



DERLEME

GIDALARDA HIZLANDIRILMIŞ RAF ÖMRÜ TESTLERİ

İnci DOĞAN^{1*}, Rozerin AYDIN²

^{1*}Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, Türkiye

ÖZET

Bilinçli tüketicilerin besinsel ve duyu kalitesi yüksek uzun ömürlü gıdalara taleplerinin artması ve üretim-tüketim zincirinde kalitenin mümkün olan en yüksek seviyede korunması beklentisi gıda endüstrisini raf ömrü ve hızlandırılmış testler üzerindeki çalışmalara yönlendirmiştir. Raf ömrü işlenmiş ürünün önceden belirlenmiş mikrobiyel, besinsel, tekstürel, duyu özellikleri ve tüketici beğenisini koruduğu depolama süresi olarak tanımlanabilir. İşlenmiş gıdalar taze halleri ile kıyaslandığında daha uzun raf ömrüne sahiptir ve bu yüzden standart depolama koşullarında raf ömrü testleri uzun zaman gerektirmektedir. Bu nedenle son yıllarda gıdaların kontrollü ve ağırlaştırılmış depolama koşullarındaki bozunma oranlarının ve kalite parametrelerindeki değişimlerin daha hızlı ve kolay belirlenmesi için hızlandırılmış raf ömrü testleri kullanılmaktadır. Çalışma raf ömrü, hızlandırılmış raf ömrü testleri ve raf ömrü tahmininde kullanılacak reaksiyon kinetiği yaklaşımlı matematiksel modelleri açıklayarak son yıllarda hızlandırılmış raf ömrü testleriyle ilgili seçilmiş çalışmalarını özetlemeyi amaçlamaktadır.

Anahtar Kelimeler:Raf ömrü, hızlandırılmış testler, Reaksiyon derecesi, Hız sabiti, Arrhenius eşitliği

ABSTRACT

Increasing demand of conscious consumers to long life foods having high nutritional and sensorial quality and expectation of maintaining quality at the most possible level during processing-consumption chain have led food industry to study on shelf life and accelerated tests. Shelf life can be defined as the time during which product maintains its predetermined microbial, nutritional, textural and sensorial properties and consumer expectation. Processed foods have longer shelf life than their fresh counterparts and therefore shelf life tests take longer period of times under standart storage conditions. Accelerated shelf life tests are used to determine degradation rates and changes in quality parameters of food faster and easier under controlled and accelerated storage conditions. Study aims to summarize shelf life, accelerated shelf life, reaction kinetics based mathematical models to describe shelf life approximations and recent selected studies from the literature.

Keywords:Shelf life, Accelerated tests, Reaction rate order, Reaction rate, Arrhenius equation

GİRİŞ

Tarımsal ürünler yüksek oranda su içermeleri sebebiyle hızla bozulabilen niteliktedir. Gıdaların taze halde uzun süre depolanmaları pek çok durumda mümkün olmadığından farklı tekniklerle ve farklı amaçlarla kullanılmak üzere işlenmeleri ve depolanmaları gerekmektedir. Avrupa Birliği Komisyonu'nun verilerine göre işlenmiş haldeki gıdaların bile %42'si evsel kullanımda, %39'u işletmelerde ve %5'i de market zincirinde atık olarak kayba uğramaktadır [1]. Besleyici değeri yüksek, sağlıklı, güvenli ve uzun raf ömürlü gıda talebini karşılamak için işleme teknikleri ve yeni ambalaj materyalleri üzerinde sayısız çalışmalar yürütülmektedir. Günümüzde hızla gelişen gıda endüstrisi işleme süresini kısaltarak üretim kapasitesini arttırmaya yönelik araştırmalar yürütmektedir. Bu sebeple işlenmiş ürünlerin depolama stabilitesi ve raf ömrü üzerine çalışmalar da giderek artan bir önem kazanmıştır. Birçok ülkede işlenmiş gıdaların etiket bilgileri yanında raf ömürlerinin de ambalaj

*Sorumlu Yazar: icinar@ksu.edu.tr

Geliş: 17.12.2018 Yayın: 31.01.2020

üzerinde belirtilmesi yasal bir zorunluluk haline gelmiştir ve bu durum aslında ürünün marka değerinin korunmasını da sağlamaktadır [2, 3].

Raf ömrü ürünün etiket beyanında yer alan ve ürüne göre önceden belirlenen koşullar altında depolanması halinde duyuşal, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerini koruduğı süre olarak tanımlanmaktadır [4, 5]. Raf ömrü testleri genel olarak ürünün kimyasal, tekstürel, enzimatik, mikrobiyel ve sıklıkla da duyuşal (tat, aroma ve renk) özelliklerindeki değişimlerin tespit edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu amaçla raf ömrünün belirlenmesinde kullanılacak kriterlerin doğru belirlenmesi ve üründe en hızlı bozunan veya reaksiyonlar sonucu oluşan istenmeyen bileşenlerin amaca uygun seçilmesi önem taşımaktadır.

Standart depolama koşullarında raf ömrü testleri uzun depolama süresine ihtiyaç duymaktadır ve belirlenmiş raf ömrünün ürün formülasyonu, işleme teknolojisi, ambalaj materyali ve depolama koşullarından en az biri değiştğinde yeni koşullar için tekrar belirlenmesi gerekmektedir [4]. Bu nedenle gıda endüstrisi gerekli deneysel verilerin elde edilme sürecini önemli ölçüde kısaltan hızlandırılmış test tekniklerinin kullanımı konusuna odaklanmıştır. Hızlandırılmış raf ömrü testleri işlenmiş gıdaların ağırlaştırılmış ve kontrollü depolama koşullarındaki bozunma oranlarının, reaksiyonlar sonucu oluşan istenmeyen ürünlerin veya seçilmiş bileşenlerindeki değişimlerin daha hızlı ve kolay belirlenmesi esasına dayanmaktadır [6, 7]. Hızlandırılmış testlerin amacı depolama koşullarından en az birinin değiştirilmesiyle bozulmaya neden olan kimyasal ve fiziksel reaksiyonların hızlanması esasıyla depolama koşulları-seçilmiş bileşendeki değişim ilişkisini oluşturarak raf ömrünün hesaplanabilmesidir.

Bu çalışmanın amacı hızlandırılmış raf ömrü testleri ve reaksiyon kinetiği yaklaşımlı modeller ile ilgili temel bilgiler vererek son yıllarda literatürde yer alan hızlandırılmış raf ömrü testleri çalışmalarını özetlemektir.

2. Hızlandırılmış Raf Ömrü Testleri

Gıdaların raf ömürlerine ait bilgiler gıda ambalajı üzerindeki etiketlemede besinsel içerikle beraber yer almaktadır. Raf ömrü bilgileri son tüketim tarihi (STT) veya tavsiye edilen tüketim tarihi (TETT) olarak iki farklı şekilde kullanılmaktadır (Şekil 1). Özellikle kurutma, konserveleme ve dondurma gibi tekniklerle işlenmiş gıdaların raf ömürlerinin belirlenmesi uzun zaman alan yorucu bir işlemdir ve hızlandırılmış testlere ihtiyaç duyulmaktadır. Raf ömrü belirleme çalışmalarının etkinliği ve başarısı işlenmiş üründe mikrobiyel, duyuşal ve kimyasal değişmelere sebep olan iç (hammadde türü, kalitesi, ürün formülasyonu ve tekstürel yapısı) ve dış (sıcaklık, bağıl nem, ışık ve ambalaj içerisindeki atmosfer bileşimi) faktörlerin ve kalite parametre testlerinin doğru belirlenmesine bağlıdır [8].

Esasen raf ömrü zamanın, çevresel faktörlerin ve ürünün kalite değişimine duyarlılığının bir fonksiyonudur. İşlenmiş ürünün niteliğine göre belirlenen raf ömrü testleri kapsam olarak çalışma amaçlarının belirlenmesi, numunelerin nasıl saklanacağı ve değerlendirileceğinin belirlenmesi, test örneğinin fiziksel ve kimyasal bileşiminin belirlenmesi, depolama koşullarının seçilmesi, deneysel dizaynın oluşturulması, deneyin yürütülmesi, sonuçların analiz edilmesi ve ürünün raf ömrü ile ilgili kriterlerin belirlenmesi aşamalarından oluşmaktadır [5]. Raf ömrü belirlenecek ürünün üretimi, paketlenmesi, depolama koşullarının belirlenmesi, depolama süresince üründe bozulmaya neden olan faktörlere ait mikrobiyel, kimyasal, tekstürel ve duyuşal değişimlerin analizi ve deneysel verilerin kinetik modellere uygulanması ile raf ömrü testlerinin tamamlanması aşamalarından oluşan genel iş akışı Şekil 2’de örnek olarak verilmiştir.

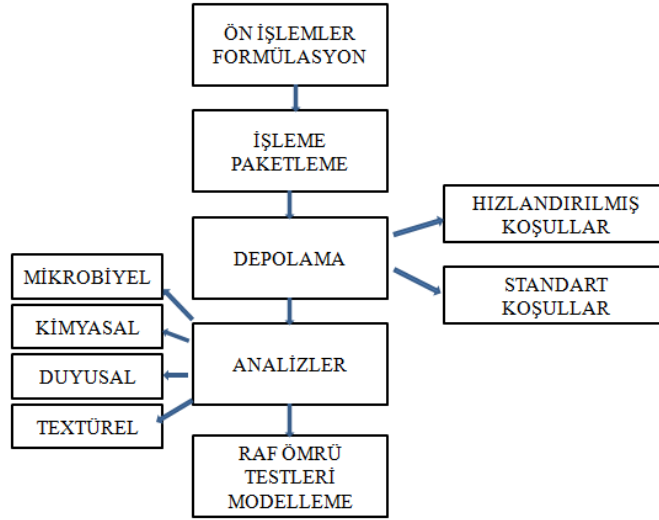
Enerji ve Besin Öğeleri Nutrition Facts		100g
Enerji / Energy (kJ & kcal)		1548 kJ / 370 kcal
Yağ / Fat (g)		<0,5
-Doymuş Yağ / Saturated Fat (g)		0,2
Karbonhidrat / Carbohydrate (g)		84
-Şekerler / Sugars (g)		35
Lif / Fibre (g)		8,2
Protein / Protein (g)		3,7
Tuz / Salt (g)		0

Tavsiye Edilen Tüketim Tarihi: 01-2020
Parti No: 210220FB01BB051012

QR KODU

SON TÜKETİM TARİHİ: 25.02.2020
İşletme Kayıt No: TR-42-K-000054
NET: 150 gram
ORJİN ULKE TÜRK MALI

Şekil 1. Gıda etiketinde yer alan besinsel içerik, TETT ve STT bilgileri örnekleri.



Şekil 2. Raf ömrü belirleme çalışmalarında genel iş akış şeması.

Hızlandırılmış testlerin yürütülme basamakları ise sırasıyla en az üç farklı sıcaklıkta gıdada gerçekleşen en önemli bozunma reaksiyonlarının reaksiyon dereceleri ile ifade edilen kinetik modeller tanımlanması, reaksiyon sabitinin sıcaklığa bağlılığının ifade edilmesi ve elde edilen verilerle raf ömrünün hesaplanmasıdır [9].

Hızlandırılmış raf ömrü testleri ağırlaştırılmış depolama koşullarında (genellikle yüksek sıcaklık, ışık, oksijen ve nem) gıdadaki bozulmaların hızlanması ile test süresinin kısaltılmasını hedeflemektedir. İşletmeler, ürün hakkında bilgiye sahip değilse, kaba bir tahmin olarak hızlandırma faktörü olarak 20 ve 40°C'de depolamadaki raf ömürlerinin (sırasıyla 4 ve 1ay) oranından hesaplanmış olan 4 değerini kullanmaktadır. Hızlandırılmış raf ömrü testlerinde karşılaşılan zorlukların başında ürünün

bozulmasına sebep olan faktörlerin birden fazla ve çoğu durumda birbiriyle etkileşim halinde olması, hızlandırılmış koşullarda oluşan değişimlerin bir kısmının standart koşullarda gözlenmemesi ve çok fazla değişkenin rol oynadığı durumlarda gerçek değerleri yansıtan bir kinetik modelin oluşturulmasındaki güçlükler gelmektedir [10].

Bazı durumlarda gıdanın izotermal koşullarda hızlandırılmış testlerle belirlenen raf ömrü gözlenen raf ömründen farklı olabilmekte ve bu durum gıda kalite ve güvenliği için önceden belirlenen limit değerlerin farklı olması ve kaliteyi oluşturan birden fazla faktörün ortak değerlendirilmesi gereğinden kaynaklanmaktadır. Bu amaçla son yıllarda gıdada bozulan birden fazla bileşenin ayrı ayrı etkilerinin tespitinden sonra ortak etkinin belirlenmesi prensibine dayanan çok değişkenli hızlandırılmış test metodları üzerinde çalışılmaktadır [9]. İzotermal olmayan tekniklerde ise sabit sıcaklık yerine doğrusal artan sıcaklıklarda çalışılmak suretiyle kinetik değişimler hesaplanmakta ve değerler gerçek ölçümlerle kıyaslandığında daha yakın tahminler oluşturmaktadır [11].

3. Reaksiyon Kinetiği Yaklaşımlı Modeller

Gıdalar kompleks biyolojik sistemler olduklarından bileşenlerindeki değişimler ve kalite kayıpları birbiriyle etkileşim halinde olan birçok reaksiyonun ortak sonucu olarak gerçekleşmekte ve sadece bir bileşendeki değişimlerle açıklanması pek çok durumda mümkün olmamaktadır. Bu açıdan modellemede gıdalar yerine basit model sistemlerin kullanılması kinetik modellerin daha efektif olmasını sağlamaktadır [12]. Gıdalarla çalışıldığında ise modelleme açısından güçlükler oluşturan bu durum çoğu kez etkin mekanizmaların biri veya birkaçı seçilerek raf ömrü çalışmalarının yapılması şeklinde yürütülmektedir. Reaksiyon kinetiği yaklaşımı raf ömrü testleri gıdalarda hedef bileşenlerdeki değişimlerin hızlandırılmasını sağlayan sıcaklık, ışık, oksijen varlığı, pH ve su aktivitesi gibi hızlandırıcı faktörlerin kullanılması prensibine dayanmakta, en yaygın hızlandırıcı faktör olarak sıcaklık kullanılmakta ve bileşenlerdeki değişimin sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius eşitliği ile ifade edilmektedir.

Literatür incelendiğinde matematik modellemede kinetik model yaklaşımı hızlandırılmış raf ömrü testleri için kapsamlı bir şekilde tanımlanmış en yaygın kullanılan metottur. Kinetik modelleme yaklaşımı gıdanın raf ömrü testlerinde en hızlı bozulan bileşen veya bileşenleri (aktif kinetik faktör) esas alır ve hızlandırıcı faktör ile sağlanan değişim kaydedilmek suretiyle hızlandırılmış (ağırlaştırılmış) koşullardaki raf ömrü hesaplanarak son aşamada ekstrapolasyon tekniği ile ürünün gerçek depolama koşullarındaki raf ömrü tahmin edilmektedir [13]. İşlenmiş seçilmiş gıdaların depolama sırasındaki raf ömürlerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan kinetik modeller, test koşulları ve izlenen parametreler Tablo 1’de verilmiştir.

Seçilen kinetik modelin başarısı seçilen gıda bileşeni ile hızlandırıcı faktör arasındaki ilişkiyi en iyi ifade edebilen doğrusal veya doğrusal olmayan matematik ifadenin oluşturulabilmesine bağlıdır. Hızlandırıcı faktörler içinde en yaygın kullanılanı sıcaklık olup depolama sıcaklığının arttırılması ile gıda bileşenlerindeki değişimler ve istenmeyen bileşenlerin oluşumu da artmakta ve raf ömrü test süresi kısalmaktadır. Gıdanın kalite kayıplarının belirlenmesinde kinetik parametre olarak reaksiyon derecesi, reaksiyon sabiti ve aktivasyon enerjisi kullanılmaktadır [14, 15].

Kinetik modellemede n'inci dereceden bozunma reaksiyonunun genel hız eşitliği Eşitlik 1 ile ifade edilmektedir [8].

$$V = \frac{dA}{dt} = \pm k A^n \quad (1)$$

Eşitlikte V: reaksiyon hızını, A: gıdanın araştırılan özelliğini (bileşen konsantrasyonu, renk değeri, enzim aktivitesi, mikroorganizma polüasyonu vs.), t: reaksiyon süresini (dak), n: reaksiyon derecesini ve k: reaksiyon hız sabitini (1/dak) ifade etmektedir.

Tablo1. Seçilmiş ürünlerin raf ömrü testlerinde kullanılan test koşulları, ürünün izlenen parametreleri ve kinetik modeller.

Ürün	Test Koşulları	İzlenen Parametre	Kinetik Model	Referans
Pastörize çilek suyu	20-42°C	Renk, Ant, AA	1	Buve ve ark. [16]
Doğranmış aysberk	0, 5 ve 10 °C	Renk, TF, duyusal özellikler	0, 1, Weibull	Derossi ve ark. [9]
Zeytin	20-50 °C	Sertlik, renk, pH	1	Garcia-Garcia ve ark. [13]
Sterilize brokkoli püresi	20-42°C	Tepe boşluğu uçucu bileşenleri	1	Kebede ve ark. [20]
Dondurulmuş bezelye	-30, -20, -10, -5 °C	Renk, nişasta içeriği	1	Martins ve ark. [11]
Doğranmış elma	4 °C	ÇKM, renk	1	Putnik ve ark. [49]
Kurutulmuş nar çekirdeği	35 °C	Ant, TF, ÇKM, TA	0	Dak ve ark. [50]
Kheer (darı, süttozu, şeker karışımı)	8-45°C	HMF, TBA duyusal özellik	1	Bunker ve ark. [15]
Enkapsüle yaban mersini	80-90 °C	Ant	1	Celli ve ark. [21]

Ant: antosiyanin içeriği, AA: askorbik asit, TF :toplam fenolik madde içeriği, ÇKM:çözünür kurumadde içeriği, TA: titrasyon asitliği, HMF: hidroksi metil furfural, TBA: tiyo barbiturik asit içeriği, 0 ve 1: sırasıyla sıfırıncı ve birinci dereceden kinetik modeli ifade etmektedir.

Gıda bileşenindeki değişimin farklı reaksiyon dereceleriyle açıklanması için Eşitlik 1 depolama süresine göre integre edilerek sıfırıncı (n=0), yarımınıcı (n=1/2), birinci (n=1) ve ikinci (n=2) dereceden kinetik eşitlikler oluşturulmaktadır. Buna göre sıfırıncı, yarımınıcı, birinci ve ikinci dereceden kinetik model eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 2, 3, 4 ve 5'te verilmektedir [8, 16, 17, 18, 19, 20].

$$A = A_0 - (kt) \quad (2)$$

$$2\sqrt{A} = \sqrt{A_0} - (kt) \quad (3)$$

$$A = A_0 \exp(-kt) \quad (4)$$

$$A = \frac{A_0}{1 + A_0 kt} \quad \text{veya} \quad \frac{1}{A} = kt + \frac{1}{A_0} \quad (5)$$

Gıda bileşenleri ve dolayısıyla kalite değişimlerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer model de birinci dereceden kinetik modelin kısmi dönüştürüldüğü modeldir ve modelinreaksiyon hızı Eşitlik 6'da verilmiştir [16].

$$A = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \exp(-k.t) \quad (6)$$

Eşitlikte A: bileşenin t=t'deki konsantrasyonunu, A₀: bileşenin ilk (t=0) konsantrasyonunu ve A_∞: bileşenin depolama sonundaki (t=t_∞) konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Raf ömrü testlerinde ilk adım gıda bileşenindeki değişimi ifade eden hız eşitliğinin derecesinin belirlenmesidir. Reaksiyon derecesi, bileşenin depolama süresine bağlı değişiminin kaydedildiği

deneysel verilerin Eşitlik 2-5 ile kıyaslanmasında, deneysel verileri en iyi yansıtan modelin seçilmesi esasına dayanmaktadır.

Gıda Bileşenlerindeki Değişimlerin Sıcaklığa Bağımlılığı

Gıdaların bozulma reaksiyonları ve raf ömrü çalışıldığında bozulma hızını etkileyen faktörlerin en önemlilerinden biri sıcaklıktır. İşleme ve depolama sıcaklığı arttıkça reaksiyon hızı da artış göstermektedir. Gıda bileşenlerindeki değişimlerin işleme veya depolama sıcaklığına bağımlılığı literatürde yaygın olarak Arrhenius eşitliği (Eşitlik 7) ile ifade edilmektedir [15, 21].

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

Eşitlikte k: reaksiyon hız sabitini (1/dak), k_0 : sıcaklıktan bağımsız hız sabitini, E_a : aktivasyon enerjisini (kcal/mol), R: universal gaz sabitini (kcal/mol^oK), T: mutlak sıcaklığı (°K) ifade etmektedir. Eşitlik 7 $y=b+ax$ şeklindeki doğru denklemi ile ifade edilmek istenirse eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınarak Eşitlik 8 elde edilir:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (8)$$

Eşitlik 8'den elde edilen verilere göre aktivasyon enerjisi yarı logaritmik $\ln(k)-1/T$ grafiği ile oluşturulan doğrunun eğiminden ($-E_a/R$) hesaplanmaktadır. Buna göre doğrunun eğimi arttıkça reaksiyon hızı bir başka deyişle gıdanın sıcaklığa duyarlılığı da artmaktadır. Bu açıdan aktivasyon enerjisi veya enerji bariyeri aslında reaksiyonun yani gıda bileşenindeki değişimin sıcaklık değişimlerine duyarlılığının bir göstergesidir ve yüksek aktivasyon enerjisine sahip bir gıdanın depolama sıcaklığındaki değişimlere duyarlılığının yüksek olduğunu ifade etmektedir. Eşitlik 9'da ise Arrhenius eşitliğinin kinetik parametrelerin tahmininde kullanılan ve sıcaklık ortalamalarından oluşan referans sıcaklığa göre düzenlenmiş modifiye formu verilmiştir [12]:

$$k = k_{ref} \exp \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

Eşitlikte E_a : aktivasyon enerjisini (kJ/mol), T: depolama sıcaklığını (°K), k_{ref} : referans saklama sıcaklığındaki hız sabitini (1/hafta) ve R: universal gaz sabitini (kJ /mol^oK) ifade etmektedir.

Kimyasal reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığı ilk olarak van't Hoff tarafından tanımlanmış olmasına rağmen Arrhenius konuyu fiziksel temellere dayandırmış ve kendi adıyla bilinen eşitlikle ifade etmiştir [22]. Arrhenius eşitliği reaksiyon hız sabitinin (k) sıcaklığa bağımlılığını ifade etmektedir. Eşitliğin gıda proseslerinde kullanılmasında ayrıca değerlendirilmesi gereken husus, farklı bileşenlerin reaksiyon hızlarının aynı olmamasıdır. Bu sebeple aktivasyon enerjisinin (E_a), üzerinde çalışılan reaksiyonun başlaması için gereken ortalama termal enerji olarak tanımlanması gerekmektedir.

Literatür incelendiğinde Arrhenius eşitliğinin seçilmiş gıdaların işleme ve depolanmasında yaygın olarak vitamin degradasyonu, biyokimyasal reaksiyonlar, enzim inaktivasyonu, viskozite ve mikrobiyel gelişme/inaktivasyon çalışmalarında kullanıldığı görülmektedir. Arrhenius eşitliğinin kullanılmasındaki kısıtlayıcı faktör özellikle yüksek sıcaklıklarda kimyasal değişimlerin daha düşük sıcaklıklara göre farklı gerçekleşebilmesidir. Ayrıca bazı durumlarda Arrhenius grafiği ($\ln k$ 'nın $1/T$ 'ye karşı grafiği) doğrusallıktan sapmalar gösterebilmektedir [22].

Çalışılan gıda yüksek miktarda nem içeriyorsa izlenen reaksiyonunun kinetiği Arrhenius eşitliği ile başarıyla ifade edilebilirken düşük nem içerikli gıdalarda, gıdanın fiziksel durumu ve difüzyona bağlı olarak kinetikler doğrusallıkta farklılık gösterebilmektedir. Doğrusallıkta sapmaların gözleendiği

durumlar faz değişimi, amorf şekerlerin kristalizasyonu, su kaybı ve dondurarak konsantrasyon gibi likit fazdaki reaktanların miktarını veya yağ-su fazındaki dağılımının oranını değiştiren durumlar olabildiği gibi pH, gazların çözünürlüğü, protein denatürasyonu veya a_w 'deki değişimler de olabilir [23]. Kinetik çalışmalarda Arrhenius eşitliğinin tartışmalı olduğu yani grafiğin doğrusallığında sapmalar gözlemlendiği durumlarda WLF (Williams-Landel-Ferry) modeli veya Eyring (Eyring-Polanyi) modeli alternatif olarak kullanılmaktadır [22]. WLF modeli Eşitlik 10 ile açıklanmaktadır [24]:

$$\log(\alpha_T) = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (10)$$

Eşitlikte α_T : çalışılan sıcaklıktaki reaksiyon parametresini, T: çalışma sıcaklığını, T_r : referans sıcaklığı, C_1 ve C_2 : eşitliğin ampirik katsayılarını ifade etmektedir. Eşitlik 10 C_1 ve C_2 'nin hesaplanması için yeniden düzenlenirse [23]:

$$\frac{1}{\log(\alpha_T)} = \frac{-C_2}{C_1} \left(\frac{1}{T - T_s} \right) - \frac{1}{C_1} \quad (11)$$

elde edilir. Burada $1/\log(\alpha_T)$ nin $1/(T-T_s)$ 'ye karşı grafiği oluşturularak doğrunun eğiminden C_2 ve interseptinden C_1 hesaplanmaktadır. Eşitlik 10'da reaksiyon parametresi olarak difüzyon katsayısı (D) kullanılırsa yani $\alpha_T = D_r/D$ alınırsa:

$$\log \left[\frac{D_r}{D} \right] = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (12)$$

Elde edilir. Eşitlikte D_r : T_r 'deki difüzyon katsayısını ve D: T'deki difüzyon katsayısını ifade etmektedir. Gıdalardaki suyun mobilitesi (özellikle kritik nem içeriği ve a_w üzerinde) sıcaklığa bağlı kimyasal reaksiyonların seyrinde büyük öneme sahiptir. Amorf gıdalardaki difüzyon camsı geçiş sıcaklığına (T_g) bağlı gerçekleşmekte ve bu sıcaklıkta suyun plastikleştirici özelliği ve termal etkiyle reaksiyon hızı artmaktadır. T_g üstündeki sıcaklıklarda viskozite düştüğü için difüzyon artmaktadır. T_g altındaki sıcaklıklarda ise suyun mobilitesi sınırlı ve difüzyon düşük olduğundan reaksiyon hızı çok düşmektedir. Bu sebeple T_g gıda işlemede referans sıcaklık olarak kullanılmaktadır [22, 23]. WLF modeli difüzyon kontrollü reaksiyonlarda örneğin kurutulmuş gıdalardaki enzimatik esmerleşme reaksiyonlarında başarıyla uygulanmıştır [25].

Eyring eşitliği ise Arrhenius eşitliğinin genişletilmesiyle elde edilmiş olup faz değişimi teorisi yardımıyla kimyasal reaksiyon hızına sıcaklığın etkisini ifade etmek için kullanılmaktadır. Arrhenius eşitliği ampirik olmasına karşın Eyring eşitliği istatistiksel mekanik yaklaşım ile aktivasyon entalpisi ve entropisinin sabit olduğunu kabul etmektedir [26]. Buna göre Eyring eşitliği matematiksel olarak Eşitlik 13 ile ifade edilmektedir:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (13)$$

Eşitlikte k:reaksiyon hız sabitini, k_B : Boltzmann sabitini, T: çalışılan sıcaklığı, h:Planck sabitini, R:üniversal gaz sabitini ve ΔG :Gibbs serbest aktivasyon enerjisini ifade etmektedir. Eyring eşitliğinin Arrhenius eşitliğinden farkı sıcaklık (T) teriminin eşitliğe eklenmiş olmasıdır. Sıcaklık teriminin oluşturulacak grafiğin doğrusallığı üzerine etkisinin düşük olduğu görüşü sıklıkla kabul görmüş olduğundan literatürde mikrobiyel gelişme çalışmalarında Arrhenius eşitliği kadar yaygın kullanılmadığı görülmektedir [27].

Gıda bileşenlerinin sıcaklığa duyarlılığının bir diğer ölçüsü Q_{10} değeri ile ifade edilmektedir (Eşitlik 14) ve depolama sıcaklığındaki 10°C 'lik artışın reaksiyon hız sabitini değiştirme oranı olarak ifade edilmektedir [12]:

$$Q_{10} = \frac{k_{(T+10)}}{k_t} \quad (14)$$

Eşitlikte k_{T+10} : $T+10^\circ\text{C}$ 'deki reaksiyon hız sabitini, k_T : $T^\circ\text{C}$ 'deki reaksiyon hız sabitini ifade etmektedir. Bir diğer açıdan bakıldığında eşitlik birbirinden 10°C farklı iki farklı sıcaklıktaki raf ömrünün oranı olarak ta ifade edilebilir [28]:

$$Q_{10} = \frac{Q_T}{Q_{T+10}} \quad (15)$$

Eşitlikte Q_T ve Q_{T+10} sırasıyla T ve $T+10^\circ\text{C}$ 'deki raf ömrünü ifade etmektedir. Q_{10} değeri raf ömrünün doğal logarimasının sıcaklığa karşı (T) grafiğinin eğiminden Eşitlik 16'da verildiği üzere hesaplanmaktadır [28, 29]:

$$\ln Q_{10} = 10b \quad (16)$$

Eşitlikte b : $\ln k$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğinin eğimini ifade etmektedir.

Gıdaların Raf Ömrü Hesaplamaları

Reaksiyon derecesi, hız sabiti ve aktivasyon enerjisinin hesaplanmasından sonraki adım raf ömrünün hesaplanmasıdır. Raf ömrü tahmininde deneysel verilerle tespit edilen kinetik model kullanılmaktadır. Buna göre sıfıncı dereceden kinetik modelin (Eşitlik 2) kullanıldığı düşünülür ve gıda bileşeninin miktarının başlangıç değeri olan A_0 'dan depolama süresi sonundaki miktarı olan A 'ya kadar değiştiği esas alınırsa gıdanın raf ömrü (t_s) Eşitlik 17'de verildiği üzere hesaplanabilmektedir.

$$t_s = \frac{A - A_0}{k} \quad (17)$$

Gıdaların raf ömrü hesaplamalarında birinci dereceden kinetik (Eşitlik 4) kullanıldığında ise raf ömrü Eşitlik 18 ile [31]:

$$t_s = \frac{\ln \frac{A}{A_0}}{k} \quad (18)$$

olarak ifade edilmektedir. İkinci dereceden kinetik (Eşitlik 5) esas alındığında ise raf ömrü:

$$t_s = \frac{\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0}}{k} \quad (19)$$

şeklinde hesaplanmaktadır.

Gıdalarda Hızlandırılmış Raf Ömrü Çalışmaları

Literatür incelendiğinde gıdalarda hızlandırılmış raf ömrü testlerinin yaygın olarak çalışıldığı görülmüştür. Standart depolama koşulları altında ürünlerin raf ömrü testleri, seçilmiş bileşendeki değişimler sınırlı gerçekleştiğinden, uzun zaman almakta ve bu yüzden hızlandırılmış testler önem kazanmaktadır. Bu testler genellikle gıda bileşenlerinden en hızlı değişime uğrayanların belirlenmesiyle daha kolay yürütülmekte olduğundan, çalışmalarda sıklıkla askorbik asit, renk, polifenolik bileşikler, uçucu bileşikler, ışık varlığı ve oksidasyon ürünlerindeki değişimlerin izlenmesi esas alınmıştır.

İnsan diyetindeki önemi nedeniyle askorbik asit stabilitesini araştıran Breda ve ark. [32] gıdadaki askorbik asit korunursa diğer komponentlerin de korunacağı düşüncesiyle askorbik asidi kalite değerlendirilmesinde stabilize parametresi olarak kabul etmişlerdir. Hiatt ve ark. [33] kurutarak toz haline getirdikleri guavira (*Campomanesia adamantium*) üzerinde yaptıkları çalışmalarında oransal olarak başlangıç (A_0) ve son (A_f) askorbik asit içeriğini sırasıyla %100 ve %45 kabul ettikleri 90gün süren çalışmada numunedeki askorbik asit içeriğinin 20. ve 50. günlerde keskin bir şekilde azaldığı ve

daha sonra sabit kaldığı görülmüştür. Askorbik asit degradasyonu depolamanın ilk 50 günü birinci dereceden sonrasında ise sıfıncı dereceden kinetik modeli izlemiştir. Birinci dereceden kinetiğin askorbik asit degradasyonunda daha önemli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Dermesonlouoglou ve ark. [34] glikoz, maltodekstrin ve oligofruktoz ile ozmotik ön işlenen ve işlenmeyen dondurulmuş çileklerin farklı sıcaklıklarda (-5, -8, -12 ve -16°C) depolanmasında, depolama süresine bağlı askorbik asit kaybını araştırmışlar ve bozunma hızının sıcaklığı bağımlılığını Arrhenius eşitliği ile ifade etmişlerdir. Ozmotik ön işlenmiş çileklerin ön işlenmemiş örneklere kıyasla daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve ozmotik dehidrasyonun çalışılan sıcaklıklarda depolamada raf ömrünü uzattığı tespit edilmiştir. Glikoz, maltodekstrin ve oligofruktozla ozmotik ön işlenmiş çileklerin dondurulmuş sebzeler için -18°C olan referans sıcaklığındaki raf ömürleri sırasıyla 277, 423 ve 821 gün iken ozmotik ön işlenmeyen geleneksel dondurulmuş çileklerin raf ömrünün 120 günden fazla olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca ozmotik ön işlenen meyvelerin aktivasyon enerjileri ön işlenmemiş olanlara göre daha yüksek bulunmuştur.

Reis ve ark. [35] soyulmuş çin ağacı meyvesini farklı sıcaklıklarda (50, 60 ve 70°C) 8.0 kPa sabit basınçta vakumla kurularak askorbik asit, toplam fenolik bileşikler, renk ve doku (sertlik) açısından değerlendirmişler ve en iyi dokuya sahip ürüne hızlandırılmış raf ömrü testleri uygulanmıştır. Çin ağacı meyvelerinin toplam fenolik madde ve askorbik asit içeriğinin vakum kurutmadan etkilenmemesine rağmen dokunun önemli derecede etkilendiği raporlanmıştır. 70°C'de kurutulmuş meyveler 40 gün boyunca 40°C'de muhafaza edilerek belirli aralıklarla (0., 7., 14., 20., 27., 34. ve 40. gün) renk ve mikrobiyolojik analizleri gerçekleştirilmiştir. Toplam renk değişimi ($\Delta E:16.32$) ürünün son kullanma kriteri olarak kullanılmıştır. Kurutulmuş gıda ürünleri için ortalama Q_{10} değerinin 3 olduğu kabul edildiğinde ürünün 23°C'deki raf ömrünün 8 ay olduğu hesaplanmıştır. Depolama sırasında vakumla kurutulmuş meyvelerin askorbik asit ve toplam fenolik madde içeriklerinin dondurulmuş meyvelerden daha iyi korunduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bir başka çalışmada Maldonado ve ark. [36] farklı sıcaklıklarda plastik ambalajda depolanan tüketime hazır armut pürelisinde esmerleşme indeksi, askorbik asit ve tepe boşluğu kompozisyonundaki değişimleri araştırmışlardır. 48.9°C'de 45 günlük hedef raf ömrü için torbaların tepe boşluğu azaltıp ambalaja döndürme uygulanmıştır. Tepe boşluğunu tamamen kaldırma ve döndürme, askorbik asit degradasyonunu ve esmerleşme indeksini düşürmüş ve armut kabul edilebilirliğini arttırmıştır. Askorbik asit kaybı başlangıç konsantrasyonuna bağlı reaksiyon hızıyla sıfıncı dereceden kinetik özelliği göstermiştir. Ayrıca depolama sırasında esmerleşme indeksindeki artışın raf ömrünü kısalttığı belirlenmiştir.

Hızlandırılmış raf ömrü testleriyle ilgili birçok çalışmada kullanılan bir diğer kalite parametresi ise renk değişimidir. Teoh ve ark. [37] doğal renk maddelerinin (antosyanin, likopen, klorofil) üç farklı gıda matrisinde (tatlılar, jelatinli jöleler ve meyve suyu esaslı içecekler) tek başına kararlılığını tahmin etmek için hızlandırılmış raf ömrü testleri kullanmışlardır. Numuneler 20, 30 ve 40°C'de sabit bir iklim odasında saklanmış ve karanlıkta 1.4 W/m² ultraviyole ile 4.000lux yüksek yoğunlukta ışığa maruz bırakılarak farklı sıcaklıklarda depolama süresince (20°C'de 7 ay, 30 ve 40 °C'de 8 hafta) belirli aralıklarla zaman aralıklarında renk değişimi izlenmiştir. Çalışmada gıda matrisi ve kullanılan renk pigmenti türünün renk değişimini etkilediği ve ışık altında yüksek sıcaklıkların renk değişikliklerini arttırdığı belirtilmiştir. Dermesonlouoglou ve ark. [38] oligofruktoz ve maltodekstrinle ozmotik dehidrasyonun dondurulmuş salatalık dilimlerinin renk, tekstür ve duyu özelliklerine etkilerini dört farklı depolama sıcaklığında (-5, -8, -12 ve -15°C) 3 aylık depolama için araştırdıkları çalışmada ozmotik dehidrasyonun ürün stabilitesini arttırdığını, duyu özelliklerin daha iyi olduğunu ve rengin ozmotik dehidre edilmeyen örneklere göre %36.7 daha iyi korunduğunu saptamışlardır.

Benzer şekilde Siunciska ve ark. [39] çalışmalarında ultrason destekli (25 kHz, 0.4 W/cm²) ozmotik dehidrasyonla (60°Bx sakkaroz çözeltisi, meyve şurup oranı: 1/4, 40°C, 30rpm çalkalama, 120dak) ön

işlenmiş konvektif kurutulmuş (60°C, 9 saat, 2.5 m/s hava hızında) çekirdeksiz ekşi kirazın biyoaktif bileşenlerindeki değişimleri hızlandırılmış raf ömrü testleri ile belirlemiştir. Ozmotik dehidrasyon sonrasında kütle transferinin arttığı, depolamanın antosiyanin içeriğinde kayıplara yol açtığı, ultrason uygulamasının antosiyanin içeriğini ve rengi olumsuz etkilediği ve antioksidan kaybını hızlandırdığı belirtilmiştir. Ganje ve ark. [40] farklı şekilde (mikro kapsüllü, kapsülsüz ve sodyum benzoat) muamele edilmiş zeytin yaprağı özütü içeren domates salçasının farklı sıcaklıkta (30, 40 ve 50°C) depolanmasında uygulanan hızlandırılmış raf ömrü testlerinde, depolama sıcaklığının renk ve pH değişimi üzerine etkisini kontrol grubuyla kıyaslamalı olarak belirlemiştir. Belirli periyotlarda (30°C’de her 10 günde, 40 °C’de her 7 günde ve 50°C’de her 3 günde) renk ve pH analizleri yapılmıştır. Mikro kapsüllü zeytin yaprağı özütü içeren numunelerin renk ve pH değişimleri sodyum benzoat ile muamele edilen numunelerle yakın sonuçlar göstermiştir. Benzoat muamelesi en az ve kapsülsüz örnekler en fazla renk değişimine neden olmuş ve sıcaklık artışı bu değişimleri attırmıştır. Domates salçası için mikro kapsülleme uygulamasının depolamada oluşabilecek değişiklikleri azaltabileceği ve ürünün kalitesini daha iyi koruyabileceği ifade edilmiştir. Renk ve pH değişiminin sıcaklığa bağımlılığını ifade eden Arrhenius eşitliğinin 500ppm düzeyindeki örneklerin renk değişimini ve 1000ppm düzeyindeki örneklerin pH değişimini daha iyi tahmin edebilirken mikro kapsüllü zeytin yaprağı özütü içeren domates salçasının uzun ve kısa süreli depolanmasında her iki kalite parametresini de tahmin edebildiği belirtilmiştir.

Ambalajlama ve ambalaj materyalinin özellikleri raf ömrü testlerinde dikkate alınması gereken bir diğer parametredir. Ambalajın geçirgenlik özellikleri depolama koşullarında gıda bileşenlerindeki değişimlerin seyri açısından önem taşımaktadır. Depolama süresi, sıcaklık ve oksijen varlığının pastörize edilmiş çilek suyunun renk, antosiyanin ve askorbik asit içeriği üzerindeki etkisi Buve ve ark. [16] tarafından kinetik modelleme kullanarak araştırılmıştır. İki tip PET şişede muhafaza edilen çilek suyunun renk özelliklerinin hızlandırılmış sıcaklıklarda (28-42°C) önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Çalışma sonunda depolama sıcaklığı ve oksijenin renk değişimlerinde önemli bir rol oynadığı bildirilmiş ve çilek suyunun renk değişikliklerinin ve raf ömrünün belirlenmesinde hızlandırılmış raf ömrü testlerinin uygulanabilirliği gösterilmiştir. Sloan ve ark. [41] hızlandırılmış depolama koşullarında (45°C, %75 RH) dehidre edilmiş taro dilimlerinin depolanmasında iki farklı ambalaj materyali (Polietilen ve folyo laminat) kullanmışlardır. Çalışmada 34 haftalık depolama süresince su aktivitesi 0.35-0.71 aralığında değerlendirilmiş ve ürünlerin renk değişimi, rehidrasyon kapasitesi, tiamin ve α - tokoferol içeriği incelenmiştir. Sonuç olarak 0.54 ya da daha düşük su aktivitesinde esmerleşmeler azalırken daha yüksek rehidrasyon kapasitesi elde edildiği kaydedilmiştir. Folyo laminat torbalar polietilen torbalara kıyasla daha yüksek rehidrasyon kapasitesi ve tiamin içeriği sağlamıştır. Ambalajlama türünün örnek rengi üzerinde bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir. Ürün stabilitesi su aktivitesinin 0.4 olduğu laminat torbalarda daha yüksek olurken 45°C’de depolanan ürünün raf ömrü Weilbull modeli ile 38.3 hafta olarak tespit edilmiştir.

Patates püresinin mikrodalga destekli termal sterilizasyonda, püre renginin depolama sıcaklığı ve paket gaz bariyeri özelliklerinden (oksijen iletim hızı ve su buharı geçirgenlik oranı) nasıl etkilendiği ise Zhang ve ark. [42] tarafından araştırılmıştır. Çalışmada termal sterilize edilmiş patates püresi 23, 37 ve 50°C’de sırasıyla 12, 6 ve 2,5 ay saklanmış ve gıda renginin (ΔE) sıcaklık, oksijen iletim hızı ve su buharı geçirgenlik oranından etkilendiği gösterilmiştir. Nem kaybı ve lipit oksidasyonu ise ambalajlama sonrası depolama sürelerinden etkilenmiştir. Raf ömrü tahminleri için Q_{10} değerlerinin 2.85 ila 3.15 arasında değişen kabul edilebilir kalitede olduğu ve 23°C depolamada $\Delta E = 12$ uygunluğu ifade edilmiştir.

Raf ömrü testlerinde askorbik asit ve renk değişimine depolama sıcaklığının etkileri yanında ışığın etkileri de çalışılmıştır. Urbonaviciene ve ark. [43] 100 günlük depolama sırasında yağ bazlı gıda model sisteminde sıcaklık (1, 20 ve 40°C) ve ışığın (ışık yokken $1\pm 1^\circ\text{C}$, doğal ışıkta $20\pm 1^\circ\text{C}$, ışık yokken $20\pm 1^\circ\text{C}$, karanlık ortamda $40\pm 1^\circ\text{C}$ ve UV ışıkta $40\pm 1^\circ\text{C}$) likopen stabilitesine etkisini araştırdıkları çalışmalarında 40°C ve UV depolama koşullarındaki likopen içeriğinin diğer depolama

koşullarıyla karşılaştırıldığında belirgin olarak azaldığını ($p<0.05$) ve likopen açısından zengin yağ için optimum saklama koşullarının 1ve 20°C’de karanlıkta olduğunu tespit etmişlerdir. 100 günlük depolama sonucunda 40°C ve UV ışıktaki örnekler dışında diğer depolama koşullarında cis-likopen konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Cis-likopen izomerlerinin konsantrasyonu UV ışıkta ve 40°C’de saklanan örneklerde 45 gün sonra %45.8’e kadar yükselmiş ve 100 gün sonra % 0’a kadar düşmüştür. Sıcaklık ve ışığın likopen stabilitesi ve izomerizasyonu üzerinde kombine etkisi olduğu ve likopen stabilitesinin izlenmesinde hızlandırılmış raf ömrü testlerinin pratik ve yararlı olduğu belirtilmiştir.

Son yıllarda enzimatik hidrolizin protein alerjenliğini azaltılması nedeniyle biyoaktif peptitlerin fonksiyonel gıdalar ve içeceklerde protein takviyesi olarak kullanımı önemli ölçüde arttırmıştır. Literatürde sınırlı sayıda çalışma gıda protein hidrolizatları üzerinde nemin etkilerini, gıda matrisinin yapısı ve dokusunda meydana gelen değişiklikleri ve depolama esnasında biyoaktif peptitlerin fonksiyonel özelliklerindeki kaybı konu almıştır. Rao ve ark. [44] çalışmalarında ticari bir püskürtmeli kurutucuda kurutulmuş yumurta akı tozunun depolanmasında su aktivitesinin etkisini belirlemiştir. Depolama sırasında yumurta tozu örneklerinin fizikokimyasal özellikleri 45°C’de 2ay boyunca analiz edilmiştir. Genel olarak 45°C’de 1ay ve 23°C’de 4ay saklanan örneklerin renk değişiminin benzer olduğu ve depolama sırasında Maillard reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin yumurta tozunun besin değeri ve kalitesini düşürebildiği ifade edilmiştir.

Literatürde UHT süt üzerine hızlandırılmış raf ömrü testleriyle ilgili çalışmalara da yer verilmiştir. Grewal ve ark. [45] farklı yağ düzeylerine sahip UHT süt örneklerindeki protein değişikliklerini hızlandırılmış raf ömrü testleri ile araştırmış, UHT yağsız ve tam yağlı süt örnekleri 20, 30, 40 ve 50°C’de 28 gün depolanmıştır. Testlerin başlangıcında proteinler ağırlıklı olarak disülfür ve kovalent olmayan etkileşimler vasıtasıyla bağlanırken 30°C ve üzeri depolama protein agregasyonuna sebep olmuştur. Araştırmacılar agregasyonun yağ içeriğinden etkilendiğini ve yağsız sütte protein değişikliklerinin Maillard ve dehidro alanin ürünlerinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Protein çapraz bağlanması düşük sıcaklıklara kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda ($\geq 40^\circ\text{C}$) farklı bir yol izlemiştir. Çalışma sonucunda bu değişikliklerin düşük sıcaklıklarda protein etkileşimlerine ekstrapolasyonunu zorlaştırdığı kaydedilmiştir.

Literatürde uçucu bileşenler üzerinde hızlandırılmış raf ömrü testleri uygulamalarına da yer verilmektedir. Wibowo ve ark. [46] çalışmalarında pastörize portakal suyunun dört farklı depolama sıcaklığında (20, 28, 35 ve 42°C) depolanması süresince meydana gelen önemli kimyasal değişikliklerin belirlenmesi üzerinde çalışmışlardır. Buna göre 20°C’de 16 haftalık depolama sonunda α -pinen gibi mono terpenlerde %50 azalma gözlemlendiği ve azalmanın polimerizasyon ve buharlaştırma sebebiyle gerçekleştiği ifade edilirken aynı sıcaklıkta 5 aylık depolama sonunda aldehitlerdeki azalma %50’den fazla olmuş ve bu durum PET ambalajın uçucu bileşikleri absorbe etmesi ile açıklanmıştır. Değerlendirmeler artan ve azalan bileşikler için depolama başlangıcında saptanan tepe boşluğu göz önünde bulundurularak her bir sıcaklıktaki en uzun zamana göre belirlenmiştir. Sonuç olarak uçucu bileşiklerin zamana ve sıcaklığa bağlı değişimleri hızlandırılmış testler ile gösterilmiştir. Bu tür bileşiklerin yer aldığı kalite bozunma reaksiyonu üründe kabul edilebilir olmayan bir kaliteye yol açtığında doğrudan raf ömrü tahmini için bir potansiyele sahip olabildiği ileri sürülmüştür.

Farklı kurutma sistemlerinin hızlandırılmış raf ömrü üzerine etkisiyle ilgili çalışmalar da mevcuttur. Kadam ve ark. [47] kinnow mandalina pulpunu köpük kurutma ile kurutarak 2 aylık periyotlarla toplam 6 aylık depolama sonucundaki kalite değişimini belirlemeyi amaçlamışlardır. Köpük kurutmada köpük oluşturucu ajan olarak karboksil metil selüloz, süt ve yumurta akı kullanılmıştır. Kurutma sonucunda elde edilen mandalina pulpu tozundaki askorbik asit ve toplam şeker içeriğinin kullanılan köpürtme ajanına göre değişiklik gösterdiğini ve karboksil metil selülozun daha uygun bir ajan olduğu kaydedilmiştir. Depolama sonucunda toplam şeker, askorbik asit ve toplam asitin azaldığı ancak pH’nın depolama öncesindeki pH’dan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Wilson ve ark. [48] ise

mango (*Mangifera indica*) küspesine farklı sıcaklıklarda (65, 75 ve 85°C) köpük kurutma yöntemi uygulamışlardır. Elde edilen mango tozunu oda şartlarında saklayarak 0, 2, 4 ve 6 aylık periyotlarla fiziko-kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda 65°C’de köpük kurutma ile kurutulan mango tozunun besinsel içeriğinin daha yüksek ve raf ömrünün uzun olduğunu tespit etmişlerdir.

SONUÇ

Dünya üzerinde giderek artan nüfus, iklim değişiklikleri ve azalan gıda kaynakları konuyla ilgili tüm çalışanları gıda kaynaklarının daha efektif kullanımı, atıkların azaltılması ve uzun süre depolanabilen işlenmiş ürünlerin eldesini gerekli kılmaktadır. Gıdaların yeni tekniklerle işlenerek daha dayanıklı hale getirilme çalışmaları sürerken işlenmiş ürünlerin raf ömürlerinin tespit edilmesi ve etiket bilgileri yanında belirtilmesi endüstrinin temel ihtiyaçlarından biri haline almıştır. Raf ömrü testlerinin bu açıdan hızlı ve doğru yapılması önem taşımakta ancak depolama süresince belirlenmesi uzun zaman almaktadır. Hızlandırılmış raf ömrü testleri gıdanın en kritik özelliklerindeki değişimleri hedef aldığı ve depolama ağırlaştırılmış koşullarda gerçekleştirildiği için test süresini kısaltmakta, kinetik modellerin oluşturulması ve raf ömrünün belirlenmesinde kullanılmaktadır. Literatürde çok farklı gıda grupları ve model gıdalar üzerinde fazla sayıda çalışma yer almaktadır. Hızlandırılmış testler çoğunlukla izotermal koşullarda gıdanın belirli bileşenlerindeki değişimi hedef almakta ve değişimler doğrusal modellerle açıklanmaktadır. Ancak çoğu durumda gıda bileşenleri birbirleriyle etkileşim halindedir ve değişim izotermal olmayan koşullarda doğrusal davranış göstermediği için raf ömrü testlerinde ortak etkilerin de incelenmesi gerekmektedir. Gelecekteki çalışmalarda bu durumun değerlendirilmesi yeni veya modifiye modellerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Cavaliere A, Ventura V. Mismatch between food sustainability and consumer acceptance toward innovation technologies among millennial students: The case of shelf life extension. *Journal of Cleaner Production* 2018; 175:641-650.
- [2] Ashurst P. The stability and shelf life of fruit juices and soft drinks. In: *The stability and shelf life of food*. Ashurst & Associates, Ludlow, UK 2016; 347-374. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100435-7.00012-5>.
- [3] Manzocco L, Calligaris S, Anese M, Nicoli MC. Determination and prediction of shelf life of oils/fats and oil/fat-based foods. *Oxidative stability and shelf life of foods containing oils and fats* 2016; 133-156.
- [4] Wibowo S, Buve C, Hendrickx M, Loey AV, Grauwe T. Integrated science-based approach to study quality changes of shelf-stable food products during storage: A proof of concept on orange and mango juices. *Trends in Food Science and Technology* 2018; 73:76-86.
- [5] Gimenez A, Gagliardi A, Ares G. Estimation of failure criteria in multivariate sensory shelf life testing using survival analysis. *Food Research International* 2017; 99(1): 542-549.
- [6] Grewal MK, Chandrapala J, Donkor O, Apostolopoulos V, Vasiljevic T. Electrophoretic characterization of protein interactions suggesting limited feasibility of accelerated shelf-life testing of ultra-high temperature milk. *Journal Dairy Science* 2017; 100: 76-88.
- [7] Peleg M, Normand MD. Simulating shelf life determination by two simultaneous criteria. *Food Research International* 2015; 78:388-395.

- [8] Kebede BT, Grauwet T, Magpusao J, Michiels SC, Hendrickx M, Loey AV. An integrated fingerprinting and kinetic approach to accelerated shelf-life testing of chemical changes in thermally treated carrot puree. *Food Chemistry* 2015a; 179: 94-102.
- [9] Derossi A, Mastrandrea L, Amodio ML, Chiara MLV, Colelli G. Application of multivariate accelerated tests for the shelf life determination. *Journal of Food Engineering* 2016; 169:122-130.
- [10] O'Sullivan MG. Shelf life and sensory quality of foods and beverages. In *A handbook for sensory and consumer-driven new product Development*. Woodhead Publishing 2017; 103-123.
- [11] Martins RC, Lopez IC, Silva CLM. Accelerated life testing of frozen green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) quality loss kinetics: Colour and starch. *Journal of Food Engineering* 2005; 67:339-346.
- [12] Ling B, Tang J, Kong F, Mitcham EJ, Wang S. Kinetics of food quality changes during thermal processing: A review. *Food Bioprocess Technology* 2015; 8:343-358.
- [13] Garcia-Garcia P, Lopez-Lopez A, Garrido-Fernandez A. Study of the shelf life of ripe olives using an accelerated test approach. *Journal of Food Engineering* 2008; 84:569-575.
- [14] Wibowo S, Grauwet T, Gedefa GB, Hendrickx M, Loey AV. Quality changes of pasteurised mango juice during storage. Part II: Kinetic modelling of shelf-life markers. *Food Research International* 2015a; 78:410-423.
- [15] Bunkar DS, Jha A, Mahajan A. Kinetics of changes in shelf life parameters during storage of pearl millet based kheer mix and development of a shelf life prediction model. *Journal of Food Science and Technology* 2014; 51(12):3740-3748.
- [16] Buve C, Kebede BT, De Batselier C, Carrillo C, Pham HTT, Hendrickx M, Grauwet T, Loey AV. Kinetics of colour changes in pasteurised strawberry juice during storage. *Journal of Food Engineering* 2018; 216:42-51.
- [17] Remini H, Mertz C, Belbahi A, Achir N, Dornier M, Madani K. Degradation kinetic modelling of ascorbic acid and colour intensity in pasteurised blood orange during storage. *Food Chemistry* 2015; 173:665-673.
- [18] Liu X, Jiang Y, Shen S, Luo Y, Gao L. Comparison of Arrhenius model and artificial neuronal network for quality prediction of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets during storage at different temperatures. *LWT-Food Science and Technology* 2015; 60:142-147.
- [19] Kebede BT, Grauwet T, Palmers S, Michiels C, Hendrickx M, Loey AV. Investigating chemical changes during shelf-life of thermal and high-pressure high-temperature sterilized carrot purees: A 'fingerprinting kinetics' approach. *Food Chemistry* 2015b; 185:119-126.
- [20] Kebede BT, Grauwet T, Magpusao J, Palmers S, Michiels C, Hendrickx M, Loey AV. Chemical changes of thermally sterilized broccoli puree during shelf-life: Investigation of the volatile fraction by fingerprinting-kinetics. *Food Research International* 2015c; 67:264-271.
- [21] Celli GB, Dibazar R, Ghanem A, Brooks SL. Degradation kinetics of anthocyanins in freeze-dried microencapsulates from lowbush blueberries (*Vaccinium angustifolium* Aiton) and prediction of shelf-life. *Drying Technology* 2016; 34(10):1175-1184

- [22] Peleg M, Normand MD, Corradini MG. The Arrhenius equation revisited. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2012, 52: 830-851.
- [23] Roos YH, Drusch S. Reaction kinetics. In *Phase Transitions in Foods* (2nd edition). Editors: Roos YH, Drusch S. Academic Press, NewYork, 2016, 275-313.
- [24] Anonim A. Williams-Landel-Ferry equation. Wikipedia, erişim tarihi: 09.09.2019, http://www.en.wikipedia.org/wiki/Williams_Landel_Ferry_equation.
- [25] Calligaris S, Manzocco L, Anese M, Nicoli MC. Shelf-life assessment of food undergoing oxidation-A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2016, 56: 1903-1912.
- [26] Anonim B. Eyring Equation. Wikipedia, erişim tarihi:19.09.2019, http://www.en.wikipedia.org/Eyring_equation.
- [27] Huang L, Hwang A, Phillips J. Effect of temperature on microbial growth rate-Mathematical analysis: The Arrhenius and Eyring-Polanyi connections. *Journal of Food Science*, 2011, 76(8):553-560.
- [28] Rao C. Shelf life testing. In *Engineering for storage of fruits and vegetables*. BSP Publications, India, 2015,745-754.
- [29] Jafari SM, Ganje M, Dehnad D, Ghanbari V, Hajitabar J. Arrhenius equation modelling fort he shelf life prediction of tomato paste containing a natural preservative.*Journal of Science and Food Agriculture*, 2017, 97:5216-5222.
- [30] Hiatt AN, Taylor LS, Mauer LJ. Influence of simultaneoues variations in temperature and relative humidity on chemical stability of two vitamin C forms and implications for shelf life models, 2010, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 58:3532-3540.
- [31] Song Y, Hu Q, Wu Y, Pei F, Kimatu BM, Su A. Storage time assessment and shelf-life prediction models for postharvest *Agaricus bisporus*. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 101:360-365.
- [32] Breda CA, Sanjinez-Argandona EJ, Correia, CAC. Shelf life of powdered *Campomanesia adamantium* pulp in controlled environments. *Food Chemistry* 2012; 135: 2960-2964.
- [33] Hiatt AN,Taylor LS, Maurer LJ. Influence of simultaneous variations in temperature and relative humidity on chemical stability of two vitamin C forms and implications for shelf life models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2010; 58: 3532-3540.
- [34] Dermesonlouoglou EK, Giannakourou M, Taoukis PS. Kinetic study of the effect of the osmotic dehydration pre-treatment with alternative osmotic solutes to the shelf life of frozen strawberry. *Food and Bioproducts Processing*2016; 99: 212-221.
- [35] Reis FR, Oliveria AC, Gadelha GGP, Abreu MB, Soares HI. Vacuum drying for extending litchi shelf –life: Vitamin C, total phenolics, texture and shelf life assessment. *Plant Foods Human Nutrition*2017; 72:120-125.

- [36] Maldonado JA, Bruuns RB, Yang T, Wright A, Dunne CP, Karwe MV. Browning and ascorbic acid degradation in meals ready-to-eat pear rations in accelerated shelf life. *Journal of Food Processing and Preservation* 2015; DOI:10.1111/jfpp.12446.
- [37] Teoh A. Predicting the stability of natural colours in food products: A review. *Agro Food Industry Hitech* 2010; 21(5): 20-23.
- [38] Dermensonlouoglou EK, Pourgouri S, Taoukis PS. Kinetic study of the effect of the osmotic dehydration pre-treatment to the shelf life of frozen cucumber. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2008; 9: 542-549.
- [39] Siuncinska K, Konopacka D, Mieszczakowska-Frac M, Polubok A. The effects of ultrasound on quality and nutritional aspects of dried sour cherries during shelf-life. *LWT-Food Science and Technology* 2016; 68: 168-173.
- [40] Ganje M, Jafari SM, Dusti A, Dehnad D, Amanjani M, Ghanbari V. Modeling quality changes in tomato paste containing microencapsulated olive leaf extract by accelerated shelf life testing. *Food and Bioproducts Processing* 2016; 97: 12-19.
- [41] Sloan AR, Dunn ML, Jefferies LK, Pike OA, Nielsen-Barrow SE, Steele FM. Effect of water activity and packaging material on the quality of dehydrated taro (*colocasiaesculenta* (L.) Schott) slices during accelerated storage. *International Journal of Food Science* 2016; <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9860139>.
- [42] Zhang H, Tang Z, Rasco B, Tang J, Sablani SS. Shelf-life modeling of microwave-assisted thermal sterilized mashed potato in polymeric pouches of different gas barrier properties. *Journal of Food Engineering* 2016; 183: 65-73.
- [43] Urbanoviciene D, Bobinaite R, Bobinas C, Viskelis P. Stability and isomerisation of lycopene in oil-based model system during accelerated shelf-life testing. *Foodbalt*, 2017; DOI: 1022616/foodbalt.2017.034.
- [44] Rao O, Rocca-Smith JR, Schoenfuss TC, Labuza TP. Accelerated shelf-life testing of quality loss for a commercial hydrolysed hen egg white powder. *Food Chemistry* 2012; 135: 464-472.
- [45] Grewal MK, Chandrapala J, Donkor O, Apostolopoulos V. Electropretic characterization of protein interactions suggesting limited feasibility of accelerated shelf-life testing of ultra-high temperature milk. *Journal Dairy Science* 2016; 100: 76-88.
- [46] Wibowo S, Grauwet T, Kebede BT, Hendrickx M, Loey AV. Study of chemical changes in pasteurized orange juice during shelf-life: A fingerprinting-kinetics evaluation of the volatile fraction. *Food Research International* 2015b; 75: 295-304.
- [47] Kadam DM, Rai DR, Patil RT, Wilson RA, Kaur S, Kumar R. Quality of fresh and stored foam mat dried mandarin powder. *International Journal of Science and Technology* 2011; 46: 793-799.
- [48] Wilson RA, Kadam DM, Chadha S, Grewal, MK, Sharma M. Evaluation of physical and chemical properties of foam-mat dried mango (*Mangifera indica*) powder during storage. *Journal of Food Processing and Preservation* 2014; 38: 1866-1874.

- [49] Putnik P, Kovacevic DB, Herceg K, Roohinejad S, Greiner R, Bekhit AE, Levaj B. Modelling the shelf-life of minimally-processed fresh-cut apples packed in a modified atmosphere using food quality parameters. *Food Control* 2017; 81:55-64.
- [50] Dak M, Sagar VR, Jha SK. Shelf-life and kinetics of quality change of dried pomegranate arils in flexible packaging. *Food Packaging and Shelf Life* 2014; 2(1):1-6.