

# Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )

- Bir reaksiyonun  $E_a$  değeri, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak hangi düzeyde değiştiğini gösterir.
- Her reaksiyonun  $E_a$  değeri kendine özgüdür.
- Bir reaksiyonun  $E_a$  değerinin yüksek olması, bu reaksiyonun sıcaklık değişimine çok duyarlı olduğunun kanıtıdır

# Gıda sistemlerinde $E_a=2-150$ kcal/mol arasında değişmektedir

- Basit hidroliz olayında  $E_a=10-20$  kcal/ mol,
- Serbest bir radikal tarafından yağların oksidasyonunda  $E_a=15-25$  kcal/mol,
- Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunda  $E_a= 20-40$  kcal/mol,
- Enzimler ve m.o'ların inaktivasyonunda  $E_a= 50$  kcal/mol'ün üzerindedir.

# Arrhenius eşitliği

- Aktivasyon enerjisini hesaplamada Arrhenius eşitliği kullanılır.

$k$  : Reaksiyon hız sabiti,

$K_0$  : “frekans faktörü”; “çarpışma sayısı” (collision number) veya “Arrhenius eşitlik sabiti” gibi farklı isimlerle anılan bir faktör,

$E_a$  : Reaksiyonun aktivasyon enerjisi, gaz sabitinin birimine bağlı olarak “cal/mol” veya “J/mol,”

$R$  : Gaz sabiti, “1.987 cal/(mol K)” veya “8.314 J/(mol K),”

$T$  : Mutlak sıcaklık, K.

# Sıcaklık artışının etkisi

- Sıcaklık artışı, aktivasyon enerjisinin değişimine neden olmamakla birlikte, reaksiyonun oluşumu için gerekli olan parçacıkların enerji düzeylerini yükselmesine neden olmaktadır.
- Şekil 3.21 verilecek (sayfa 118)

- **Örnek 11** : Vişne suyundaki antosiyaninlerinin ısı stabilitesinin incelendiği bir araştırmada antosiyaninlerin parçalanma reaksiyonunun, birinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiş ve farklı sıcaklıklarda saptanan hız sabitleri Tablo 3.28'de gösterilmiştir (Cemeroğlu *et al.*, 1994). Bu verilere göre,
  - a) Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ),
  - b)  $Q_{10}$ ,
  - c)  $z$  değerlerini hesaplayınız.

- **Örnek 12** : Kan portakalı suyunun  $70^{\circ}$ – $90^{\circ}\text{C}$ 'lerde ısıtılması sırasında antosiyaninlerin ısı yolla parçalanmasına ilişkin hız sabitleri Tablo 3.31'de verilmiştir (Kırca and Cemeroğlu, 2003). Buna göre, kan portakalı antosiyaninlerinin parçalanmasına ilişkin;
  - z değerini,
  - **aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )**,
  - **$Q_{10}$  değerlerini hesaplayınız.**

**Örnek 13 :** Portakal suyunun 90°C'de 180 dak. ısıtılması sonucunda, portakal suyunda bulunan askorbik asidin %90'ının parçalandığı saptanmıştır. Isıl işlem sıcaklığının 15°C arttırılması, bu sürenin 18 dak.'ya düşmesine neden olduğuna göre, 90°–105°C aralığında; limon ve greyfurt sularında askorbik asidin parçalanmasına ilişkin z değerleri sırasıyla 12°C ve 18°C olarak saptanmışsa, askorbik asidin parçalanma reaksiyonunun sıcaklık değişimine duyarlılığı açısından meyve sularını kıyaslayınız.

- **Örnek 15:** 40°, 50° ve 60°C sıcaklıklardaki hava akımı yardımıyla aşırı kükürtlenmiş kuru kayısılardan SO<sub>2</sub>'in uzaklaşmasının incelendiği bir çalışmaya ilişkin reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve Tablo 3.33'de verilmiştir (Özkan ve Cemeroğlu, 2002). Bu verilerin yardımıyla:
  - t<sub>1/2</sub> değerlerini (gün),
  - D değerlerini (gün),
  - Q<sub>10</sub> değerlerini (40°–50°C ve 50°–60°C aralıklarında),
  - Arrhenius grafiği yardımıyla E<sub>a</sub> değerini kullanarak SI birim sisteminde hesaplayınız. aralığında ve SI birim sisteminde hesaplanan E<sub>a</sub> = 85 değeri ile kıyaslayınız.
  - z değerini hesaplayınız.

- **Örnek 16** : Bir gıda ürünün raf ömrünün belirlenmesine ilişkin yapılan bir çalışmada, kritik kalite faktörünün Q10 değeri 3 olarak hesaplanmıştır. Bu ürünün raf ömrü 35°C'de 6 ay olarak belirlenmiş ise, ürünün 20°C'deki raf ömrünü hesaplayınız.

# Gıdalarda Ea Değerinin Belirlenmesi

- Nasıl belirlenmelidir?
- Örneęin portakal sularında askorbik asidin parçalanmasına ilişkin Ea değeri?

# Gıdalardaki önemli reaksiyonların $E_a$ aralığı

- Gıdaların kalitesini etkileyen birçok kimyasal reaksiyon ile mikrobiyel ve enzimatik inaktivasyon reaksiyonları için  $E_a$  değeri 2–150 kcal/mol arasında değişir.
- Mikroorganizmaların inaktivasyonunda  $E_a$  değeri 50 kcal/mol'ün üzerindedir.
- Gıdaların kalitesini etkileyen birçok bileşenin  $E_a$  değeri, 30 kcal/mol'ün altındadır.

# Ea değerinin önemi

- Ea değeri, “k” sabitinin sıcaklık değişimlerinden nasıl etkilendiğini gösterir.
- Ea değerine bakarak; kimyasal, mikrobiyolojik veya enzimatik reaksiyonun hangi sıcaklıklarda gerçekleşebileceğini anlayabiliriz.

# Ea değeri ile k arasındaki ilişki

- Aktivasyon enerjisi, reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini göstermektedir.
- Yüksek aktivasyon enerjili reaksiyonlar, sıcaklık değişimlerinden daha fazla etkilenmektedirler. Yani, sıcaklığın artması ile reaksiyon hızındaki değişim çok daha fazla olmaktadır.

# Örnek 3

- $E_a = 20 \text{ kcal/mol}$  ve  $k_0 = 1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  olan bir reaksiyonda sıcaklık  $27^\circ\text{C}$ ' den  $37^\circ\text{C}$ 'ye yükseltirse reaksiyon hızı kaç misli artmaktadır?

# Örnek 4

- Bir önceki örnekte verilen reaksiyonda,  $E_a$  değeri 20 kcal/mol' den 40 kcal/mol' e yükseltirse (**aynı sıcaklıklarda**) reaksiyon hızındaki değişim ne olur?

# HTST veya LTLT?

- Gıda bileşenlerinin  $E_a$  değerleri, mikroorganizmaların ölmelerine ilişkin  $E_a$  değerlerinden düşük olduğu için, yüksek sıcaklık ve kısa sürede yapılan ısı işlemlerde (HTST) hem üründeki mikroorganizmaların ölümü gerçekleşmekte ve hem de kalite kriterlerinin daha iyi korunması sağlanmaktadır.

# Sıcaklık değişimlerinden etkilenme

- Gıdaların kalitesini belirleyen bileşenlerin parçalanma veya oluşum reaksiyonları, m.o.'ların inaktivasyonuna göre sıcaklık değişimlerinden çok daha az etkilenmektedirler.

## Düşük $E_a$ (2 –15 kcal/mol)

### Yağda çözünen bileşenler ve enzimlere ilişkin reaksiyonlar

- 1) Enzimlerce katalize edilen reaksiyonlar
- 2) Karotenoidlerin parçalanması
- 3) Klorofillerin parçalanması
- 4) Yağ asitlerinin oksidasyonu

# Orta Düzeyde $E_a$ (15–30 kcal/mol)

## Suda çözünen bileşenlere ilişkin reaksiyonlar

- 1) Vitaminlerin parçalanması
- 2) Suda çözünen pigmentlerin parç.
- 3) Maillard esmerleşmesi

**Yüksek  $E_a$  (50–100 kcal/mol)**  
M.O. ve sporlarının inaktivasyonu ve  
enzimlerin denatürasyonuna ilişkin reak.

**Çok yüksek  $E_a$  (100 – 150 kcal/mol)**  
Isıya çok dirençli enzimlerin inaktivasyonuna  
ilişkin reaksiyonlar

# Ea'sı düşük reaksiyonlar

- Yağda çözünen gıda bileşenlerin Ea değerleri düşüktür.
- Nedeni: bakır, demir gibi metaller (katalizör)
- Sıcaklık değişimlerinden etkilenmezler.
- bu reaksiyonlar buzdolabı sıcaklığında oluşabilmektedirler.

# Orta düzeyde $E_a$ 'lı reaksiyonlar

- Suda çözünen bileşenlerin oksidasyonu bu gruba girmektedir.
- Oda sıcaklığında sorun teşkil ederler.

# Yüksek ve çok yüksek $E_a$ değeri olan reaksiyonlar

- M.O ve enzimlerin inaktivasyonu bu gruba girmektedir.
- Oda sıcaklığında önemli değildir.
- Sadece proses sıcaklıkları, yani yüksek sıcaklıklar önemlidir.