

Gıdaların Bozunma Kinetiği ve Raf Ömrü Tahminleme Modelleri

Murat ZORBA¹, Kemal DEMİRAĞ², Gülden OVA²

¹: Gıda Mühendisi, ²: Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Çeşitli gıdalar için önemli bir kalite ölçütü olan raf ömrünün belirlenmesinde, araştırmacılar veya üreticiler tarafından birçok yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada, konuya ilişkin olarak gıdaların kalitesinde meydana gelen kayıpların veya raf ömürlerinin belirlenmesinde - tahminlenmesinde kullanılan temel kimyasal kinetik yaklaşımlar üzerinde durulmuş, konuya ilişkin parametreler açıklanmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: raf ömrü, arrhenius eşitliği, bozunma reaksiyonu kinetiği

DEGRADATION KINETICS of FOODS and SHELF LIFE PREDICTION MODELS

ABSTRACT

Food producers and researchers use many approaches in determination or prediction of shelf life, which is an important quality criterion for many foods. In this study, basic chemical kinetic approaches and their parameters used in determining of quality loss of foods during storage and also in predicting their shelf lives were reviewed.

Key Words: shelf life, arrhenius expression, degradation reaction kinetics

1. GİRİŞ

Raf ömrü, bir gıda ürününün bozunma olmaksızın depolanabileceği süre olarak kabul edilmektedir [1]. Çünkü gıdalar, yapıları gereği fizikokimyasal ve biyolojik açıdan aktif sistemler olarak kabul edilmekte ve kalitelerinde hammaddeyi başlatarak üretim basamakları ve satış noktaları da dahil olmak üzere her aşamada sürekli bir azalma oluşmaktadır. Raf ömrünün kabul edilmiş tekdüze bir tanımı olmamakla birlikte, raf ömrü ve/veya raf ömrü sonunun tayini için kullanılan kriterin tanımı, gıdaların özelliklerine ve tanımlamanın yapılaş amacına bağlı olmaktadır. Gıda ile ilgili otorite olarak bilinen birçok resmi kuruluşun kılavuz olarak ele alınacağı çeşitli raf ömrü tanımları bulunmaktadır. Örneğin; Avrupa Birliği'nin (EU) gıda etiketlemesi üzerine yayınlanmış olan direktifinde, gıdaların uygun şekilde depolandığında spesifik özelliklerinin korunacağı süre olarak tanımlanan minimum dayanıklılık süresi (time of minimum durability) kavramı yer almaktadır [2].

Uluslararası Gıda Bilimi ve Teknolojisi Enstitüsü tarafından geliştirilen raf ömrü tanımında, "gıda ürünün; 1) güvenli kalacağı, 2) istenilen duysal, kimyasal,

fiziksel ve mikrobiyolojik karakteristikleri hala koruduğundan emin olunacağı, 3) herhangi bir besin içeriğinin etiket bilgisi ile uyumlu olacağı zaman periyodudur." şeklinde belirtilmektedir [1,3].

Raf ömrü denemeleri büyük ya da küçük ölçekli olmak üzere hemen hemen bütün gıda firmaları tarafından yapılabilmektedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar, bazen çok basit bir yaklaşımda yürütülürken bazen aşırı sofistike olabilmekte ve ürün kalitesini izlemeye yönelik bilgisayar sistemleri de kullanılabilir. Uygulanan raf ömrü çalışmalarında, temel olarak mikrobiyolojik güvenlik ya da besin içeriği değişimi ele alınmakta ve tüm bu çalışmalarda objektif metodlar kullanılmaktadır. Gıdanın satışını etkileyecek potansiyel zehirlenme veya aşırı kötü koku olmadığı sürece gıda ürünlerinde duysal özelliklerdeki değişimler izlenmemektedir. Ancak, söz konusu duysal özelliklerdeki değişimler, ilk tüketimde beklenen duysal özellikleri karşılamıyorsa, tüketici, ürünü satın almama kararı ile bu ürünün duysal raf ömrünü etkin olarak belirlemektedir [2,4].

Satış noktasında bulunan ve raf ömrünün sonuna ulaşan bir gıda ürününde genel olarak karşılaşılan durumlar şu şekilde verilebilir [4].

1. Ürünün; başlangıç spesifikasyonlarından, tüm tüketiciler tarafından kabul edilemeyecek derecede uzaklaşması durumu: Ürün temel olarak %100 yenilemeyecek durumdadır.
2. Ürünün belirli özelliklerinin bir derecede değişmesi durumu: Ürün, tüketicilerin belirli kesimi tarafından kabul görmektedir.
3. Ürünün hala kabul edilme durumu: Bu durumda ürünün kalite kaybı hızı çok düşüktür.

Gıdaların depolama esnasındaki stabilitesi, söz konusu gıdaya ilişkin iç ve dış faktörlerin her ikisine de bağlı olmaktadır. İç faktörler arasında; hammadde kalitesi, formülasyon/kompozisyon (antimikrobiyaller dahil), fiziksel durum (viskoelastik özellikler, emülsiyon tipi, heterojenite), pH, su aktivitesi, redoks potansiyeli yer alırken, dış faktörlere ise; işleme koşulları, hijyen (özellikle ısı ile muamele işlemleri), ambalajlama sistemleri ve depolama koşulları (sıcaklık, bağıl nem, vb.) örnek olarak gösterilmektedir [1,3].

Gıdalar, depolama ve dağıtımları süresince çok çeşitli olumsuz çevresel koşullara maruz kalabilmektedirler.

Sıcaklık, nem, oksijen, ışık vb. gibi örneklerin verilebileceği çevresel koşullar; gıdaların bozulmasına yol açabilecek çok farklı reaksiyon mekanizmalarını tetiklemektedir. Bu mekanizmaların sonucunda gıdalar, tüketiciler tarafından reddedilebilecek ya da tüketilmelerinde tehlike oluşturabilecek boyutlara kadar değişim gösterebilmektedirler. Bu nedenle, gıdaların bozunmasına neden olabilecek farklı reaksiyonların, özellikle zaman ile olan ilişkilerinin iyi bir şekilde anlaşılması, gıdaların raf ömürlerinin değerlendirilmesinde kullanılacak olan spesifik yöntemlerin geliştirilmesi açısından öncelik kazanmaktadır [5].

Farklı çevresel koşullar altında depolanan gıda ürünlerinin raf ömürlerinin tahmini, gıda endüstrisinde önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Raf ömürlerinin tahmininde mikrobiyolojik bozunma, yapısal bozunma, biyokimyasal ve kimyasal bozunma olmak üzere genel olarak üç temel bozunma mekanizması esas alınmaktadır [1,3,5,6,7].

2. GIDA BOZUNMASININ KİNETİĞİ

Herhangi bir gıda maddesinin raf ömrünün değerlendirilmesinde başvurulan genel ve pratik yol, söz konusu gıdada seçilecek olan kalite karakteristiklerinin zamana karşı olan değişimlerinin belirlenmesi olarak görülmektedir. Bu nedenle gıdanın kalite özelliklerinin, kantitatif olarak tayin edilmesinde amprik ve/veya analitik teknikler kullanılmaktadır. Mikroorganizmaların sayımı ya da kimyasal bileşenlerin tayini analitik tekniklere, duyu kalite karakteristiklerinin şiddetlerindeki değişimlerin izlenmesinde duyu ölçme tekniklerinin kullanımı ise amprik tekniklere örnek olarak gösterilmektedir [5].

Gıda kalitesindeki değişimlerin modellenmesinde kimyasal kinetik yaklaşımının kullanımı ilk olarak Kwolek ve Bookwalter [8] tarafından önerilmiştir. Araştırmacılar, çalışmalarında ürün stabilitesinin matematiksel olarak değerlendirilmesinde, seçilen kalite kriteri, depolama süresi ve sıcaklığı olmak üzere üç değişken cinsinden ifade edilebileceğini belirtmektedirler.

Temel kimyasal kinetik prensipleri kullanılarak gıda kalitesindeki zamana karşı değişim oranı genel olarak içerik ve çevresel faktörlerin bir fonksiyonu şeklinde açıklanabilmektedir. Bu ifade, formül ile belirtmek istendiğinde,

$$\frac{dQ}{dt} = F \{C_i, E_j\} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

eşitliği elde edilmektedir. Burada, Q: belirlenen gıda sistemine ilişkin fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve duyu değerlere karşılık gelen ölçülebilir kalite faktörünü, t: zamanı ve dQ/dt: Q kalite faktörünün zamana karşı değişim oranını veya reaksiyon oranını ifade etmektedir. C_i içerik faktörleri olarak belirtilmekte ve bu faktörler arasında, i) reaktif bileşenlerin konsantrasyonu, ii) inorganik katalizörler, iii) enzimler, iv) reaksiyon önleyiciler, v) pH, vi) su aktivitesi, vii)

mikrobiyal yük vb. gibi faktörler yer almaktadır. E_j olarak ifade edilen çevresel faktörlere ise, i) sıcaklık, ii) bağıl nem, iii) toplam basınç ve farklı gazların kısmi basıncı, iv) ışık, v) mekanik baskı örnek olarak gösterilmektedir [2,9].

Yukarıda belirtilen faktörler dikkate alındığında, gıda kinetiği üzerine çalışan araştırmacılar çoğu zaman kantitatif olarak tanımlanması mümkün veya pratik olmayan çeşitli fiziksel ve kimyasal değişkenlerin bulunduğu yüksek oranda karmaşık bir fizikokimyasal sistem ve kinetiği ile yüz yüze gelmektedirler [2].

Kinetik belirlemede oluşturulan metodolojide, gıdanın güvenliğini ve kalitesini etkileyen kimyasal ve biyolojik reaksiyonların tanımlanması ilk sırada yer almaktadır. Daha sonra ise, gıda bileşenleri ve prosesler boyunca yapılan dikkatli bir çalışma ile bozunma oranı üzerine en önemli kritik etkiye sahip olduğu düşünülen reaksiyonlar belirlenmektedir. Sıcaklık, ışık, basınç, bağıl nem, vb. gibi çevresel faktörlerin etkilerinin kontrol edilebilir etkiler oldukları düşünülmekte ve bu faktörlerin etkileri, belirlenen varyasyonlar içerisinde ihmal edilebilir etkiler olarak görülmektedir. Bu nedenle, sadece iç faktörlerin etkilerinin yer alacağı basitleştirilmiş reaksiyon denklemleri geliştirilmekte ve buradaki temel amacın, gıda kalitesine etki eden bileşenlerin konsantrasyonlarındaki değişimlerinin zamanın bir fonksiyonu olarak modellenmesi olduğu vurgulanmaktadır [2,5].

Gıdaların kalitesinde meydana gelen birçok değişimler aşağıda belirtilen genel bir matematiksel eşitlik ile açıklanmaktadır [2,5,6,10,11].

$$\pm \frac{dQ}{dt} = k * Q^n \quad (\text{Eşitlik 2})$$

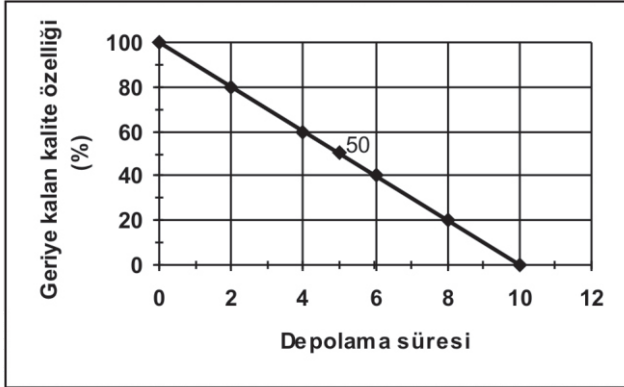
Bu eşitlikte; k: sıcaklık ve su aktivitesine bağlı reaksiyon oranı sabitini, n: reaksiyon derecesini gösteren üssel faktörü ifade etmektedir. Eşitlikte verilen ± işareti ise, Q kalite faktörünün azalan veya artan değerlerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Kimyasal kinetik açısından, Q kalite faktörü, bozunma olayına ilişkin bir kaybı gösteriyorsa negatif veya azalan değer işareti (-) kullanılırken, kötü koku gibi istenmeyen bir son ürün oluşumunu göstermesi durumunda ise söz konusu işaret pozitif veya artan değer işareti (+) almaktadır. Zamana karşı azalan değerler gösteren kalite faktörünün seçilmesi durumunda, Eşitlik 2, n'inci dereceden bir reaksiyon olarak yeniden yazılırsa Eşitlik 3 elde edilmektedir.

$$- \frac{dQ}{dt} = k * Q^n \quad (\text{Eşitlik 3})$$

2.1. Sıfırıncı Dereceden Reaksiyonlar

Bir gıda ürününün belirlenen kalite faktöründe meydana gelen kayıplar depolama süresi boyunca sabit kaldığı ve kayıp oranının söz konusu kalite faktörünün konsantrasyonuna bağlı olmadığı bozunma

reaksiyonları, sıfırıncı dereceden reaksiyonlar ($n=0$) olarak tanımlanmaktadır [5,6]. Bu ise sabit sıcaklıkta, hergün kaybedilen raf ömrü yüzdesinin ya da belirlenen kalite faktöründeki kaybın sabit olduğunu göstermektedir (Şekil 1).



Şekil 1. Gıdanın sabit sıcaklıkta depolanması süresince belirlenen kalite faktöründe meydana gelen sabit kayıplar, sıfırıncı dereceden reaksiyon, [5,6]

Sıfırıncı dereceden reaksiyon denklemi, Eşitlik 3'de verilen genel denklemde reaksiyon derecesi sıfır ($n=0$) alınarak elde edilmektedir (Eşitlik 4).

$$-\frac{dQ}{dt} = k \quad (\text{Eşitlik 4})$$

Eşitlik 4'de verilen matematiksel ifadenin integrali alındığı zaman;

$$\int_{Q_0}^Q dQ = \int_0^t k * dt \quad (\text{Eşitlik 5})$$

$$Q = Q_0 - k * t \quad (\text{Eşitlik 6})$$

eşitlikleri elde edilmektedir. Burada; belirlenen kalite faktörünün başlangıç değeri Q_0 olarak ifade edilirken, söz konusu faktörün herhangi bir t depolama süresi sonunda geriye kalan değerini göstermek için ise Q ifadesi kullanılmaktadır. Eşitlik 6, raf ömrünü belirlemek için tekrar yazılacak olursa,

$$Q_e = Q_0 - k * t_s \quad (\text{Eşitlik 7})$$

eşitliği bulunur. Belirlenen kalite faktörünün raf ömrü sonundaki (t_s) değeri için kullanılan Q_e değerinin karşılığı, sıfır veya daha önceden tanımlanan bir değer olabilmektedir.

Gıdalardaki bazı bozunma tipleri sıfırıncı derece bozunma kinetiği uygulanarak değerlendirilmektedir. Bu bozunma tiplerine; i) enzimatik bozunma reaksiyonları (taze meyve sebzeler, bazı dondurulmuş gıdalar, bazı soğutulmuş hamurlar), ii) enzimatik olmayan karama reaksiyonları (kuru hububatlar, kurutulmuş süt ürünleri, proteinin besinsel değerindeki kayıplar), iii) acılaşmaya neden olan yağ oksidasyonu reaksiyonları (kuru gıdalar, dondurulmuş ürünler) örnek olarak gösterilmektedir

[2,6,12].

2.2. Birinci Dereceden Reaksiyonlar

Raf ömrü çalışmalarında birçok durumda, bazı kalite faktörlerinin bozunma reaksiyon oranları, depolama süresi boyunca basit ve sabit kalmamaktadır. Gerçekte, birçok bozunma reaksiyon tipinde reaksiyon derecesinin (n), rasyonel ya da tam sayı olmak üzere sıfırdan (0) ikiye (2) kadar değişen değerler aralığına sahip olduğunu belirten Labuza [6], çeşitli gıdalara $n=1$ olan birinci dereceden bozunma reaksiyonu yaklaşımının uygulandığını vurgulamaktadır. Birinci dereceden bozunma reaksiyonlarında kalite faktörüne ait reaksiyon oranı, sabit kalmayıp söz konusu kalite faktörünün bozunmadan kalan miktarına bağlı olmaktadır. Yani, belirlenen kalite faktöründeki bozunmadan kalan miktar depolama süresi boyunca azaldıkça bozunma reaksiyon oranı yavaşlamakta, bir başka ifade ile reaksiyon oranı üssel bir şekilde azalmaktadır [2,5,6].

Eşitlik 3, $n=1$ için düzenlenirse; birinci dereceden reaksiyon veya kayıp oranı,

$$-\frac{dQ}{dt} = k * Q^1 \quad (\text{Eşitlik 8})$$

eşitliği elde edilmekte ve bu eşitliğe integral uygulandığında ise,

$$-\int_{Q_0}^Q \frac{dQ}{Q} = \int_0^t k * dt \quad (\text{Eşitlik 9})$$

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = -k * t \quad (\text{Eşitlik 10})$$

eşitlikleri bulunmaktadır. Böyle bir bozunma reaksiyon oranına sahip kalite faktörünün zaman ile değişimi ise Şekil 2'de grafiksel olarak gösterilmektedir



Şekil 2. Gıdanın sabit sıcaklıkta depolanması süresince belirlenen kalite faktöründe meydana gelen birinci dereceden reaksiyon kayıpları [5,6]

Şekil 2'de görüldüğü gibi, birinci dereceden bozunma reaksiyonu gösteren kalite faktörlerindeki kayıplar logaritmik olarak azalmaktadır. Sıfırıncı ve birinci dereceden reaksiyon grafikleri (Şekil 1 ve 2) karşılaştırıldıkları zaman, beş birimlik depolama süresi sonunda geriye kalan kalite özelliğinin, her iki grafikte de aynı değere ulaştığı görülmektedir.

Ancak bu süreden sonra, kalite faktöründeki kayıp oranı, sıfırıncı dereceden reaksiyon tipinde aynı sabitlikte devam ettiği halde, birinci dereceden reaksiyon tipinde bu oranın azaldığı ve kalite faktöründeki kayıpta bir yavaşlama olduğu gözlenmektedir. Geriye kalan kalite özelliğinin teorik olarak hiçbir zaman sıfır değerine ulaşamayacağı kabul edilen birinci dereceden bozunma reaksiyon tipleri arasında; i) salata yağları ve kuru sebzelerde görülen acılaşıma, ii) taze et ve balık ürünlerindeki mikrobiyal gelişme ve ısı uygulaması sonucu mikrobiyal ölüm, iii) et, balık ve kanatlı et ürünlerinde mikrobiyal gelişime bağlı kötü koku oluşumu, iv) konserve ve kuru gıdalarda meydana gelen vitamin kayıpları, v) kuru gıdalardaki protein kayıpları, vi) ısıl işlemler sonucu meydana gelen doku kayıpları, vii) oksidatif renk kayıpları gibi reaksiyonların yer aldığı belirtilmektedir [2,5,6,12].

Çeşitli kaynaklarda sıfırıncı ve birinci derecelerden farklı derecelerde bozunma reaksiyonlarına ilişkin çok az verinin bulunduğu ifade edilmektedir. İkinci dereceden (n=2) reaksiyonlara, domates suyu gibi gıdalardaki C vitamini kaybı ve yarımınıncı dereceden (n=0,5) reaksiyonlara ise yağ oksidasyon kinetiğindeki oksijen alımını örnek olarak göstermektedir [6].

Taoukis ve ark. [2], sıfırıncı, birinci veya n'inci dereceden bozunma reaksiyonlarının sabit sıcaklıktaki matematiksel denklemlerinin, zaman ile lineer ilişki gösteren basit ve tek bir eşitlikte ifade edilebileceğini belirtmekte ve bu eşitliği gıdanın kalite fonksiyonu, f(Q), olarak tanımlamaktadır. f(Q) eşitliğinin elde edilebilmesi için, Eşitlik 3 yeniden düzenlenerek integrali alınmaktadır (Eşitlik 11 ve 12). Sıfırıncı, birinci ve n'inci dereceden bozunma reaksiyon tiplerine ilişkin gıdanın kalite fonksiyon tipleri Tablo 1'de verilmektedir.

$$-\int_{Q_0}^Q \frac{dQ}{Q^n} = \int_0^t k * dt = k * t \quad (\text{Eşitlik 11})$$

$$f(Q) = k * t \quad (\text{Eşitlik 12})$$

Tablo 1. Farklı reaksiyon derecelerindeki kalite fonksiyon tipleri [2,11]

Reaksiyon Derecesi (n)	Kalite Fonksiyonu Tipi, f(Q)
0	$Q_0 - Q$
1	$\ln\left(\frac{Q_0}{Q}\right)$
2	$\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0}$
n (n≠1)	$\frac{1}{n-1} (Q^{1-n} - Q_0^{1-n})$

2.3. Bozunma Oranının Sıcaklık Bağımlılığı

Sıfırıncı, birinci veya n'inci dereceden bozunma reaksiyon tiplerini tanımlamak için Eşitlik 12'ye kadar verilen matematiksel ifadeler, yalnızca sabit sıcaklıkta gerçekleşen bozunmalarda kullanılabilir.

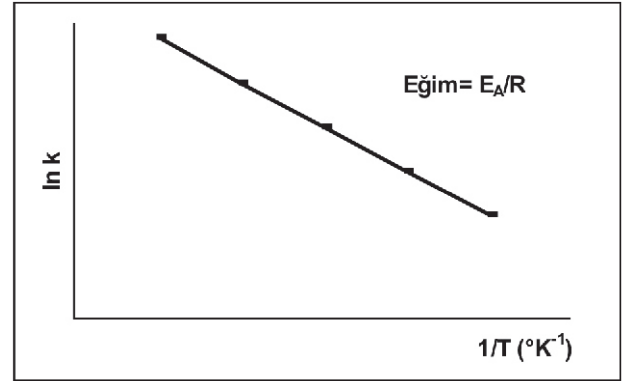
Sıcaklığın değişken olduğu durumlarda ise, sıcaklığın bozunma reaksiyon oranı üzerine olan etkisinin tanımlanması gerekmektedir. Bu tanımlama ise, sıcaklık ve su aktivitesine bağlı reaksiyon oran sabiti olan k değerinin (Eşitlik 2) aşağıda verilen Arrhenius eşitliği kullanılarak ilişkilendirilmesiyle yapılmaktadır.

$$k = k_A * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{Eşitlik 13})$$

$$\ln k = \ln k_A - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{Eşitlik 14})$$

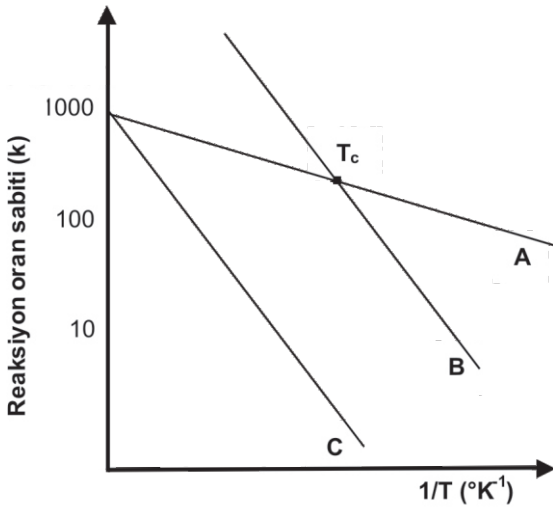
Arrhenius eşitliğindeki E_A değeri, aktivasyon enerjisini (kalori/mol) ifade etmekte ve belirlenen Q kalite faktörünün birim miktarının bozunumu veya oluşumu için aşılması gereken enerji olarak tanımlanmaktadır. R değerinin ideal gaz sabiti (1,986 kalori/mol °K) olduğu eşitlikte, T değeri sıcaklığı (°K) ve k_A değeri ise, Arrhenius eşitliği sabitini ifade etmektedir [2,5,6,11].

Arrhenius eşitliğinin (Eşitlik 13) doğal logaritması alınarak eşitlik yeniden düzenlenirse Eşitlik 14 elde edilmektedir. Bu ise; belirlenen kalite faktörünün farklı sıcaklıklara ait bozunma reaksiyon oran sabiti (k) değerlerinin bilinmesi durumunda, mutlak sıcaklığın çarpma işlemine göre tersi (1/T) ile lnk değerleri arasında doğrusal bir grafik elde edileceğini göstermektedir (Şekil 3). Grafiğin eğimi, aktivasyon enerjisinin ideal gaz sabitine oranı olup (E_A/R), belirlenen kalite faktörüne ilişkin aktivasyon enerjisi değeri bu oran kullanılarak kolaylıkla hesaplanabilmektedir.



Şekil 3. Sıcaklığın bozunma reaksiyon oran sabiti üzerine etkisi [5]

Şekil 3'de verilen grafikte eğim arttıkça, yani grafik dikleştikçe, bozunma reaksiyon oran sabiti sıcaklık değişiminden daha büyük oranda etkilenmektedir [5]. Reaksiyon oran sabiti ile sıcaklık arasındaki söz konusu bu ilişki, Labuza'nın [6] çalışmasında sunulan teorik Arrhenius grafiği ile görsel olarak açıklanmaktadır (Şekil 4).



Şekil 4. Üç farklı bozunma reaksiyonuna (A, B ve C) ilişkin teorik Arrhenius grafiği [6]

Yarı logaritmik kağıt üzerine çizilen Şekil 4'deki grafikte görüleceği gibi, grafik eğimi arttığı zaman reaksiyon oran sabitinin sıcaklık bağımlılığı da artmaktadır. Bu nedenle, grafikte verilen B ve C tipi bozunma reaksiyonlarındaki k değerleri, sıcaklığa aynı derecede bağımlı olmakla birlikte, sıcaklık arttığı (1/T değeri azaldığı) zaman A tipi bozunmadaki k değerinden daha hızlı artış göstermektedirler. Grafikte dikkat edilecek bir diğer nokta ise, A ve B tipi bozunma reaksiyonlarındaki k değerleri, olabilecek kritik bir T_c sıcaklığında aynı olmakta ve bu sıcaklığın dışındaki sıcaklıklarda söz konusu değerlerin bağıl oranları farklılaşmaktadır. Bir başka ifade ile, T_c 'den düşük sıcaklıklarda (daha büyük 1/T değerlerinde), A tipindeki kayıp oranı B tipindekinden daha hızlı olurken, T_c 'den yüksek sıcaklıklarda ise B tipindeki kayıp oranı daha hızlı olmaktadır. Bu şekilde sıcaklık ile değişebilen iki farklı bozunma tipine sahip gıdaların raf ömrü tahminlemesinde problem çıkabileceğini belirten Labuza [6], raf ömrü denemelerinde çalışılacak olan sıcaklıklara dikkat edilmesi gerektiğini vurgulamaktadır.

Taoukis ve ark. [2], iki farklı sıcaklıktaki (T_1 ve T_2) reaksiyon oran sabitlerinin (k_1 ve k_2) bilinmesi durumunda Arrhenius parametrelerinin (k_A ve E_A) hesaplanabileceğini belirtmektedirler (Eşitlik 15 ve 16). Ancak, k değerlerinin saptanmasında ele alınan kalite faktörünün tayininde uygulanan deneysel metodolojiden kaynaklanan hatalar, E_A değerinin hatalı bulunmasına yol açacaktır.

$$E_A = \frac{k_2}{k_1} \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{Eşitlik 15})$$

$$k_A = k_1 \left(\frac{T_1}{T_1 - T_2} \right) * k_2 \left(\frac{T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (\text{Eşitlik 16})$$

Bu nedenle, Arrhenius parametrelerinin belirlenmesinde çok sık kullanılan iki yöntemle başvurul-

maktadır [5].

1. Lineer Regresyon Yöntemi: Bu yöntemde, en az üç farklı sıcaklık için bozunma reaksiyon oranı sabitlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Belirlenen k değerlerinin doğal logaritmaları alınarak 1/T değerlerine karşı grafik çizilmektedir (Şekil 3). Elde edilen doğrusal grafiğin denklemi kullanılarak (Eşitlik 14) Arrhenius parametreleri bulunmaktadır.

2. Lineer Olmayan Regresyon Yöntemi: Aktivasyon enerjisi, belirlenen kalite faktörünün seviye veya konsantrasyonundan direkt olarak hesaplanmaktadır. Bu yöntemde, söz konusu kalite faktörünün değişimine ilişkin orijinal veya gerçek değerlerin kullanılması bir avantaj olarak görülmektedir. Arrhenius eşitliği (Eşitlik 13), sıfıncı veya birinci dereceden reaksiyon denklemleri (Eşitlik 6 ve 10) içerisinde kullanılarak, kalite faktöründeki değişim lineer olmayan bir form ile tanımlanabilmektedir (Eşitlik 17 ve 18). Eşitliklerde kullanılan i ve j simgeleri, kalite faktörü ölçümünün yapıldığı süre ve sıcaklığı ifade etmektedir.

$$Q_{ij} = Q_0 \cdot k_{A,ij} \exp\left(-\frac{E_A}{RT_j}\right) \quad (\text{Eşitlik 17})$$

$$Q_{ij} = Q_0 \exp\left[-k_{A,ij} \exp\left(-\frac{E_A}{RT_j}\right)\right] \quad (\text{Eşitlik 18})$$

Bozunma reaksiyon oranı sabitinin sıcaklık ile olan ilişkisinin tanımlanmasında çok sık kullanılan ve Arrhenius eşitliğinden farklı olan diğer bir parametre Q_{10} değeri olmaktadır. Q_{10} değeri, aralarında 10°C farklılık olan iki sıcaklık için bulunan reaksiyon oranı sabitleri arasındaki oran olarak belirtilmektedir (Eşitlik 19).

$$Q_{10} = \frac{k_{(T+10)^\circ\text{C}}}{k_{T^\circ\text{C}}} \quad (\text{Eşitlik 19})$$

Q_{10} değeri ile aktivasyon enerjisi arasında bir ilişki kurulmak istenirse, Eşitlik 19'daki k değerlerinin Arrhenius eşitliği şeklinde yazılması ve eşitliğin yeniden düzenlenmesi (Eşitlik 20) yeterli olmaktadır [2,5,6,9,10,13].

$$\log Q_{10} = \frac{E_A}{2.303R} \left[\frac{10}{T(T+10)} \right] \quad (\text{Eşitlik 20})$$

Arrhenius eşitliği, bir takım sınırlamaların ve olabilecek hata kaynaklarının dikkate alındığı durumlarda, belirli bir sıcaklık aralığındaki gıda bozunmalarını modellemek için kullanılabilir. Söz konusu bu modeller ise, belirlenen aralık içerisinde herhangi bir sıcaklıktaki bozunma reaksiyon oranının ve gıdanın raf ömrünün deneme yapılmaksızın tahminini mümkün kılmaktadır. Hızlandırılmış Raf Ömrü Denemeleri (Accelerated Shelf Life Testing, ASLT) olarak tanımlanan bu tip bir test yöntemi, gıda kalite kaybı ve raf ömrü denemelerinde yüksek test sıcaklıklarının kullanımını ve bulunan sonuçların Arrhenius eşitliği yardımı ile daha düşük

adımlar, Taoukis ve ark. [2]'nin yaptıkları çalışmada ayrıntılı olarak verilmektedir.

4. SONUÇ

Bir gıdanın kalitesinin tanımlanmasında, değerlendirilmesinde ve raf ömrünün belirlenmesinde karşılaşılan çeşitli zorluklara rağmen, bilimsel ve genel olarak kabul edilmiş yaklaşımlarda çok önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Ayrıca, böyle bir çalışma alanının, sürekli ve geniş araştırmaların yapılacağı bir alan olduğu belirtilmektedir. Bir gıda sisteminde ortaya çıkan farklı bozunma mekanizmaları ile ilgili kapsamlı bir çalışma, bu çalışmadaki sistematik analizler ve çıkacak olan sonuçların yorumu; gıda kalitesini belirlemede ve raf ömrü tayininde kullanılacak olan ölçüm yollarının daha anlamlı ve nesnel olmasını sağlayacaktır. Bu nedenle, gıda kalitesindeki kayıpların tanımlanmasında kimyasal kinetik prensiplerinin doğru bir şekilde uygulanması büyük bir önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

1. **Wilbey, R.A., 1997**, Estimating shelf life, International Journal of Dairy Technology, 50 (2), 64-67.

2. **Taoukis, P.S., Labuza, T.P. ve Saguy, I.S., 1997**, Kinetics of food deterioration and shelf-life prediction, 361-402, Handbook of Food Engineering Practice, Valentes, K.J., Rotstein, E. and Singh, R.P. (Eds.), CRC Press, Boca Raton.
3. **IFST, 1993**, Shelf Life of Foods-Guidelines for its Determination and Prediction, Institute of Food Science and Technology, London, 78p.
4. **Labuza, T.P. ve Schmidl, M.K., 1988**, Use of sensory data in the shelf life testing of foods: Principles and graphical methods for evaluation, Cereal Foods World, 33 (2), February, 193-206.
5. **Singh, P.R., 1994**, Scientific principles of shelf life evaluation, 3-26, Shelf Life Evaluation of Foods, C.M.D. Man and A.A. Jones (Eds.), Blackie Academic & Professional, London, 321p.
6. **Labuza, T.P., 1982**, Shelf-Life Dating of Foods. Food & Nutrition Press, Inc., USA, 500p.
7. **Kaya, A. ve Kaya, S., 1994**, Gıdaların saklama sürelerinin tespiti, 303-311, II. Gıda Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı, A.C. Dalgıç ve M. Maskan (Derl.), Gaziantep.
8. **Kwolek, W.F. ve Bookwalter, G.N., 1971**, Predicting storage stability from time-temperature data, Food Technology, 25(10), 1025-1031, 1037.
9. **Evranuz, Ö., 1987**, Gıda işleme ve muhafazasında kaliteyi etkileyen etmenler ve son tüketim tarihinin saptanması, Gıda Sanayii, 1, 12-16.
10. **Labuza, T.P. ve Schmidl, M.K., 1985**, Accelerated shelf-life testing of foods, Food Technology, 39 (9), 57-62, 64, 134.
11. **Taoukis, P.S. ve Labuza, T.P., 1989**, Applicability of time-temperature indicators as shelf life monitors of foods products, Journal of Food Science, 54(4), 783-788.
12. **Armutak, Y. ve Bayındırlı, A., 1995**, Gıdalarda raf ömrü belirleme yöntemleri. Gıda, 20 (4), 205-208.
13. **Gökmen, V. ve Öztan, A., 1995**, Gıdaların raf ömrünü etkileyen faktörler ve raf ömrü belirlenmesi, Gıda, 20(5), 265-271.

Sigep 2006: Business'in tatlılığı



Ufi
Approved
Event

21_25 Ocak
2006 Rimini

Sigep

27. Dondurma
Pastane ve
Doğal yöntemler ile ekmek yapımı
Uluslararası Fuarı

Saatler 9.30-18.30
Son gün 9.30-17.00

Sigep'in ziyaretçileri:
dondurmacılar, pastane sahipleri,
ekmek firmı sahipleri, toptancılar,
yetkili satıcılar, perakende satıcılar,
ithalatçılar, restoran sahipleri,
meslek okulları, özel basın.

- 96.377 profesyonel ziyaretçi
(13,6% yabancı)
- 800 teşhir amacı ile katılanlar
- 90.000 m² teşhir alanı

Özel teşhir bölümü:



Ekmek yapımı için
teknolojiler ve hammaddeler

www.sigep.it

RIMINI FIERA SpA ELCA GROUP
Via Emilia, 155 - 47900 RIMINI - Italya

Tel. 0541.744.262 744.479 Faks 0541.744.772
Ziyaretçiler: info@sitator@riminifiera.it
Teşhirçiler: g.degrolamo@riminifiera.it

Special event:



RiminiFiera
business space

şirketi tarafından organize edilmiştir