

GIDALARIN RAF ÖMRÜNÜ ETKİLEYEN FAKTÖRLER VE RAF ÖMRÜNÜN BELİRLENMESİ

Vural GÖKMEN, Aydın ÖZTAN

Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 06532 Beytepe-ANKARA

ÖZET: Bütün gıda muhafaza yöntemlerinde amaç, gıdaların kimyasal yapılarından ve/veya depolama ortamından kaynaklanan olumsuzlukların sınırlandırılmasıdır. Gıdaların depolama stabilitesini artırmak amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem tek başına veya kombine olarak uygulanmaktadır. Günümüz gıda endüstrisinde tüm prosesler belli bir ambalajlama tekniği ile bütünleşmiş olup, gıda maddeleri taşıdıkları özelliklere uygun ambalajlarda tüketime sunulmaktadır. Tüketici kitlelerinin bilinçlendiği toplumlarda, ambalaj üzerinde son tüketim tarihinin belirtilmesi de büyük bir önem kazanmış ve yasal bir zorunluluk haline almıştır. İşte daha çok ambalajlanmış ürünler için kullanılan raf ömrü deyimi, bir ürünün tüketiciye kullanılabilir önemli bir değişikliğe uğramadan iletilebilmesi için geçen mikrobiyolojik, fiziksel ve kimyasal dayanım süresi olarak tanımlanmaktadır. Bu makalede gıdaların raf ömrünü etkileyen faktörler ve raf ömrünün belirlenmesinde kullanılan hızlandırılmış test yöntemleri üzerinde durulmaktadır.

Summary: Main purpose of food preservation methods is to limit the deterioration resulting from both environmental conditions and/or chemical composition. Various physical and chemical methods are used either in combination or individually in order to extend the storage stability of foods. All processes in the food industry have been combined with a packaging technique according to their structure and food products have been presented in an appropriate packaging material to consumers. In societies where the consumers have been fully educated, declarations of expiry date on food package has become a legal obligation. Consequently, the term shelf-life that is used for the packaged food can be defined as the time taken for food to be presented without being deteriorated due to any chemical, physical and microbiological reasons. In the present paper, factors affecting the shelf-life of foods and methods used to predict shelf-life have been reviewed.

Giriş

Günümüz gıda sanayii büyük gelişmeler göstermiş ve üretim kapasitesini dev boyutlara ulaştırmıştır. Üretimdeki bu artış, üretilen gıda maddelerinin hemen satılması ve tüketilmesi olanaksız olduğundan, üretimden satışa kadar geçen süre içinde raf ömrü kavramını ortaya çıkarmıştır (GÖKMEN, 1990). Raf ömrü ambalajlı bir ürünün, önerilen koşullarda kalite özellikleri önemli bir değişikliğe uğramadan, sağlığa zarar vermeyecek bir şekilde iletilebilmesi için geçmesi öngörülen teknolojik, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik dayanım süresidir (ÖZTAN, 1989).

Kolayca bozulmaya eğilimli olan gıda maddeleri için raf ömrü büyük önem taşımaktadır. Hasat sonrası meydana gelen biyokimyasal değişiklikler aynı zamanda bozulmaya da yol açmaktadır. Bozulma etmeni olarak ortamda bulunan oksijen, su, ışık, ortam sıcaklığı, enzimler ve mikroorganizmalar sayılabilir. Gıdaların raf ömrünü artırmak için uygulanan temel işlemlerin tümü, bozulmaya neden olan etmenleri sınırlamaya veya tamamen ortadan kaldırmaya yöneliktir. Bu amaçla kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler tek başına kullanıldığı gibi aynı türde veya iki türden birkaç yöntem birarada veya ardışık kullanılmaktadır (ÖZTAN, 1993).

Bu makalede gıdaların raf ömrünü etkileyen faktörler, raf ömrünü uzatmak için uygulanan fiziksel ve kimyasal yöntemler ile kullanılan katkılar ve ambalajlama materyalleri ile raf ömrünün belirlenmesinde kullanılan hızlandırılmış test yöntemleri sunulmaktadır.

Gıdaların Kalitesini Etkileyen Faktörler

Gıdalarda kalitenin oluşumunu subjektif ve objektif faktörler etkilemektedir. Subjektif kalite, fiyat, asgari niteliklere sahip olma, yararlılık derecesi, firmaya güvenilirlik gibi göreceli kriterlere dayanmaktadır. Bunlardan fiyat, tüketici için kalitenin belirlenmesinde birincil faktördür. Fiyat arttıkça kalitenin de artacağı önemli bir varsayımdır. Asgari niteliklere sahip olma durumu ise gıdanın dış görünüşü ile bunun tüketici tarafından kabullenışı olarak belirlenmektedir. Bunlardan başka duyu özellikler, beslenme değeri, hijyenik kalite ve teknolojik özellikler gibi gizli kaliteyi belirleyen kriterler de dikkate alınmaktadır. Gıdaların objektif kalitesini belirleyen temel öğeler, kimyasal kompozisyon, fiziksel özellikler, biyokimyasal ve morfolojik yapı ve mikrobiyolojik kompozisyonudur.

Başta hammadde olmak üzere, sıcaklık, pH, toplam mikroorganizma yükü, su aktivitesi, oksijen ve ışık gibi faktörler kaliteyi bozmakta, gıdaların raf ömrünü etkilemektedir. Bozulmaya yol açan bir çok kimyasal ve biyokimyasal reaksiyon sıcaklık ile yakından ilişkilidir. Sıcaklık enzimatik yıkım, oksidasyon ve biyotik olmayan diğer reaksiyonları da etkileyerek kalite kayıplarına neden olmaktadır (TÄNDLER, 1986).

Gıdaların Raf Ömrü Stabilitesini Etkileyen Faktörler

Gıdaların raf ömrü proses öncesi ve depolama sırasındaki durumları yanında (sıcaklık, bağıl nem, oksijen, ışık), proses sırasındaki renk, tat-koku ve tekstür değişimleri ile besin değerindeki kayıplara da bağlıdır. Gıdalardaki kalite kayıplarını ifade eden genel eşitlik,

$$R = -dC_A/dt = f(E_i; E_j) = k \cdot C_A^n \quad (1)$$

olarak verilmektedir (SAGUY ve KAREL, 1980). Burada;

R : Reaksiyon hızı, mol/dak

C_A : Gıdanın yapısındaki A maddesinin konsantrasyonu, mol

t : Zaman, dak ; E_i : Çevresel faktörler ($i = 1,2,3,\dots,n$);

E_j : Bileşimsel faktörler ($j = 1,2,3,\dots,m$); k: Reaksiyon hız sabiti, l/dak; n: Reaksiyon derecesi

olarak kullanılmıştır. Yapılan araştırmalar gıdalarda bozulmaya neden olan reaksiyonların çoğunlukla monoatomik ve birinci derece reaksiyonlar olduğunu göstermektedir (LABUZA, 1980a).

Gıdaların raf ömrünü etkileyen çevresel faktörler sıcaklık, bağıl nem, ışık şiddeti ve oksijen kısmi basıncı, bileşim faktörleri ise pH, su aktivitesi, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ve mikrobiyal yük olarak sıralanabilir.

Sıcaklığın Raf Ömrüne Etkileri

Bozulmaya neden olan birçok kimyasal ve biyokimyasal reaksiyon sıcaklığa bağımlıdır. Sıcaklık mikrobiyal üreme ve aktivite, enzimatik parçalanma, oksidasyon ve biyolojik olmayan diğer bazı reaksiyonları da katalizleyerek önemli kalite kayıplarına neden olur. Sıcaklık arttıkça zamana bağlı kalite kayıpları da artmaktadır. Buna karşılık depolama sıcaklığının düşürülmesi ürünün dayanma süresini uzatmaktadır.

Kimyasal reaksiyonların sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius tarafından termodinamik açıdan incelenmiştir (LABUZA, 1980a). Buna göre reaksiyon hız sabiti

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada;

k : Reaksiyon hız sabiti, l/dak; k_0 : Sıcaklıktan bağımsız hız sabiti

E_a : Aktivasyon enerjisi, kal/mol; R: Gaz sabiti, kal/mol. $^{\circ}$ K; T: Mutlak sıcaklık, $^{\circ}$ K

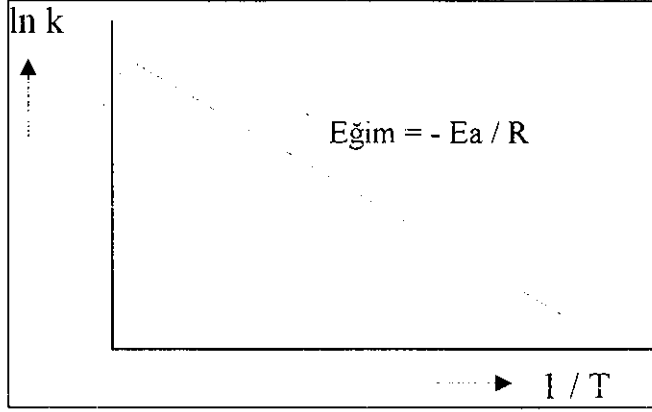
olarak kullanılmıştır. Eşitlikten de görüldüğü gibi $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği bir doğrudur (Şekil 1) ve bu doğrunun elde edilebilmesi için en az iki veya üç yüksek sıcaklıkta reaksiyon hız sabiti deneysel olarak belirlenir ve elde edilen eğri daha düşük sıcaklıklara ekstrapole edilir (EVANUZ, 1987). Su aktivitesi, katı madde konsantrasyonu, pH gibi parametrelerin aktivasyon enerjisini etkilemesi Arrhenius modelinin en büyük sınırlayıcısıdır. Bu nedenle aktivasyon enerjisi üzerine etki eden faktörler öncelikle belirlenmek zorundadır. Tablo 1'de gıdalarda sık rastlanan bazı reaksiyonların aktivasyon enerjileri verilmektedir.

Su Aktivitesinin Raf Ömrüne Etkileri

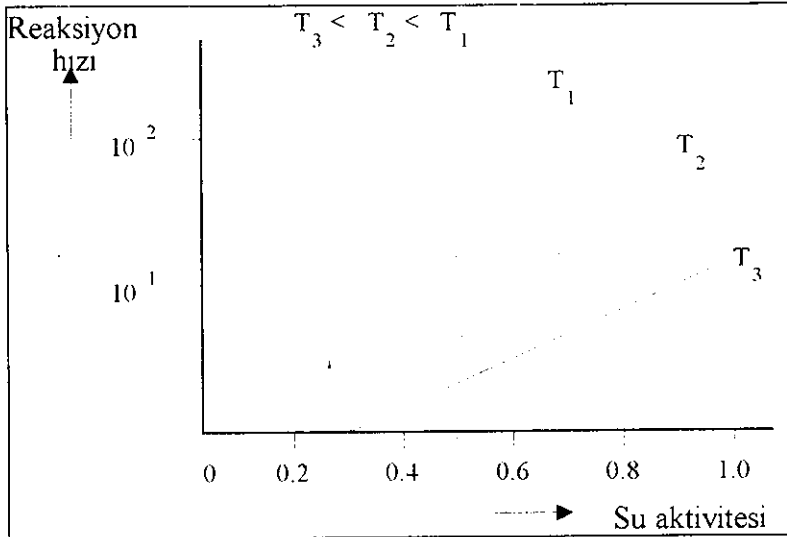
Gıda maddelerinin ana bileşenlerinden olan su, bozulma hızını kontrol eden önemli bir etmendir. Su aktivitesi 0,7-1,0 aralığında mikrobiyal bozulmalar, 0,4-0,7 aralığında esmerleşme reaksiyonları ve lipidlerin oksidasyonu gözlenmektedir. Genel olarak su aktivitesi 0,3 dolaylarında her türlü bozulma reaksiyonunun hızları çok düşüktür. Ancak su aktivitesinin 0,1 olduğu ortamlarda lipid oksidasyon hızının arttığı gözlenmektedir. Mikroorganizma faaliyetleri kritik bir su aktivitesi düzeyi ile korele edilebilirken, birçok kimyasal reaksiyon su aktivitesinden daha kompleks bir şekilde etkilenmektedir. Çünkü su, reaksiyona girenler ve/veya çıkanlar için çözücü, hidroliz reaksiyonlarında

reaktan, kondensasyon reaksiyonlarında ürün, katalizör veya inhibitör maddelerin etkilerini müdiye edici olarak rol oynayabilmektedir (SAGUY ve KAREL, 1980; ROCKLAND ve NISHI, 1980; LABUZA, 1980b).

Suyun neden olduğu olumsuzluklar genellikle kurutularak suyun uzaklaştırılması ve su aktivitesinin düşürülmesi ile önlenmektedir (TÄNDLER, 1986, EVRANUZ, 1987). Ayrıca gıdanın yapısındaki suyun dondurularak bağlanması ve böylelikle su aktivitesinin düşürülmesi de raf ömrünü artırmaktadır. Düşük sıcaklıklarda su aktivitenin azalması reaksiyon hızını yavaşlatıcı etki yapmaktadır (Şekil 2).



Şekil 1. Arrhenius doğrusu (LABUZA, 1980a; LABUZA, 1980b; SAGUY ve KAREL, 1980)



Şekil 2. Su aktivitesi ve sıcaklığın reaksiyon hızına etkileri (LABUZA, 1980)

Tablo 1. Gıdalarda bozulmaya neden olan bazı reaksiyonların aktivasyon enerjileri (EVRANUZ, 1987)

Reaksiyon tipi	Aktivasyon enerjisi (kcal/mol)
Enzim reaksiyonu	10-30
Hidroлиз	15
Lipid oksidasyonu	10-25
Renk değişimleri	10-30
Tat-koku değişimleri	10-30
Vitamin kayıpları	20-30
Enzimatik olmayan esmerleşmeler	25-50
Enzim inaktivasyonu	12-100
Vejetatif hücre inaktivasyonu	50-150
Protein denatürasyonu	80-120

Oksijenin Raf Ömrüne Etkileri

Oksijenin neden olduğu reaksiyonlar arasında mikrobiyolojik bozulmalar, meyve ve sebzelerin solunumu, taze kırmızı etlerin esmerleşmesi (metmyoglobin), yağların ransitleşmesi, meyve ve sebzelerin esmerleşmesi ve vitaminlerin parçalanması büyük önem taşımaktadır (EVRANUZ, 1987). Sıcaklık ve su aktivitesi oksijenin neden olduğu reaksiyonları etkilemektedir. Oksijenin neden olduğu olumsuzluklar vakum altında veya inert gaz atmosferinde depolama veya paketleme ile

sınırlandırılmaktadır (MADDEN, 1989; GILL ve HARRISON, 1989; TANDLER, 1986; McMULLEN ve STILES; 1989.

Işığın Raf Ömrüne Etkileri

Işık oksidasyon reaksiyonları için gerekli olan enerjiyi sağlamaktadır (TANDLER, 1986). Gıdaların taşınması, depolanması ve satışa sunulması sırasında aydınlatma veya tımatma amacıyla kullanılan ışık kaynağı ve ışık şiddeti önemlidir. Özellikle depolarda gereğinden fazla aydınlatmadan kaçınılmalıdır.

Raf Ömrünün Belirlenmesi

Raf ömrünün belirlenmesinde farklı gıdalar için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Kinetik bir modelin kurulmasında ilk ve en önemli adım incelenen gıda maddesi veya formülasyonu için bozulmaya neden olan asıl reaksiyonun belirlenmesidir. Reaksiyon belirlenip, teori oluşturulduktan sonra matematiksel sembollerle yazılır ve değişkenler arasındaki fonksiyonel ilişkiler kurulur. Modelin geçerliliği deneysel verilerle desteklenmelidir. Raf ömrü kinetiği çalışmalarında istatistiksel hata düzeyinin düşük olması zorunludur. Bozulma reaksiyonlarının kinetik modellerinin geliştirilmesinde deneysel düzenlemeler büyük önem taşır ve uzun zaman alır (SAGUY ve KAREL, 1980; LENZ ve LUND, 1980). Bir gıda maddesinin raf ömrünün belirlenebilmesi için gerekli olan işlemler sırasıyla şöyledir (LABUZA, 1986).

1. Çalışılan formülasyon ve proses için kaliteyi etkileyen parametreler ve mikrobiyolojik kriterler belirlenir.
2. Hammadde, ingrediyenler ve katkı maddeleri göz önüne alınarak kalite kaybını en çok etkileyen kimyasal reaksiyon mekanizması belirlenir.
3. Kullanılacak ambalaj materyali seçilir.
4. Daha sonra ürünün depolama sıcaklıkları belirlenir. Bunun için en az iki ayrı sıcaklık seçilmelidir. Tablo 2'de bazı gıdalar için en çok seçilen test sıcaklıkları verilmektedir.

Tablo 2. Bazı gıdaların raf ömrünün belirlenmesinde seçilen test sıcaklıkları

Ürün	Test sıcaklığı (°C)	Kontrol (°C)
Konserve gıdalar	25,30,35,40	4
Kurutulmuş gıdalar	25,30,35,40,45	-18
Dondurulmuş gıdalar	-5,-10,-15	<-40

5. Raf ömrü eğrisi ve dağıtım sıcaklığındaki raf ömrüne göre belirlenen test sıcaklığında ürünün ne kadar süre tutulması gerektiği belirlenir.

6. Seçilen her test sıcaklığı için hangi analizlerin ne sıklıkta yapılacağı belirlenir Bunun için

$$f_2 = f_1 \cdot Q^{\Delta T/10} \quad (3)$$

eşitliğinden yararlanılabilir. Burada;

- f_1 : Maksimum sıcaklıktaki deneme sıklığı
 f_2 : Herhangi bir T sıcaklığındaki deneme sıklığı
 Q_{10} : Sıcaklık katsayısı; ΔT : Sıcaklık farkı

olarak kullanılmıştır. Eğer Q_{10} değeri bilinmiyorsa analizlerin mümkün olduğunca sık yapılması gerekir. Sıklığın azalması raf ömrünün yanlış hesaplanmasına neden olur. Her depolama koşulunda en az 6 veri noktası belirlenerek istatistiksel hatalar minimuma indirilmelidir.

7. Elde edilen deneysel veriler grafiksel olarak incelenir. Her depolama koşulu için reaksiyon hız sabiti (k) ve raf ömrü (Q_s) belirlenir. Bundan yararlanılarak dağıtım ve pazarlama koşullarında ürün raf ömrü hesaplanabilir.

Başlangıç reaksiyon mekanizmasının iyi bilindiği durumlarda hızlandırılmış testler kullanılabilir. Bozulmaya neden olan faktörler üründen ürüne ve prostesten prostese değiştiğinden, hızlandırılmış test modelleri her ürün için spesifiktir. Ancak hızlandırılmış testlerde kinetik sabitlerin ve katsayıların hızlı bir şekilde saptanabilmesi önemli bir avantajdır. Hızlandırılmış testler daha önce geliştirilmiş bilinen matematiksel modellere dayalı olarak da geliştirilebilir (known-model). Ancak

bunun kullanımında bazı sınırlayıcı olumsuzluklar bulunmaktadır. Bu olumsuzluklar no-model adı verilen ve herhangi bir matematiksel modele dayalı olmayan yöntemlerin kullanılması ile önlenmektedir (SAGUY ve KAREL, 1980).

Yüksek Sıcaklık Testleri

Bu yöntemde gıda maddesi genellikle 35-50°C gibi yüksek sıcaklıklarda depolanır. Elde edilen sonuçlar çeşitli korelasyonlar kullanılarak tahmini depolama sıcaklığına ekstrapole edilir. Güvenilirliğin artırılması için iki yerine daha fazla sıcaklıkta deneme yapılarak, sıcaklık katsayısı (Q_{10}) ve aktivasyon enerjisi (E_a) deneysel olarak belirlenir (SAGUY ve KAREL, 1980).

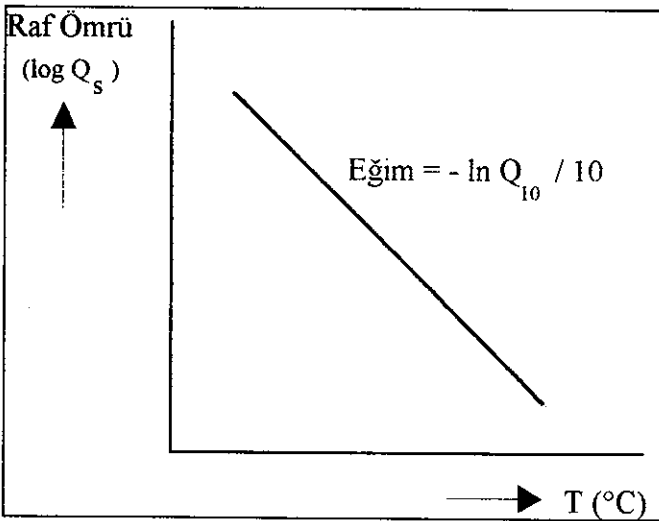
Kuramsal olarak, inceleme dar bir sıcaklık aralığında yapıyorsa ($< \pm 20^\circ\text{C}$) raf ömrünün logaritması ile sıcaklık arasında doğrusal bir ilişki vardır (Şekil 3). Bu durum aşağıdaki eşitlikte ifade edilmektedir (LABUZA, 1986).

$$Q_s = Q_0 \cdot e^{-\ln Q_{10} \cdot T / 10} \quad (4)$$

Burada;

Q_s : $T^\circ\text{C}$ 'deki raf ömrü; Q_0 : 0°C 'deki raf ömrü; Q_{10} : Sıcaklık katsayısı

olarak kullanılmıştır.



Şekil 3'de verilen doğrunun eğiminden sıcaklık katsayısı (Q_{10}) elde edilir. Q_{10} sıcaklıktaki $\pm 10^\circ\text{C}$ 'lik değişimin raf ömrüne etkisini gösterir ve

$$Q_{10} = \frac{T^\circ\text{C}'deki\ raf\ ömrü}{(T+10)^\circ\text{C}'deki\ raf\ ömrü}$$

olarak tanımlanmaktadır (EVRAUZ, 1987).

Q_{10} azaldıkça gıdanın sıcaklık değişimlerine duyarlılığı artmakta ve raf ömrü kısalmaktadır. Tablo 3'de farklı sıcaklık ve Q_{10} değerleri için raf ömrü süreleri verilmektedir (LABUZA, 1986).

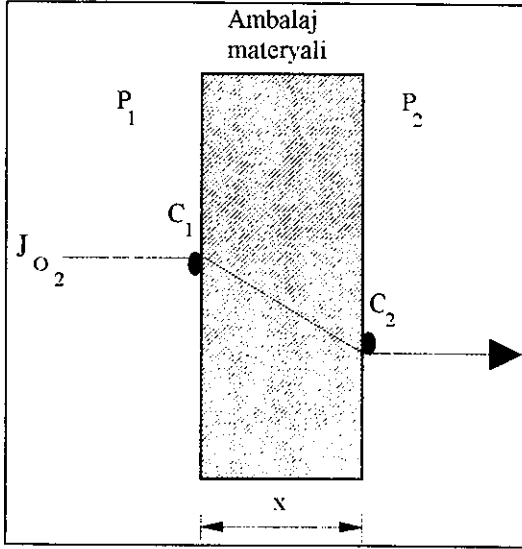
Şekil 3. Raf ömrü eğrisi (LABUZA, 1980a; LABUZA, 1980b)

Bağıl Nem Testleri

Neme duyarlı, kurutulmuş gıdaların raf ömrünün belirlenmesinde gıda maddesi su buharı geçirgenliği yüksek bir ambalaj materyali ile kaplanıp izotermal koşullarda depolanır (Şekil 4). Daha önceden belirlenen kritik nem düzeyine ulaşmaya kadar geçen süre tesbit edilir (SAGUY ve KAREL, 1980).

Tablo 3. Farklı Sıcaklık ve Q_{10} Değerleri İçin Raf Ömrü Süreleri

Sıcaklık (°C)	→ Q_{10}	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
		Raf Ömrü (Hafta)				
50		2	2	2	2	2
40		4	5	6	8	10
30		8	12,5	18	32	50
20		10	31,3	54	2,5x52	48x52



Şekil 5. Yatışkın halde ambalaj materyali boyunca O_2 difüzyonu (KAREL, 1974)

bozulmayı tek bir nedene bağlayarak kinetik modeller geliştirilmesi çok kullanışlı değildir. Buna rağmen, raf ömrünü etkileyen çevresel faktörler içerisinde sıcaklığın önemi büyüktür ve raf ömrü belirleme çalışmalarında yüksek sıcaklık testleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kaynaklar

- EVRAUZ, Ö., 1987. Gıda işleme ve muhafazasında kaliteyi etkileyen etmenler ve son tüketim tarihinin saptanması. Gıda Sanayi, Sayı: 1, s. 12.
- GILL, G.O. and J.C.L. HARRISON, 1989. The storage life of chilled pork packaged under carbondioxide, Meat science, Vol. 26, p. 313- 324.
- GÖKMEN, V., 1990. Et ve Et Ürünlerinde Raf Ömrü, H.Ü. Gıda Müh. Böl. Bitirme Ödevi (Basılmamıştır).
- KAREL, M., 1974. Packaging protection for oxygen-sensitive products, Food Technology, No. 8, p. 50-60.
- LABUZA, T.P., 1980b. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration, Food Technology, No. 4, p. 36-41.
- LABUZA, T.P., 1986. Shelf Life Test Design Using Kinetics, Food Chemistry.
- LENZ, M.K. and D.B. LUND. 1980. Expreimental procedures for determining destruction kinetics of food components, Food Technology, No. 2, p. 51-55.
- MADDEN, R.H., 1989. Extending shelf life of vacuum packaged pork liver pate, Journal of Food Protection, Vol. 52, No. 12, p. 881-885.
- McMULLEN, L. and M.E. STILES, 1989. Storage life of selected meat sandwiches at 4°C in modified atmospheres, Journal of Food Protection, Vol. 52, No. 11, p. 792-798.
- MIZARHI, S. and M.KAREL, 1977. Accelerated stability tests of moisture-sensitive products in permeable packages by programming rate of moisture content increase, Journal of Food science, Vol., No., p.
- ÖZTAN, A., 1989. Kalite Kontrol ve Mevzuat. H.Ü. Gıda Müh. Böl. Ders Notları (Basılmamıştır).
- ÖZTAN, A., 1993. Et Bilimi ve Teknolojisi. H.Ü. Müh. Fak. Yay. No: 19, Ankara.
- ROCKLAND, L.B., and S.K. NISHII, 1980. Influence of water activity on food product quality and stability, Food Technolgy, No. 4, p. 42-51.
- SAGUY, I. and M.KAREL, 1980. Modelling of quality deterioration during food processing and storage, Food Technology, No. 2, p. 78-85.
- TANDLER, M., 1986. Frankfurter-type sausages. Shelf life and packaging of the fresh product, Fleischwirtschaft, Vol. 66, No. 5, p. 868-872.

eşitliği ile elde edilir. Burada;

- t : Raf ömrü süresi
 $[O_2]_c$: Ambalaj içi kritik oksijen konsantrasyonu
 $[O_2]_0$: Ambalaj içi başlangıç oksijen konsantrasyonu
 k_{O_2} : Ambalaj materyali oksijen geçirgenliği
 A : Etkin yüzey alanı
 ΔP : İç ve dış ortamlar arası oksijen kısmi basınç farkı

olarak kullanılmıştır. Dış ortam koşulları sabit tutulduğunda, oksijen kısmi basıncı ve ambalaj oksijen geçirgenliği (k_{O_2}/X) sabit olmaktadır. Bu durumda ambalaj içindeki oksijen konsantrasyonu sabit bir hızla artmaktadır.

Sonuç

Raf ömrü belirleme çalışmalarında temel olarak üzerinde çalışılan gıda maddesinin kimyasal ve fiziksel yapısı göz önüne alınmalıdır. Gıda maddeleri gibi kompleks yapıli sistemlerde