

Zaman-Sıcaklık Belirteçlerinin Gıda Sanayisindeki Önemi

Doç. Dr. Sevim Kaya

Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 27310 Gaziantep.

ÖZET

Gıdaların taşınması ve depolanması sırasında maruz kaldıkları sıcaklıkların ve süresinin belirlenmesi, gıdaların raf ömürleri üzerine etkisinin incelenmesi, ve gıdaların kalan raf ömürlerinin doğru olarak tespit edilebilmesi için zaman-sıcaklık belirteci (TTI) uygulaması önemli bir uygulamadır. Süt gibi uygulanan ısı işleminin gıdanın besin ve duysal özellikleri üzerine etkisinin önemli olduğu durumlarda uygulanan ısı işlemleri optimize etmek için TTI kullanılması ile ilgili çalışmalar literatürde yer almaktadır. Özellikle dondurulmuş gıdalarda TTI kullanımının önemi uzun yıllardır bir çok çalışmaya konu olmakla birlikte henüz ülkemizde bu konuya gereken önem verilmemektedir.

Anahtar kelimeler: Zaman-sıcaklık belirteci, raf ömür, paketleme

ABSTRACT

The use of time temperature indicators (TTI) is an important application to monitor the changes in the temperature and the duration period during storage and transportation of food products, to determine the effect of these changes on the shelf-life, and to evaluate the correct shelf-life. There have been some studies in the literature on the usage of TTI to determine the optimum heat treatment for some food products like milk, for which exceeding temperature of the heat treatment could cause some problems on the nutritional and sensorial properties. Although the use of TTI especially for frozen products has been a subject for most of the studies, the necessary attention has not been given in our country up to now.

GİRİŞ

Güvenli gıda üretimi bir çok farklı kavramı içine alan bir işlemdir. Tüketiciler, yüksek duysal tat ve görünüme sahip, besin değeri yüksek, uzun süre değerinden bir şey kaybetmeden saklanabilen, ve tüketim anında güvenilir gıda talebindedirler. Aynı zamanda katkı maddesi ilave edilmemiş doğal ürünlere ihtiyaç duyulmaktadır. En önemli sorunlardan biri de dağıtım ve taşıma sırasında ürünlerin kalitesinde değişiklik olup olmadığının doğru olarak tespit edilememesidir [1].

Uzun raf ömür ve minimum işlenmiş gıda elde etmenin temel yolu gıdaya uygulanan tüm işlemlerin gıdanın tüketilene kadar güvenilirliğini koruyabilmesi ve besin değeri kaybının minimumda tutulabilmesidir. Günümüzde, bunu sağlayabilmek için gıda üreticilerinin ham madde temininden tüketime kadar tüm adımlarda HACCP (Tehlike Analizleri ve Kritik Kontrol Noktaları) ve GMP (İyi Üretim Teknikleri) uygulamaları gerekmektedir. Toplam Kalite Yönetim (TQM) uygulaması gıda sanayisinin temel ihtiyaç ve hedefleri arasına girmektedir [2, 3, 4]. Yukarıda belirtilen tüm bu kalite sağlama prensiplerinin uygulama alanları daha öncede belirtildiği gibi ilk adımdan son ana kadar uygulanmak zorundadır ve en ufak bir aksama kalite

kaybına yol açmaktadır.

Gıda paketlerinin üzerinde yer alması gereken raf ömür ve kullanım yönlendirmesi market çalışanlarını ve tüketiciyi bilgilendirme açısından önem taşımaktadır. Fakat özellikle sıcaklık değişimlerine maruz kalmış gıdalarda paket üzerindeki tarihlendirme önemini yitirmektedir. Dolayısı ile depolama ve dağıtım aşamalarında kritik noktalarda ve belirli aralıklarla sıcaklığın ölçülmesi ve tavsiye edilen sıcaklıkta tutulması gerekmektedir. Sıcaklık belirteçleri (TI) ürünün sıcaklığının belirli bir sıcaklık seviyesinin üzerine çıkıp çıkmadığını belirler. Sıcaklık-zaman toplayıcıları (TTI) ise sıcaklık ve sıcaklığa maruz kalma süresini belirler ve sonuçta görünür bir sinyale dönüştürür [5, 6].

Bu çalışmanın amacı TTI türleri ve uygulamaları hakkında bilgi vermek ve sıcaklık değişimi kökenli gıda kayıplarının azalması için üreticilerin dikkatini bu konuya çekmektir. Ülkemizin coğrafi özelliğinden dolayı aynı gün içinde yöresel sıcaklık değişimlerinin fazla olması bu konunun özellikle donmuş gıdaların ve kısa raf ömürlü (perishable) gıdaların taşınması ve depolanması açısından ayrıca önem arz etmektedir.

Gıdaların dağıtım ve depolama sırasında maruz kaldığı sıcaklığın önemi

Gıda üretildikten sonra tüketime kadar kalitesinin korunması, gıda paketinin maruz kaldığı iç ve dış koşullarının değişimine bağlıdır [1, 6, 7]. Bunlar, paket içindeki gazın kompozisyonu, bağıl nem, basınç, ışık ve sıcaklık olarak kısaca özetlenebilir. Dış koşullardaki değişiklik paket içinde de değişikliğe neden olabilmektedir. Paketlerin saklama koşullarının kontrolü maksimum kalite elde edilmesi için ön şarttır.

Olası bir sıcaklık değişimi fark edilmeyince özellikle donmuş (dondurma, balık, et gibi) ürünlerde ciddi sorunlar yaratabilmektedir [8, 9 10, 11]. Sıcaklık dalgalanışı (artıp sonra tekrar düşmesi, ve bu olayın düzensiz olarak devam etmesi) et ve balıkta mikrobiyal bozulmaya, dondurmada ise dokusal kalite düşüşüne neden olmaktadır. Aynı zamanda donmuş ürünler dışında ki ürünlerde ise bazı kimyasal tepkimelerin (yağ oksitlenmesi gibi) hızlarının artması ile üründe kalite kaybına sebep olabilmektedir. Son tüketim tarihi geçmemiş olduğu halde sıcaklık düzensizliği ile gıdalarda bazı sorunların meydana gelmesi kaçınılmaz olmaktadır. Buda sadece ürünlerin kabul edilebilirliğini değil, aynı zamanda şirketlerin güvenilirliğini de etkilemektedir.

Dağıtım ve depolama sırasında paketlerde kullanılacak olan TTI ile ürünün maruz kaldığı sıcaklık değişimlerinin kontrolü ve geri kalan raf-ömür tayini mümkün olabilmektedir [12].

Zaman-Sıcaklık Belirteç Tipleri

TTI'lar basit, pahalı olmayan, ürünlerin zaman-sıcaklık etkileşimini göstermeye yarayan cihazlardır. TTI, sıcaklığa bağlı mekanik , kimyasal ve ya enzimatik dönüşümler

değişimlere, mekanik bozulma, renk gelişimi veya renk oluşumu halinde gözle fark edilebilir tepki vererek çalışmaktadırlar. Sadece sıcaklık değişimi, veya sıcaklık değişimi ve zamanla meydana gelen paket içindeki değişimler (asitliğin artması/düşmesi, gaz içeriğinin değişmesi, gibi) paket üzerine monte edilen belirteçlerle belirlenebilmektedir. Farklı özelliklere sahip olarak üretilen TTI'lar farklı amaçlar için kullanılabilirler. Çalışma prensibine, kaynağına, verdiği tepkiye, uygulamaya bağlı olarak çok farklı sınıflandırmak [4] mümkün olmakla birlikte, temel olarak belirteçleri üç kısımda inceleyebiliriz [1].

Bunlar:

1. Kritik sıcaklık belirteçleri: CTI'lar gıda paketlerinin belirli bir referans sıcaklığın (kritik sıcaklık) altında veya üstünde bir sıcaklığa maruz kalıp kalmadığını gösterirler. Kısa bir zaman aralığı (bir kaç dakika veya saat) ile ilgilidirler, fakat tam olarak kritik sıcaklığın altında ve üstünde ne kadar kaldığı hakkında bilgi vermezler. Sadece ürünün istenmeyen bir sıcaklığa, kalitesinde veya gıdanın güvenliğinde sorun yaratabilecek olan fizikokimyasal veya biyolojik tepkimelerin sebebi ile kritik bir değişikliğe neden olabilecek bir süre, maruz kaldığını belirtmektedir. Bu olaylara örnek olarak faz değişimi ile geri dönüşümsüz dokusal değişimler, donmuş ürünlerin çözülmesi veya taze ürünlerin donması, çikolatanın erimesi, proteinlerin yapısal bozukluğa uğraması (denatüre olması), mikroorganizmaların üremesi verilebilir. İlk olarak üretilen belirteç tipidir. Şekil 1'de bir örnek CTI gösterilmiştir. İlk şekil paket değişikliğe maruz kalmadan önce, ikinci şekil ise paket 5 dakika (süre tepkime etkileşimi ile değişebilmektedir) kritik sıcaklığın altında veya üstünde bir sıcaklığa maruz kalınca oluşan renk değişimini göstermektedir.



Çizelge 1. Tek-farklı sıcaklık belirteci. İlk resim sıcaklık değişimine maruz kalmadan önce, ikinci resim 5 dakikalık bir sıcaklık artışı sonucu elde edilmiştir.

2. Kritik Sıcaklık/Zaman Toplayıcılar: CTTI'lar belirli bir referans kritik sıcaklığın üstünde toplam maruz kalma hakkında bilgi verirler. Sadece kritik sıcaklığın üstündeki bir sıcaklıkta kaliteyi veya güvenilirliği etkileyen önemli tepkimelerin etkisini tayin etmek için kullanılabilirler. Belirteçlerin paketlenen gıdalar ile aynı sıcaklık hassasiyetine sahip olmaları gerekmektedir.

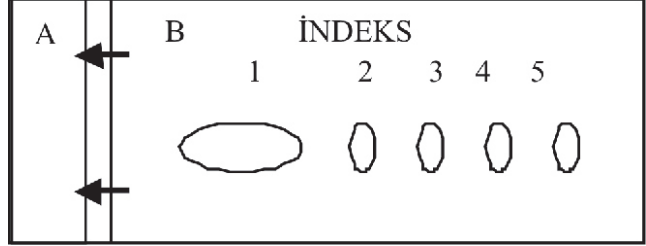
3. Zaman-Sıcaklık Toplayıcı veya Belirteci: Genellikle, TTI bütün tip zaman sıcaklık belirteç sistemlerine veya cihazlarına verilen addır. TTI'lar sıcaklık sensörü olan küçük bir veri kaydedici ihtiva ederler. Böylece sıcaklık değişimi basit bir şekilde bilgisayara kaydedilir.

Ticari TTI tipleri

Son yıllarda, üç tip ticari TTI'lar üretilmiştir. Bilimsel ve sanayi kullanımları ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Tüketiciye yönelik rahat anlaşılır tipte belirteçler de üretilmektedir. Bunlar tip 2 ve 3 belirteçlerin basit kullanım şekli olarak izah edilebilir. Bunlarda paket üzerinde bulunan pencereler ve yanında tüketiciyi uyarıcı ibareler bulunmaktadır, mesela görünen renk yeşil ise kullanın, sarı ise kullanmayın gibi.

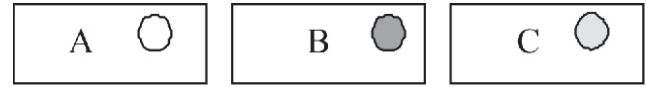
Tip 1. Yayılmaya bağlı (diffusion) belirteç. Benzer bir belirteç Şekil 2' de gösterilmektedir. Belirteç içerisinde kimyasal maddenin bulunduğu bir ped (A) ve kimyasalın yayılmasını sağlayan bir yol (B) bulduran sistem ihtiva eder. Yayılmanın başlaması için ped ile yol arasında bulunan bariyer filmin kaldırılması gerekir. Bariyer kaldırıldığı zaman, sıcaklık

kimyasal maddenin erimesini sağlayacak kadar yüksekse yayılma başlar. Kullanılan kimyasallara örnek olarak yağ asidi esterleri ve fitalat (mavi boya ile renklendirilmiş butil stearat (erime noktası 12°C) veya dimethyl fitalat (-1.1°C)) verilebilir. Artan sıcaklığa tepki, kimyasal maddenin yol boyunca yayılması ve pencerelerden mavi rengin belirmesi ile anlaşılmaktadır. Farklı gıdalar için farklı erime noktasına sahip kimyasallar kullanarak gıdanın kalan raf ömrü tayin edilebilmektedir. Eğer sıcaklık istenilenin üzerine çıkmamış ve kimyasal erimemiş ise sistemde yayılma olmamaktadır.



Çizelge 2. Yayılma bazlı belirteç. Yağ asidi ve boya A bölgesinde, A ile B bölgesi arasındaki bariyerin kaldırılması ve sıcaklığın artması ile karışımın takip edeceği yol ve dereceleri.

Tip 2. Enzim aktivitesi kullanan belirteç. Bir yağ substratının kontrollü enzimatik hidrolizi ile meydana gelen renk değişimine bağlı çalışan bir belirteçtir (Şekil 3). Tepkime başlamadan önce, belirteç küçük plastik poşetler ihtiva eden iki bölümden meydana gelmiştir. Birinci bölümde bir sulu lipolitik enzim çözeltisi (örneğin, lipaz) vardır. İkinci bölüm ise bir pH belirteci ile karışım halinde polivinil klorit taşıyıcıya emdirilmiş yağ substratı ihtiva eder.



Çizelge 3. Tip 2 belirteç. Henüz enzim-substrat tepkimesi başlamadan önce pencere beyaz renkli (Şekil A), tepkime başladığı zaman pencere yeşil renkli (Şekil B), pH düşmeye devam edince pencere sarı renkli (Şekil C).

Farklı enzim-substrat konsantrasyon ve kombinasyonları ile farklı gıdalar için gerekli zaman-sıcaklık bağımlılığı belirlenebilmektedir. Belirteç özel bir mekanik etki veya ele yapılan mekanik basınç uygulaması sonucu bölümler arası bariyerin kırılması ile aktive edilir. Böylece enzim ile substrat karışır. Substratın hidrolizi ile asit açığa çıkar ve pH düşer, ve pH belirteci renk değiştirir. Renk değişimi yeşil, sarı, turuncu, ve kırmızı olarak pH değişimini kinetik olarak da incelenebilecek şekilde bilgisayara da yüklenebilir veya görsel olarak pencereden de (Şekil 3) takip edilebilir.

Tip 3. Polimerizasyon tepkimesi bazlı belirteç. Diasetil monomerlerin polimerizasyonu renkli bir polimer oluşturur. Tip 3 belirteci de bu özelliğe göre düzenlenmiştir. Oluşan rengin optik olarak tespit edilmesi ile değişim gözlenebilmektedir. Belirtecin -24°C'de saklanması, kullanım öncesi etkileşimi engellemek adına gereklidir.

Belirteçlerin kullanımları üzerine araştırmalar

2. Dünya Savaşı sırasında dondurulmuş ürünlerin yanına buz yerleştirip buzun eriyip ermediği kontrol edilerek ürünlerin sıcaklığı anlaşılmasına çalışılmıştır [12]. Daha sonraları yüzün üzerinde çalışma patent almış olmakla birlikte sadece birkaç tür TTI ticari hale getirilmiştir [5]. Kullanımın yaygınlaşmama sebebi, kullanılacak olan TTI seçimi bir çok önemli faktöre

bağlı olmasıdır. Hangi tip TTI kullanılacağı, gıdanın kendisine, paketlediği malzemelerin özelliklerinin tespit edilmiş olmasına, önemli kalite parametresine, ve bu parametrenin kinetik çalışmalarla elde edilmiş aktivasyon enerjisi gibi bilgilere ihtiyaç vardır [7, 8, 9, 11, 13]. Sonra gıda ile aynı veya yakın sıcaklık etkileşimine (aktivasyon enerjisine) sahip TTI seçimi gerekmektedir. Gıdanın su aktivitesi-nem oranı-sıcaklık etkileşiminin belirlenmesi, hangi sıcaklıklarda depolanacağı ve dağıtılacağı gibi temel bilgilerin yanı sıra raf ömürlerinin tespit edilmesi ön şartlardan biridir. Fakat bu faktörler belirlendikten sonra üreticiler ürünlerinin dağıtım ve depolama sırasında olabilecek kalite kayıplarını minimuma indirebileceklerdir. Günümüzde yapılan çalışmalar genellikle bu konular içinde yer almaktadır. Örnek olarak bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Fu ve ark., [3] gıda ürünlerinin kalan raf ömrünü belirlemek için TTI kullanımının uygulanabilirliğini çalışmışlardır. Süt tozu ve patojen bir mikroorganizma ile model bir gıda sisteminde TTI uygulamışlardır. Özellikle vurguladıkları nokta, sabit sıcaklıklarda TTI ve patojen gelişme hızlarının korelasyonlarının iyi olduğu, fakat doğru sonuç için periyodik olmayan sıcaklık değişimleri ile çalışılmasının gerekli olduğunu bildirmektedirler.

Shellhamer ve Singh [14] cottage peynirinin değişik sıcaklık koşullarında mikrobiyal ve asitlik gelişimini ve örneklerin paketlerinin üzerinde bulunan TTI (sıcaklık ve sıcaklığa maruz kalma süresini tespit eden) tepkisini kinetik olarak inceleyerek, TTI kullanımının kısa raf ömürlü gıdalarda saklama veya depolama sırasında farklı sıcaklıklara maruz kalıp kalmadığını belirlemek açısından faydalı bir uygulama olduğu sonucunu bildirmişlerdir. Aynı sonuç Smolander ve ark., [12] tarafından da verilmiştir. Bu çalışmada, tavuk parçalarının modifiye atmosferde paketlenerek, sabit ve değişken sıcaklıklarda depolama sırasında kalite kaybını TTI kullanarak belirlemek amaçlanmıştır.

Literatürde yer alan çalışmalar genellikle TTI'ların gıdaların saklanması ve dağıtım sırasında kullanımının güvenilirliğini belirlemek için yapılmaktadır [16, 17, 18, 19]. Çalışılan gıdalar genellikle donmuş ürünler ve/veya süt gibi raf ömrü kısa olan ürünlerdir. Fakat, yeni bir yaklaşımla gıdalara uygulanan ısı işlemi (pastörizasyon ve/veya sterilizasyon) etkinliğini belirlemek için TTI'ların kullanımları çalışılmaktadır [20]. Hangi tip gıdada hangi ısı işlemi takip edilecek ise pastörizasyon veya sterilizasyon (hedef organizma ve organizmanın öldürülmesi sırasındaki kinetik parametreler ve kullanılacak olan TTI sisteminin kinetik parametreleri doğru orantılı olması ön şarttır) belirlenerek uygun seçilmiş TTI sistemi ile ısı işleminin etkinliği belirlenebilir ve proses optimize edilebilir. Sonuç olarak HACCP uygulamaları sırasında da gerekli olan proses etkinliği, prosesin optimizasyonu, daha yüksek ekonomik etkinliğin sağlanması, mikrobiyal güvenilirliğe sahip ve kaliteli ürünlerin eldesi gibi nedenlerle TTI'lerin geliştirilmesinin önemli bir yaklaşım olduğu belirtilmektedir [20, 21].

TTI'ların bir diğer kullanım alanı ise gıdaların tüketimi sırasında istenilen sıcaklığa ulaşıp ulaşmadığını (optimum tüketme sıcaklığı) belirlemekte verilebilir [13]. Özellikle bira ve şarapta kullanım Kanada, Yeni Zelanda, Avustralya, İngiltere gibi bazı ülkelerde halen uygulanmaktadır, bebek mamalarının hazırlanması sırasında da şişe üzerine TTI yapııştırılarak mamayı hazırlayanların bebeğin beslenmesi için ideal sıcaklığa ulaşp ulaşmadıklarını anlamalarına yönelik ticari TTI'ler de üretilmektedir.

SONUÇ

Bu konunun çok geniş kapsamlı olması nedeniyle daha çok çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat gelecekte gıdaların

paketlerinin üzerinde yer alan raf ömrü henüz ulaşmadığı halde saklama veya dağıtım sırasında sıcaklık artışına bağlı bozulan ürünlerle tüketici sağlığının bozulması, raf ömrü tarihi geçtiği halde doğru saklama nedeniyle aslında ürünün kalitesinde bir kayıp olmaması gibi durumlar nedeniyle gıda kaybı, uygulanan ısı işlemlerin doğru olarak takip edilememesi gibi bir çok nedenle TTI'ların kullanımı sanayi de yer alacaktır. Yakın bir gelecekte Türkiye'de üretilen gıdalarda da TTI'lar kullanılmaya başlayacaktır.

KAYNAKLAR

1. Taoukis, P.S., Labuza T.P., 1989. Applicability of Time Temperature Indicators as shelf life monitors of food products. *Journal Food Science*, 54, 783-788.
2. Taoukis, P. S., Fu, B., Labuza, T. P., 1991. Time-temperature indicators. *Food Technology*, 45(10), 70-82.
3. Fu B, Taoukis PS, Labuza TP, 1991. Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators. *Journal of Food Science* 56:1209-1215.
4. Claeys, W. L., Van Loey, A., Hendrickx, M. E., 2002. Intrinsic time temperature integrators for heat treatment of milk. *Trends in Food Science & Technology* 13, 293311.
5. Bryne, C. H., 1976. Temperature indicators-The state of the art. *Food Technology*, 30 (6), 70-81.
6. Taoukis, P.S., Labuza T.P., 1999. Chemical time-temperature integrators as quality monitors in the chill chain. In: Bourgeois C.M., Roberts, T.A. Ed. Predictive microbiology applied to chilled food preservation. Refrigeration Science ve Technology proceeding series. International Institute of refrigeration. Paris, France. June 16-18, 1997. Quimper, France. P. 291-300.
7. Shimoni, E. Anderson, E. M., Labuza, T. P., 2001. Reliability of time temperature indicators under temperature abuse. *Journal of Food Science*, 66, 1337-1340.
8. Giannakourou MC, Taoukis PS., 2002. Systematic application of Time Temperature integrators as tools for control of frozen vegetable quality. *Journal of Food Science*, 67(6):2221-2228.
9. Giannakourou MC, Taoukis PS., 2003. Application of a TTI-based distribution management system for quality optimization of frozen vegetables at the consumer end. *Journal of Food Science*, 68: 201-208.
10. Singh RP, Wells JH. 1985. Use of time-temperature indicators to monitor quality of frozen hamburger. *Food Technology*, 39:42-50.
11. Wells, J. H., Singh, R. P., Noble, A. C., 1987. A graphical interpretation of time-temperature related quality changes in frozen food. *Journal of Food Science*, 52, 436-439.
12. Smolander, M., Alakomi, H.L., Ritvanen, T., Vainionpaa, J., Ahvenainen, R., 2004. Monitoring of the quality of modified atmosphere packaged broiler chicken cuts stored in different temperature condition. A. Time-temperature indicators as quality-indicating tools. *Food Control*, 15, 217-229.
13. Bøgh-Sørensen, L., 2004. Temperature indicators and time-temperature integrators. International Institute of Refrigeration, 3rd Informatory Note on Refrigeration and Food.
14. Riva, M., Piervigiovanni, L., Schiraldi, A., 2001. Performances of time temperature indicators in the study of temperature exposure of packaged fresh foods. *Packaging Technology and Science*, 14, 1-9.
15. Shellhamer TH, Singh R. P., 1991. Monitoring chemical and microbial changes of cottage cheese using a full history time-temperature indicator. *Journal of Food Science*, 56:402-410.
16. Hong, S., Park, W., 2000. Use of color indicators as an active packaging system for evaluating kimchi fermentation. *Journal of Food Engineering*, 46, 67-72.
17. Raviyan, P. Tang, J. Orellana, L., Rasco, B. 2003. Physicochemical properties of a time-temperature indicator based on immobilization of aspergillus oryzae-amylase in poly-acrylamide gel as affected by degree of cross-linking agent and salt content. *Journal of Food Science*, 68, 2302-2308.
18. Taoukis, P.S., Labuza T.P., 1989. Reliability of Time Temperature Indicators as food quality monitors under non isothermal conditions. *Journal of Food Science*, 54, 789-792.
19. Wells, J. H., Singh, R. P., 1988. A kinetic approach to food quality prediction using full-history time-temperature indicators. *Journal of Food Science*, 53, 1866-1871.
20. Claeys, W. L., Van Loey, A., Hendrick, M. E., 2003. Review: are intrinsic TTIs for thermally processed milk applicable for high-pressure processing assessment? *Innovative Food Science ve Emerging Technologies* 4, 114.
21. Torres, P. A., Oliveria, F. A. R., 1999. Application of the acid hydrolysis of sucrose as a temperature indicator in continuous thermal processes. *Journal of Food Engineering*, 40, 181-188.