte tüm nispi nem ortamlarında nem adsorpsiyonunun düştüğü görülmektedir. %75,47 ve üzerindeki nispi nem ortamlarında, artan nispi neme paralel olarak düşüş düzeyi de artma kaydetmiştir.

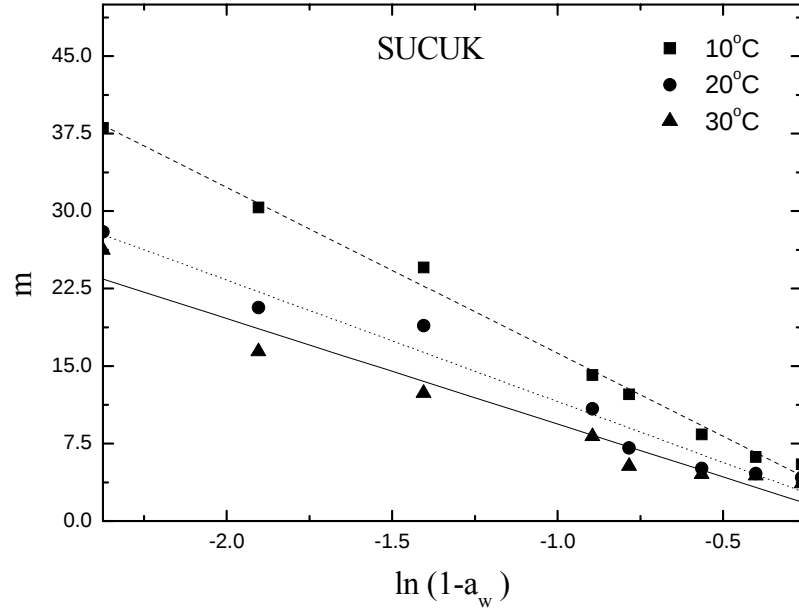
Su moleküllerinin kinetik enerjileri, artan sıcaklıkla artmıştır ve adsorbent görevi yapan sucuk ve pastırmanın bünyelerinde bulunan suyun hareketliliği de doğal olarak artmıştır. Çünkü yüksek sıcaklık, ekzotermik reaksiyonların hızını azaltmaktadır. Sonuçta yüksek nispi nem ortamlarında, adsorpsiyon hızları da düşmüştür.

4.3. Adsorpsiyon Verilerinin Farklı Matematik Modellere Uygunluklarının Belirlenmesi

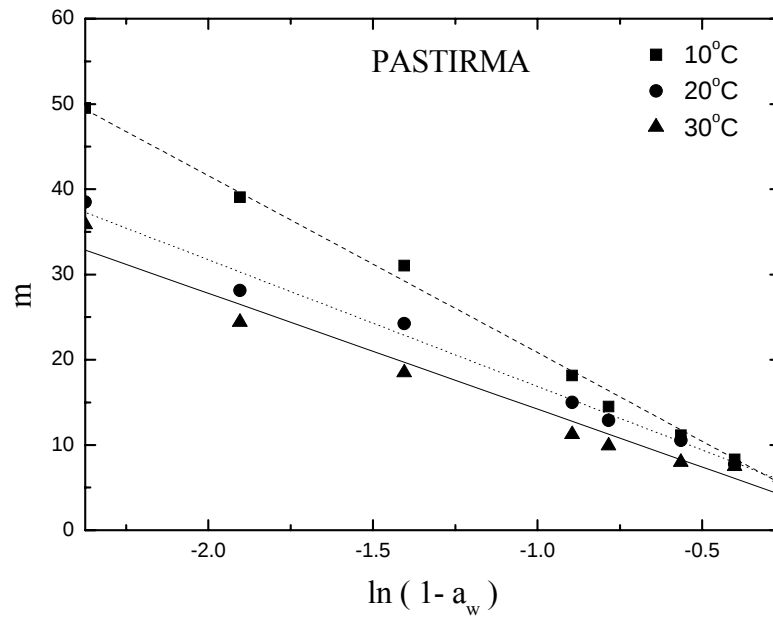
4.3.1. Smith Eşitliği

Aşağıdaki eşitliğe lineer regresyon analizi uygulanarak, $\ln (1-a_w)$ 'ye karşı m grafik edilmiş ve Şekil 4.5 ve 4.6'da görülen doğrular elde edilmiştir. W ve W_b sabitleri ise doğruların eğim ve kesim noktalarından elde edilmiştir.

$$m = W_b - W \ln (1 - a_w) \dots \dots \dots (4.1)$$



Şekil 4.5. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Smith eşitliği doğrusu



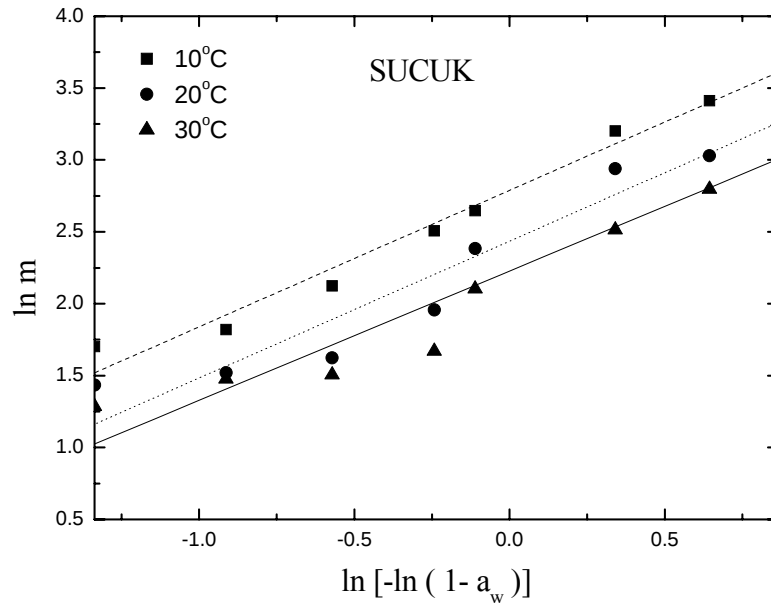
Şekil 4.6. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Smith eşitliği doğrusu

Şekillerden de görüldüğü gibi Smith eşitliği sucuk ve pastırmadan elde edilen adsorpsiyon verilerine 0,2-0,9 su aktivitesi aralığında, tüm sıcaklık derecelerinde en iyi uyum gösteren izoterm eşitliğidir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağımlılığını gösteren W değerlerinin, sucuk ve pastırmada sıcaklık artışı ile birlikte azalma kaydettiği belirlenmiştir.

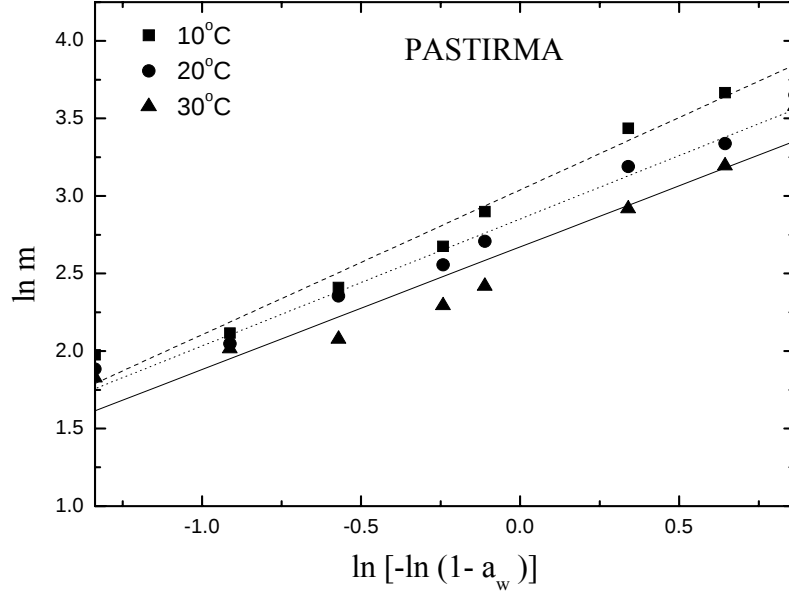
4.3.2. Henderson Eşitliği

Aşağıdaki eşitliğe lineer regresyon analizi uygulanarak, $\ln m$ 'ye karşı $\ln [-\ln (1 - a_w)]$ grafik edilmiş ve Şekil 4.7 ve şekil 4.8'de görülen doğrular elde edilmiştir. n_o ve k sabitleri ise doğruların eğim ve kesim noktalarından elde edilmiştir.

$$\ln [-\ln (1 - a_w)] = \ln k + n_o \ln m \dots\dots\dots(4.2)$$



Şekil 4.7. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Henderson eşitliği doğrusu



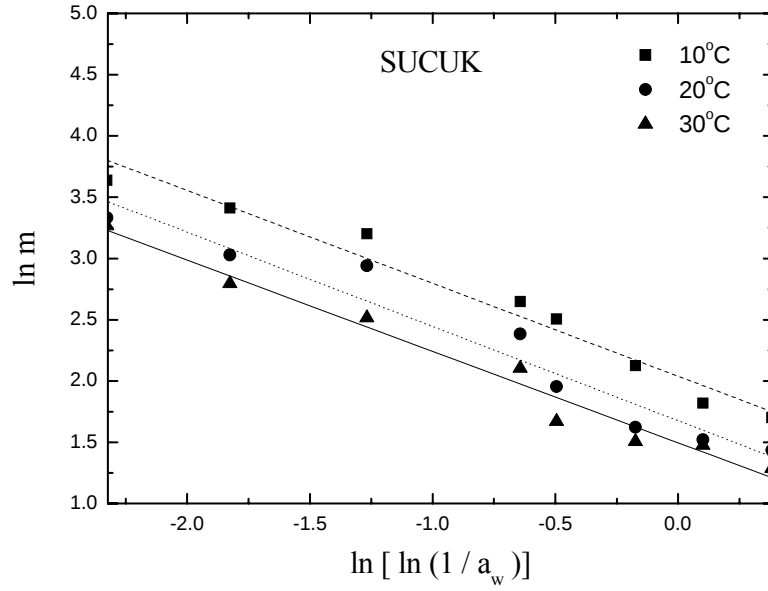
Şekil 4.8. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Henderson eşitliği doğrusu

Henderson eşitliği, pek çok gıdaya geniş ölçüde uygulanmaktadır (Rivzi 1995). Şekil 4.7 ve 4.8'den de görüldüğü gibi Henderson eşitliği, sucuk ve pastırmadan elde edilen adsorpsiyon verilerine 0,2–0,9 su aktivitesi aralığında, tüm sıcaklık derecelerinde yüksek bir uygunluk sağlamaktadır. Model, en iyi ikinci uyumu gösteren izoterm eşitliğidir. n_0 ve k sabitleri, nem adsorpsiyonu için mikro gözenekli yapının kararlılığını göstermektedir. Eşitlikteki n_0 ve k sabitlerinin değerleri ne kadar büyük olursa, adsorbentin mikro gözenekli yapısı da o kadar kararlıdır (Boki and Ohno, 1991; Erbaş *et al.* 2005). Gıdanın yapısına ve sıcaklığa bağlı olarak bu sabitler değişmektedir. Sucuk ve pastırmada n_0 ve k sabitlerinin değerleri, yüksek sıcaklıklarda, düşük sıcaklıklara nazaran daha küçük bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile sucuk ve pastırmanın mikro gözenekli yapısının kararlılığı azalmıştır. Çünkü sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorbentlerde yapısal değişiklikler meydana gelmiş ve mikro gözenekli yapının kararlılığı da olumsuz yönde etkilenmiştir.

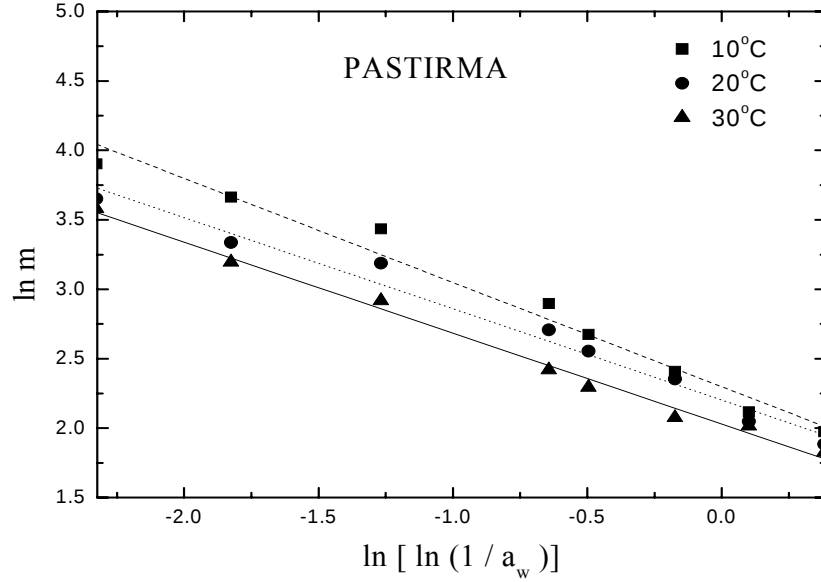
4.3.3. Halsey Eşitliği

Aşağıdaki eşitliğe lineer regresyon analizi uygulanarak, $\ln [\ln (1 / a_w)]$ 'ye karşı $\ln m$ grafik edilmiş ve Şekil 4.9 ve şekil 4.10'da görülen doğrular elde edilmiştir. n_o ve C sabitleri ise doğruların eğim ve kesim noktalarından elde edilmiştir.

$$\ln m = [(1 / n_o) \ln C] - (1 / n_o) \ln [\ln (1 / a_w)] \dots \dots \dots (4.3)$$



Şekil 4.9. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Halsey eşitliği doğrusu



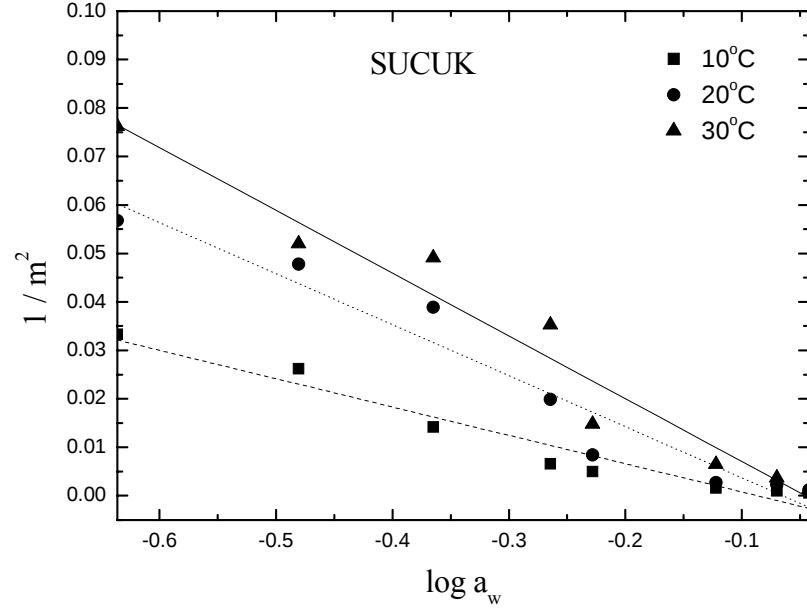
Şekil 4.10. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Halsey eşitliği doğrusu

Halsey eşitliği, gıdalarda sorpsiyon izotermelerini temsil etmede yaygın olarak kullanılan izoterm eşitliklerindendir (Ayrancı *et al.* 1990). Bu eşitlik, çok tabakalı oluşumu ifade etmektedir (Erbaş *et al.* 2005). Gıdanın tipine ve sıcaklığa bağlı olarak n_0 ve C sabitlerinin değerleri değişebilmektedir. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi Smith ve Henderson eşitliklerinden sonra Halsey eşitliği, sucuktan elde edilen adsorpsiyon verilerine uyum sağlayan üçüncü modeldir. Pastırmadan elde edilen adsorpsiyon verilerine bakıldığında ise Halsey eşitliği ile Henderson eşitliğindeki uyumun aynı olduğu görülmektedir.

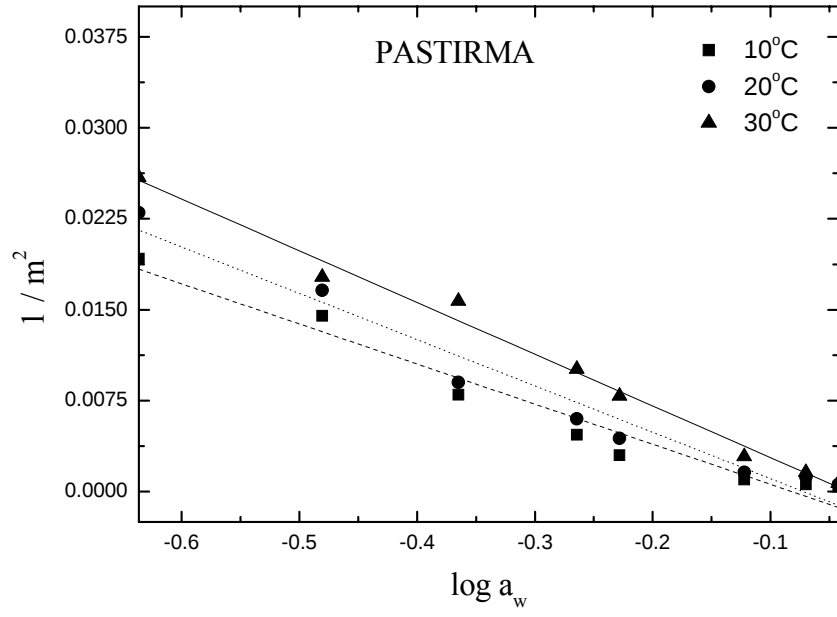
4.3.4. Harkins-Jura Eşitliği

Aşağıdaki eşitliğe lineer regresyon analizi uygulanarak, $\log a_w$ 'ye karşı $1 / m^2$ grafik edilmiş ve Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de görülen doğrular elde edilmiştir. A ve B sabitleri ise doğruların eğim ve kesim noktalarından elde edilmiştir.

$$1 / m^2 = (B / A) - (1 / A) \log a_w \dots \dots \dots (4.4)$$



Şekil 4.11. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Harkins-Jura eşitliği doğrusu



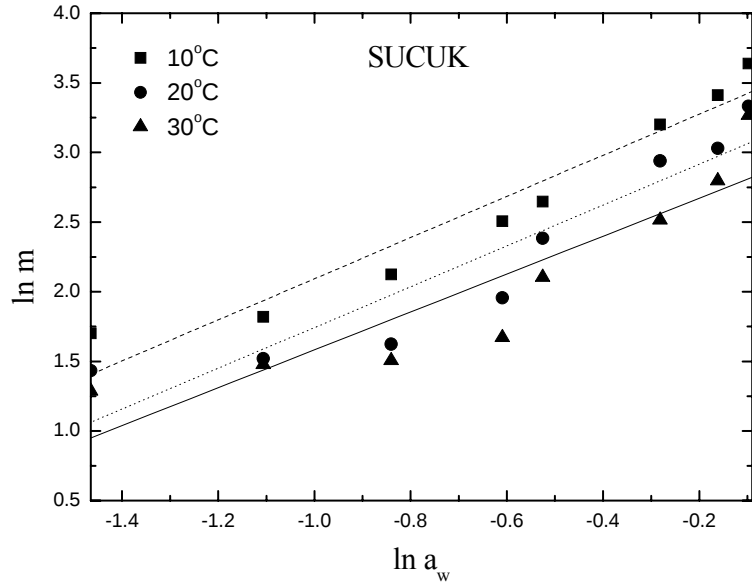
Şekil 4.12. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Harkins-Jura eşitliği doğrusu

Harkins-Jura eşitliği, çok tabakalı adsorpsiyon izotermlerine uygunluk göstermektedir. Sucuğun 0,2–0,9 su aktivitesi aralığında, tüm sıcaklık derecelerinde elde edilen adsorpsiyon verilerinin Harkins-Jura eşitliğine, dördüncü sırada uyum sağladığı Çizelge 4.10'daki korelasyon katsayılarına bakıldığında açıkça görülmektedir. Pastırmadan elde edilen adsorpsiyon verilerine bakıldığında ise Harkins-Jura eşitliğinin, Halsey ve Henderson eşitliklerinden sonra uyum gösteren bir model olduğu görülmektedir.

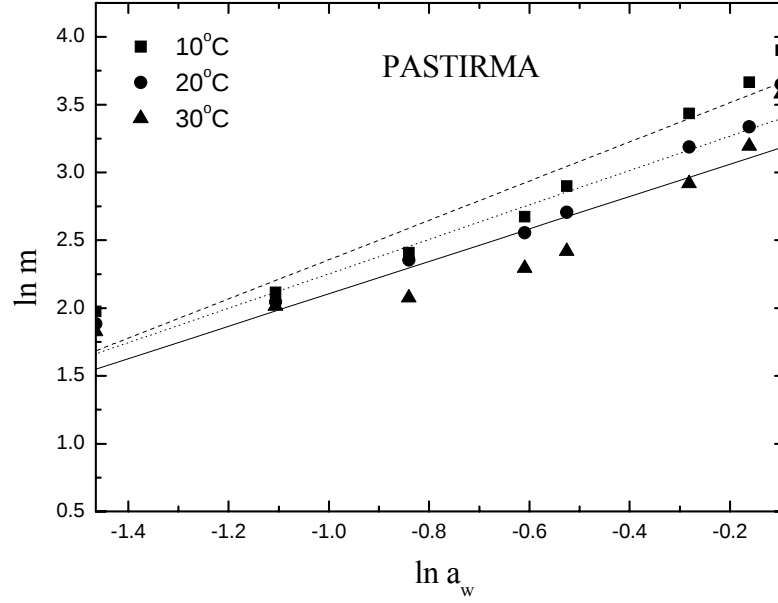
4.3.5. Freundlich Eşitliği

Aşağıdaki eşitliğe lineer regresyon analizi uygulanarak, $\ln a_w$ 'ye karşı $\ln m$ grafik edilmiş ve Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te görülen doğrular elde edilmiştir. n_o ve k sabitleri ise doğruların eğim ve kesim noktalarından elde edilmiştir.

$$\ln m = \ln k + (1 / n_o) \ln a_w \dots \dots \dots (4.5)$$



Şekil 4.13. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki Freundlich eşitliği doğrusu



Şekil 4.14. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki Freundlich eşitliği doğrusu

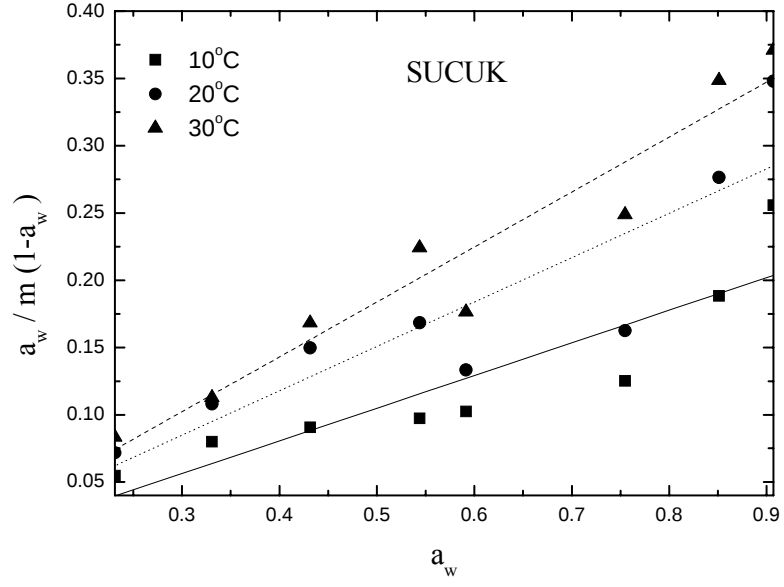
Freundlich eşitliğinden elde edilmiş Şekil 4.13, Şekil 4.14'teki doğrulara ve Çizelge 4.10'da yer alan korelasyon katsayılarına bakıldığında 0,2–0,9 su aktivitesi aralığında, tüm sıcaklık derecelerinde sucuk ve pastırmadan elde edilen adsorpsiyon verilerine bu eşitliğin daha az uyum gösterdiği görülmektedir. Bu eşitlikte yer alan k sabiti, tek tabaka değerine karşılık gelmektedir ve adsorbentin sorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. k sabiti, sıcaklığın yükselmesi ile birlikte devamlı azalmaktadır. Sucuk ve pastırmanın k sabitlerine bakıldığında artan sıcaklıkla beraber adsorpsiyon kapasitesinin düşüş kaydettiği açıkça görülmektedir. Fakat sıcaklığın yükselmesi ile birlikte n_0 sabitinin değerleri artmış, adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsü olan eğim ise $(1 / n_0)$ azalmıştır (Adamson 1990).

4.3.6. BET Eşitliği

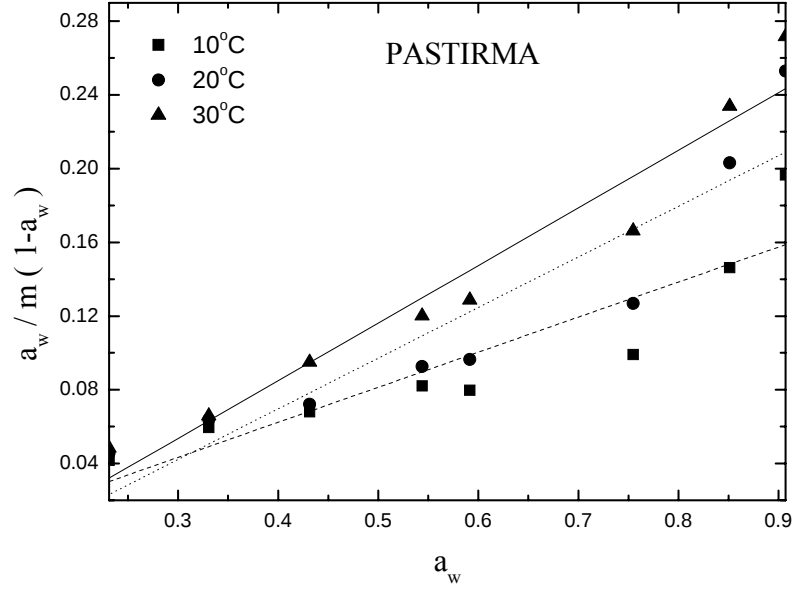
Aşağıdaki eşitliğe lineer regresyon analizi uygulanarak, a_w 'ye karşı $a_w / m (1 - a_w)$ grafik edilmiş ve Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da görülen doğrular elde edilmiştir. C ve m_0

sabitleri ise doğruların eğim ve kesim noktalarından elde edilmiştir.

$$a_w / m (1 - a_w) = 1 / (m_0 C) + [(C - 1) / (m_0 C)] a_w \dots \dots \dots (4.6)$$



Şekil 4.15. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki BET eşitliği doğrusu



Şekil 4.16. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki BET eşitliği doğrusu

BET eşitliği, gıda izoterm eşitliklerinden en popüler olanıdır (Brunauer *et al.* 1938; Labuza 1968; Ayrancı *et al.* 1990). Kurutulmuş materyallerin, fiziksel ve kimyasal kararlılıkları ile ilişkili olan; lipid oksidasyonu, enzim aktivitesi, enzimatik olmayan esmerleşme, tat bileşenlerinin korunması ve yapısal özellikler bakımından (Menkov 2000d), özellikle gıda bozulmaları çalışmalarında önemli bir parametre olan tek tabaka nem miktarı, BET eşitliği ile belirlenmektedir (Ayrancı *et al.* 1990; Lahsasni *et al.* 2004).

Tek tabaka nem miktarı (m_0) değeri, gıdaların bozulmasında ve depolamasında önem arz eden bir parametredir (Erbaş *et al.* 2005). Çünkü adsorbentin sorpsiyon kapasitesi ve su buharı için polar bölgelerin kullanılabilirliğinin bir göstergesidir (Chung and Pfof 1967a; Chung and Pfof 1967b). Denge nem miktarı, bu değer üzerinde olduğunda pek çok kimyasal ve enzimatik reaksiyon artış göstermekte, mikrobiyal kontaminasyonlar gelişmekte ve ürün bozulmaktadır (Labuza 1968; Chauhan and Bains 1990). Kurutulmuş gıdalarda m_0 değerinin yüksek olması sıralanan sebeplerden dolayı istenmemektedir.

BET izoterm modeli için temel varsayımlar şunlardır:

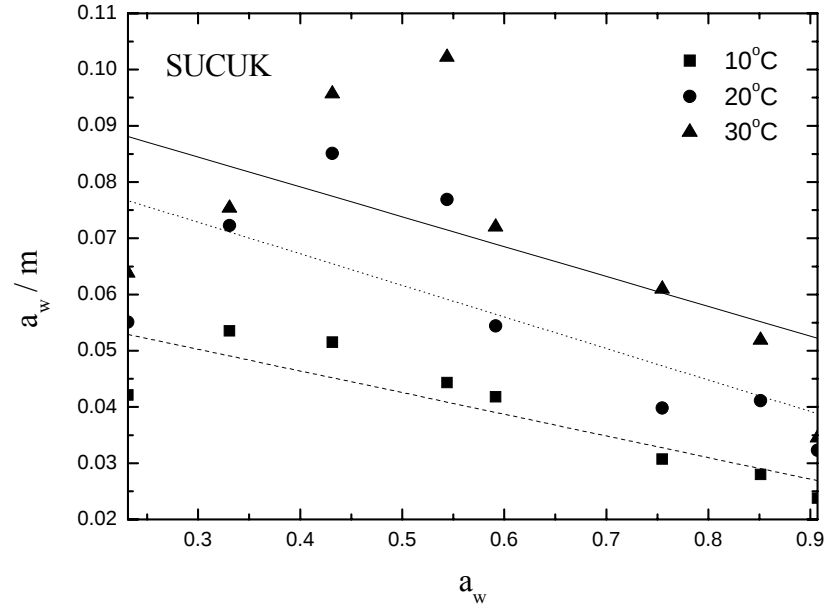
- İlk tabakadaki sorpsiyon ısısı sabittir ve buharlaşmadaki toplam ısıya eşittir.
- Sorpsiyon ısısı, tek tabakanın üzerindeki tüm tabakalarda buharlaşma ısısına eşittir.
- Sorpsiyon, sadece spesifik yüzeyler üzerinde gerçekleşmektedir.

Bu varsayımlar, pek çok materyal için tamamen doğru olmadığından, BET modeli genellikle 0,1–0,5 su aktivitesi aralığında geçerli olmaktadır (Labuza 1968; Demertzis *et al.* 1989; Ayrancı *et al.* 1990). Bu araştırmada sucuk ve pastırmanın 10, 20 ve 30°C’de 0,2–0,5 a_w aralığında BET eşitliği sabitleri saptanmıştır. Sucukta her bir sıcaklığa ait korelasyon katsayıları sırasıyla; 0,948, 0,985 ve 0,993 olarak belirlenmiştir. Pastırmada her bir sıcaklığa ait korelasyon katsayıları sırasıyla; 0,991, 0,991 ve 0,996 olarak tespit edilmiştir. Korelasyon katsayılarına bakıldığında BET eşitliğinin, 0,2–0,5 a_w aralığında, 0,2–0,9 a_w aralığına nazaran daha iyi uyum sağladığı açıkça görülmektedir. Sucuk adsorpsiyon verilerine bu eşitliğin uygulanması sonucu çok düşük bir uyumun elde edildiği Şekil 4.15 ve Çizelge 4.10’na bakıldığında anlaşılmaktadır. Pastırma için ise en düşük uyumu kaydettiği Şekil 4.16’da yer alan doğrulardaki kırılmadan görülmektedir. Tek tabaka nem miktarı (m_o) değeri, Çizelge 4.10’dan da görüldüğü gibi hem sucuk, hem de pastırmada sıcaklığın artmasıyla birlikte azalmaktadır. Yapılan pek çok çalışmada da bu duruma rastlanılmaktadır (Iglesias and Chirife 1984; Andrieu *et al.* 1985; Labuza *et al.* 1985; Ayrancı *et al.* 1990; Ertugay 1996; Ertugay *et al.* 2000; Menkov 2000d; Kaymak-Ertekin and Sultanoğlu 2001; Aktaş and Gürses 2005; Erbaş *et al.* 2005).

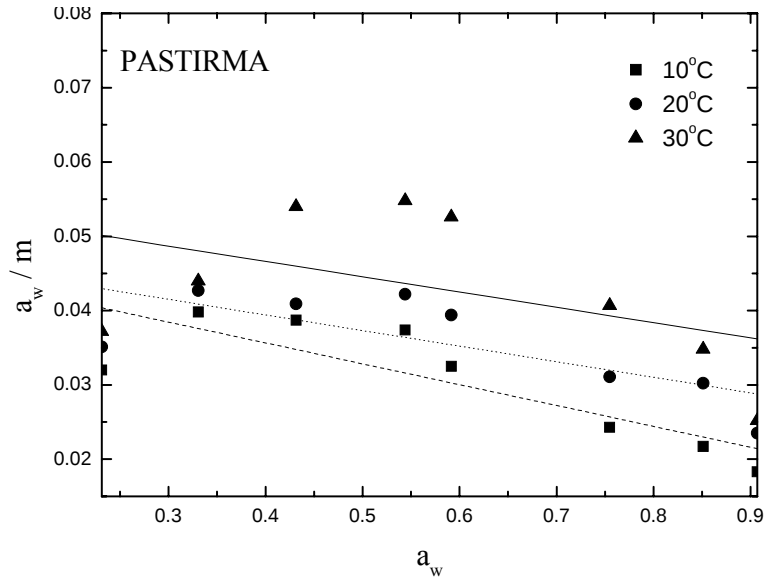
4.3.7. GAB Eşitliği

Aşağıdaki eşitliğe lineer regresyon analizi uygulanarak, a_w ’ye karşı a_w / m grafik edilmiş ve Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de görülen doğrular elde edilmiştir. K' , C ve m_m sabitleri ise doğruların eğim ve kesim noktalarından elde edilmiştir.

$$m / m_m = K' C a_w / (1 - C a_w)[1 + (K' - 1) C a_w] \dots (4.7)$$



Şekil 4.17. Sucuk'un 10, 20 ve 30°C'deki GAB eşitliği doğrusu



Şekil 4.18. Pastırma'nın 10, 20 ve 30°C'deki GAB eşitliği doğrusu

Son yıllarda GAB eşitliği, sorpsiyon izotermi için yaygın olarak kabul görmekte (Ayrancı *et al.* 1990; Timmermann *et al.* 2001) ve çeşitli gıdalara başarı ile uygulanabilmektedir (Kaymak-Ertekin and Sultanoğlu 2001). Sorpsiyon verilerine göre yapılan işlem ile GAB eşitliği, sadece tek tabaka nem miktarı değeri hakkında bilgi vermekle kalmayıp, aynı zamanda da sorpsiyonda tek tabaka ve çoklu tabakadaki sıcaklık ile ilgili kullanışlı bilgiler vermektedir. m , denge nem miktarını; m_m , tek tabaka nem miktarını; a_w , su aktivitesini; C , birinci tabakadaki sıcaklıkla ilgili Guggenheim sabitini ve K' , çoklu tabakadaki toplam sıcaklıkla ilişkili faktördür. Tek tabaka nem miktarı, GAB (m_m) ve BET (m_o) modellerinin her ikisinde de sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. m_m , değeri, dikkate değer ölçüde m_o değerinden yüksek bulunmuştur (Ayrancı *et al.* 1990). Şekil 4.17'ye, Şekil 4.18'e ve korelasyon katsayılarına bakıldığında, GAB eşitliğinin, sucuk ve pastırmada düşük bir uyum gösterdiği görülmektedir.

Sorpsiyon verilerinin tüm su aktivitesi seviyelerinde (0,2–0,9), 10, 20 ve 30°C'de, farklı matematik modellere uygunlukları sucuk ve pastırma için sırasıyla aşağıdaki gibidir.

- **Sucuk:** Smith > Henderson > Halsey > Harkins-Jura > Freundlich > BET > GAB
- **Pastırma:** Smith > Henderson = Halsey > Harkins-Jura > Freundlich > GAB > BET

Çizelge 4.10. İzoterm eşitliklerinden elde edilen eşitlik sabitleri

ÖRNEK	SICAKLIK	İZOTERM EŞİTLİĞİ						
		Smith	Henderson	Halsey	Harkins-Jura	Freundlich	BET	GAB
SUCUK	10°C	W = 16,068 W _b = 0,162 r = 0,997	k = 16,2647 n _o = 0,950 r = 0,990	C = 0,9895 n _o = 1,3192 r = 0,985	A = 17,2413 B = -0,9999 r = 0,974	k = 35,5521 n _o = 0,6770 r = 0,967	C = -13,2941 m _o = 4,4247 r = 0,898	m _m = 7,5592 C = 0,9114 r = 0,895 K' = 4,0096
	20°C	W = 11,773 W _b = -0,224 r = 0,985	k = 11,4158 n _o = 0,952 r = 0,968	C = 0,7777 n _o = 1,2987 r = 0,974	A = 9,5238 B = -0,0666 r = 0,973	k = 24,7790 n _o = 0,6816 r = 0,935	C = -22,5714 m _o = 3,1645 r = 0,887	m _m = 4,1213 C = 0,9675 r = 0,753 K' = 7,8865
	30°C	W = 10,223 W _b = -0,850 r = 0,974	k = 9,2720 n _o = 0,900 r = 0,957	C = 0,6951 n _o = 1,3404 r = 0,988	A = 7,6923 B = -0,0461 r = 0,979	k = 18,9916 n _o = 0,7347 r = 0,908	C = -19,4 m _o = 2,5773 r = 0,965	m _m = 2,8763 C = 0,9858 r = 0,844 K' = 71,9748
PASTIRMA	10°C	W = 20,770 W _b = 0,057 r = 0,997	k = 20,8843 n _o = 0,934 r = 0,989	C = 1,1197 n _o = 1,3333 r = 0,989	A = 30,3030 B = -0,0909 r = 0,980	k = 44,9252 n _o = 0,6906 r = 0,962	C = -12,5714 m _o = 5,6818 r = 0,913	m _m = 8,9402 C = 0,9260 r = 0,921 K' = 5,1842
	20°C	W = 14,877 W _b = 1,972	k = 17,3050 n _o = 0,819	C = 1,2094 n _o = 1,5220	A = 26,3157 B = -0,0639	k = 33,8859 n _o = 0,7867	C = -5,875 m _o = 4,2553	m _m = 8,1506 C = 0,8764 r = 0,925 K' = 6,2777
	30°C	W = 13,583 W _b = 0,615 r = 0,983	k = 14,4544 n _o = 0,790 r = 0,966	C = 1,1306 n _o = 1,5267 r = 0,997	A = 23,2558 B = -0,0232 r = 0,995	k = 27,1397 n _o = 0,8361 r = 0,917	C = -6,825 m _o = 3,6630 r = 0,972	m _m = 4,8723 C = 0,9522 r = 0,972 K' = -538,86

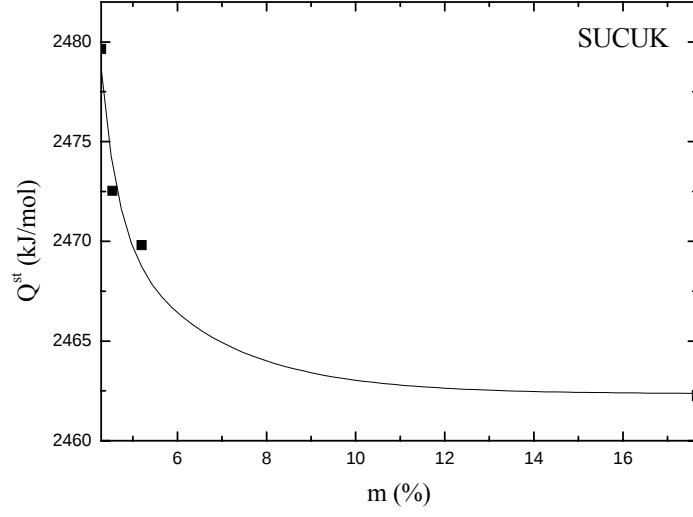
4.4. Sorpsiyon İzosterik Isılarının Hesaplanması

İzosterik sorpsiyon ısısı, su molekülleri ile suyu bağlayan yüzeyler arasındaki bağ enerjisi olarak da tanımlanabilir (Öztekin ve Soysal 2000; Kaymak-Ertekin and Sultanoğlu 2001). Sorpsiyon ısısı, gıdaların termodinamik yönden analiz edilmesinde önemli bir parametredir (Chung and Pfof 1967a). Sucuk ve pastırmanın izosterik ısı değerleri ve yüzde su içerikleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

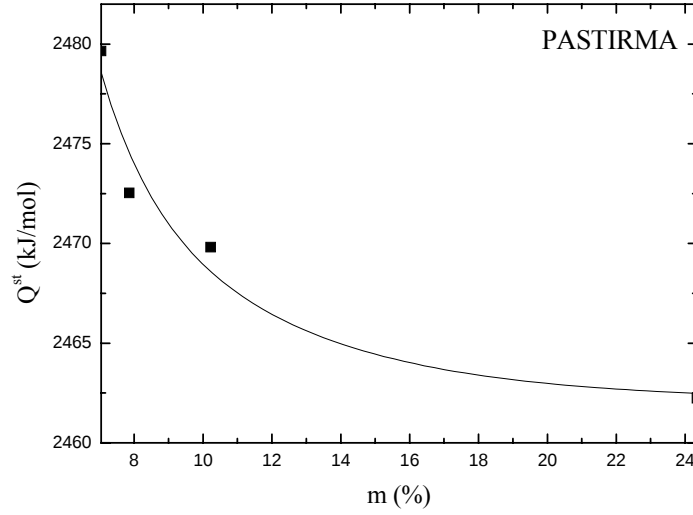
Çizelge 4.11. Sucuk ve pastırmanın izosterik ısıları

ÖRNEK	İZOSTERİK ISI (kJ / mol)	m (%)
SUCUK	2479,646	4,2877
	2472,537	4,5414
	2469,813	5,1938
	2462,238	17,6604
PASTIRMA	2479,646	7,0435
	2472,537	7,8604
	2469,813	10,2248
	2462,238	24,3420

Çizelge 4.11’den de görüldüğü üzere sucuk ve pastırmada, su içeriğinin artmasıyla birlikte adsorpsiyon izosterik ısı değerlerinin de azaldığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.19 ve 4.20’de ise adsorpsiyon izosterik ısıları su içeriklerinin fonksiyonu olarak grafik edilmiştir.



Şekil 4.19. Sucuk'un adsorpsiyon izosterik ısılarının su içeriklerinin fonksiyonu olarak gösterilmesi

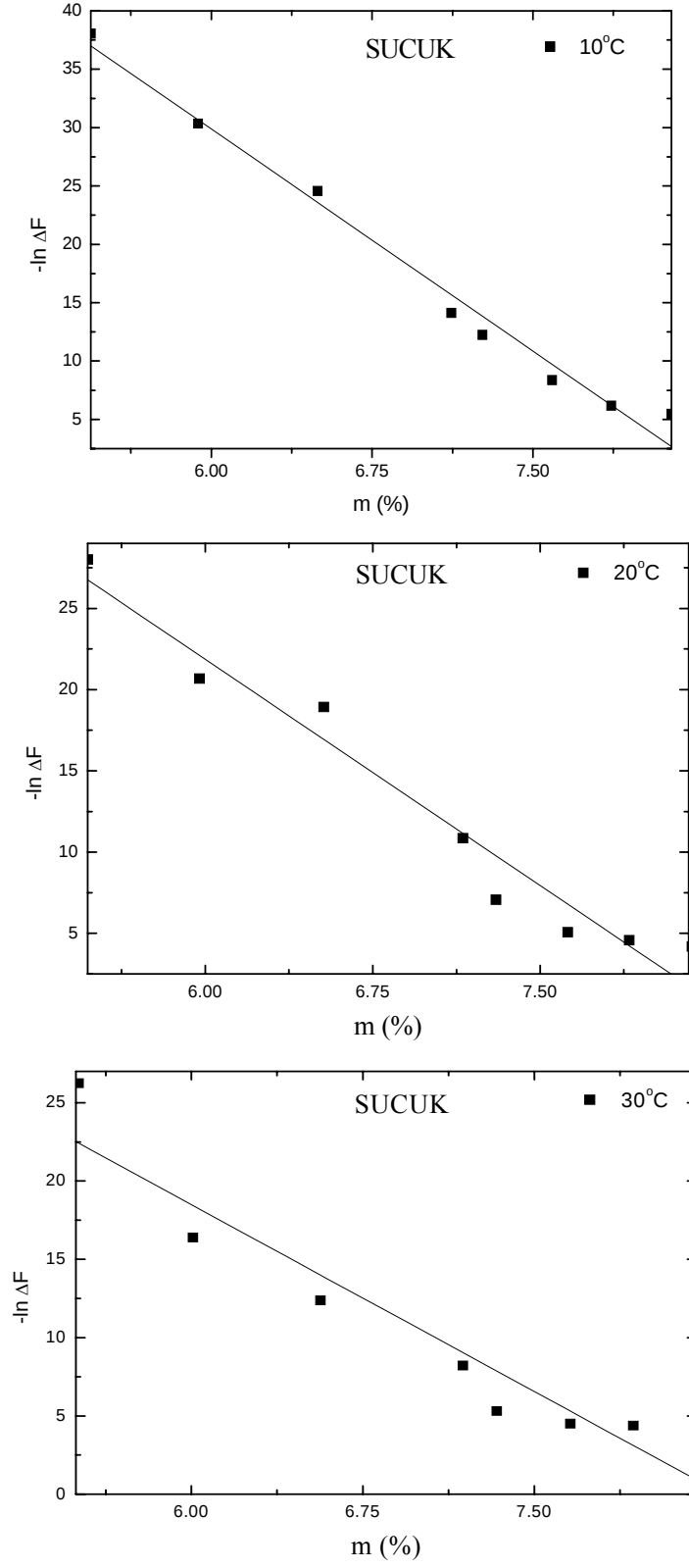


Şekil 4.20. Pastırma'nın adsorpsiyon izosterik ısılarının su içeriklerinin fonksiyonu olarak gösterilmesi

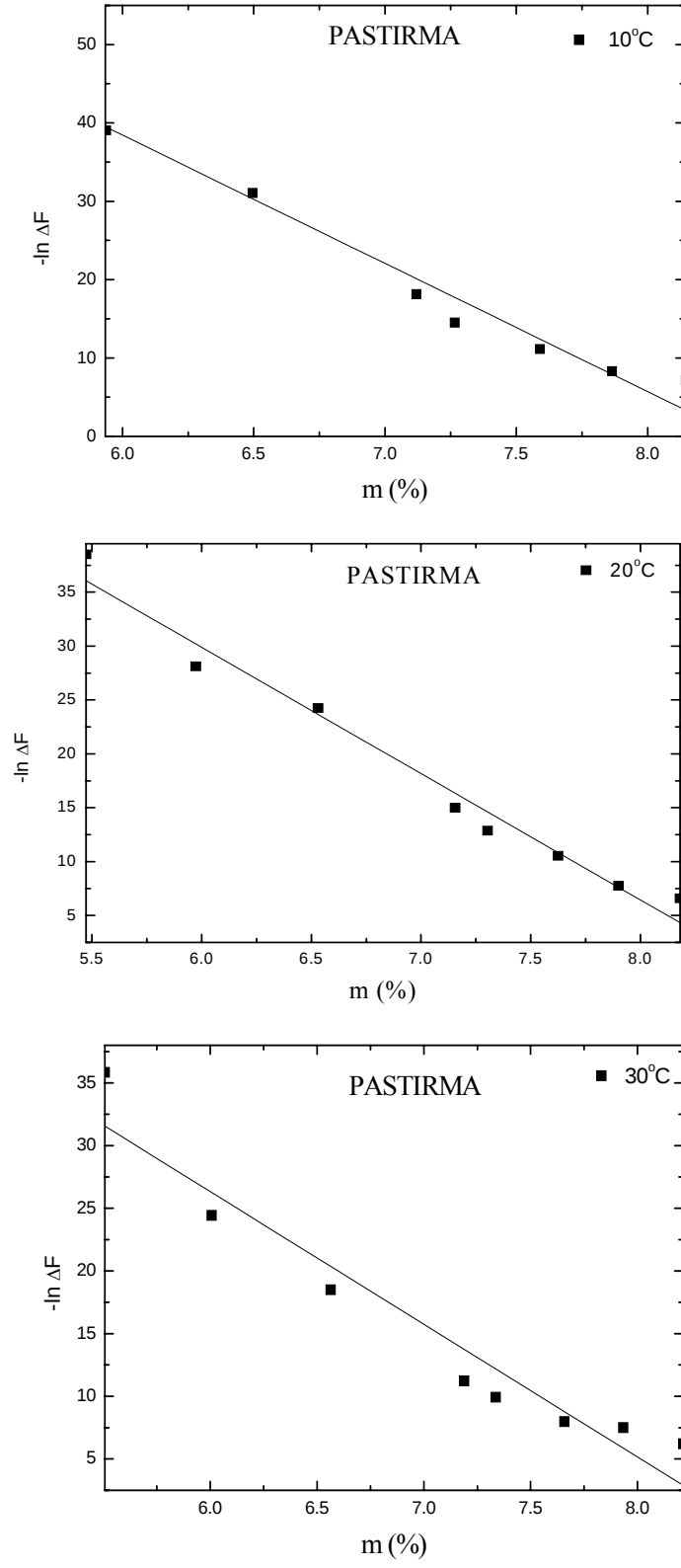
Şekil 4.19 ve 4.20’den de görüldüğü gibi sucuk ve pastırmada izosterik ısı, artan su içeriği ile birlikte hızlı bir şekilde azalmaktadır. Literatüre bakıldığında da benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir (Chung and Pfoest 1967a; Hayakawa *et al.* 1978; Igbeka and Blaisdel 1982; Roman *et al.* 1982; Aguerre *et al.* 1984; Andrieu *et al.* 1985; Benado and Rivzi 1985; Ezeike 1988; Iglesias *et al.* 1989; Apostolopoulos and Gilbert 1990; Ayrancı *et al.* 1990; Tsami *et al.* 1990b; Achoba *et al.* 1991; Rovedo *et al.* 1993; Sahbaz *et al.* 1999; Irzyniec and Klimczak 2003; McMinn and Magee 2003; Falade and Uzo-Peters 2004; Aktaş and Gürses 2005; Kumar *et al.* 2005). Iglesias and Chirife (1976), önceden pişirilmiş balık ve tavuk etinin adsorpsiyon net izosterik ısılarını, su içeriklerinin fonksiyonu olarak grafik etmişler ve artan su içeriğiyle birlikte net izosterik ısı değerlerinin azaldığını belirlemişlerdir. Domuz ve sığır etlerinin izosterik ısılarının, nem miktarının artmasıyla birlikte azaldığı tespit edilmiştir (Delgado and Sun 2002b).

4.5. Sorpsiyon Serbest Enerji Değerlerinin Hesaplanması

Sucuk ve pastırmaya ait serbest enerji değerlerine karşı su içerikleri aşağıda grafik edilmiştir. Grafiklere bakılacak olursa serbest enerji değişimleri, su içeriğinin artmasıyla sürekli olarak azalmaktadır. Serbest enerji değişimi, buhar fazından katı yüzeyine ya da katı yüzeyinden buhar fazına su moleküllerinin transferi için gerekli olan enerji olduğuna göre; su içeriğinin artmasına paralel olarak adsorplanacak su moleküllerinin her biri için harcanması gereken enerji miktarı da artacaktır. Serbest enerji değişimi, adsorpsiyon prosesinde yapılabilir işin ölçüsü olarak dikkate alınabilir (Chung and Pfoest 1967a). Kısaca sucuk ve pastırmada nem miktarının artması, adsorplanacak her bir molekülün transferi için daha fazla enerjiye ihtiyaç olduğunun, serbest enerji değerinin ($-\Delta F$) azaldığının ve sorpsiyonda yapılabilir işin büyüklüğünün arttığının da bir göstergesidir. Su içeriğinin azalımı ile bu durum tam aksi bir seyir izlemekte, sorpsiyonda yapılabilir işin büyüklüğü azalmakta ve serbest enerji değeri ($-\Delta F$) artmaktadır.



Şekil 4.21. Sucuk'un su içeriği ve serbest enerji değeri arasındaki ilişki: a) 10°C, b) 20°C, c) 30°C



Şekil 4.22. Pastırma'nın su içeriği ve serbest enerji değeri arasındaki ilişki: a) 10°C, b) 20°C, c) 30

Çizelge 4.12. Sucuk ve pastırmanın serbest enerji eşitliğinden elde edilen eşitlik sabitleri

SICAKLIK	SUCUK	PASTIRMA
10°C	A= 8,333 B= - 0,078 r= 0,992	A= 8,321 B= - 0,060 r= 0,990
20°C	A= 8,298 B= - 0,078 r= 0,978	A= 8,512 B= - 0,083 r= 0,988
30°C	A= 8,213, B= - 0,115 r= 0,955	A= 8,391 B= - 0,088 r= 0,933

Çizelge 4.12’de serbest enerji eşitliğinden yararlanılarak elde edilen sucuk ve pastırmaya ait A ve B eşitlik sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir. Gıdaların mikro gözenekli yapısının kararlılığı hakkında bilgi edinebilmek amacıyla serbest enerji eşitliklerinden yararlanılmaktadır. Eşitlik sabitlerinin değerlerinin büyük olması mikro gözenekli yapının da kararlı olduğunun bir göstergesidir (Ertugay 1996).

5. SONUÇ

Bu araştırmada sucuk ve pastırmanın adsorpsiyon izoterm eğrilerinin, Tip II sigmoidal izotermi olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile su buharı adsorpsiyonunun azaldığı saptanmıştır. Ortamın nispi nemindeki artışa paralel olarak adsorpsiyonun arttığı tespit edilmiştir. Su buharı adsorpsiyon verilerinin farklı matematik modellere uygunlukları belirlenmiştir. Sorpsiyon izosterik ısılarının (Q^{st}) ve sorpsiyon serbest enerji değişimlerinin (ΔF), su buharı adsorpsiyonunun artması ile birlikte azalma kaydettiği görülmüştür.

Avrupa topluluğuna girmeye aday olan ülkemizde, gıda sanayiinde ileriye dönük gelişimin sağlanabilmesi, dışsatım pazarının büyütülebilmesi, teknolojik ihtiyaçlara cevap verilebilmesi ve gıdaların uygun normlarda  retilibilmesi bakımından kullanılacak hammaddenin özelliklerine ve üretim teknolojisine önem vermek gerekmektedir. Bu alışma ile hem besin değeri açısından hem de ekonomik açıdan önemli gıdalar arasında yer alan sucuk ve pastırmanın, adsorpsiyon özellikleri, adsorpsiyon izosterik ısılarının ve serbest enerji değişimlerinin belirlenmesiyle; ürün kalitesinin maksimum düzeyde korunabilmesi, uygun ambalaj materyalinin seçilebilmesi, uygun depolama koşullarının saptanabilmesi, uygulanacak teknolojik işlemler için belli normların belirlenebilmesi, üretim maliyetlerinin minimize edilebilmesi ile sanayicilere yardımcı olunabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Achoba, I.I., Elephede, J.A., Agbaji, A.S. and Agbaji, E.B., 1991. Moisture isotherms of cornchips at three temperature. *International Journal of Food Science and Technology*, 26, 547-552.
- Adamson, A.W., 1960. *Physical Chemistry of Surfaces*. Fifth Edition. Department of Chemistry, University of Southern California. Los Angeles, California. A wiley-interscience publication, 630 p, New York.
- Adamson, A.W., 1990. *Physical Chemistry of Surfaces*. Fifth Edition. Department of Chemistry, University of Southern California. Los Angeles, California. A wiley-interscience publication, 609 p, New York.
- Agrawal, K.K., Clary, B.L. and Nelson, G.L., 1971. Investigation into the theories of desorption isotherms for rough rice and peanuts. *Journal of Food Science*, 36 (5), 919-924.
- Aguerre, R.J., Suarez, C. and Viollaz, P.E., 1984. Calculation of the variation of the heat of desorption with moisture content on the basis of the BET theory. *Journal of Food Technology*, 19, 325-331.
- Ahmed, J., Khan, A.R. and Hanan, A.S., 2004. Moisture adsorption of an Arabian sweet (basbusa) at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 64, 187-192.
- Aktaş, N. and Gürses, A., 2005. Moisture adsorption properties and adsorption isosteric heat of dehydrated slices of Pastirma (Turkish dry meat product). *Meat Science*, 71, 571-576.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M. and Magee, T.R.A., 2004. Water sorption of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, 62, 135-142.
- Andrieu, J., Stamatopoulos, A. and Zafiropoulos, M., 1985. Equation for fitting desorption isotherms of durum wheat pasta. *Journal of Food Technology*, 20, 651-657.
- Andrieu, J., Stamatopoulos, A. and Zafiropoulos, M., 1986. Corn pasta water desorption isotherms. *Lebensm.-Wiss.u.-Tech.* 19, 415-418.
- Apostolopoulos, D. and Gilbert, S., 1990. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, 55 (2), 475-477.
- Arslan, N. and Toğrul, H., 2005. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 69, 133-145.
- Ayrancı, E., Ayrancı G. and Doğantan, Z., 1990. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*, 55 (6), 1591-1594.
- Ayrancı, E. and Duman, O., 2005. Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C. *Journal of Food Engineering*, 70, 83-91.

- Balaban, M.O., Zuritz, C.A., Singh, R.P. and Hayakawa, K.I., 1987. Estimation of heat of moisture sorption and improved criteria for evaluating moisture sorption isotherm equations for foods. *Journal of Food Process Engineering*, 10, 53-70.
- Bellegha, S., Sahli, A., Glenza, A. and Kechaou, N., 2005. Isohalic sorption isotherm of sardine (*Sardinella aurita*) experimental determination and modelling. *Journal of Food Engineering*, 68, 105-111.
- Benado, A.L. and Rivzi, S.S.H., 1985. Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. *Journal of Food Science*, 50, 101-105.
- Boki, K. and Ohno, S., 1991. Equilibrium isotherm equations to represent moisture sorption on starch. *Journal of Food Science*, 56 (4), 1106.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemists' Society*, 60, 309-319.
- Cadden, A.M., 1988. Moisture sorption characteristics of several food fibers. *Journal of Food Science*, 53 (4), 1150-1154.
- Cemeroğlu, B. ve Acar, J., 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Başkent Klşe Matbaacılık, 508 s, Ankara.
- Chauhan, G.S. and Bains, G.S., 1990. Equilibrium moisture content, BET monolayer moisture and crispness of extruded rice-legume snacks. *Journal of Food Science and Technology*, 25, 360-363.
- Chung, D.S. and Pfost, H.B., 1967a. Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. Part I: Heat and free energy changes of adsorption and desorption. *Trans. of the ASAE*. p. 549-555.
- Chung, D.S. and Pfost, H.B., 1967b. Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. Part II: Development of the general isotherm equation. *Trans. of the ASAE*. p. 552.
- Comaposada, J., Gou, P. and Arnau, J., 2000. The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. *Meat Science*, 55 (3), 291-295.
- Corzo, O. and Fuentes, A., 2004. Moisture sorption isotherms and modelling for pre-cooked flours of pigeon pea (*Cajanus cajan* L millsp) and lima bean (*Canavalia ensiformis*). *Journal of Food Engineering*, 65, 443-448.
- Debnath, S., Hemavathy, J. and Bhat, K.K., 2002. Moisture sorption studies on onion powder. *Food Chemistry*, 78, 479-482.
- De Gois, V.A. and Cal-Vidal, J., 1986. Water sorption characteristics of freeze dried papaya in powdered and granular forms, *Can. Inst. Food Sci. Tech. J.*, 19 (1), 7-11.
- Delgado, E.A. and Sun D.-W., 2001. Heat and mass transfer models for predicting freezing processes a review. *Journal of Food Engineering*, 47 (3), 157-174.
- Delgado, E.A. and Sun D.-W., 2002a. Desorption isotherm and glass transition temperature for chicken meat. *Journal of Food Engineering*, 55 (1), 1-8.
- Delgado, E.A. and Sun D.-W., 2002b. Desorption isotherms for cooked and cured beef and pork. *Journal of Food Engineering*, 51 (2), 163-170.
- Demertzis, P.G., Riganokos, K.A. and Kontominas, M.G. 1989. Water sorption isotherms of crystalline raffinose by inverse gas chromatography. *International Journal of Food Science and Technology*, 24, 629-636.
- Erbaş, M., Ertugay, M.F. and Certel, M., 2005. Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering*, 69, 191-198.

- Ertugay, M.F., 1996. Bazı tahıl çeşitlerinin su aktivitesi, su buharı sorpsiyon izotermmleri, izosterik ısıları ve serbest enerji değişimlerine sıcaklığın etkisi ile sorpsiyon verilerinin farklı izoterm eşitliklerine uygunluklarının belirlenmesi. Ph D Thesis Atatürk Üni. Ziraat Fak. Erzurum.
- Ertugay, M.F., Certel, M. and Gürses, A., 2000. Moisture adsorption isotherms of Tarhana at 25°C and 35°C and the investigation of fitness of various isotherm equations to moisture sorption data of Tarhana. Journal of Science of Food and Agriculture, 80, 2001-2004.
- Ezeike, G.O.I., 1988. Hygroscopic characteristics of unshelled egusi (melon) seeds.. International Journal of Food Science and Technology, 23, 511-519.
- Falade, K.O and Uzo-Peters, P.I., 2004. Water sorption isotherms and heat of sorption of osmotically pretreated and oven-dried papaya varieties. Journal of Food, Agriculture and Environment, 2 (3&4), 34-39.
- Fellows, P.J., 1988. Basic Principles. Food Processing Technology. Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 31-70.
- Fennema, O.R., 1985. Water and Ice. Food Chemistry, Ed: O.R. Fennema. Marcel Dekker Inc., Madison, New York, 25-67.
- Filho, J.F.L., Romanelli, P.F., Barboza, S.H.R., Gabas, A.L. and Romero, J.T., 2002. Sorption isotherms of alligator's meat (*Caiman crocodilus yacare*). Jornal of Food Engineering, 52, 201-206.
- Gökalp, H.Y., Kaya. M., Tülek, Y. ve Zorba. Ö., 1993. Et Ürünlerinde Kalite Kontrolü ve Laboratuar Uygulama Klavuzu. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 751, 287s, Erzurum.
- Gökalp, H.Y., Kaya. M. ve Zorba. Ö., 1999. Et Ürünleri İşleme Mühendisliği. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 786, 561 s, Erzurum.
- Hayakawa, K.I., Matas, J. and Hwang, M.P., 1978. Moisture sorption isotherms of coffee products, Journal of Food Science, 43, 1026-1027.
- Heldman, D.R. and Singh, R.P., 1993. Introduction to Food Engineering, Acedemic Pres, Inc. 1250 Sixth Avenue, San Diego, California 92101-4311 USA.
- Hışıl, Y. ve Karakaya, S. 1992. Su Aktivitesi ve Gıdalardaki Rolü. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi, 10 (2), 197-214.
- Hışıl, Y. ve İçier, F., 1997. Su Aktivitesinin Vitaminler Üzerine Etkisi. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi, 15 (1-2), 59-74.
- Hultin, H.O., 1985. Characteristics of Muscle Tissue. Food Chemistry, Ed: O.R. Fennema. Marcel Dekker Inc., Madison, New York, 725-789.
- Ibanoglu, S., Kaya, S. and Kaya, A., 1999. Evaluation of sorption properties of Turkish tarhana powder. Nahrung, 43 (2), 122-125.
- Igbeka, J.C. and Blaisdel, J.L., 1982. Moisture isotherms of a processed meat product- Bologna. Jornal of Food Technology, 17, 37-46.
- Iglesias, H.A. and Chirife, J., 1976. Equilibrium moisture content of air dried beef- Dependence on drying temperature. Journal of Food Technology, 11, 565-573.
- Iglesias, H.A. and Chirife, J., 1984. Tecnical note: correlation of BET monolayer moisture content in foods with temperature. Journal of Food Technology, 19, 503-506.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. and Ferro Fontan, C., 1986. Temperature dependence of water sorption isotherms of some foods, Journal of Food Science, 51 (3), 551-553.

- Iglesias, H.A., Chirife, J. and Ferro Fontan, C., 1989. On the temperature dependence of isosteric heats of water sorption in dehydrated foods, *Journal of Food Science*, 54 (6), 1620-1623.
- Irzyntec, Z. and Klimczak, J., 2003. Effect of temperature on sorption isotherms of Brussels sprout. *Nahrung*, 47 (1), 24-27.
- Johnson, P.N.T. and Brennan, J.G., 2000. Moisture sorption isotherm characteristics of plantain (*Musa*, AAB). *Journal of Food Engineering*, 44, 79-84.
- Karakuş, M., 1995. Gıdalarda mikrobiyal gelişmeyi etkileyen faktörler. Gıda sanayinde mikrobiyoloji ve uygulamaları. Tübitak Marmara araştırma merkezi. Gebze, Kocaeli, 124, 18-34.
- Kaya, A., Fahrettin, G. and Medeni M., 2002. Moisture sorption isotherms of grape and foamed grape pestil. *Nahrung/Food*, 46 (2), 73-75.
- Kaymak-Ertekin, F. and Sultanoğlu, M., 2001. Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *Journal of Food Engineering*, 47, 225-231.
- Kaymak-Ertekin, F. and Gedik, A., 2004. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 37, 429-438.
- Konstance, R.P., Craig, J.C. and Panzer, C.C., 1983. Moisture sorption isotherms for Bacon slices. *Journal of Food Science*, 48, 127-130.
- Kumar, A.J., Singh, R.R.B., Patil, G.R. and Patel, A.A., 2005. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of *kheer*. *LWT*, 38, 303-310.
- Labuza, T.P., 1968. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22, 263-272.
- Labuza, T.P., Kaanane, A. and Chen, J.Y., 1985. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*, 50, 385-391.
- Lahsasni, S., Kouhila, M., Mahrouz, M. and Fliyou, M., 2003. Moisture adsorption-desorption isotherms of prickly pear cladode (*Opuntia ficus indica*) at different temperatures. *Energy Conversion and Management*, 44, 923-936.
- Lahsasni, S., Kouhila, M. and Mahrouz, M., 2004. Moisture adsorption-desorption isotherms and heat of sorption of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). *Energy Conversion and Management*, 45, 249-261.
- Leiras, M.C. and Iglesias, H.A., 1991. Water vapour sorption isotherms of two cake mixes and their components. *International Journal of Food Science*, 26, 91-97.
- Lewicki, P.P., 2000. Raoult's law based food water sorption isotherm. *Journal of Food Engineering*, 43, 31-40.
- Lewicki, P.P., 2004. Water as the determinant of food engineering properties. A review. *Journal of Food Engineering*, 61, 483-495.
- Lioutas, T.S., Bechtel, P.J. and Steinberg, M.P., 1984. Desorption and adsorption isotherms of meat-salt mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32 (6), 1385-1387.
- Lowell, S. and Shields, J.E., 1991. Powder Surface Area and Porosity. Third Edition. Chapman and Hall, 250 p, London.
- Mahadevamma, V.B., Balasubramanyam, N., Malleshi, N.G., Lokesh B.R., 2000. Moisture sorption isotherms of nutritious supplementary foods prepared from cereals and legumes for feeding rural mothers and children. *Eur Food Technol*, 211, 27-31.

- Mathlouthi, M., 2001. Water content, water activity, water structure and the stability of food stuffs. *Food Control*, 12, 409-417.
- McLaughlin, C.P. and Magee, T.R.A., 1998. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal of Food Engineering*, 35, 267-280.
- McMinn, W.A.M. and Magee, T.R.A., 2003. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157-165.
- Menkov, D.N., 2000a. Moisture sorption isotherms of lentil seeds at different temperatures. *Nahrung*, 44, 205-211.
- Menkov, D.N., 2000b. Moisture sorption isotherms of vetch seeds at four different temperatures. *Journal of Agric. Engng Res.*, 76, 373-380.
- Menkov, D.N., 2000c. Moisture sorption isotherms of broad bean seeds at different temperatures. *Nahrung*, 44 (6), 443-446.
- Menkov, D.N., 2000d. Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures. *Journal of Food Engineering*, 45, 189-194.
- Menkov, D.N. and Gelyazkov, D.I., 2000. Moisture sorption isotherms of millet seeds. *Higher Institute of Food and Flavour Industry*, 18 (3), 86-90.
- Mok, C. and Dick, W.J., 1991. Moisture adsorption damaged wheat starch. *Cereal Chemists*, 68 (4), 405-409.
- Morrissey, P.A., Sheehy, P.J.A., Galvin, K., Kerry, J.P. and Buckley, D.J., 1998. Lipid stability in meat and meat products. *Meat Science*, 49 (1), 73-86.
- Mulet, A., García-Reverter, A., Sanjuán, R. and Bon, J., 1999. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. *Journal of Food Science*, 64 (1), 64-68.
- Mulet, A., García-Pascual, P., Sanjuán, N. and García-Reverter, J., 2002. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). *Journal of Food Engineering*, 53, 75-81.
- Özboy, Ö. ve Şahbaz, F., 1996. Gıda bileşenlerinin bozunma hızına etki eden faktörler. *Gıda* 21 (3), 153-157.
- Öztan, A., 2005. Et Bilimi ve Teknolojisi. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 1, 495 s, Ankara.
- Öztekin, S. ve Soysal, Y., 2000. Bazı nişastalı tahıllarda izosterik sorpsiyon ısısının belirlenmesi. *Turk J Agric For*, 24, 713-719.
- Pääkkönen, K. and Kurkela, R., 1986. Temperature effect on the water sorption of northern milk cap mushrooms (*Lactarius trivialis*) in processing and storage, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 19, 215-217.
- Rahman, S., 1995. Water Activity and Sorption Properties of Foods. *Food Properties Handbook*, Ed: Rahman, S. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1-87.
- Rivzi, S.S.H., 1995. Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration. *Engineering Properties of Foods*, 2nd ed., Ed: M.A. Rao, and S.S.H. Rivzi. Marcel Dekker. Inc., New York, 223-309.
- Rockland, B.L. and Nishi, K.S., 1980. Influence of water activity on food product quality and stability. *Food Technology*, 4, 42-51.
- Roman, G.N., Urbicain, M.J. and Rotstein, E., 1982. Moisture equilibrium in apples at several temperatures: Experimental data and theoretical considerations. *Journal of Food Science*, 47, 1484-1488.

- Rovedo, C.O., Aguerre, R.J. and Suarez, C., 1993. Measuring and modelling the water vapour desorption in sunflower seed. *International Journal of Food Science and Technology*, 28, 153-158.
- Sahbaz, F., Palazoglu, T.K. and Uzman, D., 1999. Moisture sorption and the *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) equation for blanched and unblanched mushrooms. *Nahrung*, 43 (5), 325-329.
- Sanni, L.O., Atere C. and Kuye, A., 1997. Moisture sorption isotherms of fufu and tapioca at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 34, 203-212.
- Saravacos, G.D., 1967. Effect of the drying method on water sorption of dehydrated apple and potato. *Journal of Food Science*, 32 (1), 81-84.
- Shaw, J.D. 1980. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworths, 273 p, London.
- Singh, R.R.B., Rao, K.H., Anjaneyulu, A.S.R. and Patil, G.R., 2001. Moisture sorption isotherms of smoked chicken sausages from spent hen meat. *Food Research International*, 34, 143-148.
- Štencl, J., 1999. Water activity of skimmed milk powder in the temperature range of 20-45°C. *Acta Vet. Brno*, 68, 209-215.
- Sun, D.-W. and Byrne, C., 1998. Selection of EMC/ERH isotherms equation for rapeseed. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 69 (4), 307-315.
- Sun, D.-W., 1999. Comparison and selection of EMC/ERH isotherms equation for rice. *Journal of Stored Products Research*, 35 (3), 249-264.
- Tauchman, F., 1987. *Methoden der Chemischen Analytik von Fleisch und Fleischwaren*. Bundesanstalt für Fleischforschung. Klumbach, D.E. 80.
- Timmermann, E.O., Chirife, J. And Iglesias, H.A., 2001. Water sorption isotherms of foodstuffs: BET or GAB parameters?. *Journal of Food Engineering*, 48, 19-31.
- Troller, J.A. and Christian, J.H.B., 1978. *Water Activity and Food*. Academic Press, 217 p, New York, San Francisco, London.
- Trujillo, F.J., Yeow, P.C. and Pham, Q.T., 2003. Moisture sorption isotherms of fresh lean beef and external beef fat. *Journal of Food Engineering*, 60, 357-366.
- Tsami, E., Maroulis, Z.B., Marinos-Kouris, D. and Saravacos, G.D., 1990a. Heat of sorption of water in dried fruits. *International Journal of Food Science and Technology*, 25, 350-359.
- Tsami, E., Marinos-Kouris, D. and Maroulis, Z.B., 1990b. Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots, *Journal of Food Science*, 55 (6), 1594-1597.
- Quaglia, G.B., Sinesio, F., Veccia-Scavalli, D., Avallè, V. and Scalfati, G., 1988. Effect of water activity on oxidative deterioration of freeze-dried beef. *International Journal of Food Science and Technology*, 23 (3), 241-246.
- Quirijns, E.J., Van Boxtel A.J.B., Van Loon W.K.P. and Van Straten G., 2005. An improved experimental and regression methodology for sorption isotherms. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 175-185.
- Van den Berg, C., 1986. *Water activity. Concentration and Drying of Foods*. Ed: Mac Carthy, D. Elsevier Applied Science, London, 11-36.
- Varnam, A.H. and Sutherland, J.P., 1995. *Cured Meats. Meat and Meat Products-Technology, Chemistry and Microbiology*. Chapman and Hall, London, UK, 167-224.

- Vullioud, M., Márquez, C.A. and De Michelis, A., 2004. Desorption isotherms for sweet and sour cherry. *Journal of Food Engineering*, 63, 15-19.
- Yıldız, N. ve Bircan, H., 1994. Araştırma ve Deneme Metodları. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No: 305, 697 s, Erzurum.
- Yiğit, V., Erdağ, E., Arısoy, B. ve Nas, C., 1985. Bazı Türk Gıdalarında Su Aktivitesi Etkinliği. Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Gebze-Kocaeli.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum’da doğdu. 1989 yılında Erzurum Atatürk İlkokulu’ndan, 1992 yılında Erzurum Sabancı Ortaokulu’ndan, 1996 yılında Erzurum Atatürk Lisesi’nden (Süper Lise) ve 2001 yılında ise Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2001–2002 yılları arasında Erzurum Mareşal Çakmak Asker Hastanesi’nde Gıda Mühendisi olarak görev yaptı. 2002–2003 tarihleri arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda bir yıl yabancı dil eğitimi aldıktan sonra 2003 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisans Öğrenimine başladı. 2002 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi Hınıs Meslek Yüksekokulu’nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.