

GIDALARDA CAMSILIĞA GEÇİŞ VE KALİTE İLİŞKİSİ

THE RELATIONSHIP BETWEEN GLASS TRANSITION AND QUALITY IN FOODS

Meral KILIÇ¹, E. Özgüi EVRANUZ

İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul

ÖZET: Camsılığa geçiş amorf bir katının kauçuğumsu ve viskoz bir yapıdan camsı ve sert bir yapıya geçişi olarak ifade edilen bir hal değişimidir. Bu hal değişimi katı için karakteristik bir sıcaklık aralığında meydana gelir. Amorf katılardaki hal değişimleri sıcaklık ve su içeriğine bağlıdır. Gıdalarda karbonhidratlar ve proteinler camsılığa geçiş göstermektedirler. Gıdadaki su aktivitesi yüksek olduğunda bozulma reaksiyonları su aktivitesi ile açıklanabilmektedir. Ancak su aktivitesinin düşük olduğu ve amorf katı bileşen içeren gıdalarda camsılığa geçiş sıcaklığı (Tg) dayanıklılığı belirleyen bir faktör olabilmektedir. Bu tip gıdalar Tg'nin altındaki sıcaklıklarda depolandıklarında bozulma reaksiyonlarının hızı minimize edilmekte ve bu şekilde dayanıklılık maksimize edilebilmektedir. Camsılığa geçiş ile gıdalardaki fiziksel ve bazı kimyasal bozulmalar ilişkilendirilmiştir. Mikrobiyal bozulmalar yüksek su aktivitelerinde meydana geldiği için camsılığa geçiş ile tam olarak ilişkilendirilememektedir. Gıdalar için Tg değerini depolama sıcaklığına düşüren kritik su içeriği/su aktivitesi değerleri belirlenebilmekte ve işleme ve depolama sırasında bu değerler gözönünde bulundurularak dayanıklılık artırılabilir.

Anahtar kelimeler: Camsılığa geçiş, kalite, dayanıklılık

ABSTRACT: Glass transition is a state change that is defined as the transition of an amorphous solid from a rubbery and viscous structure to a glassy and hard structure. This state transition takes place at a characteristic temperature range for the solid. State changes in amorphous solids are dependent on temperature and water content. Carbohydrates and proteins in foods exhibit glass transition. When water activity is high in foods, deterioration reactions can be explained by water activity. However, in foods at low water activity containing amorphous components, glass transition temperature (Tg) becomes a factor determining stability. When these types of foods are stored at temperatures lower than the Tg, rates of deterioration reactions can be minimized and by this way the stability can be maximized. Glass transition has been related with physical and some chemical deterioration reactions in foods. Microbial deteriorations have not been completely related to glass transition as they occur at high water activity values. Critical water content/water activity values that depress the Tg value to storage temperature can be determined for foods and stability can be increased by considering these values during processing and storage.

Keywords: Glass transition, quality, stability

GİRİŞ

Camsı hal amorf katılarda görülen karakteristik bir haldir. Her katı amorf değildir ve camsı hal göstermez. Camsılığa geçiş amorf bir katının kauçuğumsu ve viskoz bir halden camsı ve sert bir hale geçiştir ve bu hal değişimi belirli bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Sıcaklık ve su içeriği Tg'ni ve dolayısıyla camsı veya kauçuğumsu hale geçişi etkileyen faktörlerdir. Polimer kimyasında yaygınlıkla kullanılan bu hal değişimi gıdalarda da dayanıklılıkla ilişkili olarak çalışılmaktadır. Gıda bileşenlerinden karbonhidratlar ve proteinler camsılığa geçiş göstermekte ve gıdadaki hal değişimini etkilemektedirler. Gıdaların hal değişimi incelenirken karşılaşılan en önemli sorunlar, gıdaların saf halde bulunan polimerlerden farklı olarak bileşimlerinin heterojen olması ve suyun yapıda plastikleştirici olarak bulunmasıdır (1).

¹ E-posta: meral.kilic@itu.edu.tr

Gıdalarda görülen mikrobiyal, fiziksel ve kimyasal bozulmalar su aktivitesi ile ilişkilendirilmiştir ve bu bozulma reaksiyonlarının hızının minimum olduğu su aktivitesi değerleri bilinmektedir (2). Ancak özellikle su aktivitesi düşük olan gıdalarda camsılığa geçiş ile ilgili yapılan çalışmalar Tg'nin da bozulmaları etkilediğini göstermiştir (3, 4). Kurutma, dondurma ve ekstrüzyon işlemlerinde amorf bileşen içeren gıdalar camsılığa geçiş göstermekte ve bu tür işlemler uygulanmış gıdalarda Tg dayanıklılık için bir faktör olmaktadır. Bu derlemede, gıdalarda camsılığa geçiş ve depolama sırasında görülen kalite değişimleri arasındaki ilişki incelenecektir.

Gıdalarda camsılığa geçiş

Amorf katı içeren gıdalarda camsılığa geçiş karakteristik bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Bu nedenle hal değişiminin başladığı sıcaklık veya ölçülen sıcaklık aralığının orta noktasındaki sıcaklık Tg olarak bildirilmektedir. Gıdalarda camsılığa geçiş sıcaklığı termal analiz yöntemleriyle sıcaklık taraması yapılarak belirlenebilmektedir. Camsılığa geçiş sırasında dielektrik (dielektrik sabiti), mekanik (modülüs, viskozite) ve termodinamik (entalpi, serbest hacim, ısı kapasitesi, ısıtılma katsayısı) özelliklerde değişimler meydana gelmekte ve bunlar frekans, sıcaklık ve zamana bağlı olarak saptanabilmektedir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), dinamik mekanik analiz (DMA), dinamik mekanik termal analiz (DMTA) ile camsılığa geçiş belirlenebilmekte, molekül hareketliliği ve difüzyon ise NMR ve elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi ile ölçülebilmektedir. Gıda bileşenleri yüksek sıcaklıklarda parçalanabildiklerinden Tg'nı ölçmek mümkün olmayabilmektedir. Ancak su eklenerek Tg'nı düşürmek ve ölçmek mümkün olabilmektedir (3). Ölçüm sırasında ısıtma veya soğutma hızı ölçülen geçiş sıcaklığını etkilediği için bunların Tg değeri ile birlikte bildirilmesi gerekmektedir (1, 5).

Camsı halde, Tg'nin altındaki sıcaklıklarda, viskozite çok yüksek olduğu için (10^{12} Pa.s) moleküllerin hareketliliği en az düzeydedir (6). Bu şekilde moleküllerin hareketliliğine veya difüzyonuna bağlı fiziksel ve kimyasal reaksiyonların hızı da minimize edilmektedir. Camsı hal bir denge hali olmadığı için sıcaklık ve su içeriğine bağlı olarak hal değişimleri meydana gelebilmektedir. Sıcaklık Tg'nin üzerindeki sıcaklıklara yükseldiğinde kauçuğumsu hale ve daha sonra kristal hale geçiş olmaktadır. Su içeriği arttıkça da sıcaklık artışında olduğu gibi hal değişimleri meydana gelmektedir. Su amorf katı içeren gıdalarda plastikleştirici olarak rol oynamakta ve hal değişimlerini doğrudan etkilemektedir. Saf su için Tg -135°C olarak bildirilmektedir (3). Gıdalarda Tg katı konsantrasyonu arttıkça yükselmektedir (Çizelge 1).

Gıdalarda camsılığa geçiş ve kalite ilişkisi

Camsılığa geçiş bir hal değişimi olduğu için kurutulmuş gıdalarda görülen fiziksel bozulmalarla direkt ilişkilidir. Gıdaların depolanması sırasında sıcaklığın veya nem içeriğinin yükselmesi ile camsı halden kauçuğumsu ve daha sonra kristal hale geçişler olmakta ve yapıda buna bağlı değişimler görülmektedir. Camsı halden kauçuğumsu hale geçişle viskozite düşmekte ve akışa bağlı olarak yapısal değişimler meydana gelmektedir. Süt tozu gibi toz gıdalarda yapının yıkımı (hacim azalması), kekleşme ve yapışkanlık (parçacıkların birleşmesi) hal değişimlerine bağlı olarak meydana gelmektedir. Su aktivitesi 0.55 olduğunda süt bazlı tozlarda yıkım ve kekleşmenin başladığı ve kekleşen tozlarda hacim azalması, sertleşme, yapışkanlık ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının görüldüğü bildirilmiştir (8).

Süt tozu ile yapılan çalışmalarda, laktozun kristalizasyonunun oda sıcaklığında bağıl nem %70 olduğunda maksimum olduğu ve bunun %17 su içeriğine ve 61°C T-Tg sıcaklık farkına karşılık geldiği bulunmuştur (10). Süttozunda 24°C 'de laktozun kristalizasyonunun başladığı %37 bağıl nem ve buna karşılık gelen 7,6 g/100 g su içeriği değeri kritik değerler olarak bildirilmiştir (11). Bu nemden yüksek değerlerde Tg oda sıcaklığının altına düştüğü için kristalizasyon ve yapışkanlık meydana gelmektedir. Maltodekstrinler için kritik su aktivitesi (Örn., maltodekstrin DE 34-38 için 0,39 a_w , 7,2 g/100 g su içeriği) değeri tek sıra su tabakası değeri olarak adlandırılan ve bozulma reaksiyonlarının hızlarının minimum olduğu su aktivitesi değeri olan BET değerinden farklı olduğu bulunmuştur (12).

Tahıl gevreklerinde 20°C 'de 0,3-0,5 su aktivitesi aralığında kritik bir su aktivitesi değerinde gevrekliğin kaybolduğu ve bu değer amorf şekerlerin kristalizasyonuna karşılık geldiği bulunmuştur (13, 6). Gevrekliğin

Çizelge 1. Bazı gıdaların farklı su içeriklerinde camsılığa geçiş sıcaklıkları

Gıda	Tg (°C)	a _w	Su içeriği (g/100 g km)
Çilek tozu ^a	34,81	0,000	0,0
	-63,03	0,750	34,5
Böğürtlen tozu ^a	47,78	0,000	0,0
	-57,00	0,750	42,5
Süt bazlı toz ^b	47	0,118	
	51	0,334	
Patates ^c	70		0,0
	-40		15,0
Havuç ^c	55		0,0
	-55		28,5

^aKhalloufi ve ark. (7)^bChuy ve Labuza (8)^cKarmas ve ark. (9)

kaybolmasının su içeriği ve sıcaklığa bağlı olarak camsı halden kauçuğumsu hale geçiş sonucu meydana geldiği bildirilmiştir (13).

Camsılığa geçiş, moleküllerin difüzyonuna bağlı olan kimyasal reaksiyonların da hızını etkilemektedir. Sıcaklık Tg'ndan yüksek olduğunda viskozitenin düşmesi sonucunda moleküllerin hareketliliği artmakta ve buna bağlı olarak reaksiyonların hızı artmaktadır. Kurutulmuş patates, havuç ve lahana ile yapılan bir çalışmada, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun Tg altında düşük hızda gerçekleştiği, Tg'dan yüksek sıcaklıklarda ise T-Tg farkına bağlı olarak reaksiyon hızının arttığı bulunmuştur (9). Ancak reaksiyon hızı üzerine sadece Tg'nın değil aynı zamanda sıcaklık, T-Tg farkı, nem ve reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonunun da etkili olduğu bulunmuştur. Glukoz/glisin model sistemlerinde yapılan bir çalışmada, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun hızının sıcaklık Tg'nın üstünde olduğunda 7 kat yüksek olduğu ve reaksiyon hızı üzerine Tg'nın su aktivitesinden daha etkili olduğu bildirilmiştir (14). Yapılan diğer çalışmalarda da Tg'nın altında da esmerleşme reaksiyonunun düşük hızda da olsa meydana geldiği bildirilmiştir (15). Camsı halde de esmerleşme reaksiyonunun meydana gelmesi küçük moleküllerin camsı halde de hareketli olabileceği, camsı halin zamanla değişimi ve yapıdaki lokal heterojenlikler ile açıklanmıştır (16). Burin ve diğ. (17) de sıkıştırılmış yapıdaki peynir altı suyu tozunda esmerleşme reaksiyon hızının gözenekli yapıdakine göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

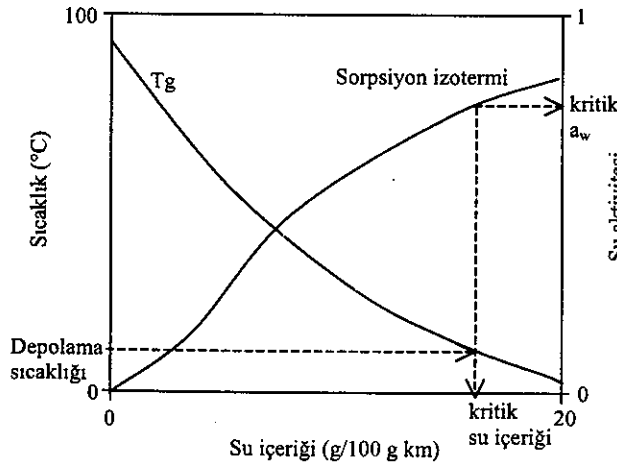
Shimada ve diğ. (18) camsı laktöz matrisinde hapsedilmiş metil linoleatın okside olmadığını bildirmişlerdir. Labrousse ve ark. (19) ise laktöz/jelatin matrisinde hapsedilmiş metil linoleatın oksidasyon hızının matrisin yıkım ve kristalizasyonu ile camsı haldekine göre arttığını bildirmiştir. Bu artış matrisin yıkım ve kristalizasyonuna bağlı olarak serbest hacimdeki azalmadan dolayı yağın matristen yüzeye çıkmaya zorlanmasına bağlanmıştır. Benzer sonuçlar Moreau ve Rosenberg (20) tarafından da süt serum proteini-süt yağı matrisindeki süt yağının oksidasyonunda gözlenmiştir. Grattard ve ark. (21) keten tohumu yağının

maltodekstrin camsı matrisinde oksidasyondan korunduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, maltodekstrin ile enkapsüle edilmiş portakal yağının oksidasyonunun camsı halde de görüldüğü ve maksimum dayanıklılığın %75 bağıl nemde kauçuğumsu halde elde edildiği saptanmıştır (2). Bu çalışmalarda oksidasyonun camsı halde de meydana gelebildiği, ancak kauçuğumsu hale geçiş sırasında meydana gelen yapısal değişikliklerin oksidasyon hızını etkilediği görülmektedir. Bu çalışmalara ek olarak, camsı matrisin oksidasyona karşı kısmi bir engel oluşturduğu, oksijenin camsı matris içine nüfuz edebildiği, oksijenin ve oksidasyonu indükleyen küçük moleküllerin camsı matriste hareketli olabildiği bildirilmiştir (22).

Amorf bileşen içeren gıdalar Tg'nin altındaki sıcaklıklarda depolandıklarında bozulmalar minimize edilmekte ve raf ömrü maksimize edilmektedir. Sıcaklık Tg'ndan yüksek olduğunda kauçuğumsu hale geçiş ile moleküllerin hareketliliği artmakta ve bozulmalar hızlanmaktadır. Amorf bileşen içeren gıdalar Tg'ndan yüksek sıcaklıklarda depolandıklarında bozulma reaksiyonları depolama sıcaklığı ve Tg arasındaki sıcaklık farkı arttıkça hızlanmaktadır. Gıdalar için Tg değerini oda sıcaklığına düşüren su içeriği ve su aktivitesi değerleri kritik değerler olarak belirlenmiş ve bu kritik değerlerin altında dayanıklılığın maksimize edileceği bildirilmiştir (10). Bu amaçla sorpsiyon izotermi ve Tg'nin su içeriği ile değişimi kullanılarak herhangi bir gıda için Tg'nı depolama sıcaklığına düşüren kritik su aktivitesi ve su içeriği değerleri bulunabilir (Şekil 1). Bu kritik değerler işleme ve depolama sırasında kullanılırsa Tg'nin depolama sıcaklığının üstünde kalması sağlanarak bozulmalar yavaşlatılabilir ve kalitenin korunabildiği raf ömrü uzatılabilir.

SONUÇ

Amorf bileşen içeren ve su aktivitesi düşük olan gıdalarda camsılığa geçiş dayanıklılığı doğrudan etkileyen bir faktördür. Bu tip gıdalarda Tg depolama sırasında dayanıklılığı belirleyen bir parametredir. Amorf bileşen içeren gıdalar Tg altındaki sıcaklıklarda depolandıklarında bozulma reaksiyonlarının hızı minimize edilmekte, dayanıklılık ve raf ömrü maksimize edilmektedir. Camsılığa geçiş bir hal değişimi olduğu için gıdalardaki fiziksel değişimler camsılığa geçiş ile iyi bir şekilde açıklanmaktadır. Kimyasal reaksiyonların hızı yapıdaki değişimlerden etkilendiği için camsılığa geçiş ile ilişkilendirilmelerinde fiziksel değişimler gözönünde tutulmalıdır. Yapıdaki heterojenlikler ve kauçuğumsu hale geçiş ile yapının yıkımı kimyasal reaksiyonların hızını etkilemektedir. Ayrıca su ve oksijen gibi küçük moleküllerin Tg'nin altındaki sıcaklıklarda da hareketli olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, kimyasal reaksiyonların değerlendirilmesinde Tg yanında buna bağlı olan moleküllerin hareketliliği de gözönünde bulundurulmalıdır (1, 23). Kimyasal reaksiyonların Tg'nin altındaki sıcaklıklarda da meydana gelmesi sebebiyle Tg'nin gıdalarda dayanıklılık için mutlak bir sıcaklık eşiği olmadığı



Şekil 1. Camsılığa geçiş sıcaklığını (Tg) depolama sıcaklığına düşüren kritik su aktivitesi ve su içeriğinin belirlenmesi

bildirilmiştir (1). Camsılığa geçişin gıdaların depolanmasında uygulanması için gıda sistemlerinde daha fazla çalışmaya gerek vardır. Kompleks bileşime sahip gıdalarda bileşenlerin, yapıdaki heterojenliklerin, moleküllerin hareketliliğinin ve bunların yapı içindeki dağılımlarının camsılığa geçişe etkileri ile ilgili çalışmalar camsılığa geçiş ve depolama sırasındaki dayanıklılık arasındaki ilişkinin daha iyi belirlenmesine katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

1. Champion D, Le Meste M, Simatos D. 2000. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range. *Trends Food Sci. Technol*, 11: 41-44.
2. Nelson KA, Labuza TP. 1994. Water activity and food polymer science: Implications of state on Arrhenius and models in predicting shelf life. *J. Food Eng*, 22: 271-289.
3. Roos YH, Karel M, Kokini JL. 1996. Glass transitions in low moisture and frozen foods: effects on shelf life and quality. *Food Technol*, 50(11): 95-108.
4. Bhandari BR, Howes T. 1999. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *J. Food Eng*, 40: 71-99.
5. Farhat IA. 2004. Measuring and modeling the glass transition temperature. In *Understanding and Measuring The Shelf Life of Foods*, R Steele (ed), pp. 218-232, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, İngiltere.
6. Roos YH. 1995. Water activity and Tg: How do they complement and how do they differ. In *Food preservation by moisture control: Fundamentals and Applications – ISOPOW Practicum II*, GV Barbosa-Canovas and J Welti-Chanes (eds), pp. 133-150, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, ABD.
7. Khalloufi S, El-Maslouhi Y, Ratti C. 2000. Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *J. Food Sci*, 65(5): 842-848.
8. Chuy LE, Labuza TP. 1994. Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition. *J. Food Sci*, 59(1): 43-46.
9. Karmas R, Buera MP, Karel M. 1992. Effect of glass transition on rates of nonenzymatic browning in food systems. *J. Agric. Food Chem*, 40(5): 873-879.
10. Jouppila K, Kansikas J, Roos YH. 1997. Glass transition, water plasticization, and lactose crystallization in skim milk powder. *J. Dairy Sci*, 80(12): 3152-3160.
11. Roos YH. 2002. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait*, 82: 475-484.
12. Roos YH. 1993. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *J. Food Proc. Pres*, 16: 433-447.
13. Katz EE, Labuza TP. 1981. Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. *J. Food Sci*, 46: 403-409.
14. Bell LN. 1996. Kinetics of non-enzymatic browning in amorphous solid systems: distinguishing the effects of water activity and the glass transition. *Food Research Int*, 28(6): 591-597.
15. Craig ID, Parker R, Rigby NM, Cairns P, Ring SG. 2001. Maillard reaction kinetics in model preservation systems in the vicinity of the glass transition: experiment and theory. *J. Agric. Food Chem*, 49(10): 4706-4712.
16. Miao S, Roos YH. 2004. Comparison of nonenzymatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried carbohydrate-based food model systems. *J. Food Sci*, 69(7): 322-331.
17. Burin L, Jouppila K, Roos Y, Kansikas J, del Pilar-Buera M. 2000. Color formation in dehydrated modified whey powder systems as affected by compression and Tg. *J. Agric. Food Chem*, 48(11): 5263-5268.
18. Shimada Y, Roos Y, Karel M. 1991. Oxidation of methyl linoleate encapsulated in amorphous lactose-based food model. *J. Agric. Food Chem*, 39: 637-641.
19. Labrousse S, Roos Y, Karel M. 1992. Collapse and crystallization of amorphous matrices with encapsulated compounds. *Sci. des Aliments*, 12: 757-769.
20. Moreau DL, Rosenberg M. 1996. Oxidative stability of anhydrous milkfat microencapsulated in whey proteins. *J. Food Sci*, 61(1): 39-43.
21. Grattard N, Salaun F, Champion D, Roudaut G, Le Meste M. 2002. Influence of physical state and molecular mobility of freeze-dried maltodextrin matrices on the oxidation rate of encapsulated lipids. *J. Food Sci*, 67(8): 3002-3010.
22. Orlie V, Risbo J, Rantanen H, Skibsted LF. 2006. Temperature-dependence of rate of oxidation of rapeseed oil encapsulated in a glassy food matrix. *J. Food Chem*, 94: 37-46.
23. Le Meste M, Champion D, Roudaut G, Blond G, Smatos D. 2002. Glass transition and food technology: A critical appraisal. *J. Food Sci*, 67(7): 2444-2458.