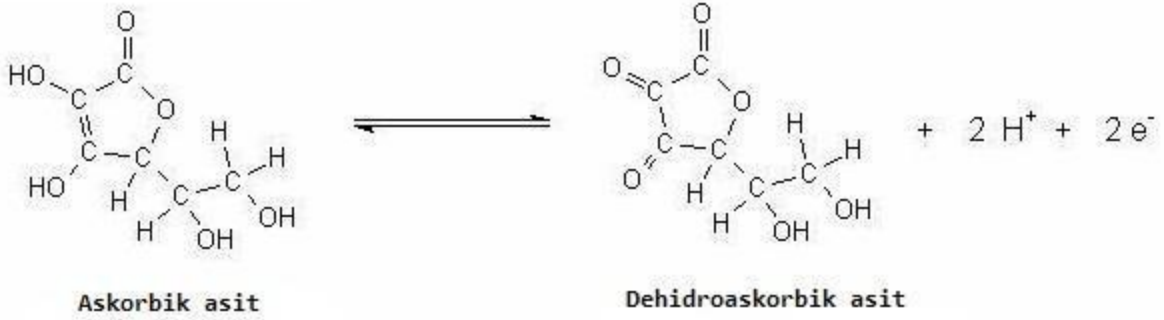


ASKORBİK ASİDİN ISIL İŞLEM KOŞULLARINDA DEGRADASYONUNUN İNCELENMESİ VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN HESAPLANMASI

C vitamini olarak bilinen L-Askorbik asit (ASA), besinlerle alınması gereken önemli bir vitamindir. L-Askorbik asit, kimyasal olarak suda çözünen, hafif asidik bir karbohidrattır. Yapısal olarak D-Glukoz'a benzer.



Bitkiler ve hayvanlar L-Askorbik asit sentezi yapabilirler ama insanlarda L-Glunolakton oksidaz enzimi olmadığı için sentez gerçekleştirilemez. L-Askorbik asit, suda çözüldüğü için vücutta depolanamaz ve her gün alınması gerekir. Besin maddelerindeki L-Askorbik asit hava ile temas ettiğinde yükseltgenir ve vitamin etkisini kaybeder. Aynı zamanda, yiyeceklerin fazla pişirilmesi sonucu tahrip olur. Çiğ besin maddelerinde L-Askorbik asidi yükseltgeyen enzim inaktif halde bulunur. Kesme ve soyma işlemleri ile enzim aktive edilerek L-Askorbik asit yükseltgenir. Bu enzimin aktivitesi bakır iyonu varlığında artar.

C vitamini, ince bağırsaklarda emilir. 100 mg'a kadar olan dozlarda emilim %95 oranında gerçekleşirken miktar arttıkça emilim azalmaktadır. 1 gram C vitamini alındığında emilim %70'lere kadar düşer. Bu nedenle besin maddeleri ile alınan C vitamini, saf alınan C vitamininden daha iyi emilir. Fazla C vitamini idrar ile oksalat kristali şeklinde dışarı atılır.

Günde 100-200 mg askorbat, vitamin eksikliğine bağlı hastalıkları önlemeye yeterlidir. Doğada en çok taze sebze ve meyvelerde bulunur. Meyveler arasında en çok askorbik asit içerenler; limon, portakal, greyfurt, kivi, ananas, çilek ve Frenk üzümüdür. Sebzeler, özellikle kuşburnu, karnabahar, lahana, ıspanak, kuru soğan, biber, turp, tere, maydanoz ve yer elması askorbik asit bakımından en zengin kaynaklardır.

Askorbik asidin spektrofotometrik yöntemle belirlenmesi

Prensip: Askorbik asit, oksidasyon-redüksiyon boyasını (2,6 dikloroindofenol boyasını) renksizliğe indirger. Reaksiyon sonunda, indirgenmemiş boyanın fazlası asit çözeltide gül pembesi-mor bir renk gösterir. Askorbik asit, otoksidasyonunun engellenmesi ve reaksiyonda uygun asitliğin sağlanması için fosforik asit+asetik asit veya fosforik asit+asetik asit+sülfirik asit veya okzalik asit çözeltisi varlığında boya ile reaksiyona sokulur. Boyanın fazlasından oluşan renk spektrofotometrede 518 nm 'de okunur.

Çözeltiler:

- Stabilizan Çözelti: 4 g okzalik asit 1 litre soda çözülür. (%0.04)
- Stok Askorbik Asit Çözeltisi: 100 mg askorbik asit 100ml %0.04 lük okzalik asitte çözülür. (%0.1)
- Çalışma için Askorbik Asit Çözeltisi: Stok askorbik asit çözeltisinden 100 ml lik balon jojelere 1, 2, 3, 4' er ml konur. Üzerlerine stabilizan olarak % 0.04 lük okzalik asit çözeltisi ilave edilerek hacim 100 ml'ye tamamlanır. Böylece 1-4 mg/100 ml konsantrasyonda çalışma çözeltileri hazırlanmış olunur.
- Boya Çözeltisi: 12 mg 2, 6 dikloroindofenolNa tuzu 1 litre saf suda çözülür.

Standart Kurvenin Çizilmesi için Hazırlıklar:

- Bir tüpe 1 mg/100 ml çalışma çözeltisinden 1 ml askorbik asit çözeltisi ve 9 ml saf su konur. (Şahit 1 çözeltisi)
- Diğer bir tüpe 1 mg/100 ml çalışma çözeltisinden 1 ml askorbik asit çözeltisi ve 9 ml boya çözeltisi konur. (Standart 1 çözeltisi)

- Bu şekilde çalışma askorbik asit çözeltilerinden 2, 3, 4' er ml alınarak, şahit 2, 3, 4 çözeltileri ve standart 2, 3, 4 çözeltileri hazırlanır.

Örnek Çözeltilerinin Hazırlanması: 10 ml meyve suyu 90 ml stabilizan çözeltiyle karıştırılır ve filtre kâğıdından süzülür. Böylece örnek 10 misli seyreltilmiş ve C Vitamini asit ortamda korunmuş olur.

Bir tüpe örnek çözeltisinden 1 ml alınır, üzerine 9 ml su konur. (Şahit örnek çözeltisi)

Diğer tüpe 1 ml örnek çözeltisi alınır, üzerine 9 ml boya çözeltisi konur. (Örnek çözeltisi)

İşlem Basamakları Şunlardır:

- Cihaza elektrik verilerek cihazın kalibrasyonu ve ısınması için 15 dakika beklenir.
- Dalga boyu 518 nm ye ayarlanır.
- Mode tuşu ile Absorbans seçilir.
- Şahit 1 çözeltisi küvete doldurulur, küvet cihaza yerleştirilir ve absorbans sıfırlanır (0.000 A).
- Standart 1 çözeltisi küvete doldurulur, küvet cihaza yerleştirilir ve standart 1 çözeltisinin absorbansı okunarak kaydedilir(A STD 1).
- Benzer şekilde sırasıyla şahit 2, 3, 4 çözeltileriyle absorbans sıfırlanarak standart 2, 3, 4 çözeltilerinin absorbans değerleri okunur ve kaydedilir (A STD 2, A STD 3, A STD 4).
- Şahit_{ÖRNEK} çözeltisinden küvete doldurulur, küvet cihaza yerleştirilir ve absorbans değeri okunup kaydedilir (A_{ÖRNEK}) .
- Örneğe ait absorbans değerine (A_{ÖRNEK}) karşılık gelen konsantrasyon standart kurveden okunur. Örnek 10 misli seyreltilmiş olduğundan bulunan konsantrasyon 10 ile çarpılır. Sonuç, meyve suyunda, mg/100 ml askorbik asit olarak verilir.

SORU: 65 mg/100 ml düzeyinde askorbik asit içeren bir meyve suyunun 98 C'de ısıtılması süresince askorbik asit konsantrasyonu izlenecektir ve sonuçlar süreye göre aşağıdaki tabloya aktarılacaktır.

98 C'de ısıtma süresi (dk)	Askorbik asit miktarı (mg/100 ml)	Kalan askorbik asit yüzdesi (%)
0		
2		
2.5		
4.5		
7		
9		

- Askorbik asidin parçalanmasının hangi kinetik modele uyduğunu (reaksiyon derecesini:n)
- Reaksiyonun hız sabitini (k)
- 6.2 dakika sonra kalan askorbik asit miktarını
- Yarı ömür süresini hesaplayınız.

KAYNAKÇA:

- Yetim, H., Kesmen, Z., Gıda Analizleri, Erciyes Üniversitesi Yayınları, 2. Baskı, Kayseri, 2009.
- Hacettepe Üniversitesi, Gıda Analizleri ve Teknolojisi Dersi Uygulama Notları
- Milli Eğitim Bakanlığı, Gıda Teknolojisi Uygulama Föyleri, Gıdalarda Askorbik Asit Tayini, Ankara, 2011.
- Cemeroğlu, B.S., Meyve Sebze İşleme Teknolojisi, 1. Cilt, Seçkin Yayıncılık, 5. Baskı, 2013.
- Soyer A, Gıda Mühendisliğinde temel işlemler, Edt: Cemeroğlu B., Ankara, 2005.
- Milli Eğitim Bakanlığı, Gıda Teknolojisi Uygulama Föyleri, Gıdalarda Askorbik Enstrümantal analizler-I, Ankara, 2011.

3 REAKSİYON DEREJESİ

Gıdalarda gelişen reaksiyonları izleyerek, kalitedeki değişimleri inceleyen araştırmacılar, elde ettikleri deneysel verileri tarif etmek için uygun bir matematiksel modelden yararlanmayı en doğru yol olarak görmektedirler. Kimyasal değişimlerin açıklanmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem, ulaşılmış deneysel verilerin bir "reaksiyon derecesine" (reaction order) uydurulup yorumlanmasıdır. Ancak şu nokta önemle vurgulanmalıdır ki, "reaksiyon derecesi" kavramı tam olarak ampirik bir kavramdır. Çünkü bu, sadece deneysel verilerin değerlendirilmesine yarayan matematiksel bir gereçtir. Yoksa incelenen reaksiyonun gerçekleşme mekanizması hakkında herhangi bir bilgi vermez (Van Boekel, 1996).

Farklı reaksiyon derecelerini tanımlayan çeşitli matematiksel modellerin tümünün temelini "genel hız yasası" oluşturmaktadır. Bu yasaya göre, bir reaksiyon sonucu ortamdaki bir bileşiğin miktarının azalması; 3.1 No'lu eşitlikle, artışı ise, 3.2 No'lu eşitlikle tanımlanmaktadır :

- azalma (kayıp) :

$$V = - \frac{dC}{dt} = k_n C^n \quad (3.1)$$

- artma (oluşma) :

$$V = + \frac{dC}{dt} = k_n C^n \quad (3.2)$$

Burada :

dC/dt : Birim zamanda konsantrasyondaki azalma (veya artma). Başka bir tanımla, "konsantrasyonun zamana göre değişim hızı",

C : Parçalanmış (kaybolan) veya oluşan bileşiğin konsantrasyonu,

V : Söz konusu bileşiğin parçalanma veya oluşum reaksiyonunun hızı,

k : Reaksiyonun hız sabiti,

n : Reaksiyon derecesi (diğer ifadeyle " reaksiyon mertebesi")

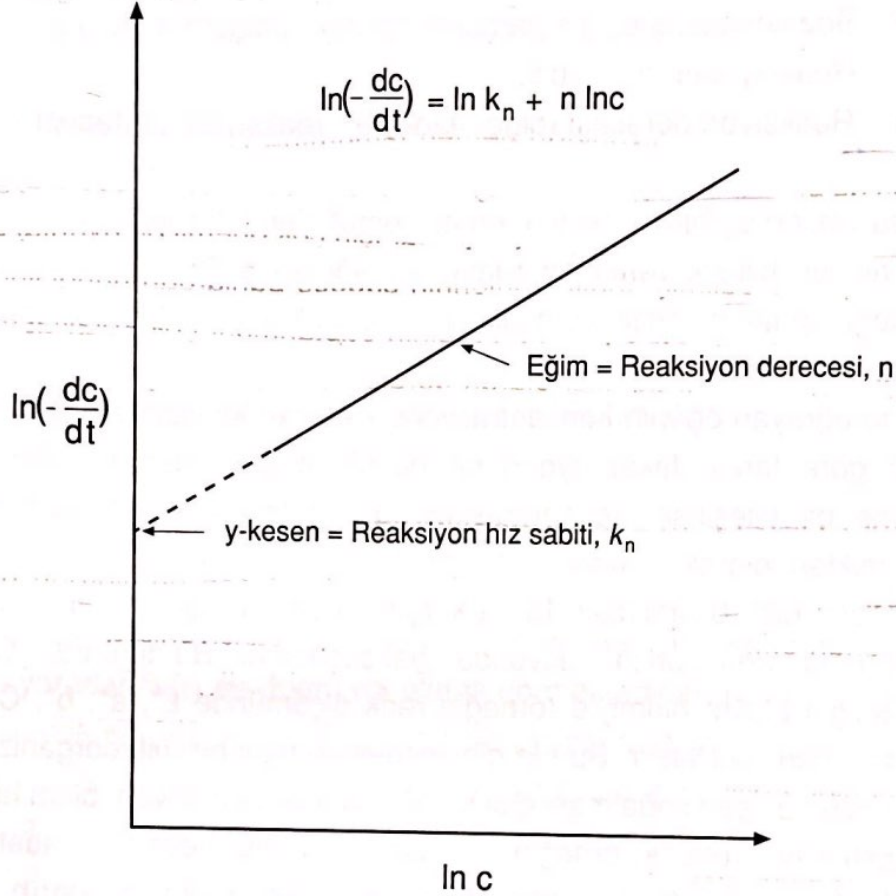
Yukarıda verilen eşitliklerdeki (C) terimi, somut olarak bir bileşiği temsil edemeyebilir. Bu terim bir bileşik yerine, herhangi bir yöntemle ölçülebilen bir kalite faktörünü, örneğin gıdanın sertlik, yumuşaklık veya renk gibi bir duyusal özelliğini temsil edebilir.

Değişime uğrayan ögenin konsantrasyonu (reaktan konsantrasyonu) incelenen reaksiyona göre farklı, fakat uygun bir birimle ifade edilebilir. Eğer değişime uğrayan öge bir bileşikse, konsantrasyon; o bileşiğin belli bir hacimdeki veya ağırlıktaki miktarı olarak, örneğin g/L, mg/100 g veya uygun bir molar birimle, örneğin mmol/L gibi, belirtilebilir. Buna karşın incelenen değişim bir duyusal nitelikse, bu durumda artık konsantrasyondan bahsedilemez. Bu durumda " C " terimi, o duyusal niteliğin ölçüm birimiyle (örneğin renk ölçümünde L^* , a^* , b^* , C^* veya h^* değerleri gibi) ifade edilebilir. Bunun gibi incelenen olay bir mikroorganizma popülasyonunun ölümü veya çoğalması gibi bir olaysa, konsantrasyon; birim hacim veya ağırlıkta canlı sayısı olarak, örneğin "..... adet spor/mL" veya "..... adet hücre/g", şeklinde ifade edilir. Açıkça görüldüğü gibi çok farklı olayların bu yolla değerlendirilip yorumlanması mümkün olmaktadır.

Yukarıda değinildiği gibi, herhangi bir reaksiyon sonucunda oluşan değişikliği, örneğin, ısı etkisiyle gıdalarda kalite açısından oluşan bir olumsuzluğu incelemek ve yorumlayabilmek için, öncelikle söz konusu reaksiyonun veya değişimin "derecesi"ni saptamak gerekmektedir. Böylece o reaksiyonu tanımlamaya uygun matematiksel modelin oluşturulması gerçekleştirilebilmektedir. Reaksiyon derecesinin nasıl saptandığı bu konudaki temel kaynaklarda (Stevens, 1961; Moore, 1972, 1983; Steinfeld and Fransisco, 1989) veya bu alana yönelik özgün makalelerde (Hill and Grieger-Block, 1980; Taoukis et al., 1997) bulunabilmektedir.

Bununla birlikte şu husus kısaca özetlenmelidir. Bir reaksiyonun, birisi zamana göre (n_1), diğeri konsantrasyona göre (n_2) olmak üzere iki türlü reaksiyon derecesi vardır. Eğer farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0) bir reaksiyonun başlangıç hızları (V) saptanırsa, " $\log V$ " ye karşı " $\log C_0$ " grafiği elde edilebilir. Bu grafikte oluşan doğrusal eğrinin eğimi, konsantrasyona göre reaksiyon derecesini (n_2), intersept (y -kesen) ise, $\log k$ 'yı verir. Eğer doğrusal bir eğri elde edilemiyorsa, 3.1 veya

3.2 No'lu eşitlik bu reaksiyon için geçerli değildir. Böyle bir grafik doğal logaritma değerleri kullanılarak da oluşturulabilir. Nitekim şekil 3.1'de \ln değerlerine dayalı olarak düzenlenmiş bir grafik gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Reaksiyon derecesinin (n) 3.1 No'lu eşitlik yardımıyla saptanması

Eğer istenirse bu defa, farklı reaksiyon sürelerine karşı değişen reaktan konsantrasyonları (C) için saptanan reaksiyon hızları (V) ölçülüp, "log V"ye karşı "log t" bir grafiğe aktarılabilir. Bu durumda oluşan doğrusal eğrinin eğimi, bu defa reaksiyonun zamana göre (çünkü zaman değişkendir) derecesini (n_t) verir. Yukarıda değinilen her iki şekilde saptanan reaksiyon derecesi aynı değilse iki farklı olasılık vardır. Buna göre eğer $n_t > n_c$ ise, reaksiyon sırasında bir inhibitör oluşma olasılığı söz konusudur. Aksi halde eğer $n_t < n_c$ ise, reaksiyon otokataliktir (Van Boekel, 1996).

Reaksiyonların dereceleri sıfırdan başlayarak (n)'e kadar uzanabilmektedir. Fakat gıdalarda oluşan reaksiyonların derecesi çok sınırlı sayıdadır. Nitekim gıdalarda kalite kaybına neden olan reaksiyonların çok az bir kısmı (sıfırıncı), çoğunluğu ise, birinci derece kinetik modele uymaktadır (Saguy and Karel, 1980; Labuza and Riboh, 1982; Labuza and Schmidl, 1985). Gıdalarda sadece çok sınırlı sayıda ikinci derece reaksiyondan bahsedilmektedir. Diğer taraftan bazı parçalan-

ma reaksiyonlarının derecesi tam sayı değil, kesirli olabilmektedir (Van Boekel, 1996). Nitekim Van Loey et al. (1995) ısıtma sırasında bezelyelerde renk ve sertlikteki değişmelerin, yeşil fasulyelerde sertlik ve görünüşün kesirli reaksiyon dereceleri ile tanımlanabileceğini saptamışlardır. Buna göre, örneğin, ısıtma sırasında bezelyelerin renginin bozulmasına neden olan olayda reaksiyon derecesi $n = 1.31 \pm 0.18$ olarak saptandığı belirtilmektedir.

Gıdalarda gelişen reaksiyonların hemen tamamına yakını birinci derece kinetik modele, çok az bir kısmı ise, sıfırıncı veya ikinci derece kinetik modele uygun olarak gelişmektedir. Bu durum, bu alanda çalışanlar için çok önemli bir avantaj sağlamaktadır. Nitekim, elde edilmiş analiz verilerinin sadece bunlardan hangisine uymakta olduğunu belirlemekle, reaksiyon derecesinin saptanması çok kolaylaşmış olmaktadır. Aşağıda gıdalar da ağırlıklı olarak görülen bu üç reaksiyon derecesi ile ilgili özet bilgiler verilmiştir.

3.1 Sıfırıncı Derece ($n = 0$) Reaksiyonlar

Eğer reaksiyonun hızı, reaksiyona giren ya da oluşan ürünlerden birinin konsantrasyonunun sıfırıncı kuvvetine bağlı ise, bu tip reaksiyonlara "sıfırıncı dereceden reaksiyon" denilmektedir. 3.1 No'lu diferansiyel eşitliğin sıfırıncı derece reaksiyon için integrali alınır, zamana göre sıfırıncı derece reaksiyonu tanımlayan 3.3 No'lu eşitlik elde edilir.

- azalma (kayıp) :

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 [C]^0 \quad [C]^0 = 1$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_0$$

$$\int_{C_0}^C dC = -k_0 \int_{t_0}^t dt \quad t_0 = 0 \text{ ise,}$$

$$C - C_0 = -k_0 t \quad \text{veya,} \quad \underline{C = -k_0 t + C_0} \quad (3.3)$$

- artma (oluşma) :

$$\underline{C = k t + C_0}$$

Burada:

- C : Reaktanın (t) süre sonundaki konsantrasyonu,
 C₀ : Reaktanın başlangıç (sıfır zamanındaki) konsantrasyonu,
 k₀ : Sıfırıncı derece reaksiyon hız sabiti. Birimi: (konsantrasyon) (süre)⁻¹,
 t : süre.

Yukarıda verilmiş bulunan 3.3 No'lu eşitlikten anlaşılacağı gibi; eğer, linear bir koordinat sisteminin (aritmetik ıskalalı grafik kağıdı) x-eksenine süreler, buna karşı y-eksenine parçalanmakta olan bileşiğin konsantrasyonuna ait veriler işlenince doğrusal bir eğri elde ediliyorsa, söz konusu reaksiyonun sıfırıncı dereceye uygun olarak gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır. Bu ise, sıfırıncı derece reaksiyonun belirleyici özelliğidir. Böyle bir grafikte eğim, doğrudan reaksiyon hız sabiti "k₀" a eşittir.

3.2 Birinci Derece (n = 1) Reaksiyonlar

Eğer reaksiyonun hızı, reaksiyona giren ya da oluşan ürünlerden birinin konsantrasyonunun birinci kuvvetine bağlı ise, bu tip reaksiyonlara "birinci dereceden reaksiyon" denilmektedir. Eğer 3.1 No'lu diferansiyel eşitliğin birinci derece reaksiyon için integrali alınırsa, zamana göre birinci derece reaksiyonu tanımlayan 3.4 ve 3.4-a No'lu eşitlikler elde edilir.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 [C]^1 \quad [C]^1 = [C]$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{[C]} = -k_1 \int_{t_0}^t dt \quad t_0 = 0 \text{ ise,}$$

$$\ln C - \ln C_0 = -k_1 t \quad \text{veya,} \quad \ln C = -k_1 t + \ln C_0 \quad (3.4)$$

$$\text{veya,} \quad C = C_0 e^{-k_1 t} \quad \text{veya,} \quad C = C_0 \exp(-k_1 t) \quad (3.4-a)$$

Genel logaritma kullanılması halinde 3.4 No'lu eşitlik 3.5 No'lu eşitliğe dönüşmektedir.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t \quad \text{ve;} \quad \ln x = 2.303 \log x \text{ olduğundan :}$$

$$2.303 \log \frac{C}{C_0} = -k_1 t$$

$$\log \frac{C}{C_0} = \frac{-k_1}{2.303} t$$

$$\log C - \log C_0 = \frac{-k_1}{2.303} t \quad \text{veya,} \quad \log C = \frac{-k_1}{2.303} t + \log C_0 \quad (3.5)$$

Burada :

- C : Reaktanın (t) süre sonundaki konsantrasyonu,
 C₀ : Reaktanın başlangıç (sıfır zamanı) konsantrasyonu,
 k₁ : Birinci derece reaksiyon hız sabiti. Birimi: (süre)⁻¹

Birinci derece kinetik modele uygun reaksiyonlara ait verilerin grafiğe aktarılmasında aşağıdaki iki yoldan biri izlenebilir :

a) Eğer 3.4 No'lu eşitlikteki parçalanmaya uğrayan bileşiğin konsantrasyonunun doğal logaritması (ln C), zamana (t) karşı linear bir koordinat sistemine işlenir ve linear regresyon uygulanırsa doğrusal bir eğri elde edilir. Bu eğrinin eğimi doğrudan reaksiyonun hız sabitini (k₁) gösterir (Labuza and Riboh, 1982).

* b) Eğer parçalanmaya uğrayan bileşiğin konsantrasyonu ham rakamlar olarak doğrudan yarı log bir koordinat sisteminin log ıskalasına, süreler linear ıskalasına işlenir ve linear regresyon uygulanırsa yine doğrusal bir eğri elde edilir. Bu niteliği nedeniyle, birinci derece kinetik modele bazı kaynaklarda aynı zamanda "log-linear model" denmekte olduğu da görülmektedir (Chen and Wu, 1998). Bu şekilde oluşan eğrinin eğimi doğrudan hız sabitini vermez. Bu durumda hız sabiti (k₁), 3.6 No'lu eşitlikle hesaplanır.

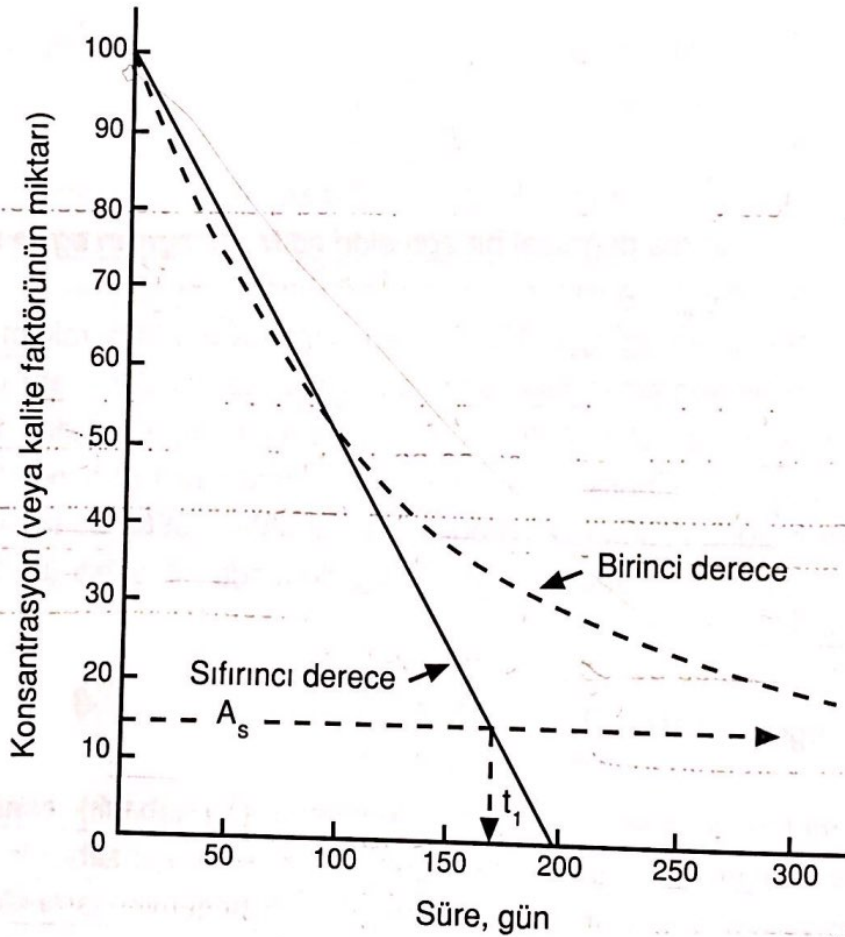
$$k_1 = \text{eğim} \times 2.303$$

(3.6)

Tekrar vurgulamak gerekir ki, genel logaritma (10 tabanlı) esas alınarak hazırlanmış yarı logaritmik grafiklerdeki eğrinin eğiminden, hız sabitinin hesaplanmasında, eğimin mutlaka çevirme faktörü olan 2.303 değeriyle çarpılması unutulmamalıdır. Fakat bu çoğu kez unutulmakta ve hatalı sonuçlar verilmektedir (Labuza, 1988). Bilindiği gibi 2.303 sayısı genel logaritmanın doğal logaritmaya çevrilmesinde kullanılan katsayıdır.

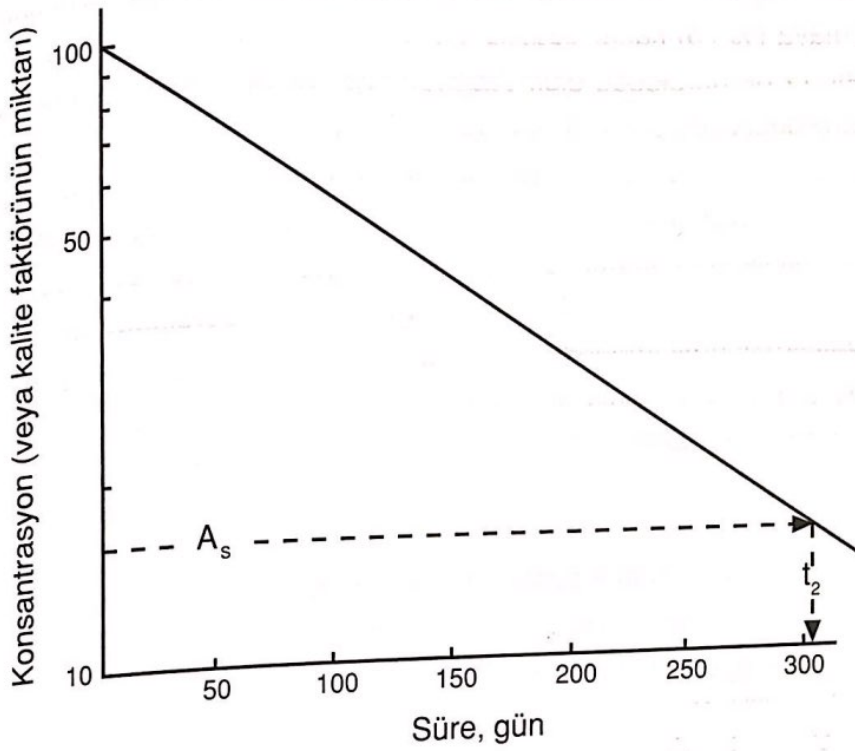
Yukarıda açıklanan her iki yolla oluşturulan grafiklerde doğrusal bir eğri elde edilmiş olması, reaksiyonun birinci derece kinetik modele uygun olduğunun tam bir

kanıtı olmayabilir. Bunun kesin bir kanıt olabilmesi için, izlenen azalmanın iki yarı ömür azalmaya (% 75) kadar uzatılıp araştırılması gerekmektedir (Labuza, 1988). Yoksa şekil 3.2'de görüldüğü gibi, sadece ilk yarı ömür süresine kadar azalmanın (% 50) gerçekleştiği bölümde, reaksiyonun hem sıfırinci ve hem de birinci derece kinetik modele aynı düzeyde uygun olarak geliştiği anlaşılmaktadır. Eğer böyle yapılırsa ve % 50'yi aşan kayıplar araştırılmadan karar verilirse, gerçekte birinci dereceye uyan reaksiyonun sıfırinci derece olarak kabul edilmesinden kaçınılamaz. Bu durumda şu şekilde bir hata ortaya çıkar. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, söz konusu gıdanın kalite kaybı artık kabul edilemez bir sınır olan A_s kaybına t_1 sürede eriştiği hesaplanabilir. Halbuki % 50 kayıp altındaki verilerin saptanması ve yarı log grafiğe işlenmesiyle (şekil 3.3), gerçekten birinci derece kinetik modele uygun olduğu kesinleşmiş olan bu reaksiyonda, A_s kaybı, t_1 'den çok uzun bir süre olan t_2 sürede ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.2 Zamanın fonksiyonu olarak gıdada kalite kaybının, sıfırinci ve birinci derece reaksiyon arasındaki farkın yansıması (Labuza, 1984).

Kalite kaybı, maksimum kayıp düzeyi olan A_s 'ye düşüncü, raf ömrü (t_1) sürede sona ermektedir.



Şekil 3.3 Şekil 3.3'deki verilerin yarı-log grafiğe işlenmesiyle, reaksiyonun birinci derece kinetik modele uygun olarak geliştiği açıkça görülmektedir (Labuza, 1984). Kalite kaybı A_s değerine, t_1 den daha uzun bir süre (t_2) sonra ulaşılmaktadır.

Bütün bu gerekçelerle şu husus gözden uzak tutulmamalıdır. Bir çok gıda, başlangıçtaki kalite niteliklerinden % 20-30 kaybedince artık tüketici için kabul edilebilir olmaktan çıkmaktadır. Bu durumda reaksiyonun, sıfırinci derece mi? yoksa birinci derece mi? olduğu düşünülmeden daha basit olan sıfırinci derece olduğu kabul edilebilir (Labuza, 1984; Nielsen et al., 1993). Ancak yapılacak bütün değerlendirmeler sadece bu sınırlar için geçerlidir.

Şu husus tekrar ve önemle vurgulanmalıdır ki, "zamana karşı-bir kalite değeri" yani; "zamana karşı-gıdadaki bir bileşim ögesinin konsantrasyonu" veri çiftini değerlendirmede en yaygın bir biçimde izlenen yol; bu verilere standart bir regresyon analiz yöntemi uygulamaktır (Cohen and Saguy, 1985; Haralampu et al., 1985). Bu hususta çoğunlukla "en küçük kareler yöntemine" dayanan regresyon analizi izlenmektedir. Verilerin doğrusal bir eğriye ne kadar iyi uyduğunun ölçütü ise, bu analiz işleminde hesaplanmış R^2 değeri, yani "determinasyon katsayısıdır". Determinasyon katsayısının, $R^2 = 1$ olması, deneysel verilerin kusursuz bir doğrusal eğri sağlandığının kanıtıdır. Ne kadar çok veri noktası varsa, R^2 'nin güvenilirliği o kadar yüksektir. Birçok araştırmacının, bu tür regresyon analizinden

yararlanarak, inceledikleri reaksiyonun sıfıncı dereceye mi? yoksa birinci dereceye mi? uduğuna karar verdikleri görölmektedir (Labuza, 1984). Başa bir ifadeyle, elde edilmiş veriler, önce hem sıfıncı ve hem de birinci derece kinetik modele göre değerlendirilmekte ve sonra bunlardan hangisinde R^2 , 1'e daha yakınsa, reaksiyonun o dereceye uduğu sonucuna varılmaktadır. En küçük kareler yönteminde R^2 genellikle aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır (Taoukis et al., 1997).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (Y_i - \hat{Y})^2}{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}$$

Burada :

- Y_i : Deneysel olarak saptanmış değerler,
- \hat{Y} : Regresyon eşitliğinden hesaplanmış değerler,
- \bar{Y} : Deneysel verilerin ortalaması.

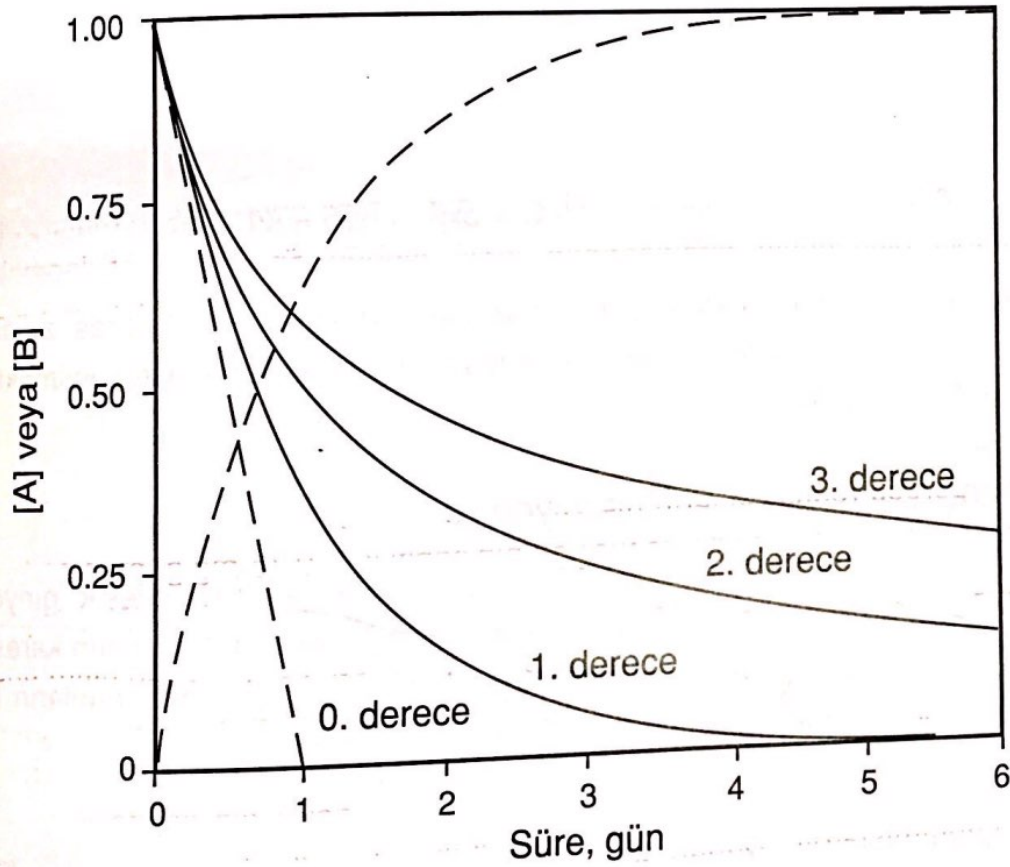
Birinci ve sıfıncı derece kinetik modele uygun olarak gerçekteşen reaksiyonlarda, hız sabiti birimlerinin birbirlerinden farklı olduğu önemle vurgulanmalıdır. Sıfıncı derece kinetik modele uygun olan reaksiyonlarda hız sabitinin (k_0) birimi, (konsantrasyon) (süre)⁻¹ olduğu halde, birinci derece reaksiyonlarda hız sabitinin (k_1) birimi (süre)⁻¹ 'dir. Bu nedenle bu birimler karıştırılmamalı ve birbirleriyle kıyaslanmamalıdır.

Sıfıncı derece reaksiyonların hız sabiti değerinin yorumu çok açıktır. Örneğin sıfıncı derece bir reaksiyonda, reaksiyon hız sabiti $k_0 = 0.15$ mg gün⁻¹ olarak saptanmışsa, o bileşikten her gün eşit olarak 0.15 mg kayıp gerçekteştiği anlaşılır ve yeterli süre geçince o bileşiğin tümünden kaybolup konsantrasyonunun sıfıra eriştiği sonucuna varılır. Buna karşın birinci derece reaksiyonlarda hız sabitinin yorumu daha farklıdır. Örneğin Özkan et al. (2002), vişne suyu antosiyaninlerinin 9.3 mmol L⁻¹ H₂O₂ bulunan ortamda 20 °C de, $k_1 = 0.00286$ dak⁻¹ hız sabitesiyle parçalandığını saptamışlardır. Bunun anlamı; belirtilen koşullarda vişne antosiyaninlerinin her dakika, bir önceki dakikadan geri kalmış olan miktarının % 0.286'sının parçalanmakta olduğudur. Örneğin, ortamda 100 mg/L antosiyanin varsa, 1 dakikada: $100 \times 0.00286 = 0.286$ mg antosiyanin parçalanmakta, geriye $100 - 0.286 = 99.714$ mg/L antosiyanin kalmakta, bunu izleyen ikinci dakikada ise $99.714 \times 0.00286 = 0.2852$ mg antosiyanin parçalanmaktadır. Bu olay aynı şekilde devam edip gitmektedir. Olayın bu şekilde gelişmesi nedeniyle, birinci derece ki-

hiçbir zaman sıfıra ulaşmamaktadır. Bu durum birinci derece reaksiyonların diğer bir tipik özelliğidir.

Sıfırıncı derece reaksiyonların hızı, reaktan konsantrasyonuna bağlı değildir. Bu tip reaksiyonlara örnek olarak vücuttan etil alkolün uzaklaştırılması verilebilir. Kandaki etil alkol konsantrasyonuna bağlı olmaksızın, vücuttan birim zamanda hep aynı miktarda etil alkol uzaklaşmaktadır. Birinci derece reaksiyonlarda ise, birim zamanda hep aynı oranda madde uzaklaşmaktadır. Yani, herhangi bir Δt anında mevcut reaktanın belli bir oranının (miktarının değil) kaybı için gerekli süre, reaksiyon boyunca aynıdır. Birinci derece reaksiyonlarda hız, reaktan konsantrasyonu ile orantılı olarak değişmektedir.

Şekil 3.4'de farklı reaksiyon derecelerine uygun olarak gelişen reaksiyonların lineer koordinat sistemindeki grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Bir (C) bileşiğinin, başlangıç konsantrasyonu $C = 1$ ve hız sabiti $k = 1$ olması halinde parçalanmasında, farklı reaksiyon derecelerine uygun olarak gelişen reaksiyonların lineer koordinat sistemindeki grafikleri (Heiss and Eichner, 1990)

..... işaretiyle gösterilmiş eğri: $C_0 = 1$ ve $k = 1$ olan monomoleküler reaksiyon sonucu yeni bir bileşiğin oluşumunu temsil etmektedir.

Yukarıda değinildiği gibi parçalanmaya veya değişime uğrayan bileşiğin konsantrasyonu, farklı şekillerde belirtilebilmektedir. Bazen konsantrasyon değil, parçalanma sonunda "yüzde kalan miktar" % C (percent retention), üzerinden de hareket edildiği görülmektedir. Birinci derece reaksiyonlarda % C ifadesi 3.7 No'lu eşitlikle gösterilebilir.

$$\% C = \frac{C}{C_0} 100$$

(3.7)

Eğer 3.4-a No'lu eşitlikle 3.7 No'lu eşitlik birleştirilirse, 3.8 No'lu eşitlik elde edilir.

$$\% C = e^{-kt} 100$$

(3.8)

Buradan :

$$\% C = e^{-kt} e^{4.605}$$

$$\% C = e^{4.605 - kt} \quad \text{veya,} \quad \% C = \exp 4.605 - kt$$

(3.9)