

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMPERLEME PROSES PARAMETRELERİNİN
ÇİKOLATADA OLUŞAN POLİMORF ÇEŞİDİNE ETKİSİ

Esra AKDENİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Ömer Said TOKER

Aralık, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMPERLEME PROSES PARAMETRELERİNİN
ÇİKOLATADA OLUŞAN POLİMORF ÇEŞİDİNE ETKİSİ

Esra AKDENİZ tarafından hazırlanan tez çalışması 29.12.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ömer Said TOKER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ömer Said TOKER, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nevzat KONAR, Üye

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Ömer Said TOKER sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Temperleme Proses Parametrelerinin Çikolatada Oluşan Polimorf Çeşidine Etkisi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Esra AKDENİZ

İmza



Bu alışma, BİDEB 2210-D Yurtiçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı ve TÜBİTAK 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destek Programı 119R006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme
ve
sevdiklerime

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek lisans eğitimim boyunca kıymetli ve değerli görüşlerini benimle paylaşan, her zaman daha iyisini yapabilmem için sürekli teşvik eden ve elinden gelen her türlü yardımı benden esirgemeyen saygıdeğer tez danışmanı hocam Sayın Doç.Dr. Ömer Said TOKER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamda finansal destekleri için TÜBİTAK Bilim İnsanları Destek Programları'na (BİDEB), (2210-D Yurtiçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı) teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda ihtiyaç duyduğum her türlü yardımda desteklerini esirgemeyen POLEN GIDA'ya ve her zaman bilgilerini ve görüşlerini benimle paylaşan Sayın Kürşat YAĞIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümü arkadaşlarıma her daim destekleri ve yardımları için sonsuz teşekkür ederim.

Tüm eğitim ve öğrenim hayatım boyunca bana olan sonsuz inançlarıyla maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, aldığım tüm kararlarda her zaman yanımda olduklarını hissettiğim ve beni her daim cesaretlendiren canım annem Yurdanur Akdeniz'e, sevgili babam Adnan Akdeniz'e ve tüm dostlarıma içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Esra AKDENİZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Orjinal Katkı.....	4
2 KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Çikolatanın Tarihçesi	4
2.2 Çikolata ve Ürünleri Hakkında Genel Bilgiler	5
2.3 Çikolata ve Ürünlerinde Kullanılan Hammaddeler	5
2.3.1 Kakao	5
2.3.2 Şeker	8
2.3.3 Süt Bazlı Hammaddeler.....	9
2.3.4 Emülgatörler	9
2.3.5 Yağlar	10
2.4 Çikolata ve Ürünlerinin Üretim Prosesi	11
2.5.1 Karıştırma.....	11
2.5.2 İnceltme	12
2.5.3 Konçlama.....	12
2.5.4 Temperleme	13
2.5.5 Kalıplama ve Soğutma	14
2.5 Çikolata ve Ürünlerinin Kalite Parametreleri.....	15
2.6 Temperleme ve Kalite	16
2.7.1 Yağ Kusması(Fat Bloom)	17
2.7.1 Şeker Kusması	18

2.7 Yağlarda Kristalizasyon	16
2.8 Polimorfizm	20
2.8.1 Kakao Yağı Polimorfizmi	22
2.8.2 Polimorfik Dönüşümler.....	23
2.9 Temper Derecesi ve Ölçümü.....	25
2.9.1 Tempermetre.....	24
2.9.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Yöntemi	27
2.9.3 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Yöntemi	28
2.9.4 X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi.....	28
3 MATERYAL VE METOT	28
3.1 Materyal.....	28
3.1.1 Hammaddelerin Eldesi	29
3.2 Metot	29
3.2.1 Çikolata Örneklerinin Üretilmesi	29
3.2.2 Çikolata Örneklerinde Yapılan Analizler	29
4 ARAŞTIRMA BULGULARI	38
4.1 Kaplama ve Kalıplama Sütü Çikolata Örneklerine Yapılan Analizler.....	38
4.1.1 Sütü Çikolata Örneklerinin Reolojik Özellikleri	38
4.1.1.2 Sütü Çikolata Örneklerinin Partikül Boyutu.....	44
4.1.1.3 Sütü Çikolata Örneklerinin Renk Değerleri.....	44
4.2 Bitter Çikolata Örneklerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	48
4.3 Sütü Çikolata Örneklerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	64
4.4 Beyaz Çikolata Örneklerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	81
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	96
KAYNAKÇA	99
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	106

SİMGELİSTESİ

τ_0 Akma basıncı
 R^2 Determinasyon katsayısı
 G' Elastik Modülüs
g Gram
h Hue açısı
 τ Kayma basıncı
 γ Kesme hızı
 a^* Kırmızılık- yeşillik
kg Kilogram
 C^* Kroma
 L^* Parlaklık
 b^* Mavilik-sarılık
 μm Mikrometre
mg Miligram
 η_{pl} Plastik viskozite
Pa Pascal
 $^{\circ}\text{C}$ Santigrat derece
s Saniye
 $^{\circ}\text{C}$ Santigrat derece
% Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AB Avrupa Birliği

CBA Kakao yağı alternatifleri

CBE Kakao yağı eşdeğerleri

CBR Kakao yağı yerine kullanılabilenler

CBS Kakao yağı ikameleri

DSC Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

ICA Uluslararası Şekerleme Derneği

N Newton

NMR Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Pa Pascal

PGPR Poligliserol polirisinolat

PST Peyniraltı suyu tozu

XRD X-Işını Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kakao meyvesinden çıkartılan yaş kakao çekirdekleri	6
Şekil 2.2	Kakao yağı kristal yapıları ve erime sıcaklıkları.....	8
Şekil 2.3	Çikolata üretim prosesi	11
Şekil 2.4	Çikolatanın Temperleme prosesi.....	13
Şekil 2.5	TAG'ların kristalizasyonu.....	19
Şekil 2.6	Trigliserid kristallerinin alt hücre yapıları.....	20
Şekil 2.7	Trigliserid kristallerinin zincir uzunluğu yapıları	21
Şekil 2.8	Yağlardaki polimorfik dönüşümler.....	22
Şekil 2.9	Yetersiz temperlenmiş, (b) iyi temperlenmiş ve (c) aşırı..... temperlenmiş sütlü çikolata örnekleri	25
Şekil 3.1	Sıvı(a) ve toz(b) karışımının melanjöre ilavesi	30
Şekil 3.2	Çikolata melanjörü, temperleme ve tempermetre cihazı	30
Şekil 3.3	Bitter, sütlü ve beyaz çikolata örneklerinin temperlenmelerine ait..... görüntü.....	33
Şekil 3.4	Tempermetre kabı(alüminyum lid) ve tempermetre cihazı	33
Şekil 3.5	%0.1, %1 ve %5 kuvvet uygulanan kakao yağı örneklerinin G'..... değerlerindeki düşüş ile oluşan polimorf çeşitleri	34
Şekil 3.6	Farklı sıcaklıklardaki kakao yağına ait mikroskop görüntüleri	35
Şekil 4.1	Farklı temper indeks değerine sahip kaplama prosesi için üretilen..... sütlü çikolatanın akış davranışı.....	38
Şekil 4.2	Farklı temper indeks değerine sahip kalıplama prosesi için üretilen.... sütlü çikolatanın akış davranışı.....	38
Şekil 4.3	Farklı temper indek değerine sahip kaplama prosesi için üretilen..... sütlü çikolatanın viskozite grafiği.....	39
Şekil 4.4	Farklı temper indeks değerine sahip kalıplama prosesi için üretilen.... sütlü çikolatanın viskozite grafiği.....	39
Şekil 4.5	Farklı temper indeks değerlerine sahip bitter çikolata örnekleri.....	48
Şekil 4.6	29°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen bitter çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G değerinin değişimine ait grafikleri.....	51
Şekil 4.7	29°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter..... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	53

Şekil 4.8	29°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika dakika temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime profili.....	54
Şekil 4.9	29.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen bitter çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri	55
Şekil 4.10	29.5°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	56
Şekil 4.11	29.5°C'de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime..... profili.....	57
Şekil 4.12	30°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen bitter çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	58
Şekil 4.13	30°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter..... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	59
Şekil 4.14	30°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika dakika temperlenen bitter..... örneğine ait erime profili	59
Şekil 4.15	30.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen bitter çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	61
Şekil 4.16	30.5°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	62
Şekil 4.17	30.5°C'de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime profili.....	63
Şekil 4.18	Farklı temper indeks değerlerine sahip sütlü çikolata örnekleri	65
Şekil 4.19	29°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen sütlü çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri...	67
Şekil 4.20	29°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen sütlü..... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	69
Şekil 4.21	29°C'de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime profili	70
Şekil 4.22	29.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen sütlü çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	72
Şekil 4.7	29.5°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen sütlü..... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	73
Şekil 4.24	29.5°C'de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime profili	74
Şekil 4.25	30°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen sütlü çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	75
Şekil 4.26	30°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen sütlü..... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	76

Şekil 4.27	30°C'de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime profili.....	77
Şekil 4.28	30.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen sütlü çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	78
Şekil 4.29	30.5°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	79
Şekil 4.30	30.5°C'de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime profili	80
Şekil 4.31	Farklı temper indeks değerlerine sahip beyaz çikolata örnekleri.....	81
Şekil 4.32	28°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen beyaz çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	83
Şekil 4.33	28°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen beyaz..... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	84
Şekil 4.34	28°C'de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime profili	85
Şekil 4.35	28.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen beyaz çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	86
Şekil 4.36	28.5°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen beyaz... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	87
Şekil 4.37	28.5°C'de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime profili	88
Şekil 4.38	29°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen beyaz çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	89
Şekil 4.39	29°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen beyaz..... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	90
Şekil 4.40	29°C'de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime profili	91
Şekil 4.41	29.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen beyaz çikolata..... örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri ...	92
Şekil 4.42	29.5°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen beyaz... çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri	93
Şekil 4.43	29.5°C'de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime profili	94

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Kakao yağı polimorflarının erime sıcaklıkları	22
Tablo 3.1	Kalıplama ve kaplama sütlü çikolata örneklerinin miktarları..... (g/100g)	28
Tablo 3.1	Kalıplama ve kaplama sütlü çikolata örneklerinin miktarları	
	(g/100g) (devamı)	29
Tablo 4.1	Farklı temper indeks değerine sahip A formülasyonlu sütlü	
	çikolata örneğinin renk parametreleri.....	45
Tablo 4.2	Farklı temper indeks değerine sahip B formülasyonlu sütlü.....	
	çikolata örneğinin renk parametreleri.....	46
Tablo 4.3	Bitter çikolata örneklerinin zamana bağlı temper indeks	
	değerleri	49
Tablo 4.4	29°C'de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime	
	parametreleri	54
Tablo 4.5	29.5°C'de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime	
	parametreleri	57
Tablo 4.6	30°C'de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime	
	parametreleri	60
Tablo 4.7	30.5°C'de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime	
	parametreleri	63
Tablo 4.8	Sütlü çikolata örneklerinin zamana bağlı temper indeks	
	değerleri	66
Tablo 4.9	29°C'de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime.....	
	parametreleri	71
Tablo 4.10	29.5°C'de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime	
	parametreleri	74
Tablo 4.11	30°C'de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime	
	parametreleri	77
Tablo 4.12	30.5°C'de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime	
	parametreleri	80
Tablo 4.13	Beyaz çikolata örneklerinin zamana bağlı temper indeks	
	değerleri	82

Tablo 4.14 28°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime	
parametreleri	85
Tablo 4.15 28.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime	
parametreleri	88
Tablo 4.16 29°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime	
parametreleri	91
Tablo 4.17 29.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime	
parametreleri	95



Temperleme Proses Parametrelerinin Çikolatada Oluşan Polimorf Çeşidine Etkisi

Esra AKDENİZ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ömer Said TOKER

Çikolata üretiminde arzu edilen kalitede (erimeye ve yağ kusmasına karşı dirençli, uygun tekstür, parlaklık ve aromaya sahip) bir çikolata eldesi için temperleme prosesi oldukça önemli bir aşamadır. Bu tez çalışması iki kısımdan oluşmaktadır: 1) Temperleme prosesi ile istenilen kalitedeki çikolatanın üretilmesi için gerekli olan β_v formunun yeterli miktarda oluşturulması gerekmektedir. Tempermetre cihazı, temperlemenin kontrolü için yaygın olarak kullanılır ve 4-7 CTU (chocolate temper unit) değerleri hedef temper değerleridir. Sadece tempermetreden elde edilen temper değeri, çikolatada oluşan polimorf çeşidi hakkında yeterli bilgi vermemektedir ve β_v kristal formunun hangi miktarda oluştuğu ve hangi temper indeks değerine sahip olduğu bilinmemektedir. Bu çalışmada temperleme proses parametrelerinin çikolatada oluşan polimorf çeşidine etkisinin reometre ve ısıtma/soğutma sistemine sahip olan mikroskop cihazları kullanılarak belirlenmesi hedeflenmiştir. İkinci kısımda ise çikolata örneklerinin akma basıncı ve plastik viskozite parametrelerinin belirlenmesine yönelik reometrede ICA (International Confectionary Association) standartlarına göre yapılan analiz sonuçlarının

endüstride kullanılan kaplama ve kalıplama çikolata örnekleri hakkında doğru bilgi vermemesi nedeniyle bu metodun geliştirilmesi hedeflenmiştir. Reometre ve mikroskop kullanılarak kakao yağında polimorf belirlenmesine yönelik ön deneme çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar, reometre ve mikroskobun bu amaçla kullanılacağını göstermiştir. Bu çalışmada bitter, sütlü ve beyaz çikolata çeşitleri, farklı temperleme sıcaklıklarında (her çikolata çeşidi için farklı sıcaklık) zamana bağlı (1.,15.,30.,45. ve 60.dk) temperlenerek elde edilen temper indeks değerleri ile reometre sonuçları ve mikroskop görüntüleri yorumlanmıştır. Bitter çikolata örneğinde sıcaklığa ve zamana bağlı elde edilen temper indeks değerleri farklı olup, 30.5°C'de 1., 15. ve 30.dakikada temperlenen çikolata örneklerinin CTU değerleri sırasıyla 5.0-4.9-4.0 olup hedef temper değerleri arasındadır. 30°C'de temperlenen çikolata örneğinin 15., 30. ve 60.dakikalardaki temper değeri sırasıyla 2.8-1.6-2.1 olup çikolata yetersiz temperlenmiştir. Sütlü çikolata örneğinin 29°C'deki temper değerleri sırasıyla 6.3-6.1-6.3-6.8-6.6 ve 29.5°C'deki temper değerleri 5.8-5.6-5.0-5.2-4.9 olup sütlü çikolata örneği en iyi bu sıcaklıklarda temperlenmiştir. Beyaz çikolata ise 28°C'de zamanla temper indeks değeri artmıştır (2.5-2.2-3.0-4.0-5.3). Beyaz çikolatanın temper indeks değerleri belirlenen sıcaklıklarda çoğunlukla yetersiz temperlenme ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, tüm çikolata örneklerinin ideal temper indeks değerine sahip olabilmesi, temperleme sıcaklığına ve uygulanan temper süresine göre değişkenlik göstermektedir. Reometre sonuçlarına göre, bitter çikolata örneğinde, çoğunlukla β_{IV} ve β_V polimorfları oluşmuşken, sütlü çikolata örneğinde ise çoğunlukla β_{III} , β_{IV} ve β_V polimorf yapılarının olduğu gözlemlenmiştir. Beyaz çikolatada ise diğer polimorf yapılarına ek olarak β_V ve β_{VI} polimorf yapılarının olduğu görülmüştür. DSC sonuçları ve polarize ışık mikroskobundan elde edilen görüntüler ise reometre sonuçları ile uyumludur.

Anahtar Kelimeler: Çikolata, Temperleme, Temper İndeks Değeri, Reometre, Mikroskop

The Effect of Tempering Process Parameters on Polymorph Type Formed in Chocolate

Esra AKDENİZ

Department of Food Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Ömer Said TOKER

The tempering process is a very important step in the production of chocolate to obtain a chocolate of the desired quality (resistant to melting and fat bloom, with appropriate texture, shine, and aroma). This study consists of two parts: 1) In tempering process, sufficient quantity of form the β_v is required to produce the desired quality chocolate. The temperature meter device is widely used for controlling the tempering process and 4-7 CTU (chocolate temper unit) values are the target temper values. The temper values from the temper meter does not provide sufficient information about the polymorph type formed in the chocolate, and it is not known in what quantity the β_v form is formed and which temper index value it has. In this thesis, it is aimed to determine the effect of tempering process parameters on the polymorph type formed in chocolate by using rheometer and polarized light microscope devices with heating/cooling system. 2) Since the results of the analysis performed according to the ICA (International Confectionary Association) standards in the rheometer for the determination of the yield value and plastic viscosity parameters of the chocolate samples do not provide accurate information about the coating and molding chocolate samples

used in the industry, it is also aimed to develop this method. The results of initial research using a rheometer and PLM to determine polymorphs in cocoa butter suggested that the rheometer and microscope would be used for this purpose. Temper index values obtained by tempering dark, milk, and white chocolate types at different tempering temperatures (different temperature for each chocolate type) through time (1-15-30-45-60 minutes), as well as rheometer results and microscope images, were evaluated in this study. In the dark chocolate sample, the temper index values obtained depending on temperature and time are different, and the CTU values of the chocolate samples tempered at 30.5°C at 1 (CTU:5.0), 15 (CTU:4.9) and 30 (4.0) minutes were between the target temper values. The chocolate sample tempered at 30°C was insufficiently tempered at 15 (CTU:2.8), 30 (CTU:1.6) and 60 (CTU:2.1) minutes. The temper values of the milk chocolate sample at 29°C are 6.3-6.1-6.3-6.8-6.6 and the temper values at 29.5°C are 5.8-5.6-5.0-5.2-4.9, respectively, and the milk chocolate sample is best tempered at these temperatures. In the white chocolate sample, the temper index value increased over time at 28°C (2.5-2.2-3.0-4.0-5.3). Temper index values of white chocolate generally resulted in insufficient tempering at the indicated temperatures. As a result, the ability of all chocolate samples to have the ideal temper index value varies according to the tempering temperature and the applied tempering time. According to the rheometer results, β_{IV} form was formed predominantly at 29.5°C and mostly β_{II} form at 30°C in the dark chocolate sample. According to the rheometer results, while mostly β_{IV} and β_V polymorphs were formed in the dark chocolate sample, it was observed that mostly β_{III} , β_{IV} and β_V polymorph structures were formed in the milk chocolate sample. In addition to other polymorph structures, β_V and β_{VI} polymorph structures were observed in white chocolate.

Keywords: Chocolate, Tempering, Temper Index Unit, Rheometer, Microscope

1.1 Genel Bilgiler

Çikolata ve çikolata ürünleri, dünyanın birçok yerinde her yaştan insanın severek tükettikleri gıda ürünleridir. Çikolatanın eşsiz aromaya ve uygun tekstüre sahip olması onu arzu edilen bir ürün yapmaktadır. Çikolata, şeker, kakao ve çeşidine bağlı olmakla birlikte süt yağı, süt tozu ve peynir altı suyu tozu gibi süt bazlı bileşenlerin yağ fazında dispers olması ile elde edilen bir gıda ürünüdür (Afoakwa vd., 2008b). Çikolata bitter, sütlü ve beyaz çikolata olmak üzere 3 çeşitten oluşmaktadır. Çikolatada bulunan kakao yağı ürünün yapısını önemli derecede etkilemektedir. Bunun yanında çikolata üretim aşamaları ve uygulanan prosesler de son ürün kalitesinde önemli rol oynamaktadır. Çikolata üretimi başlıca karıştırma, inceltme, konçlama ve temperleme aşamalarından oluşmaktadır. Karıştırma işlemi ile hammaddelerin homojen bir şekilde karıştırılması gerçekleştirilir. İnceltme ile, çikolatada bulunan katı partiküllerin (şeker, kakao, peynir altı suyu tozu, süt tozu) boyutu 18-30 μm civarına düşürülerek ağızda pürüzlü yapının hissedilmesi önlenir. Konçlama adımı son ürünün aroması elde edilir ve asidik bileşenler uzaklaştırılır (Rousseau, 2007). Bu tez çalışmasının konusu olan temperleme prosesi ise kakao yağının arzu edilen kristal forma (β_V) çikolatanın kristallendirilmesi işlemidir.

Kakao yağı, altı farklı kristal yapıdan oluşan polimorfik bir yağdır. Genellikle roman rakamları ile isimlendirilen bu 6 polimorfik yapı birbirinden farklı erime sıcaklığına sahiptir: β_I : 14.9-16.1°C; β_{II} : 23°C; β_{III} : 25.5 °C; β_{IV} : 27.5°C; β_V : 31-33°C; β_{VI} : 36.3°C (Pirouzian vd., 2020). Form V, çikolataya sağladığı eşsiz aroma ve lezzet, erime ve parlaklık gibi özelliklerinden dolayı çikolatada en çok tercih edilen formdur. Çikolatada yeterli ve uygun miktarda β_V oluşumu için temperleme prosesi önemli bir adımdır. Temperleme prosesi 4 önemli adımdan oluşmaktadır: **1)** çikolatadaki kristallerin tamamının erimesi için 50°C'a ısıtma **2)** kristalizasyon için 32°C ve **3)** 27°C'ye soğutma **4)** kararsız yapıdaki kristallerin 29-31°C'a ısıtılması ile erimelerinin sağlanması.

Çikolatanın istenilen kalitede ve yapıda olması için temperleme adımının iyi bir şekilde yapılması gerekmektedir. İyi temperlenmiş çikolata parlak bir görünüme, iyi bir aromaya, erimeye ve yapıya sahip olacaktır. Ancak yetersiz temperlenmiş ya da temperlenmemiş çikolatada, çikolatanın parlaklığı daha az olacak ve daha yumuşak yapıda çikolata elde edilecektir. Çikolata aşırı temperlenirse yapıda büyük kristaller olacağından çikolatanın kalıplanmasını zorlaştırır (Pirouzian vd., 2020).

Kakao yağı, çikolata ürünlerine eşsiz bir aroma, lezzet, iyi kırılabilirlik, erime ve parlaklık sağlamasının yanında yağ kusması gibi duysal özellikleri etkileyen kalite problemlerinin oluşmasında da önemli rol oynamaktadır. Yağ kusması sağlık açısından bir problem oluşturmaz ancak tüketim açısından ürünü daha az çekici bir hale getirir (Afoakwa, 2010). Aynı zamanda ürünün raf ömrünü de etkilemektedir. Yağ kusmasının gerçekleşmesinde 3 temel faktör vardır: 1) Bileşim, 2) Üretim prosesi ve 3) Depolama şartları (Lonchampt ve Hartel, 2004).

Çikolatada arzu edilen kalite özelliklerini sağlamak ve kalite problemlerini en aza indirebilmek için temperleme prosesinin yeterli derecede gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek çikolata endüstrisi açısından önemlidir. Temperlemenin kontrolü için endüstride tempermetre cihazı yaygın olarak kullanılmaktadır. Tempermetrenin yanında DSC, NMR ve XRD cihazları da temperlemenin kontrolü için kullanılmaktadır. Tempermetre cihazı ile ürün soğutularak bir soğutma eğrisi elde edilir ve temper indeks değeri belirlenir. Tempermetre ile elde edilen temper indeks değeri, çikolataların yeterli derecede temperlenip temperlendiği hakkında fikir verir. Tempermetre değeri 1-3 CTU arasında olan çikolata az temperlenmiş, 4-7 CTU arasında olanlar iyi temperlenmiş ve 7 CTU üzerinde olanlar ise çok temperlenmiş çikolata olarak sınıflandırılmaktadır (Afoakwa, 2010). Ancak tempermetre ile elde edilen veriler oluşan polimorf çeşidi hakkında bilgi vermemekte ve buna bağlı olarak da arzu edilen β_v kristal formunun hangi miktarda oluştuğu ve hangi temper indeks değerine sahip olduğu da bilinmemektedir. Aynı temper indeks değerine sahip çikolata örneklerinin temperlenme göstergesi olan parlaklıklarının farklı olması da

tempermetre ile yapılan ölçümlerin β_V kristal formunun oluşumunu yeterli derecede göstermemektedir.

Çikolatanın akış davranışı da son ürünün kullanım amacına göre oldukça önemlidir. Çikolatanın viskozitesi akış hızına bağlı olup, viskozite çikolatanın kullanılacağı akış hızında ölçülmelidir. Çikolatanın reolojik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak ICA (International Confectionary Association) göre belirlenen yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemde analizler 40°C'de silindirik bir prob kullanılarak gerçekleştirilir. Çikolata için en uygun model Casson modeli olup, plastik viskozite ve akma basıncı parametreleri elde edilir (Talbot, 2009). Plastik viskozite ile ürünün pompalanması, dolumu ve kalıplanması hakkında bilgi edinilir (Toker,2016).

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışması ile temperleme proses parametrelerinin (sıcaklık ve süre) çikolatada oluşan polimorfik yapılara etkisi incelenmiştir.

Bu çalışma ile:

-Bitter, sütlü ve beyaz çikolata çeşitleri üretilerek her bir çikolata örneği için en uygun temperleme proses parametrelerinin belirlenmesi,

-Çikolata üretiminde istenilen yapının oluşmasını sağlayan β_V polimorfunun her bir çikolata çeşidi için en fazla olduğu proses koşullarının belirlenmesi,

-Temper indeks değeri ve reometre analizleri ile belirlenen polimorf çeşitleri arasında ilişki kurularak β_V polimorfu oluşumu için en uygun temper indeks değerinin belirlenmesi,

-Isıtma/soğutma sistemine sahip olan polarize ışık mikroskobunun kristal erimesi ve oluşumu amacıyla kullanımı ile elde edilen görüntülerin temper indeks değerleri ve reometre sonuçları arasında ilişki kurulması,

-ICA(International Confectionary Association/Uluslararası Şekerleme Derneği) standart metodu ile reometrede alınan sonuçların kaplama ve kalıplama aşamaları hakkında yeterli ve uygun bilgi vermediğinden kaplama ve kalıplama sıcaklıklarına göre reometre temelli yeni metot geliştirilmesi,

-Elde edilen veriler ile çikolata sektöründeki var olan veya ortaya çıkabilecek olan problemleri çözmeye yönelik farklı yaklaşımlar sunulması, hedeflenmiştir.

1.3 Orijinal Katkı

ikolatanın kalite özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan ve çikolata üretim basamaklarından olan temperleme prosesinde oluşan β_I , β_{II} , β_{III} , β_{IV} , β_V ve β_{VI} polimorflarının niteliksel olarak incelenmesi için reometre temelli yeni bir metot geliştirmek ve kaplama ile kaplama proseslerinde kullanılan çikolatanın akış davranışının daha doğru bir şekilde değerlendirilmesi için var olan metodu geliştirmektedir.

2.1 Çikolatanın Tarihçesi

Maya ve Aztek dillerinde kullanılan ‘cacao’ kelimesinin zaman içerisinde değişimiyle kakao (cocoa) terimi ortaya çıkmıştır (Afoakwa, 2010). Çikolata ya da kakaonun varlığı, bilinen tarihin öncesine kadar uzanmaktadır (Gibson ve Newsham, 2018). Kakaonun ilk ekimi ve bir içecek (chocolatl: sıcak sıvı) olarak kullanımı Mayalılar tarafından gerçekleştirilmiştir (Beckett,2008). Kakao, o dönemlerde yerli halk için oldukça önemli bir hammadde haline gelmiş ve çekirdekleri farklı amaçlar için kullanılmıştır: *quauhcacahuatl* olarak adlandırılan kaliteli çekirdekler para birimi olarak, düşük kaliteli olan *tlalcacahuatl* çekirdekler ise içecek olarak kullanılmıştır (Gibson ve Newsham, 2018). 1900’lü yıllara kadar yalnızca üst sınıftan insanların tüketebildiği çikolatayı bu yıllardan sonra orta sınıftaki insanların tüketime başlamışlardır.

2017 yılında Belçika’da, Ruby çikolata adıyla dördüncü bir çikolata türünün tanıtılması çikolata tarihinde önemli bir gelişme sayılmıştır. Bu dördüncü çeşit çikolata, diğer çikolata türleri gibi kakao ağacı *Theobroma cacao L.* (Malvaceae)’den elde edilmektedir. Normal kakao çekirdeklerini işleme aşamasından farklı olarak asidik bir çözelti kullanımı ile kırmızı/mor renkli kakao çekirdekleri elde edilir (Tuenter vd., 2021). Sonuç olarak, yakut (Ruby) çikolata görünüş olarak normal kakao çekirdeğinden farklılaşır.

2.2 Çikolata ve Ürünleri Hakkında Genel Bilgiler

Çikolata, yağ fazında kakao tozu, çeşidine göre şeker, süt tozu, peyniraltı suyu tozu ve emülgatörün homojen bir şekilde dağılmasıyla oluşan yarı katı formda olan emülsifiye bir gıda ürünüdür (Afoakwa, 2010). Bitter, sütlü ve beyaz çikolata olmak üzere 3 ana çikolata çeşidi bulunmaktadır. Bitter çikolata kakao, kakao yağı ve şeker içerir. Sütlü çikolata bitter çikolatadaki karışıma ek, süt katılarını ve süt

yağını içerir. Beyaz çikolata ise kakao yağı, süt katıları ve süt yağından oluşmaktadır (Glicerina ve Romani, 2017).

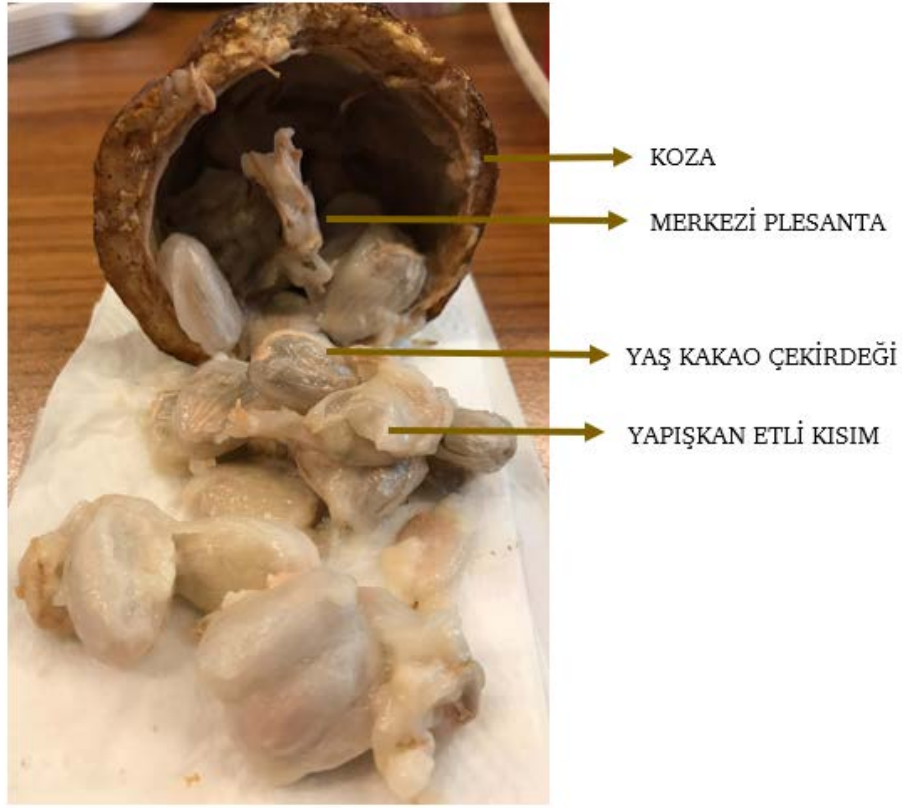
Türk Gıda Kodeksi Kakao ve Çikolata Ürünleri Tebliği'nde (Tebliğ No: 2017/29) ise çikolata: içeriğinde en az %18 kakao yağı, en az %14 yağsız kakao kuru maddesi ve en az %35 toplam kakao kuru maddesi içeren gıda ürünü olarak tanımlanmıştır.

2.3 Çikolata ve Ürünlerinde Kullanılan Hammaddeler

2.3.1 Kakao

Kakao çikolata üretiminde kullanılan önemli bir hammadedir. Kakaonun eşsiz aroması ve ağızda erime özelliği, kakaoyu tüketiciler tarafından arzu edilen bir ürün yapmaktadır (Garti ve Widlak, 2012). Kakao ağacı *Theobroma cacao*'daki kakao çekirdeklerinin fermente edilmesi ve ardından kurutulması elde edilen kakao, lipitler, lifler, mineraller karbonhidratlar, proteinler, polifenoller ve metilksantinler dahil olmak üzere birçok biyoaktif bileşikten oluşmaktadır (Cinar vd., 2021). Kelime anlamı "Tanrıların yiyeceği" olan *Theobroma*, *Sterculiaceae* familyasına aittir ve *Criollo*, *Forastero*, *Trinitario* ve *Nacional* olmak üzere dört temel türden oluşmaktadır. Dünyada kakao üretiminin %5'i *Criollo* kakao çeşidine aittir (Afoakwa, 2010). Açık bir renge ve hafif, fındık/ceviz aromasına sahip olan *Criollo* günümüzde nadir bulunan bir kakao türüdür. Daha yaygın olan *Forastero* kakao çeşidi ise koyu kahverengi renkte, aroması kuvvetli, hafif acı ve *Criollo* kakao türüne göre daha yüksek yağ içeriğine sahiptir. Üçüncü bir tip olarak bilinen *Trinitario* ise *Criollo* ve *Forastero*'nun hibritidir. Dördüncü kakao çeşidi olan *Nacional* ise yalnızca Ekvator'da yetişir ve çiçeksi bir aroması bulunmaktadır (Garti ve Widlak, 2012). Kakao, makrobesinlerden %26-40 lif, %10-24 yağ %15-20 protein, %15 karbonhidrat; mikrobeseinlerden %2'den az P, Ca, K, Na, Mg, Zn, Cu ve A, , E vitaminlerini içermektedir. Kakao yüksek miktarda flavanol adı verilen fenolik bileşikler içerirken aynı zamanda flavonlar (luteolin, apigenin), flavanonlar (naringenin), flavonoller (kersetin, izokersitrin, hiperosid, vb.), fenolik asitler ve antosiyaninler gibi daha düşük miktarlarda diğer polifenoller de içermektedir (Martin ve Ramos, 2021).

Kakaonun işlenmesi hasat, fermentasyon, kurutma, kavurma ve ayırma ile sonrasında öğütme işlemi uygulanarak gerçekleştirilir (Talbot, 2009).



Şekil 2.1 Kakao meyvesinden çıkartılan yaş kakao çekirdekleri (Bursa, 2019)

Kakao çekirdeklerinin fermentasyonu ve işlenmesi sonucunda çikolata ve çikolata ürünlerinde kullanılan kakao tozu, kakao yağı ve kakao likörü ürünleri elde edilmektedir (Beg vd., 2017).

2.3.1.1 Kakao Tozu

Çikolata üretimi için temel bir hammadde olan kakao tozu, kavrulmuş kakao çekirdeklerinin yüksek basınçta preslenmesiyle elde edilir. Kakao tozu, başta çikolata olmak üzere keklerde ve bisküvilerde ana bileşen olarak kullanılmaktadır (Beg vd., 2017).

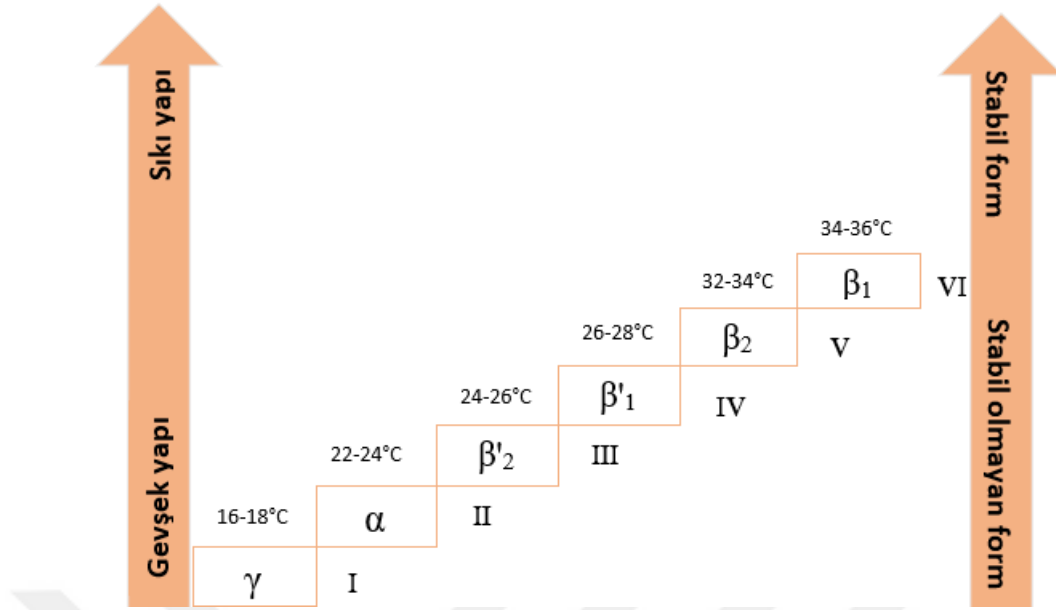
2.3.1.2 Kakao Likörü

Yapısında kakao katıları ile kakao yağını içeren kakao likörü, sıvı formda bulunan bir kakao kütesidir (Beg vd., 2017). Kakao likörünün 0.03 mm'den daha az

öğütülmesi ağızda pürüzsüz yapının hissedilmesini sağlar. Kakao likörü ilk olarak darbe değirmeninde kabaca öğütülür, sonra bilyalı öğütücülerde daha ince bir hale getirilerek kakao yağı üretimi için hazır hale gelir (Talbot, 2009).

2.3.1.3 Kakao Yağı

Kakao yağı soluk sarı rengi ile ‘theobrama yağı’ olarak da bilinmektedir. Kakao çekirdeğinin ekstrakte edilmesi ile yenilebilir bir bitkisel yağ olarak elde edilir (Beg vd., 2017). Kakao yağının triasilgliserol (TAG) bileşimi şu şekildedir: palmitik asit (C16:0), stearik asit (C18:0), oleik asit (C18:1) ve az miktarda da linoleik asit (C18:2) içerir (Garti ve Widlak, 2012). Kakao yağı, Şekil 2.2’ de gösterilen farklı erime sıcaklıklarına sahip altı farklı polimorfa sahiptir. Bu 6 farklı kristal yapı, artan erime sıcaklıklarına göre romen rakamları ile form I’den form VI’ya kadar ya da sub- α , α , β' 2, β' 1, β 2, β 1 şeklinde gösterilirler (Dahlenborg vd., 2015).



Şekil 2.2 Kakao yağı kristal yapıları ve erime sıcaklıkları (Beckett, 2008)

Bu kristal formlardan olan form V, çikolataya parlak bir görünüm ve iyi bir tekstür sağlaması, çiçeklenmeye (bloom) karşı da direnç kazandırmasıyla çikolatada en çok arzu edilen polimorfik yapıdır (Afoakwa, 2010).

2.3.2 Şeker

Şeker, çikolata formülasyonlarının ana hammaddelerden biri olup çikolatada tüm formülasyonun yaklaşık %45-50'sini oluşturmaktadır (Glicerina ve Romani, 2017). Şekerin partikül boyutu dağılımı çikolatanın akışkanlığı açısından önemlidir (Beckett, 2008). Genellikle şekerin partikül boyutunun dar bir aralıkta partikül boyutu dağılımına sahip olması arzu edilir (Talbot, 2009).

Glukoz ve fruktoz monosakkaritlerinin nemi düşürülmesi zordur ve bu yüzden çikolatada kullanımları oldukça azdır (Afoakwa, 2010). Şeker içermeyen, düşük kalorili çikolataların üretimi için şeker yerine polidekstroz veya yapay tatlandırıcılar gibi şeker alkollerini kullanılmaktadır (Talbot, 2009).

2.3.3 Süt Bazlı Hammaddeler

Süt bazlı bileşenler ise sütlü ve beyaz çikolatanın en önemli hammaddeleridir. Sütlü çikolata bitter çikolata türüne göre kremsi bir tat ile yumuşak bir yapıya sahiptir. Çikolatada nem varlığında yapıdaki şeker parçacıkları birbirine yapışır ve

çikolatanın akış davranışı olumsuz etkilenir. Bu nedenle, sütte bulunan suyun tamamen uzaklaştırılması gerekir. Süt genellikle sprey kurutucularda kurutularak *tam yağlı süt tozu* ve *yağsız süt tozu* elde edilir. Çikolata formülasyonunda tam yağlı süz tozu kullanıldığında, süt tozunda süt yağı da olacağından çikolatanın aroması, yağsız süt tozu kullanımına göre daha lezzetli olur (Talbot, 2009). Süt proteinlerinden olan kazein, bir emülgatör gibi davranarak çikolatanın viskozitesini azaltır (Afoakwa, 2010). Laktozun (süt şekeri) çikolata formülasyonunda kullanımı da çoğunlukla ekonomik açıdan uygun olmasıdır (Talbot, 2009).

2.3.4 Emülgatörler

Çikolata, şekerin çözünemeyeceği sürekli bir yağ fazına sahiptir bu nedenle şekerin yüzeyinin yağ ile kaplanması gerekir. Bu durumda emülgatörlerin kullanılması faydalı olmaktadır. Emülgatörler, çikolatada arzu edilen akış özelliklerinin belirlenmesi ve çikolatada kullanılan yağ miktarını azaltması açısından önemlidirler (Ohene vd., 2007). Genellikle soya lesitini, amonyum fosfatid (kolza yağı ve gliserolden üretilen sentetik bir lesitin türü) ve PGPR (poligliserol polyricinoleate) emülgatörleri çikolatada kullanılmaktadır (Garti ve Widlak, 2012). Ayçiçeği tohumu, yer fıstığı ve mısır yağı kaynaklı lesitinlerin yanı sıra soya fasulyesinden elde edilen lesitin yaygın olarak kullanılmaktadır (Sözeri Atik vd., 2020). Lesitin % 0.1 ile %0.3 oranlarda ilavesinde çikolatanın viskozitesi ile akma basıncı azalırken, %0.5' den fazla ilave edilmesi sonucunda akma basıncı artmaya başlar (Afoakwa, 2010).

PGPR, yoğunlaştırılmış hint yağı asitlerinin poligliserol ile kısmi esterleştirilmesiyle elde edilen yüzey aktif bir maddedir (Sözeri Atik vd., 2020). Çikolatada tek başına kullanımı uygun olmayan PGPR, lesitin veya amonyum fosfatid ile kombinasyon halinde kullanılır. PGPR akma basıncını önemli derecede etkilerken viskozite üzerindeki etkisi oldukça azdır (Talbot, 2009). PGPR'ın kakao bazlı şekerleme ürünlerinde % 0.5'e kadar kullanımı Avrupa Birliği'nde yasal olarak onaylanmıştır. PGPR, %0.2 oranında kullanıldığında çikolatanın akma basıncını %50 oranında azaltarak çikolatanın newtonian akış davranışını

sergilemesine neden olur ve böylece çikolatanın akışı daha kolaylaşır (Ohene vd., 2007).

Gliserol ve kolza yağından elde edilen amonyum fosfatid yumuşak, nötr bir tada sahiptir. Lesitine benzer şekilde çalışır ancak vizkoziteyi daha tutarlı bir şekilde azaltır (Talbot, 2009).

2.3.5 Yağlar

Çikolata içeriğinin üçte birini yağlar oluşturmaktadır. ikolatanın erime davranışı, aroma salınımı, kıvamı gibi özellikleri üzerinde yağ önemli bir rol oynarken, yağ kusması, yağ migrasyonu gibi çikolatada görülen kalite problemlerinin oluşmasında da yağın büyük bir payı bulunmaktadır (Norberg, 2006). Çikolata üretiminde kullanılan yağın büyük bir kısmını kakao yağı oluşturmaktadır. Sütli ikolata çeşidinde ise kakao yağına ilave olarak süt yağı (Türk Gıda Kodeksi'nde izin verilen miktarda) da kullanılmaktadır. Bazı bitkisel yağlar da kakao yağına benzer trigliserit bileşimine sahiptir. Kakao yağı alternatifleri olan bu yağlar, çikolatanın yapısını önemli derecede etkilemeyecek şekilde çikolata formülasyonunda belirli oranlarda kullanılabilirler. Kakao yağı alternatifleri, kakao yağına benzerliklerine göre üç sınıfa ayrılmıştır:

-Kakao Yağı Eşdeğerleri (CBE): Palm yağı, mango çekirdeğı yağı, shea yağı, kokum gurgi yağı, sal yağı ve illipe yağı kakao yağı eşdeğerleri olup, kakao yağına benzer trigliserit bileşimine sahiptirler. Bu yağlar, kakao yağındaki üç trigliseridin (POP, POST ve StOSt) hepsini aynı miktarda ve düzeyde içermediklerinden CBE üretiminde iki veya daha fazla yağ çeşidi kullanılmaktadır (Talbot, 2009).

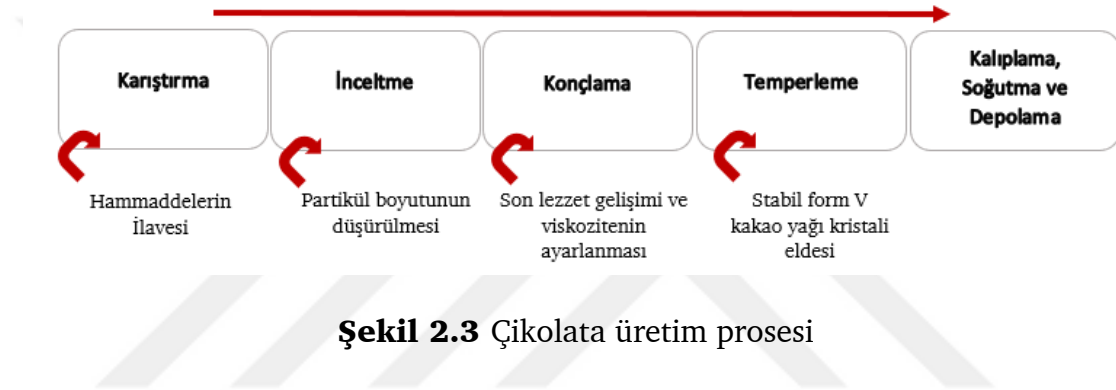
-Kakao Yağı Yerine Kullanılabilenler (CBR): Hurma yağı, soya yağı, kolza yağı ve pamuk tohumu yağı laurik olmayan CBR'lardır (Talbot, 2009). Bu yağların hem ekonomik hem de çiçeklenmeye (bloom)karşı dirençli olmaları çikolata üreticileri tarafından tercih edilmelerini sağlar (Norberg, 2006).

-Kakao Yağı İkameleri (CBS): Palm çekirdeğı ve hindistan cevizinden elde edilen laurik yağlarda yüksek miktarda laurik asit bulunmaktadır (Norberg, 2006). Kristalizasyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaları ve erime

özelliklerinin iyi olması bu yağların kaplamanın önemli olduğu çikolata ürünlerinde kullanımını uygun hale getirir. Tek bir kristal form (β' /Form IV) oluşturmaları nedeniyle bu yağlarda temperleme prosesine ihtiyaç duyulmaz (Beckett, 2008).

2.4 Çikolata ve Ürünlerinin Üretim Prosesi

Arzu edilen kalitede bir çikolata eldesi için çikolata üretim prosesinin her adımı oldukça önemlidir. Bunlar; karıştırma, inceltme, temperleme, konçlama ve kalıplama, soğutma, depolama adımlarından oluşmaktadır (Şekil 2.3) (Afoakwa,2010).



2.4.1 Karıştırma

Çikolata üretimi sırasında gerçekleştirilen ilk adım şeker, kakao, kakao yağı ve emülgatör gibi hammaddelerin homojen bir şekilde karıştırılmasıdır. Karıştırma prosesi sürekli ya da kesikli sistemler şeklinde olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Kesikli sistemlerdeki karıştırma işlemi 12-15 dakika arasında ve 40-50°C’lerde gerçekleştirilirken, sürekli karıştırma sistemlerinde ise karıştırma işlemi otomatik yoğurucularda gerçekleştirilmektedir (Afoakwa, 2010).

2.4.2 İnceltme

Çikolata ürünlerinde arzu edilen pürüzsüz yapının sağlanması için inceltme prosesi çikolata üretiminde önemli bir adımdır. İnceltme prosesi ile çikolatadaki şeker, kakao likörü ve süt katılarının boyutu 30 μ m altına düşürülmektedir. Partikül boyutunun 20 μ m’den az olması çikolatanın daha yumuşak ve kremi yapıda olmasına neden olacaktır. Daha büyük partiküllerin varlığı ise ağızda sert

parçacıkların algılanmasına sebep olmaktadır (Rousseau, 2007). İnceltme, partikül boyutunu küçültülmesinin yanında partiküllerin yağ ile kaplanması da sağlayarak sürekli fazda dağıtılmasına olanak sağlar (Afoakwa, 2010).

2.4.3 Konçlama

Konçlama, son üründe tat ve aromanın oluşumu ve düzgün bir tekstürün sağlanması için çikolata üretim prosesinde önemli bir adımdır (Toker vd., 2019). Konçlama işlemi çikolata kütlelerini akışkan bir sıvıya dönüştüren bir karıştırıcıda gerçekleştirilir. Konçlama aşamasında çikolatadaki asidik bileşenler uzaklaştırılır ve nem azaltılır. Konçlama işleminin gerçekleşme süresi elde edilecek çikolatanın kalitesi üzerinde etkili olup yüksek kalitede bir çikolata eldesi için 72 saatlik bir konçlama işlemi gerekmektedir (Rousseau, 2007).

Konçlama üç aşamadan oluşmaktadır:

Kuru Faz: Bu aşamada hammadde toz formundadır. Kuru fazda nem uzaklaştırılmasına dikkat edilmelidir. Eğer nemin uzaklaştırılması çok hızlı bir şekilde gerçekleşirse, nem damlacıklara dönüşerek konçda kalır ve konça geri dönen damlacıklar şeker parçacıkların birbirine yapışmasına, çikolatanın viskozitesinin artmasına ve daha sert bir yapıda olmasına neden olacaktır (Talbot, 2009).

Hamur Fazı: Hamur fazında katı parçacıkların yağ ile kaplanması sonucu, toz karışım macunumsu bir hal alır. Bu faz, sıvılaşma açısından çok önemlidir. Bu aşamada yağ ve emülgatörün özellikle lesitinin tamamını ilave etmek doğru değildir (Talbot, 2009).

Sıvı Faz: Bu faz, son ürünün viskozitesinin ayarlandığı aşamadır. Çikolatanın kullanım amacına göre uygun miktarda yağ ve emülgatör ilavesi yapılarak viskozite ayarlanır (Talbot, 2009). Lesitinin hidrofilik yapısı, nemin uzaklaştırılmasını zorlaştırdığından konçlamanın son aşamasında ilave edilmesi gerekmektedir (Toker vd., 2019).

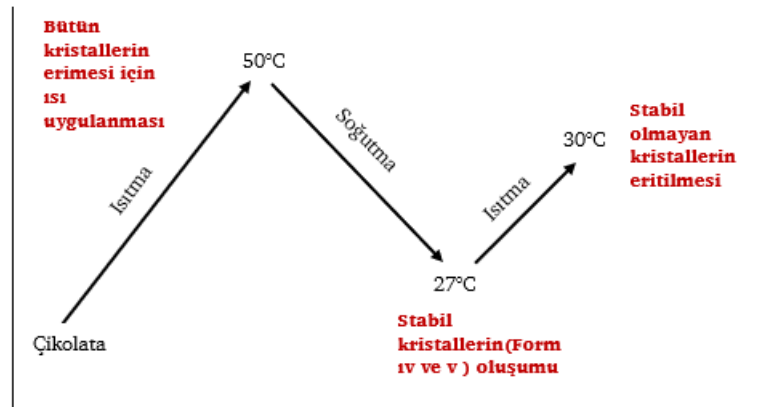
2.4.4 Temperleme

Temperleme, ikolata kitlesinin kontrollü sıcaklıklarda işlenmesiyle, kakao yağının kararlı bir polimorfik formda kristalizasyonunu gerçekleştiren bir n kristallendirme işlemidir (Afoakwa vd., 2008a).

Temperleme Prosesi:

- Kararlı yapıda β_v kristal formunun oluşmasını sağlamak,
- ikolatanın parlak bir yüzeye sahip olmasını ve kalıptan kolay çıkmasını (kalıpta büzülme) sağlamak,
- ikolatanın daha sonraki işlemlerde kolay bir şekilde işlenebilmesi için ürüne yeterli ısı direnci ve sertlik kazandırmak,
- Yağ kusmasını (fat bloom) engellemek,
- Çikolata kırıldığında arzu edilen kırılğanlığı sağlamak için çikolata üretiminde oldukça önemli ve gerekli bir adımdır (Talbot, 2009).

Kakao yağı 6 farklı polimorfik yapıya (I–VI) kristalleşmektedir. Bu kristal formların erime sıcaklıkları birbirinden farklı olup şu şekildedir: Form I: 16-18°C Form II: 21-22°C, Form III: 25.5°C, Form IV: 27-29°C, Form V: 32-34°C, Form VI: 34-36 °C (Pirouzian vd., 2020).



şekil 2.4 ikolatanın Temperleme Prosesi (Afoakwa, 2010)

Temperleme prosesi doğru bir şekilde gerçekleştirildiğinde elde edilen β_v kristalinin oranı %1-3 kadardır. Bu oran soğutma aşamasında % 45-60'a kadar

çıkar ardından depolama sırasında da bu oran % 60-80 olur ve kristalizasyon tamamlanmış olur (Pirouzian vd., 2020).

2.4.5 Kalıplama, Soğutma ve Depolama

Kalıplama, çikolataya istenilen şekli vermek için kullanılan basit bir yöntem olup depozitör ile gerçekleştirilir. Kalıplamada hava kabarcıklarının oluşumunu azaltmak için kalıba titreşim uygulanır ve çikolata ile kalıp arasındaki sıcaklık farkından dolayı oluşabilecek problemleri önlemek için kalıplar, çikolatanın sıcaklığına yakın olacak şekilde ısıtılmalıdır (Beckett, 2008). Kalıplanan çikolata soğutma tüneline gönderilir. Burada polimorfik dönüşümün aşırı bir şekilde gerçekleşmesi arzu edilmez. Bu yüzden sıcaklığın sürekli kontrol edilmesi gerekir (Rousseau, 2007). İdeal kalitede çikolata için soğutma işlemi 10 ile 20 dakika arasında sürmektedir (Beckett, 2008). Depolama sırasında yağ kusması, yağ migrasyonu ve polimorfik dönüşümler gibi kaliteyi olumsuz yönde etkileyen durumlar meydana gelebilir (Subramaniam, 2016). Depolama koşullarından sıcaklığın 15-17°C arasında ve nemin %50'nin altında olması gerekmektedir (Rousseau, 2007).

2.5 Çikolata ve Ürünlerindeki Kalite Parametreleri

2.5.1 Tekstür

Çikolatanın tekstürel özellikleri, duyuusal özelliklerin yanı sıra çikolatanın tercihinde en önemli kalite parametrelerinden biridir. Pürüzsüzlük, sertlik ve erime özellikleri çikolatanın tekstürel özelliklerinin belirlenmesinde 3 önemli özelliktir. Çikolatada, pürüzsüz bir yapı ile ağızda kolayca eriyen, parlak bir görünüme sahip ve iyi bir sertlik arzu edilmektedir. Çikolatanın aşırı yumuşak ya da aşırı sert olması, yapışkan yüzeye sahip olması ve ağızda kolayca erimemesi çikolatada istenmeyen özelliklerdir (Afoakwa, 2010).

2.5.2 Duyusal Özellikler

Çikolata ürünlerinin kabul ve tercihinde lezzet en önemli parametredir. Çikolata kalitesinin değerlendirilmesinde duyuusal analizler eğitilmiş panelistler ile gerçekleştirilmektedir. Görünüm, tat, ağız hissi, erime ve sertlik çikolata

kalitesinin belirlenmesinde değerlendirilen duyu analizi parametreleridir (Afoakwa, 2010).

2.5.3 Renk

Gıdaların görünüm özellikleri, gıdaların kabul edilebilirliği üzerinde oldukça etkilidir. Renk ve parlaklık çikolata ve çikolata ürünlerinde görünümü etkileyen 2 parametredir. Çikolata depolama sırasında sıcaklık ve ışığın etkisi sonucunda renk kaybı meydana gelebilir. Bu durum, çikolatanın kabul edilebilirliğini azaltır (Talbot, 2009). Çikolata örneklerinin rengini belirlemek için kolorimetri yöntemi kullanılır. Rengin belirlenmesinde renk doygunluğu (C^*), parlaklık (L^*) ve renk açısı (h°) parametreleri kullanılmaktadır (Garti ve Widlak, 2012).

2.5.4 Erime

Çikolata oda sıcaklığındaki katı halden ağız sıcaklığında yoğun bir süspansiyon olana kadar önemli bir erime davranışı sergilemektedir. Çikolatanın ağızda erimesi, çikolatanın yağ fazı özellikleri ile belirlenir ve bu durum çikolatanın tadı, aroması ve tekstür özellikleri üzerinde etkilidir (Afoakwa, 2010).

2.5.5 Reoloji

Reoloji, malzemenin deformasyon ve akışını inceleyen bir bilim dalı olup, malzemenin uygulanan gerilim/gerilmeye nasıl tepki verdiğini araştırır (Steffe, 1996).

Su, kakao yağı ve glikoz şurubu gibi basit sıvıların akış davranışı Newton'dur. Çikolatanın viskozitesi akış hızına (kesme hızı) bağlı olduğundan bu tür ürünler non-Newtonian maddelerdir. Çikolatanın viskozitesi, çikolatanın kullanılacağı akış hızında ölçülmelidir (Talbot, 2009).

Çikolatada kullanılan en yaygın yöntem ICA(International Confectionary Association/Uluslararası Şekerleme Derneği) tarafından yayınlanan bir yöntemdir. Bu yöntemde silindirik bir prob yardımı ile ölçümler 40°C'de gerçekleştirilir. Casson model çikolata ve ürünlerine ait akış davranışını açıklayan bir modeldir. Bu modelde akma basıncı ve plastik viskozite parametreleri elde edilir (Talbot, 2009). Akma basıncı, çikolatada ilk akmanın gerçekleşmesi için

gerekli minimum kuvvet; plastik viskozite ise çikolatanın akışını devam ettirebilmesi için gerekli enerjidir. Plastik viskozite, ürünlerin pompalanması, dolumu ve kaplanması gibi prosesleri belirlemektedir (Toker, 2016).

Çikolata üretimi prosesi (konçlama, temperleme) ve yağ içeriğı ile partikül boyutu, emülgatörler, nem ve sıcaklık çikolatanın reolojisini etkileyen başlıca faktörlerdir (Talbot, 2009).

2.5.6 Kristalizasyon

Yağlar, gıda, ilaç ve kozmetik gibi birçok endüstride kullanılan önemli bir bileşenlerdir. Yağların kristalizasyonu ise yağın yapısında bulunan trigliseritler sayesinde gerçekleşmektedir. Gıda ürünlerinde yağlar, son ürünün tekstürel, fiziksel ve duyuşal özellikleri (görünüş, ağız hissi/eriyebilirlik) üzerinde oldukça etkilidirler.

2.6 Temperleme ve Kalite

Arzu edilen kalitede çikolata eldesi için çikolatanın iyi bir şekilde temperlenmiş olması gerekmektedir. İyi derecede temperlenmiş bir çikolata parlak bir görünüme ve yüksek derecede sert bir yapıya sahip olacaktır (Pirouzian vd., 2020). Form IV'ün form V'e hızlı bir şekilde dönüşmesi çikolatanın yetersiz temperlenmesine neden olur. Bu dönüşümle kararsız yapıdaki kristaller düzensiz bir şekilde büyür ve gelen ışığın yansımasını değiştirerek çikolatanın rengini olumsuz etkiler (Metin ve Hartel, 2005).Temperlenmemiş ikolatanın yapısı yumuşak olup, kalıptan çıkarılması zor olur (Afoakwa, 2010). Aşırı temperlenmiş çikolatada ise kakao yağı kristalleri daha büyüktür. Bu tip çikolataların kalıplanması kolay bir şekilde gerçekleşmez ve son üründe hava kabarcıklarının oluşmasına neden olur (Pirouzian vd., 2020).

ikolatanın üretimi sırasında temperlemenin doğru bir şekilde yapılması kakao yağının davranışı için önemlidir. Kakao yağında meydana gelen olumsuz değişiklikler çikolatanın yüzeyinde kuma şeklinde kalite problemlerinin görülmesine neden olur. Başlıca iki tip kuma bulunmaktadır (Garti ve Widlak, 2012): yağ kuması ve şeker kuması.

2.6.1 Yağ Kusması

Yağ kusması, çikolata ve ürünlerinin yüzeyinde meydana gelen fiziksel bir kusurdur. Yüzeyde çıkıntı yapan yağ kristalleri ışığın yansımalarını bozarak yüzeyin beyaz, yağ filmi olarak görünmesine sebep olur. Yağ kusması, sağlık açısından bir tehlike oluşturmaz sadece ürünün tüketim açısından olumsuz algılanmasına sebep olur. Yağ kusmasının oluşumu birkaç sebepten dolayı kaynaklanabilir:

-Yetersiz temperlemenin olması,

-Uygun olmayan soğutma ve depolama koşulları,

-Yağ migrasyonu,

-Çikolata ve ürünlerine dokunma (dokunma kusması olarak da bilinir)

-Homojen olmayan yapı,

gibi faktörler çikolata ve ürünlerinde yağ kusmasının meydana gelmesinde etkilidir (Afoakwa, 2010).

Yağ kusması 4 şekilde gerçekleşir (Rousseau, 2007).

Yağ kusması-1: Form IV'ün form V'e dönüşümü ile gerçekleşir. Daha büyük kristallerin oluşarak çikolatada beyaz/gri görünüme sebep olur.

Yağ kusması-2: Form V'in form VI'ya dönüşümü ile gerçekleşir. Burdaki dönüşüm zamana ve sıcaklığa bağlı olmakla birlikte oluşumu çok uzun sürmektedir.

Yağ kusması-3: Temperlenmiş çikolata sıcaklık değişimlerine maruz kaldığında yağ kusması gerçekleşir. Çikolata yüksek sıcaklığa maruz kaldığında form V kristalleri erir ve yeniden kontrolsüz bir şekilde kristallenme gerçekleşir. Bu kristallenme sonucunda form VI oluşarak yağ kusması meydana gelir.

Yağ kusması-4: Bu yağ kusması genellikle dolgulu çikolatalarda görülür. Çikolatanın dış kısmı ile iç (merkez) kısmı arasında yağ migrasyonu gerçekleşerek yüzeyde yağ kusması meydana gelir.

2.6.2 Şeker Kusması

Şeker kusması, çikolata ve ürünlerinde meydana gelen bir diğer kalite problemidir. Depolama koşullarının uygun olmaması (yüksek nem) veya ürünlerin düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa hızlı bir şekilde transfer olması şeker kusmasının gerçekleşmesine neden olur. Bu koşullarda çikolata terleyerek şekeri çözer sonrasında yüzeydeki nemin buharlaşır ve şeker kristalleri yüzeyde kalarak beyaz bir görüntü oluşturur. Şeker kusması ile yağ kusmasını birbirinden ayırmak için mikroskop kullanımı ya da çikolatanın 38°C'ye ısıtılması gerekir. Bu sıcaklığa ısıtılan çikolatada yağ kristalleri eriyerek kaybolurken şeker kristalleri erimez ve şeker kusması görünür kalır (Afoakwa, 2010).

2.7 Yağlarda Kristalizasyon

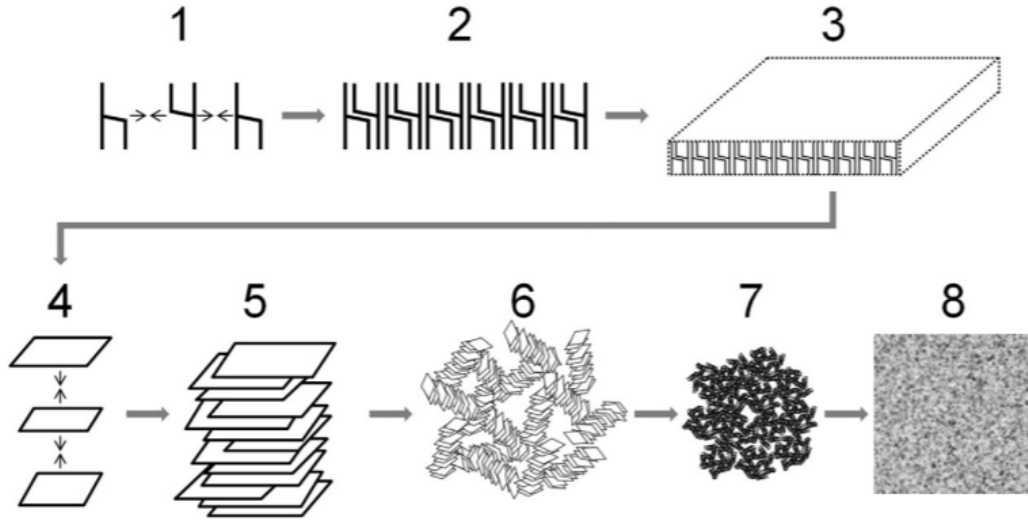
Yağ kompozisyonu; triglisertilerin dağılımı, minor bileşenler (emülgatörler, MAG, DAG vd.) ve proses koşulları (soğutma hızı, ajitasyon, proses sıcaklığı) kristalizasyonu etkileyen önemli parametrelerdir. Genel olarak yağların kristalizasyonu çekirdeklenme, kristal büyümesi, bir kristal ağının oluşumu ve ağ modifikasyonu/değişimi aşamalarından oluşmaktadır. Kristalizasyonun ilk aşamasında çekirdeklenme ve kristal büyümesi olayları gerçekleşir. Eriyik haldeki yağ en düşük 5–10 °C sıcaklığına soğutulur ve burada erime noktası en yüksek olan TAG türleri doymuş hale gelerek sistemi çekirdeklenmeye doğru yönlendirirler. Çekirdeklenme birincil ve ikincil çekirdeklenme olmak üzere iki şekildedir: Birincil çekirdeklenme homojen ve heterojen olabilir.

Homojen Çekirdeklenme: Burada, sadece bir tür TAG'dan oluşan saf bir sistemdir. Çekirdek oluşumu eriyik yağdan kendiliğinden gerçekleşir.

Heterojen Çekirdeklenme: Heterojen çekirdeklenme homojen çekirdeklenmeye göre daha yaygın olup çekirdeklenme, emülgatörler, toz parçacıkları, küçük bileşenlerin varlığı ile gerçekleşmektedir. İkincil çekirdeklenmede ise sistemde var olan kristallerin çekirdeklenmesi, kararlı yapıda çekirdekleri oluşturur. Kararlı yapıda çekirdekler oluşuktan sonra, kristalize lameller büyür ve birleşerek kristal nanoplateletlerin (CNPLER) yani birincil kristallerin oluşumuna neden olurlar. Bu CNPLER, van der Waals kuvvetleri ile bir araya gelir ve bir yığın halini alır. Bu

yığınlar daha sonra rastgele dağılarak kristalitleri oluşturur. Kristalitlerin kristale dönüşmesiyle de üç boyutlu kristal ağ yapısı oluşur (Tran ve Rousseau, 2016).

Şekil 2.5’ de TAG’ların kristalizasyonun gerçekleşme adımları gösterilmiştir.



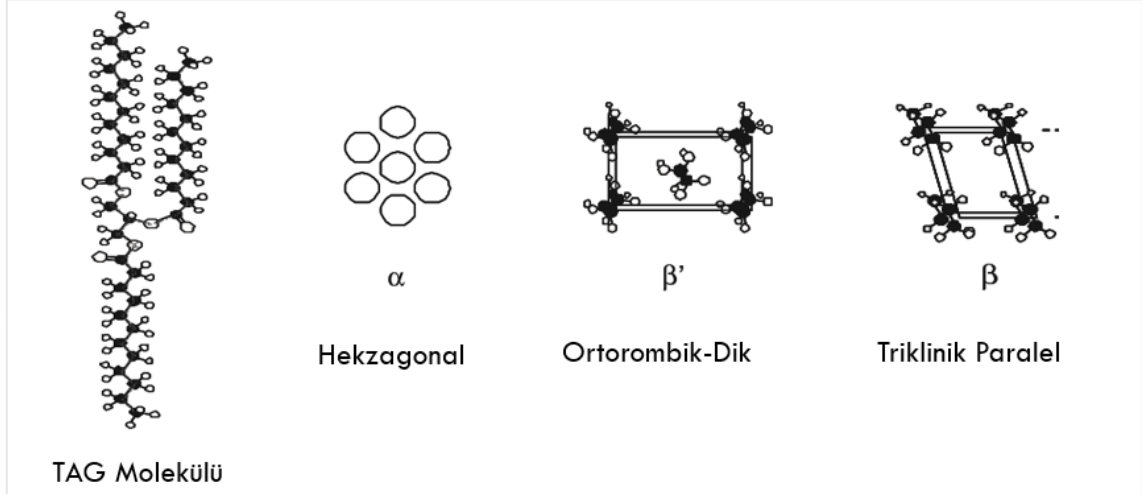
Şekil 2.5 TAG’ların kristalizasyonu

Şekil 2.5’de 1 numara kararlı çekirdek oluşumunu, 2 numara lamellerin birleşmesini, 3 numara lamellerin kristal nanoplateletlerini oluşturması(CNP, 4 numara CNP’lerin üst üste toplanmasını, 5 numara CNP yığınlarının oluşmasını, 6 numara CNP yığınlarının rastgele birleşerek kristalitleri oluşturmasını, 7 numara kristalitlerin kristalle dönüşümünü ve 8 numara ise üçboyutlu kristal ağ oluşumunu ifade etmektedir.

2.8 Polimorfizm

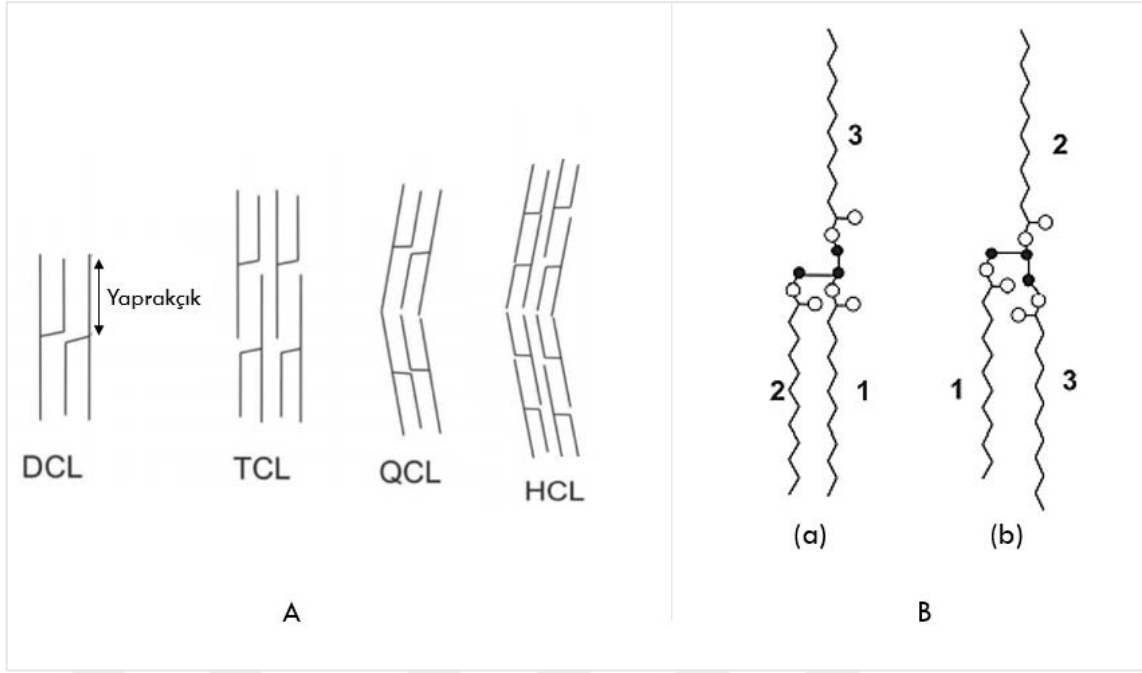
Polimorfizm, bir kimyasal bileşiğin farklı kristal yapıları oluşturma yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Doğada bulunan yağların neredeyse tümü polimorfik özelliktedir. Yağlar 3 ana polimorfik yapıya kristalleşirler: α (alfa), β' (beta-prime) ve β (beta) (Sasaki vd., 2012). Her polimorfun farklı kristal yapıları vardır. Bu nedenle, yoğunluk, erime noktası, genleşme katsayısı, ısı kapasitesi, kristal şekli ve ağ oluşumu gibi fiziksel özellikler bir polimorf yapıdan diğerine farklılık göstermektedir (Talbot, 2009). α , β' ve β polimorfik formlar alt hücre yapısına göre tanımlanmaktadır (Sasaki vd., 2012):

- α (alfa) formları altıgen (hekzagonal-H) bir alt hücre yapısına sahiptir.
- β' (beta-prime) formları ortorombik-dik bir alt hücre yapısına sahiptir.
- β (beta) formları triklinik paralel alt hücre yapısına sahiptir. Şekil 2.6'da polimorfik formların alt hücre yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Triasilgliserol kristallerinin alt hücre yapıları (Sasaki vd., 2012)

Alfa (α) polimorfik formu en dayanıksız form olup diğer formlara çok kolay bir şekilde dönüşür. β' formu ise yarı kararlı bir yapıda ve en uygun kristal morfolojisine sahiptir. β formu da en kararlı, yoğun form olup, büyük ve plate şeklinde kristal şekilleri oluşturma eğilimindedir. Kristal morfolojisi ve ağ yapısından dolayı β' polimorfu, margarin ve shortening yağlarda arzu edilmektedir. β formunun büyük ve plate benzeri kristal şekilleri, margarin ve shortening gibi yağlarda yapıyı olumsuz etkilediğinden bu yağlarda kullanımı arzu edilmez, çoğunlukla kakao yağının kullanıldığı gıda ürünlerinde bulunur (Sato ve Ueno, 2011). Yağların yapısı, TAG'ların zincir uzunluğu yapısına göre de değişiklik göstermektedir. Zincir uzunluğu yapısı çift (DCL), üçlü (TCL), quarto (QCL) ve hekza (HCL) olmak üzere 4 farklı şekildedir. Şekil 2.7(A)'da trigliserit kristallerinin zincir uzunluğu yapıları görülmektedir.



Şekil 2.7 Triasilgliserol kristallerinin zincir uzunluğu yapıları (Sasaki vd., 2012)

Alt hücre ve zincir uzunluğu yapılarına ilave olarak trigliseritlerdeki gliserol gruplarının düzeni de önemlidir. TAG kristallerinde iki çeşit gliserol düzeni vardır: akort çatal (tuning fork) tipi ve sandalye (chair) tipi (Şekil 2.7B). Beyaz halkalar oksijen atomu, siyah halkalar gliserol karbon atomlarını ve zikzak yapı da hidrokarbon zincirini ifade etmektedir (Sasaki vd., 2012).

2.8.1 Kakao Yağı Polimorfizmi

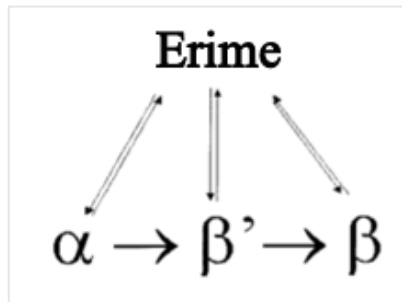
Kakao yağı temel olarak POP, POSt ve StOSt olmak üzere üç trigliserit molekülünden oluşmaktadır. Bu 3 trigliserit, kakao yağının % 60-% 85'ini oluşturur ve yağın kalan kısmı da StOO ve POO içermektedir. Kakao yağı polimorfik bir yağdır ve bu üç trigliserit molekülü polimorfizmde önemli rol oynamaktadır (Talbot, 2009). Bazı yağlarda üç temel polimorfik yapıya ek olarak birden fazla alt yapı tanımlanmıştır. Bu yağlardan biri olan kakao yağı 6 farklı polimorfik yapıya kristallenmektedir. Kakao yağındaki polimorfik yapıların isimlendirilmesi romen rakamları ile I-VI'ya kadar ya da yunan harflendirilmesi ile γ , α , β_2' , β_1' , β_2 ve β_1 şeklinde gösterilirler (Metin ve Hartel, 2005). Herbir kristal yapının erime noktası farklıdır.

Tablo 2.1 Kakao yağı polimorflarının erime sıcaklıkları (Pirouzian vd., 2020)

Polimorfik Yapılar	Erime Sıcaklıkları
Form I	16-18 °C
Form II	21-22 °C
Form III	25.5 °C
Form IV	27-29 °C
Form V	32-34 °C
Form VI	34-36 °C

2.8.2 Polimorfik Dönüşümler

Polimorfik formlar arasındaki dönüşümler Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Tüm bu formlar doğrudan eriyik yağdan veya birbirlerine dönüşerek elde edilebilir (Marangoni, 2002).



Şekil 2.8 Yağlardaki polimorfik dönüşümler

Yağlarda β' formundan β formuna meydana gelen polimorfik dönüşümler son ürünün bozulmasına neden olmaktadır (Sato ve Ueno, 2011). Yağlar genelde monotropik polimorfizme sahiptirler. Monotropik dönüşümlerde, farklı polimorflar bir arada bulunabilirler fakat tüm sıcaklık ve basınçlarda yalnızca bir form karardır. Burada yağ soğutulduğunda en az kararlı formlar önce

kristalleşirler ve daha kararlı formlara dönüşürler. Bu dönüşüm belli bir zaman içerisinde gerçekleşir. Polimorfik yapılar arasındaki bu dönüşüm için gerekli olan itici güç, *Gibbs* serbest enerjisi'ndeki fark ile ifade edilir:

G: H–TS

H entalpi, S entropi ve T sıcaklıktır. Gibbs serbest enerjisi, α polimorfu için en yüksek, β' polimorfu için orta, β polimorfu için en düşüktür (Douaire vd., 2014). Bu durum, daha yüksek erime sıcaklığına sahip polimorfların daha yüksek füzyon sıcaklıklarına sahip olmasının bir sonucudur (Himawan vd., 2006). Bu polimorfik yapılar artan stabilitelerine ($\alpha < \beta' < \beta$) göre kristalleşirler. Bundan dolayı, en düşük stabilitedeki polimorfik form düşük yüzey enerjisinden dolayı soğutulmuş yağda ilk önce kristalleşir. İnterpolimorfik geçişlerde ise sistem eriyiğe geri dönmeden tek yönlü gerçekleşir yani β polimorfu β' 'ye ve β' polimorfu α yapısına dönüşemez (Douaire vd., 2014). Genelde iki farklı dönüşüm bulunmaktadır.

1) Katı halden dönüşümler: Katı hal dönüşümü, kararsız α formu ya da β' formu, erime sıcaklıklarının (T_m) altında depolandığında meydana gelmektedir.

2) Eriyik'den dönüşümler: Eriyik aracılı dönüşümde, α veya β' formları, erime sıcaklıklarının (T_m) hemen üzerindeki sıcaklıklara ısıtılır ve daha kararlı formlar yeniden kristalleşir (Sato ve Ueno, 2011). Polimorfik dönüşümler özellikle yağ bileşimi, matriste bulunan bileşenler ve proses koşulları gibi faktörlerden etkilenirken, çikolata formülasyonunda kullanılan tatlandırıcılar ve emülgatörler de polimorfik dönüşümü etkilemektedir (Pirouzian vd., 2020).

Çikolatada kararsız yapıda polimorflar meydana geldiğinde, bu kararsız polimorflar daha kararlı polimorfik yapılara dönüşümlerle çikolatanın görünümünü ve dokusunu olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle stabilite ve raf ömrü açısından kakao yağında kararlı bir polimorfun oluşumu önemlidir. β_v ve β_{vi} polimorfik formları en kararlı polimorflar olup β_v polimorfu iyi erime özelliği ve tektüre sahipken β_{vi} yüksek erime noktasına sahip olmasından dolayı ağızda 'serin erime' hissine yol açmaz ve ağızda kuru bir hissiyat oluşturur (Talbot, 2009).

2.9 Temper Derecesi ve Ölçümü

Temper derecesi ve/veya katılaşmış yağ kristallerinin miktarı çikolatanın kalitesinin değerlendirilmesinde oldukça önemlidir. Çikolatanın yetersiz temperlenmesi, çikolatanın parlaklığının az ve raf ömrünün kısa olmasına neden olurken aşırı temperleme ise çikolatanın viskozitesinin artmasına ve parlaklığın az olmasına neden olur (Talbot, 2009). Sonuç olarak, çikolata oluşan yağ kristallerinin miktarı son ürün kalitesini önemli ölçüde etkilediği için temper derecesinin ölçülmesi gerekmektedir. Temper derecesinin belirlenmesinde farklı ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden çoğunun çalışma prensibi benzerdir: temperlenmiş çikolatayı soğutarak (buzlu su veya Peltier sistemi) soğutma eğrisi elde edilir.

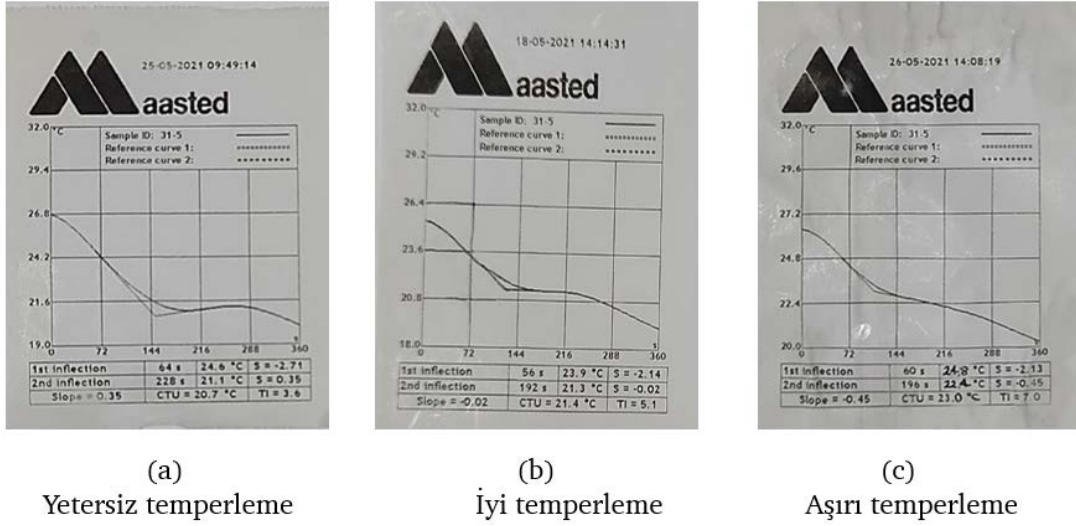
2.9.1 Tempermetre

Tempermetre, temper derecesinin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılan bir cihazdır. Tipik bir tempermetrede temperlenmiş çikolata örneği, taban kısmı buzlu su banyosu ile soğutulan bir metal borunun üst kısmına yerleştirilerek sıcaklık, zamanın bir fonksiyonu olarak termokupl ile ölçülür ve elde edilen eğri, çikolatadaki temper derecesini verir.

Bir malzeme kristalleştiğinde genellikle ısı verir. Bu, kristalleşmenin olmadığı sistemlerde beklenen soğutma profilinden sapmaya neden olur. Ortaya çıkan sapma, uygun temper değerinin elde edilmesine yardımcı olur. Tüm soğutma eğrileri çikolatadan ısının çıkmasıyla başlar, eğrilerin ikinci kısmı ise benzer olup son soğutmanın gerçekleştiği yerdir. Eğriler, orta kısımlarında önemli derece farklılık gösterirler. İyi temperlenmiş çikolatanın soğutma eğrisi plato gibi olmaktadır. Bunun dışında yaygın olarak kullanılan iki tane tempermetre cihazı kullanılmaktadır:

1. Manuel tempermetre, pre-kristalize edilmiş çikolatanın temper derecesini belirlemek için kullanılan basit bir yöntemdir. Cihaz, içerisinde bulunan termo-elektrikli soğutma ile çalışır ve yaklaşık 10 dakika gibi kısa bir zamanda ölçüm almaktadır. Temperlenmiş çikolata, tempermetre cihazına ait numune kabına doldurulur ve cihaza yerleştirilir. Çikolata örneği daha sonra standart koşullar

altında soğutulurak sıcaklık eğrisi elde edilir. Çikolatanın numune kabında katılaşmaya başladığı sıcaklığa (yani bükülme noktası) kristalleşme sıcaklığı denir. Elde edilen sıcaklık eğrisinde bükülme/kırılma noktasının eğimi, cihaz



Şekil 2.9 (a) yetersiz temperlenmiş, (b) iyi temperlenmiş ve (c) aşırı temperlenmiş sütlü çikolata örnekleri

tarafından belirlenir ve temper derecesi elde edilir. Temper derecesi, 'temperleme indeksi' adı altında sayısal bir değer olarak da ifade edilmektedir. Temper indeks değeri 1 ile 3 arasında ise temperlenmemiş bir çikolatayı, 4 ile 6 arasında ise iyi bir çikolatayı ve 7 ile 9 arasında ise, aşırı temperlenmiş bir çikolatayı göstermektedir (Talbot, 2009). Temperlenmemiş çikolatada çikolatanın kalıptan çıkarılması zorlaşır. Yetersiz temperlenmiş çikolatada kristalizasyon sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkması çikolatanın kendi kendine ısınmasına neden olur ve çikolatanın temperlenmesi yetersiz olur. İyi temperlenmiş çikolatada kristalizasyon sırasında açığa çıkan ısı ve soğutma ünitesi tarafından yayılan ısı geçici olarak dengededir. Aşırı temperlenmiş çikolatada ise çikolatada yüksek miktarda kristal çekirdeği bulunmaktadır. Kristalleşme daha da erken, ancak daha yüksek sıcaklıkta başlar. Sıcaklık daha yüksek olduğu için kristalleşme oranı (en azından başlangıçta) çok daha düşüktür. Buz ve çikolata arasındaki sıcaklık farkı daha da büyüktür, bu nedenle soğutma oranı daha yüksektir.

2. Otomatik tempermetre, temperlenmiş çikolatanın temper değerini sıralı olarak ölçen bir cihaz olup bu cihaz temperleme makinesinin çikolata boşaltma borusuna monte edilir. Çikolata borusundan çıkan çikolata rneği düzenli aralıklarla örnekleyiciye alınır ve çikolata termoelektrik olarak soğutulur ve katılaşır. Bir sensör sayesinde sıcaklık eğrisi elde edilir ve ekranda görülür. lm bittiğinde, katılaşmış çikolata rneği ısıtma silindirine yerleştirilir, eritilir ve daha sonra çikolata akışına tekrar eklenir. Tüm eğriler sürekli olarak kaydedilir (Talbot, 2009). Genel temper ölçüm metoduna ilave olarak, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), nükleer manyetik rezonans (NMR) ve x-ışını difraktometresi (XRD) cihazları ile de temper derecesi ölçümü yapılmaktadır (Pirouzian vd., 2020).

2.9.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Yöntemi

ikolatanın yapısında bulunan kristal çeşitlerini belirlemek için Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) de yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. DSC ile yapılan analizlerde doğru sonuç alabilmek için numune hazırlık aşamasının çok dikkatli bir şekilde yapılması gerekir. Bununla birlikte DSC yöntemi pahalı bir yöntemdir (Beckett, 2008). Katı bir yağ eridiğinde, ısı ortamdan uzaklaşır ve endotermik olay meydana gelir. Sıvı bir yağ, soğutulduğunda gizli füzyon ısısını serbest bırakarak kristalleşir. Bu kristalleşme olayı DSC cihazında ekzotermik olarak değerlendirilir (Pirouzian vd., 2020). DSC ile yapılan analizlerde örnek yaklaşık 10-20 mg arasında tartılarak metal bir kaba konulur ve kontrol numunesi (boş metal kap) ile arasındaki enerji değişimleri karşılaştırılır. Oluşan pikler, kristalin durumuna karşılık gelen sıcaklık aralıklarında meydana gelir. Bir kakao yağ örneğinde, birden fazla kristal çeşidinin olduğunu gösteren çeşitli pikler oluşabilir. DSC parametreleri kristalin erimeye başladığı başlangıç sıcaklığı (Tonset), erime hızının en yüksek olduğu tepe sıcaklığı (Tpeak), erimenin tamamlandığı u sıcaklığı (Tend) ve numunelerin tamamen erimesi için gereken enerji (ΔH) şeklindedir (Pirouzian vd., 2020).

2.9.3 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Yöntemi

Sıvı moleküller katı moleküllere göre çok kolay bir şekilde hareket ederler. Bu sıvı moleküllere manyetik alan uygulandığında bir düzene girmeye çalışırlar ve düzene girme oranları serbest ya da bağlı oldukları hakkında bilgi verir. Çikolatadaki katı / sıvı yağ oranını belirlemek için nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemi kullanılmaktadır (Beckett, 2008). Darbeli NMR ve sürekli tarama olmak üzere iki farklı NMR yöntemi bulunmaktadır. Çikolata örneklerinde katı yağ içeriğini belirlemek için darbeli NMR (pulsed = pNMR) kullanılır. Buna ek olarak, NMR çikolatada meydana gelen yağ kusmasına (fat bloom) neden yağ migrasyonunu belirlemek için de kullanılabilir (Pirouzian vd., 2020).

2.9.4 X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

X-ışını kırınımı ve radyo-izotop floresans teknikleri kullanılarak yağların polimorfik davranışlarının belirlenmesi son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kakao yağ kristallerinin formlarının belirlenmesinde çoğunlukla X-ışını kırınımı kullanılmaktadır (Pirouzian vd., 2020). X-ışınları kristal yüzeyine çarparak yansıtılır ve kristalde bulunan atom düzlemleri tarafından dağılır. Bu atomlar bir saçılma merkezi görevi görerek ikincil bir dalga yayar (kırınım). Tüm ikincil dalgalar birbirine müdahale etmesiyle ışın birçok özel yöne kırılır. Elde edilen sonuç ile kristal moleküler yapısını, kristal saflığını, kristal faz dönüşümlerini, kristal ve kristal kafes düzlemlerindeki atomların spesifik düzenlemeleri belirlenir (Pirouzian vd., 2020).

3.1 Materyal

3.1.1 Çikolata Örneklerinin Hazırlanışı

Çikolatada oluşan polimorfik çeşitlerin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen analizler için bitter, sütlü ve beyaz çikolata örnekleri Altınmarka Gıda'dan (İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir. Kuvertür halinde gelen çikolata örnekleri temperlemeden önce 45°C'de etüvde eritilerek çikolatadaki var olan kristallerin tamamının erimesi sağlanmıştır. Eriyik hale gelen çikolata örneklerinden 3 kg temperleme (Pomati T5, Italy) cihazına verilmiştir. Her bir çikolata örneği belirlenen sıcaklıklara (bitter için 29.0-29.5-30.0-30.5°C sütlü için 29.0-29.5-30.0-30.5°C ve beyaz için 28.0-28.5-29.0-29.5°C) 1 saat boyunca temperlenmiş ve 1., 15., 30., 45., 60.dk'larda temperlenen çikolata örnekleri analize tabi tutulmuştur.

3.2 Metot

3.2.1 Çikolata Örneklerinin Üretilmesi

Kaplama ve kalıplama prosesleri için kullanılan çikolataların yatışkan faz reolojik parametrelerinin belirlenmesi için tez çalışmasının bu kısmında kaplama ve kalıplamaya ait 2 farklı formülasyonlu sütlü çikolata üretilmiştir. Sütlü çikolata örneklerinin üretimi Tablo 3.1' de belirlenen miktarlara göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1 Kalıplama ve kaplama sütlü çikolata örneklerinin miktarları(g/100g)

Sütlü Çikolata	Kaplama(A)	Kalıplama(B)
Natural kakao likörü	13	13
Kakao Yağı	25	21
Yağlı Süt Tozu	12	12

Tablo 3.1 Kalıplama ve kaplama sütlü çikolata örneklerinin miktarları(g/100g)
(devamı)

Yağsız Süt Tozu	10	10
şeker	39,3	43,5
Lesitin	0,5	0,5
PGPR	0,2	0
Vanilin	0,02	0,02

Tablo 3.1’deki belirtilen miktarlara göre kalıplama ve kaplama prosesleri için sütlü çikolata örnekleri laboratuvar tipi çikolata melanjrnde elde edilmiştir. Her bir formülasyon için 6 kg miktarında sütlü çikolata üretilmiştir. Oda sıcaklığında katı formda bulunan kakao yağı, likör ile emülgatörler (lesitin, PGPR) belirtilen miktarlarda tartılarak 45°C’deki su banyosunda eritilmiştir. İlk olarak sıvı karışım çikolata melanjrne ilave edilmiştir. Daha sonra toz hammaddeler yavaş yavaş sıvı karışımın üzerine eklenmiştir. Sıvı ve toz karışımın çikolata melanjrne ilavesi şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Melanjrde ikolata üretimi adımlarından karıştırma, inceltme ve konçlama adımları gerçekleştirilmiştir. Toz karışımın ilave edilmesiyle birlikte sıvı ve toz form homojen bir şekilde karışmıştır. Hammaddeler iyice karıştıktan sonra elde edilen çikolata hamuru, melanjörde 8-10 saat boyunca inceltme işlemine tabi tutulmuştur. Konçlama adımı için melanjrn kapağı kullanılmamıştır.



a



b

Şekil 3.1 Sıvı(a) ve toz(b) karışımının melanjöre ilavesi

Böylece, ağızı açık bırakılan melanjörde havalandırma işlemi gerçekleştirilerek asidik bileşenlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen sütlü çikolata örnekleri daha sonra temperleme cihazında temperlenerek ilgili analizler uygulanmıştır. Şekil 3.2’de melanjörde elde edilen çikolatanın temperleme ve tempermetre cihazlarındaki görselleri verilmiştir.



Şekil 3.2 Melanjördeki çikolata örneğinin sırasıyla temperleme ve tempermetre cihazına konulması

3.2.2 Kaplama ve Kalıplama Sütü Çikolata Örneklerine Yapılan Analizler

3.2.2.1 Temper İndeks Değerinin Belirlenmesi

Temperleme cihazında farklı sıcaklıklarda temperlenen kaplama ve kalıplama sütü çikolata örneklerinin temper indeks değerleri tempermetre cihazı ile belirlenmiştir. Bu kapsamda temperleme prosesinin her aşamasında belirli sürelerde cihazdan çikolata örneği alınarak örneklerin zamana bağlı temper indeks değerleri ölçülmüştür.

3.2.2.2 Yatışkan Faz Reolojik Parametrelerinin Belirlenmesi

Çikolata örneklerinin kaplama ve kalıplama aşamaları için üretilen 2 farklı formülasyonlu sütü çikolata örneklerinin yatışkan faz reolojik parametreleri belirlenmiştir. Sütü çikolata örnekleri:

- i) Temperlenmemiş 45°C’de yarım saat bekletilen çikolata örneğinin 40°C’de standart metoda göre,
- ii) İdeal, yetersiz ve aşırı temperlenmiş çikolata örneklerinin 30°C’ye ayarlanan metoda göre ölçümleri alınmıştır.

Çikolata örneklerinin yatışkan faz ölçümlerinde silindirik prob (CC27, Anton Paar, Avustralya) kullanılmıştır. Analizde shear rate 0.5-40 1/sn arasında uygulanmıştır. Elde edilen shear rate ve shear stress değerleri, eşitlik 3.1’deki Casson model kullanılarak akma basıncı ve plastik viskozite parametreleri hesaplanmıştır.

$$\tau^{0,6} = \tau_0^{0,6} + \eta_{pl}\gamma^n \quad (3.1)$$

Denklemden τ , kayma gerilimi (shear stress); τ_0 , akış için gerekli kuvvet (yield stress); η_{pl} , plastik viskozite ve γ , kesme hızı (shear rate) değerini simgelemektedir (Rao, 1999).

3.2.2.3 Partikül Boyutunun Belirlenmesi

Sütü çikolata örneklerinin partikül boyutu mikrometre (Mitutoyo, Manufacturing Co.Ltd.,Japan) kullanılarak 0,001 mm hassasiyet ile ölçülmüştür.

3.2.2.4 Renk Değerlerinin Belirlenmesi

Sütlü çikolata örneklerinin renk değerleri kolorimetre cihazı (Chroma Meter CR-400, Konica Minolta, Japan) kullanılarak ölçümler alınmıştır. Her bir ölçüm 5 paralelli olarak gerçekleştirilmiştir. Çikolata örneklerinin L* (parlaklık), a* (± kırmızı-yeşil) ve b* (± sarı-mavi) renk değerleri elde edilerek Periche vd., (2015)'nin de kullandığı denklemler ile örneklerin kroma (C*) ve hue (h*) değerleri sırasıyla eşitlik 3.2 ve eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3.2)$$

$$h^* = \arctan(b^*/a^*) \quad (3.3)$$

3.2.3 Bitter, Sütlü ve Beyaz Çikolata Örneklerinde Oluşan Polimorfik Çeşitlerin Belirlenmesi

3.2.3.1 Temper İndeks Değerinin Belirlenmesi

Temperleme cihazında farklı sıcaklıklarda temperlenen bitter, sütlü ve beyaz çikolata örneklerinin temper indeks değerleri tempermetre cihazı ile belirlenmiştir. Şekil 3.3'de bitter, sütlü ve beyaz çikolata örneklerinin temperleme cihazındaki temperlenmeleri gösterilmiştir. Temperleme cihazında belirlenen sıcaklığa gelindiğinde, çikolata örneği cihazdan alınarak tempermetre kabına yerleştirilmiştir (Şekil 3.4). Tempermetre kabı (alüminyum lid), daha önceden soğutulan tempermetre cihazına yerleştirilerek analiz 8°C'de 6 dakika boyunca gerçekleşmiştir.



Şekil 3.3 Bitter, sütlü ve beyaz çikolata örneklerinin temperlenmelerine ait görüntü

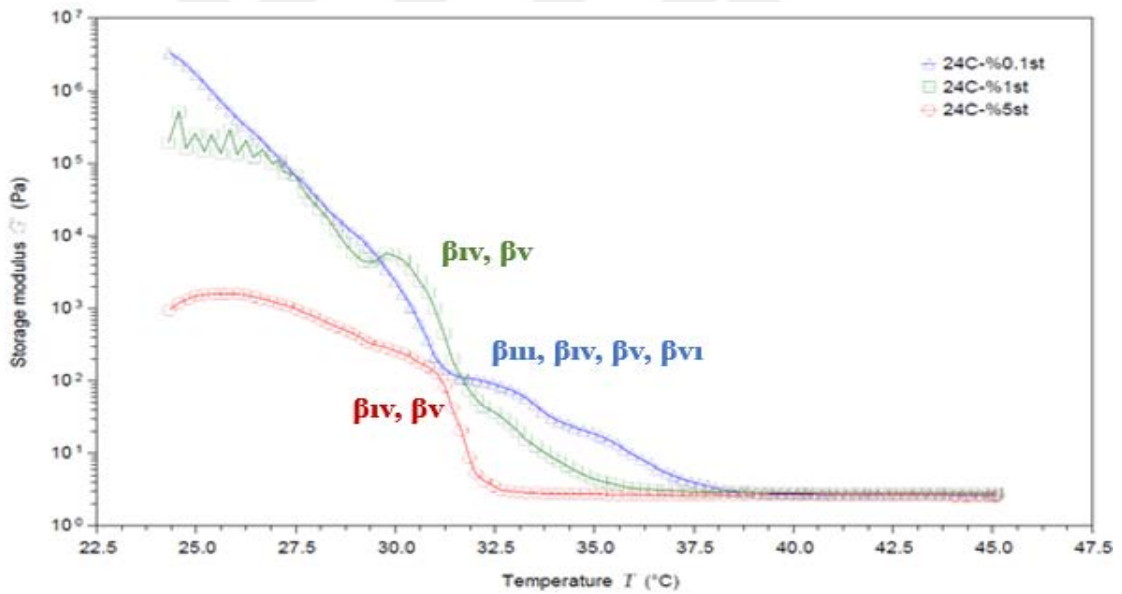
Analiz sonucunda çikolata örneklerinin zamana bağlı (1.,15.,30.,45.,60.dk) temper indeks değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3.4 Tempermetre kabı(alüminyum lid) ve tempermetre cihazı

3.2.3.2 Polimorf Çeşitlerinin Reometre ile Belirlenmesi

Bitter, sütlü ve beyaz çikolata örneklerinin G' (elastik modulus) değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi gözlemlenerek polimorf çeşitlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Kakao yağına ait polimorfik yapıların erime sıcaklıkları ve polimorf çeşitleri yapılan ön deneme sonuçlarına göre elde edilmiştir ve buna bağlı olarak bu analizin çikolata örneklerinde kullanımı uygun bulunmuştur. Şekil 3.5 incelendiğinde, %0.1, %1 ve %5 strain (kısmi deformasyon) uygulanan kakao yağı örneklerinde G' değerlerinin düşüşe geçtiği yerlerde oluşan polimorf çeşitlerini göstermektedir. Bu tez çalışmasında, bitter, sütlü ve beyaz çikolata örnekleri her bir çikolata çeşidi için belirlenen sıcaklıklarda (bitter için 29-29,5-30-30,5°C sütlü için 29-29,5-30-30,5°C ve beyaz için 28-28,5-29-29,5°C) temperlenmiş ve temperleme sırasında cihazdan alınarak zamana bağlı reometre analizi gerçekleştirilmiştir.

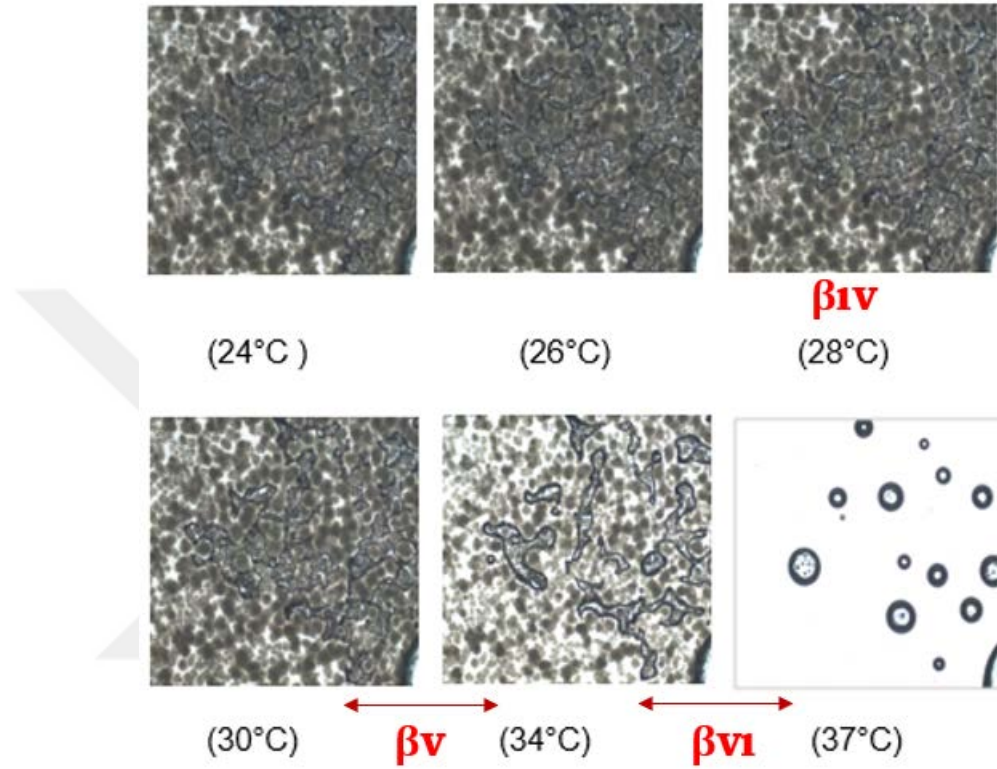


Şekil 3.5 %0.1, %1 ve %5 strain uygulanan kakao yağı örneklerinin G' değerlerindeki düşüş ile oluşan polimorf çeşitleri

Analiz 15-45°C arasında, 2.5°C/dk hız, gap: 0.55 ve %0.1 strain- frekans: 1 Hz değerinde uygulanmıştır. Bu analizde polimorf yapıların erime sıcaklıkları göz önüne alınarak polimorf çeşitleri değerlendirilmiştir.

3.2.2.3 Polimorf Çeşitlerinin Mikroyapısının Belirlenmesi

Kakao yağında yapılan ön denemelerde reometrede elde edilen sonuçlar ile mikroskop görüntülerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 3.6'da farklı sıcaklıklardaki kakao yağı görüntüleri arasında farklılıkların olması yapıda polimorfların oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.6 Farklı sıcaklıklardaki kakao yağına ait mikroskop görüntüleri

Li vd., (2021) çikolatadaki yağ, şeker ve kakao parçacıklarının mikroskopik karakterizasyonu için uygun ve kullanışlı bir yöntem olmasından dolayı polarize ışık mikroskopunu çalışmalarında kullanmışlardır. Bu tez çalışmasında çikolata örneklerine ait kristal oluşumu ve kristal erime görüntüleri peltier ısıtma/soğutma sistemine sahip mikroskop (Zeiss Axio Imager A2, Carl Zeiss, Germany) kullanılarak elde edilmiştir. Bitter, sütlü ve beyaz çikolata örnekleri için belirlenen sıcaklıklarda temperlenen çikolata örnekleri temperleme cihazından alınarak mikroskop lameline 1 damladan az olacak şekilde koyularak üzeri lam ile kapatılmıştır. Mikroskop peltier ısıtma/soğutma sistemi 15°C'ye ayarlanarak lamel mikroskop tablasına yerleştirilmiştir. Analiz 15-45°C arasında 2.5°C/dk hızla

gerçekleştirilerek çikolata örneklerinin erimesiyle çikolata örneklerinde oluşan polimorf eşitleri hakkında bilgi edinilmesi sağlanmıştır. Belirlenen her bir sıcaklık için zamana bağlı (1., 15., 30., 45 ve 60.dk) video görüntüleri 40x objektif lens ile alınmıştır.

3.2.2.4 Polimorf eşitlerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Belirlenmesi

Bitter, sütlü ve beyaz çikolata örnekleri için belirlenen sıcaklığa temperlenen çikolata örneklerinin erime profilleri diferansiyel taramalı kalorimetre (TA Q20, USA) cihazında belirlenmiştir. Analiz, 10-50°C arasında 2.5°C'dk hızla gerçekleştirilmiştir. Çikolata örneklerin için belirlenen her bir sıcaklıkta zamana bağlı (1., 15., 30., 45 ve 60.dk) erime profilleri elde edilmiştir.

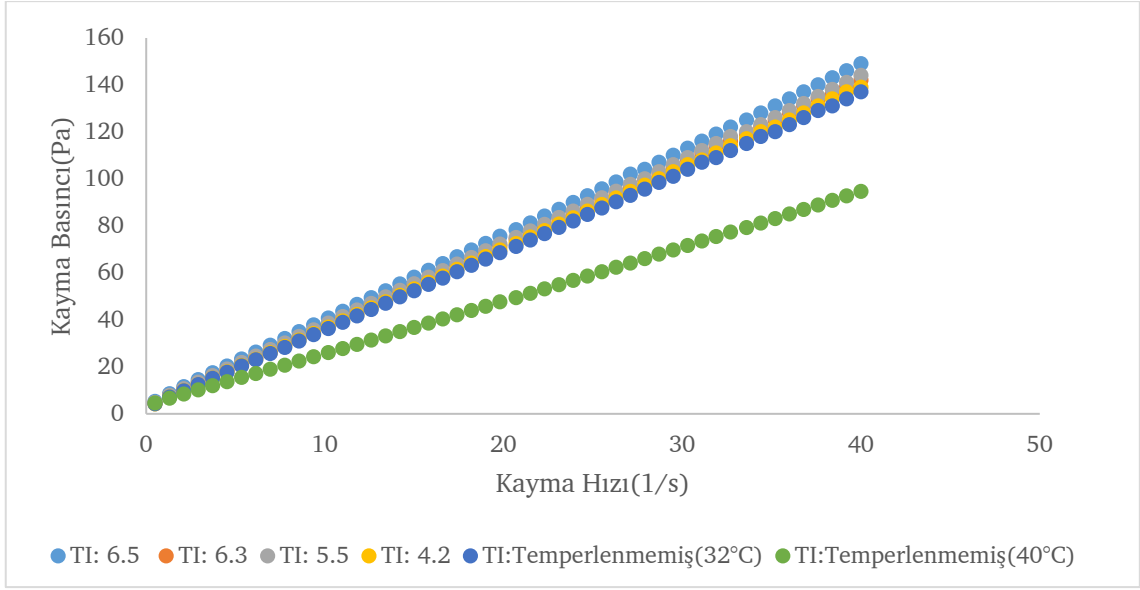
3.2.3.5 İstatiksel Analiz

Çikolata rnekleri için yapılan analizlerin sonuçları ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir. Analiz sonuçlarının istatistiksel açıdan önemini belirlemek için ANOVA varyans analizi gerçekleştirilmiştir. SPSS Statistics (20) programı kullanılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde istatistiksel açıdan önem seviyesini belirten $p < 0,05$ olarak kullanılmıştır.

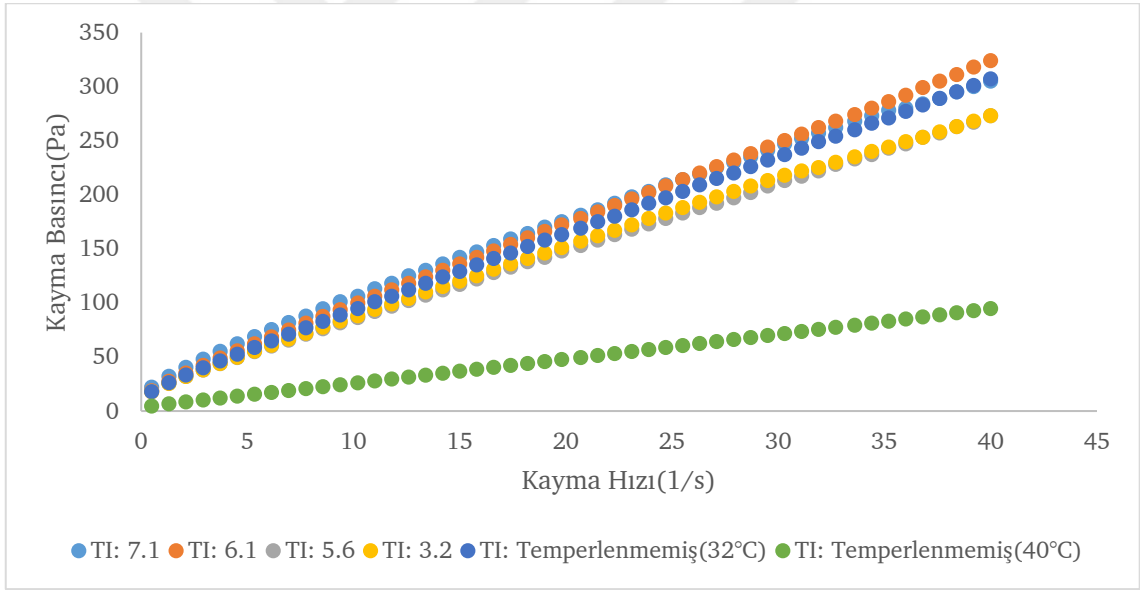
4.1 Kaplama ve Kalıplama Sütü Çikolata Örneklerine Yapılan Analizler**4.1.1 Sütü Çikolata Örneklerinin Reolojik Özellikleri**

Kaplama ve kalıplama prosesleri için üretilen sütü çikolata örneklerinin 40°C’de ve 30°C’de ölçülen kayma hızına karşılık kayma basıncı grafikleri sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir. Bileşimleri farklı olan sütü çikolata örneklerinin akış davranışı kayma incelmesi (shear thinning) olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, eritilmiş çikolatanın kayma incelmesi davranışı gösterdiği belirtilmiştir. Uygulanan kayma hızının etkisiyle moleküllerde yapısal bozulmalar ve düzleşmeler meydana gelir ve böylece moleküllerin birbiri üzerinden akışı kolaylaşmaktadır (Toker, 2016). Partiküllerin eriyik faz içerisinde akışını kolaylaştıran bu etki sebebiyle, çikolata kayma incelmesi akış davranışı göstermektedir.

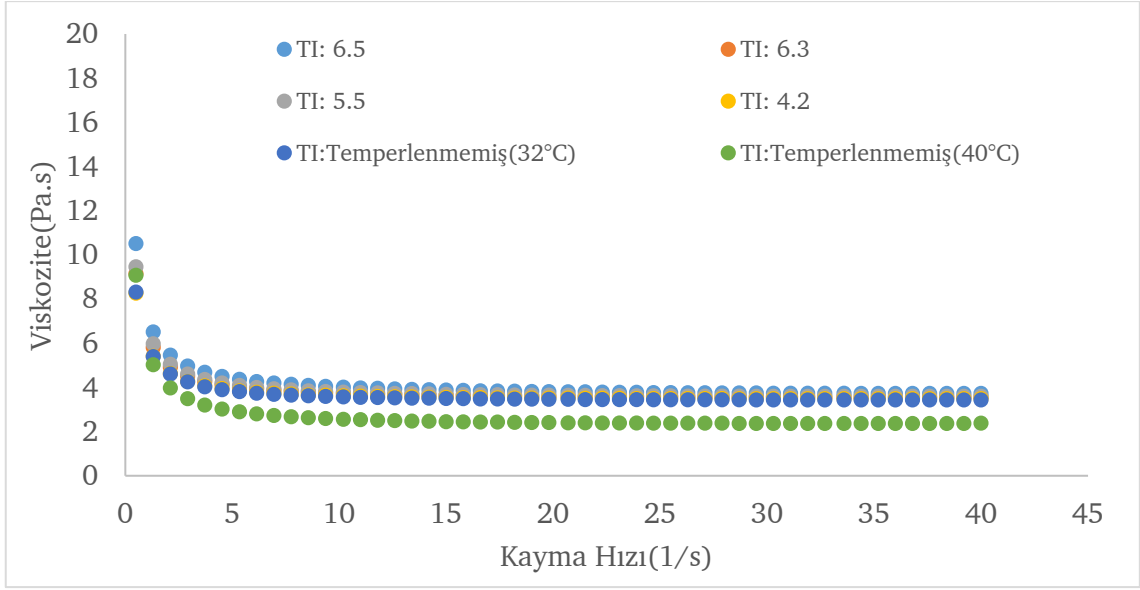
Standard metoda göre 40°C’de ölçümü alınan iki farklı formülasyonlu çikolata örneklerine ait kayma hızına karşılık kayma basıncı değerleri, 30°C’de ölçümü alınan çikolata örneklerine göre daha düşük değerlerde bir grafik oluşturmuştur (Şekil 4.1-4.2). Şekil 4.3 ve 4.4’de kaplama(A) ve kalıplama(B) prosesleri için üretilen farklı temper değerlerine sahip sütü çikolata örneklerinin viskozite grafikleri görülmektedir. Şekiller incelendiğinde, farklı temper değerlerine sahip sütü çikolata örneklerinin, kayma hızındaki artışa karşı viskozite değerlerinde azalma görülmektedir.



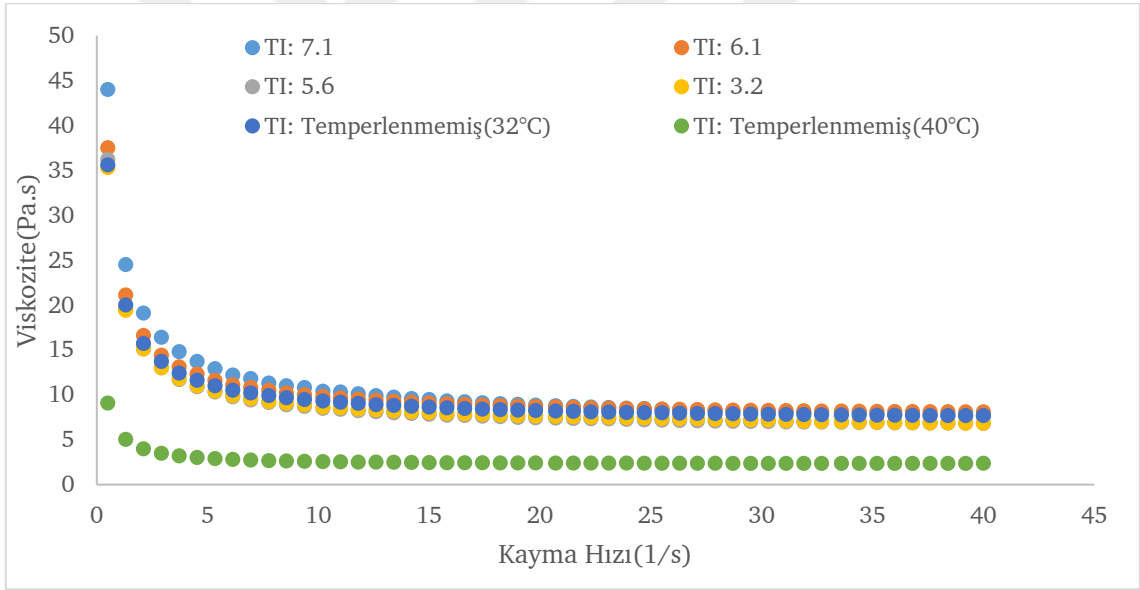
Şekil 4.1 Farklı temper indek değerine sahip kaplama prosesi için üretilen sütlü çikolatanın akış davranışı



Şekil 4.2 Farklı temper indek değerine sahip kalıplama prosesi için üretilen sütlü çikolatanın akış davranışı



Şekil 4.3 Farklı temper indek değerine sahip kaplama prosesi için üretilen sütlü çikolatanın viskozite grafiği



Şekil 4.4 Farklı temper indek değerine sahip kalıplama prosesi için üretilen sütlü çikolatanın viskozite grafiği

Kaplama(A) ve kalıplama(B) prosesleri için üretilen sütlü çikolata örneklerinin Casson model parametreleri Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır. Formülasyonları farklı olan iki sütlü çikolata örneklerinin farklı temper değerlerine ait R^2 değerleri benzer olup 0,99 değerindedir. Analizler ile elde edilen deneysel verilerin, model kullanılarak elde edilen tahmini verilere yakınlığını temsil eden R^2 değerlerinin

1'e yakın olması Casson modelin doğruluğunu ifade etmektedir. Elde edilen R^2 değerleri modelin sütlü çikolata örneklerinin akış davranışını doğru tahminlediğini göstermektedir. Casson modeline ait diğer parametreler ise akma basıncı ve plastik viskozitedir. Akma basıncı, bir materyalin akışa geçmesi için uygulanması gereken minimum enerji, plastik viskozite ise materyalin akışını sürdürebilmesi için gerekli olan enerji anlamına gelmektedir (Toker, 2016). Standard metoda göre 40°C'de ölçümü alınan A formülasyonlu (lesitin+PGPR) sütlü çikolata örneğinin akma basıncı ve plastik viskozite değerleri sırasıyla 1.2621 Pa ve 1.4866 Pa.s'dır. İyi temperlenmiş sütlü çikolata örneğinde ise bu değerler sırasıyla 1.0506 Pa ve 1.9964 Pa.s'dır. İdeal temper değerine sahip (CTU:5.6) olan B formülasyonlu sütlü çikolata örneğinin akma basıncı ve plastik viskozite değerleri ise sırasıyla 3.7146 Pa ve 2.722 Pa.s'dır.

Farklı temper indeks değerlerine sahip kaplama prosesi için üretilen sütlü çikolata örneklerinin Casson model parametreleri incelendiğinde, yetersiz temperlenmiş sütlü çikolata örneğinin akma basıncı değeri 0.877 Pa değerinde olup iyi temperlenmiş sütlü çikolata örneğinden azdır. Aşırı temperlenmiş sütlü çikolata örneğinin akma basıncı değeri ise 1.1974 Pa'dır. B formülasyonlu sütlü çikolata örneğinde en yüksek akma basıncı değerine sahip olan çikolata 4.6045 Pa değeri ile aşırı temperlenmiş (CTU:7.1) sütlü çikolatadır. Temper indeks değeri 6.1 olan bir diğer aşırı temperlenmiş sütlü çikolatanın akma basıncı ve plastik viskozite sırasıyla 3.636 Pa ve 3.0632 değerleri Pa.s'dır. Aşırı temperlenmiş çikolatada kakao yağı kristalleri büyük bir yapıdadır ve temperlenmiş çikolataya göre çok daha viskozdur. Bu durum, temperleme cihazından çikolata alınırken gözlemlenmiştir. Aşırı temperlenmiş çikolatanın akışı kolay olmaz ve bu durum da hava kabarcıkları gibi görünüm kusurlarına neden olur (Pirouzian vd., 2020).

Yetersiz temperlenen B formülasyonlu sütlü çikolata örneğinin akma basıncı 3.6465 Pa iken 32°C'de temperlenmemiş sütlü çikolata örneğinin akma basıncı değeri 3.5175 Pa'dır. 32°C'de temperlenmemiş sütlü çikolata örneğinin akma basıncı ve plastik viskozite değerleri 45°C'de eritilmiş ve 40°C'de ölçümü alınan sütlü çikolatanın değerlerinden oldukça yüksektir: 3.5175 Pa ve 2.6979 Pa.s. 40°C'de kristal bulunmayan sütlü çikolata örneklerinin akma basıncı ve plastik

viskozite değerleri, ideal temperlenmiş sütlü çikolata örneklerinin akma basıncı ve plastik viskozite değerlerinden farklıdır. Hem sıcaklığın etkisiyle hem de kristal oluşumu nedeniyle çikolata örneklerinin akış özelliklerinde farklılıklar meydana gelmiştir. Bu durum, 40°C’de ölçümü alınan çikolata örneklerine ait sonuçların, kalıplama ve kaplama proseslerinin asıl uygulama sıcaklığı olan 30°C’deki çikolata örneğinin akış parametreleri hakkında doğru ve uygun bilgi vermediğini göstermektedir. B formülasyonlu sütlü çikolata örneklerinin akma basıncı ve plastik viskozite değerleri A formülasyonlu sütlü çikolata örneklerine göre daha fazla değerlerde sonuç vermiştir. Bu durum, B formülasyonlu sütlü ikolatanın A formülasyonlu sütlü çikolatadan farklı olarak PGPR içermesiyle ilişkilendirilebilir. Sonuç olarak, PGPR akma basıncı değerini azaltan bir etki oluşturmuştur.

Stroppa vd., (2011) yaptıkları çalışmada benzer bir sonuç bulmuşlardır. Bu çalışmada, çikolata üretiminde kullanılan soya lesitini ve PGPR’ın çikolatanın reolojisi ve akma basıncı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Lesitin %0.1-0.3 arasında bir konsantrasyonda kullanımı akma basıncını etkilemezken, %0.3-%0.5 arasında kullanımı akma basıncını arttırmış ancak plastik viskoziteyi azaltmıştır. Yine aynı konsantrasyonlarda PGPR kullanımı plastik viskoziteyi etkilemezken çikolata numunelerinin akma basıncı değerleri üzerinde azaltıcı bir etki oluşturmuştur.

Yine lesitin ve PGPR kullanımının çikolatanın reolojik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, farklı oranlarda lesitin (0.250-0.500-0.437-0.375-0.313) ve PGPR (0.250-0-0.063-0.125-0.187) kullanılarak sütlü çikolatanın reolojik özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada, PGPR oranının artması ile akma basıncı değerinin azalması arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur. En düşük akma basıncı değeri lesitin:PGPR oranı 50:50 olarak uygulandığında elde edilmiş ve en düşük viskozite değerine 0.437 g Lesitin, 0.063 g PGPR kullanılan formülasyonda ulaşılmıştır. Sonuç olarak PGPR’ın akma basıncı ve viskozite değerleri üzerinde lesitinden daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Lesitin:PGPR oranı sütlü çikolatanın örneklerinin akma gerilimi ve viskozitesinin istatistiksel olarak anlamlı derecede etkilendiği bulunmuştur (Sözeri Atik vd., 2020).

Yapılan bir başka çalışmada, çikolata üretim adımlarının (karıştırma, ön-inceltme, inceltme, konçlama, temperleme) çikolatanın akış davranışı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çikolata üretimindeki tüm basamaklarda akma basıncı değerleri farklılık göstermiştir. Karıştırma adımından inceltme adımına kadar akma basıncı değeri artmıştır (6.87-11.97-35.7 Pa). Bu durum, partiküller arasındaki temas noktasının artmasına ve akışı başlatmak için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulması ile ilişkilendirilmiştir. Konçlama ve temperleme basamağı ile birlikte çikolata örneğinin akma basıncı değerleri azalmıştır. Özellikle, temperleme basamağında akma basıncı değeri daha da azalarak 1.95 Pa değerine ulaşmıştır. Bu durum, kakao yağının partikülleri sarması ile partiküller arasındaki etkileşimlerin azalması sonucunda gerçekleşmiştir (Virginia Glicerina vd., 2015).

Briggs ve Wang, (2004) kayma hızının ve temperleme süresinin akış davranışı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Kayma hızı 15 ve 30 $1s^{-1}$ olup temperleme süresi de 0-400-600-800 saniyelerdir. Sütü çikolata örneklerinin akma basıncı uygulanan kayma hızına ve temperleme süresine göre değişmiştir. Temperleme süresi arttıkça akma basıncının da arttığını elde etmişlerdir. Kayma hızı 15 $1s^{-1}$ olduğunda, akma basıncı değerleri (13.8 ve 15.4 Pa) ve plastik viskozite (4.3 ve 5.3 Pa.s) değerleri zamana bağlı olarak artmıştır. Kayma hızının 30 $1s^{-1}$ olduğu değerlerde örneklerin plastik viskozite değerleri de sırasıyla 3.8-4.4-5.1 ve 5.2 Pa.s olup süre ile beraber artmıştır.

Çikolata üretimi adımlarından olan temperleme prosesinin bitter kaplama çikolatasının reolojik özelliklerine etkisinin araştırıldığı bir başka çalışmada, üç farklı temperleme sıcaklığının akma basıncı ve plastik viskozite üzerindeki etkileri incelenmiştir. En yüksek soğutma sıcaklığında (27°C) akma basıncı 3.304 Pa değeri ile en düşük çıkmıştır. Temperlenmemiş çikolata örneğinin akma basıncı ve plastik viskozite değeri ise temperlenmiş örneklerle göre daha yüksek çıkmıştır (Quiñones-Muñoz vd., 2011).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, hem formülasyonun hem de üretim prosesinin çikolatanın akış davranışı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bu tez çalışmasında da uygulanan sıcaklıklardan dolayı akış davranışının farklı olduğu sonucuna

ulaşılmış ve elde edilen sonuçlarla kaplama ve kalıplama proseslerinde kullanılan çikolataların daha doğru bir şekilde değerlendirilmesinde başarılı olunduğu ifade edilebilir.

4.1.2 Sütli ikolata Örneklerinin Partikül Boyutu

Çikolata melanjöründe üretilen A ve B formülasyonlu sütli çikolata örneklerinin partikül boyutu değerleri mikrometre kullanılarak ölçölmüştür.

A örneğine ait ortalama ve standart sapma değeri $23,6 \pm 0,57$, B örneğine ait ortalama ve standart sapma değeri 23 ± 2 olup çikolata örneklerinin partikül boyutu değerleri arzu edilen düzeydedir.

4.1.3 Sütli ikolata Örneklerinin Renk Değerleri

Farklı temper değerlerine sahip A ve B formülasyonlu sütli çikolata örneklerinin renk değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Renk skalası 0 ile 100 arasında ölçölen L^* değeri ürün parlaklığı hakkında bilgi vermektedir. a^* değeri kırmızılık ve sarılığı, b^* değeri ise yeşillik ve maviliği temsil etmektedir. Kroma (C^*) ve hue (h) değerleri ise renk doygunluğu ve renk açısını simgelemektedir. İyi temperlenmiş (CTU:5.5) sütli çikolata örneğinin L^* , a^* , b^* , C^* ve h değerleri sırasıyla 48,84, 9,28, 6,95, 11,54 ve 36,83 olarak ölçölmüştür (Tablo 4.1 A). Temper indeks değerleri 6.3 ve 6.5 olan aşırı temperlenmiş sütli çikolata örneklerinin sırasıyla L^* değerleri 43,53-45,12, a^* değerleri 9,88-8,16, b^* değerleri 6,19-7,5, C^* değerleri 11,66-11,08 ve h değerleri 32,07-42,54 arasında değişmektedir.

Yetersiz temperlenmiş (CTU:4.2) sütli çikolata örneklerinin L^* değeri 46,06, a^* değeri 7,70, b^* değeri 7,88, C^* değeri 11,05 ve h değeri 45,49 olarak belirlenmiştir. 32°C’de temperlenmemiş sütli ikolatanın L^* değeri 44,98, a^* değeri 9,01, b^* değeri 8,24, C^* değeri 12,19 ve h değeri 42,62 olup 45°C’de herhangi bir temper değeri bulunmayan sütli çikolata örneğinin L^* değeri 44,08, a^* değeri 9,88, b^* değeri 11,32, C^* değeri 15,20 ve h değeri 49,34 olarak belirlenmiştir.

Farklı temper indeks değerine sahip sütli çikolata örneklerinin L^* , a^* , b^* , C^* ve h değerleri üzerine etkisini gösteren ANOVA varyans analizi sonuçları Tablo 4.1 ve

Tablo 4.2’de verilmiştir. A örneğine ait yetersiz, iyi, aşırı temperlenmiş ve temperlenmemiş sütlü çikolata örneklerinin L* değerleri benzer olup anlamlı bir farklılık çıkmamıştır ($p < 0.05$). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda 45°C’de temperlenmemiş sütlü çikolata örneğinin b*, C* ve h değerleri diğer sütlü çikolata örneklerine göre daha yüksek çıkmıştır. Aşırı temperlenmiş (CTU:6.3) olan örneğin 32,07 ile en düşük h* değerine sahip olduğu görülmüştür.

B örneğine ait renk değerleri incelendiğinde, ideal temperlenmiş çikolata örneğine ait L* değeri 41,41, a* değeri 9,88, b* değeri 11,9, C* değeri 15,47 ve h değeri 50,28 olarak ölçülmüştür. Aşırı temperlenmiş örneklerin renk değerleri sırasıyla L*:42,4-41,53, a*:9,05-9,71, b*:10,01-11,19, C*:13,55-14,84, h:48,44-49,12 değerleridir. 32°C’de temperlenmemiş sütlü çikolata örneği ile 45°C’deki sütlü çikolata örneğinin L* değerleri diğer çikolata örneklerinden farklıdır. Yetersiz temperlenmiş (CTU:3.2) sütlü çikolata örneğinin L* değeri 43,47, a* değeri 9,3, b* değeri 8,88, C* değeri 12,86 ve h değeri ise 43,65’dir. İdeal temper değerine sahip çikolatanın a*, b*, C* ve h değerleri diğer sütlü çikolata örneklerinin değerlerine göre daha yüksek çıkmıştır.

Sonuç olarak farklı temper indeks değerlerine sahip sütlü çikolata örneklerin renk değerleri ile 45°C’de ölçülen çikolata örneğinin renk değerlerini arasında bir farklılık mevcuttur. Bu farklılık, temperlenmiş çikolata örneklerinde oluşan kristallerin ışığı yansıtmasından ötürü meydana gelmiştir.

Tablo 4.1 Farklı temper indeks değerine sahip A formülasyonlu sütlü çikolata örneğinin renk değerleri

Temper Derecesi/Renk Değerleri	L*	a*	b*	C*	h
İdeal Temper(5.5)	43,84±0,8 ^a	9,28±0,1 ^a	6,95±0,14 ^{de}	11,54±0,15 ^{bc}	36,83±0,79 ^c
Aşırı Temper (6.3)	43,53±0,2 ^a	9,88±0,17 ^a	6,19±0,09 ^e	11,66±0,13 ^{bc}	32,07±0,67 ^d
Aşırı Temper (6.5)	45,12±0,7 ^a	8,16±0,15 ^{bc}	7,5±0,25 ^{cd}	11,08±0,24 ^c	42,54±0,92 ^b
Yetersiz Temper(4.2)	46,06±3,08 ^a	7,70±0,8 ^c	7,88±1,18 ^{bcd}	11,05±1,02 ^c	45,49±4,96 ^{ab}
Temperlenmemiş (32°C)	44,98±1,3 ^a	9,01±0,55 ^{ab}	8,24±0,54 ^{bc}	12,18±0,57 ^{bc}	42,62±2,51 ^b
Temperlenmemiş (45°C)	44,08±0,6 ^a	9,88±0,49 ^a	11,32±0,68 ^a	15,20±1,15 ^a	49,34±0,73 ^a

Tablo 4.2 Farklı temper indeks değerine B formülasyonlu sütlü çikolata örneğinin renk değerleri

Temper Derecesi/Renk Değerleri	L*	a*	b*	C*	h
İdeal Temper(5.6)	41,41±0,4d	9,88±0,1a	11,90±0,4a	15,47±0,4a	50,28±0,7a
Aşırı Temper (7.1)	42,4±0,4d	9,05±0,3b	10,01±0,7c	13,55±0,5bc	48,44±1,04a
Aşırı Temper (6.1)	41,53±0,7d	9,71±0,2a	11,19±0,2ab	14,84±0,17a	49,12±0,8a
Yetersiz Temper (3.2)	43,47±0,4c	9,30±0,09b	8,88±0,2d	12,86±0,2c	43,65±0,5b
Temperlenmemiş (32°C)	50,09±0,7a	7,7±0,3c	7,24±0,4e	10,58±0,3d	43,24±2,3b
Temperlenmemiş (45°C)	44,79±0,8b	9,07±0,3b	10,55±0,8bc	13,92±0,8b	49,28±1,1a

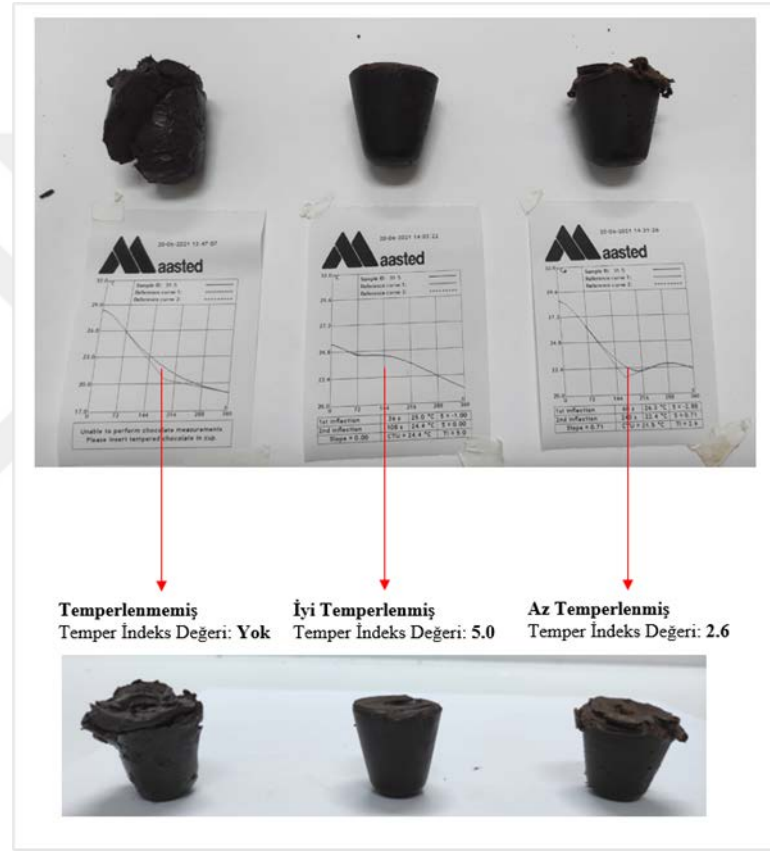
Afoakwa vd., (2008) Farklı temper değerlerine sahip (ideal temper, aşırı temper ve yetersiz temper) ve partikül boyutu 18, 25, 35 ve 50 μm olan bitter çikolataların mekanik özellikleri ve görünüm üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çikolata örnekleri, 14 gün boyunca $20\pm 2^\circ\text{C}$ de bekletilmiş ve sonrasında analizler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, aşırı temperlenmiş çikolatada partikül boyutu arttıkça L^* , C^* ve h° değerleri azalmıştır. Yetersiz temperlenmiş bitter çikolata örneğinin L^* değeri artan partikül boyutuna göre sırasıyla 81,47-80,6-80,1-78,76 değerlerini vermiştir. Yetersiz temperlenmiş çikolata örneklerinin L^* değerleri ideal temperlenmiş ve aşırı temperlenmiş çikolata örneklerine göre nispeten daha yüksek bir değerde sonuç vermiştir. Bu durum yetersiz temperlenmiş çikolata örneklerinde yağ kusmasının meydana gelmesiyle açıklanmıştır. Yağ kusması oluşan çikolata örnekleri daha fazla ışık saçmaya eğilimlidirler. Yüksek saçılma katsayılarına sahip olmaları L^* değerlerinin yüksek çıkmasına neden olmuştur. Gıdaların rengi, saçılma ve yüzey morfolojisi gibi çeşitli optik olaylardan etkilenir. Bu nedenle görünümün ölçülen renk üzerindeki etkisinin doğru bir şekilde anlaşılması çok önemlidir. Bu çalışmada yetersiz temperlenmiş çikolata örneklerinin, ürünlerin görünümü ve parlaklığı üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Bir başka çalışmada, partikül boyutu dağılımı (18-25-35-50 μm) ve yağ içeriği (%25-30-35) ile lesitin (%0.3-0.5) içeriğinin bitter çikolatanın renk özelliklerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada partikül boyutu ve yağ içeriği arttıkça örneklerin L^* , C^* ve h° değerleri azalmıştır. Partikül boyutu 35-50 μm olan örneklerin L^* değerleri sırasıyla 40,94 ve 33,25 değerlerinde elde edilmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonucuna göre partikül boyutu dağılımı ve yağ içeriği önemli ölçüde ($P < 0,001$) L^* , C^* ve h° renk parametrelerini etkilerken, lesitin görünüm üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı sonucuna ulaşılmıştır (Afoakwa vd., 2008a)

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, çikolata örneğinin temper durumu ve partikül boyutunun çikolatanın rengini ve görünümünü etkilediği görülmektedir. Ürün parlaklığı ve rengi tüketicinin satın alma potansiyelini önemli derecede etkilemektedir. Bu nedenle, çikolata üretiminde kullanılan hammaddeler ve uygulanan prosesler dikkatlice seçilmelidir.

4.2 Bitter Çikolata Örneklerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar

Yapılan ön denemeler sonucunda bitter çikolata örneklerinin 29°C, 29.5°C, 30°C ve 30.5°C sıcaklıklarına temperlenmesi uygun bulunmuştur. Bu amaçla, her bir sıcaklığa temperlenen bitter çikolata örneklerinin zamana karşı (1.dk-15.dk-30.dk-45.dk-60.dk) temper indeks değerleri ölçülmüştür (Tablo 4.3). Temperleme sonucunda az temperlenmiş, temperlenmemiş ve iyi temperlenmiş bitter çikolata örnekleri elde edilerek örneklerin renk ve tekstür özellikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Farklı temper indeks değerlerine sahip bitter çikolata örnekleri

Şekil 4.5 incelendiğinde, iyi temperlenmiş çikolata örneğinin yüzeyinin diğer örneklerle göre daha parlak ve yapısının da sağlam olduğu görülmektedir. Temperlenmemiş çikolata örneği en dayanıksız formda olup, tempermetre kabından çıkarılırken kaba yapıştığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.5’ de bahsedilen bu durum görülmektedir. Az temperlenmiş bitter çikolata örneğinin yüzey parlaklığı

ve yapısı temperlenmemiş çikolata örneğine kıyasla daha iyi olup yine istenilen formda olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.3 Bitter çikolata örneklerinin zamana bağlı temper indeks değerleri

Sıcaklık/Temper Süresi	1.dk	15.dk	30.dk	45.dk	60.dk
29°C	3.2	4.3	2.9	2.4	3.0
29.5°C	5.1	3.4	2.8	2.6	3.7
30°C	4.3	2.8	1.6	6.8	2.1
30.5°C	5.0	4.9	4.0	2.9	4.2

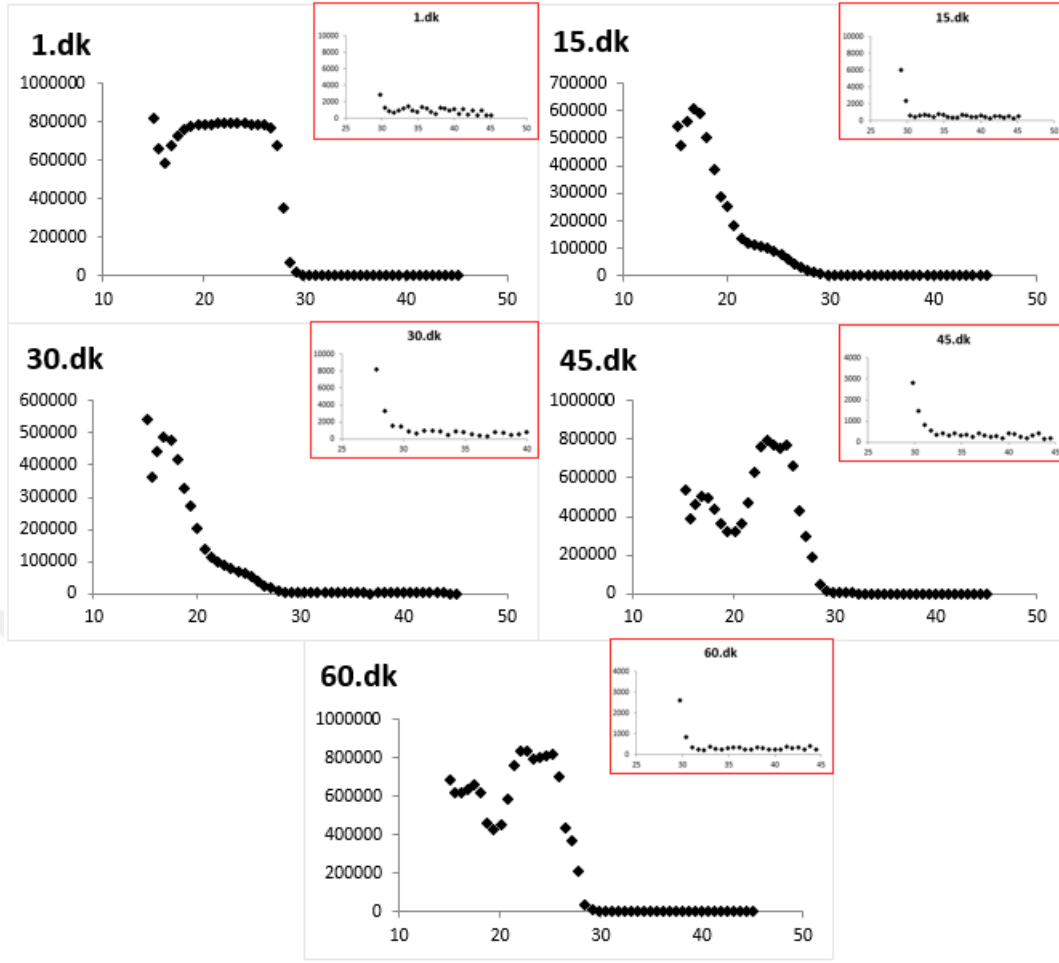
Temper indeks değeri tüm örnekler için zamanla değişmekte olup, genel olarak bir azalış göstermiştir (Tablo 4.3). Bitter çikolata örnekleri 30.5°C’de diğer sıcaklıklara göre daha iyi temperlenmiştir. Bitter çikolatanın 29°C ve 29.5°C’lerde düşük temper indeks değerlerine sahip olduğu Tablo 4.2’den görülmektedir. Bu durum bitter çikolatanın temperlenmesi için 29°C ve 29.5°C sıcaklıklarının yetersiz olduğunu gösterir. Bitter çikolatanın 30°C’de 30. dakikada temperlenmesi sonucunda temper indeks değerinin 1.6’ya düşmesi ve ardından 45 dakikada 6.8’e çıkmasıyla büyük bir dalgalanma olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklığın ve temperlemedeki ilk yarım saatin bitter çikolatanın yapısındaki β_v polimorfunun oluşmasında önemli olduğu açıkça görülmektedir.

Temperleme cihazından alınan bitter çikolata örnekleri, reometre cihazına alınarak sıcaklık değişimine bağlı G' değerinin değişimi incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı elde edilen G' (elastik modulus) değerinin düşüşe geçtiği noktalar ile bitter

çikolata örneklerinde oluşan polimorf çeşitleri hakkında bilgilere ulaşarak sonuçlar yorumlanmıştır. 29°C’de temperlenmiş bitter çikolata örneklerinin reometre analizine ait sonuçlar Şekil 4.6’ da gösterilmiştir. Şekil 4.6 incelendiğinde, G' değerinin sabit olduğu kısımlar oluşan polimorfların o sıcaklık aralıklarında kristal yapıyı koruduklarını göstermektedir. G' değerinin keskin bir düşüşe geçtiği noktada ise yapıda oluşan polimorfun o noktada erimeye başladığı söylenebilir. Sözeri Atik vd., (2020) benzer bir çalışmada G' değerinin düşüşe geçtiği noktayı polimorfik yapıların erimesiyle ilişkilendirmiştir. Bu durumda, reometre sonuçları incelendiğinde:

- 1. dakikada: β_{IV} , β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_{IV}
- 30. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_{IV} , β_V
- 45. dakikada: β_{III} , β_V
- 60. dakikada: β_{III} , β_V

polimorflarının oluştuğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta temperlenen bitter çikolatada çoğunlukla β_{III} ve β_V polimorfları meydana gelmiştir. Şekil 4.6 incelendiğinde, 25°C’den sonra G' değerinin azaldığı noktalar kırmızı ana hatlı grafikte ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.6 29°C’de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen bitter çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

29°C’de temperlenen bitter çikolata örneğine ait mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çikolatadaki polimorfik yapıların belirlenmesine yönelik polarize ışık mikroskopunun kullanımı ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Çoğunlukla kakao yağındaki polimorfik yapıların belirlenmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Himawan vd., (2006). farklı polimorfik yapıların çeşitli morfolojiler sergilediğini ve bunların da:

- α -formunun amorf yapıda küçük bir kristal kütleleri şeklinde,

- β' formunun ise genellikle hacimli bir şekle sahip veya sferulitik (aynı merkezi çekirdekten radyal olarak büyüyen birçok kristal şeritten oluşur) şeklinde,

- β -formunun da çoğunlukla bir iğne şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. Genellikle yağ kristalleri sferülit olarak büyümektedir, fakat aynı TAG sisteminde bile kristalleşme koşullarına bağlı olarak çok önemli değişimler meydana geldiğini vurgulamışlardır.

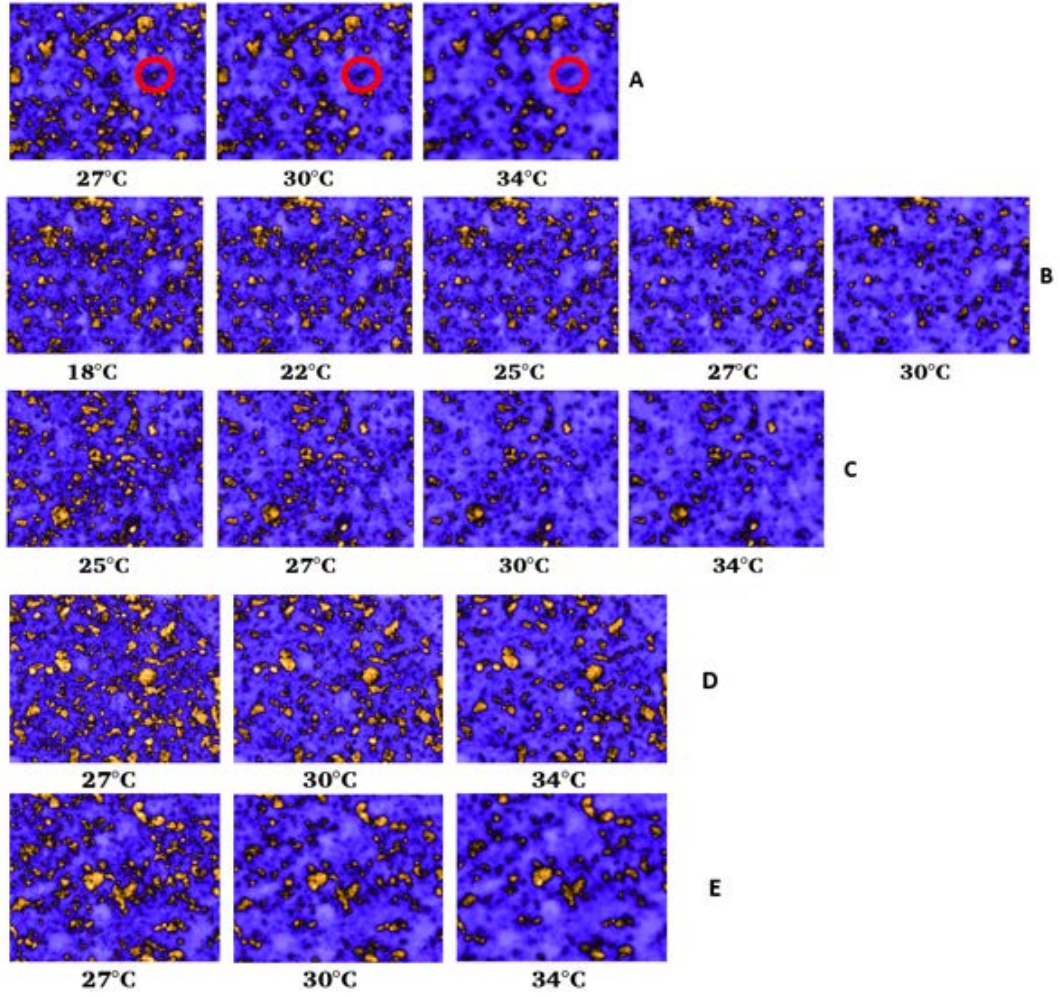
Chen vd., (2021) çalışmalarında rafine kakao yağı ve çikolataya çeşitli küçük trigliserit olmayan lipidik bileşenlerin eklenmesinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Polarize ışık mikroskobu ile elde edilen tüm görüntülerde tüy benzeri sferulitik yapıların oluştuğunu bulmuşlardır ve bu görüntüler arasında çok küçük bir farklılık meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Yapılan diğer bir çalışmada farklı partikül boyutuna ve farklı yağ konsantrasyonuna sahip bitter çikolata örneklerinde, şeker kristallerinin ağ yapısı, partiküller arası etkileşim kuvvetlerini ve partikül-yağ faz davranışını belirlemek için polarize ışık mikroskobu kullanmıştır. Burada, kakao katıları, şeker kristalleri ve yağ fazı belirlenmiştir (Afoakwa vd., 2009). Li vd., (2021) de yağ ve şekeri parlak kristal, kakao tozunu ise kahverengi/daha karanlık parçacıklar olduğunu belirtmiştir.

Polarize ışık mikroskobu kullanılarak çikolata ile ilgili yapılan çalışmalardan birinde, kakao yağı ile 50g/100g miktarında ikame edilerek 3 farklı oleojel kullanılmıştır. Burada 3 farklı oleojel ilaveli çikolata örnekleri ile kontrol bitter çikolata örneğinin farklı koşullarda 60 gün boyunca depolanması incelenerek, oleojelin yağ kusması üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kontrol bitter çikolata örneğinde zamanla ve koşullara bağlı olarak yağ kusması (çikolata yüzeyinde beyazı

msı bir pus) gözlemlenmiştir. Bunun aksine, tüm koşullarda oleojel bazlı çikolatalarda meydana gelen yağ kusması bitter çikolataya kıyasla çok daha az olmuştur. Çalışma sonucunda, oleojel bazlı çikolatanın yağ kusması oluşumunu geciktirme üzerindeki olumlu etkisi, PLM görüntüleri ile doğrulandığı sonucuna varılmıştır (Li vd., 2021).

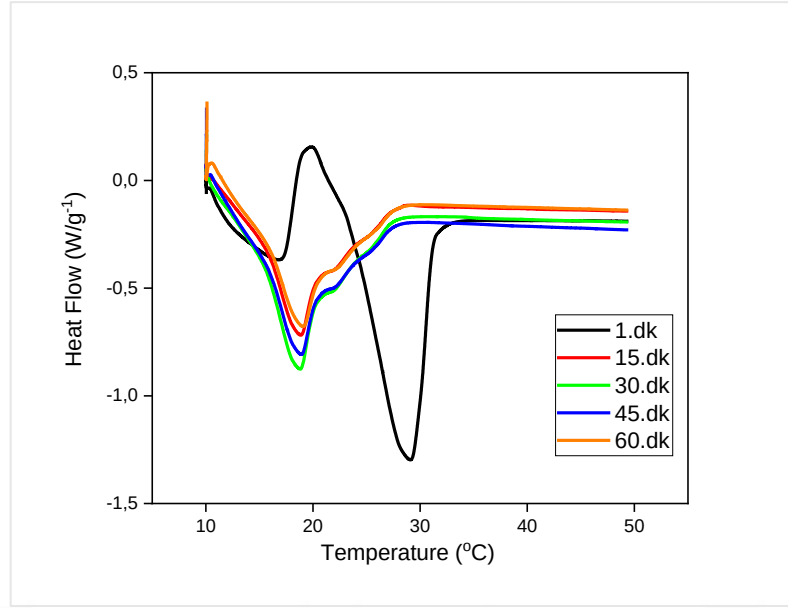
Biswas vd., (2017) ve Jin vd., (2019) bitter çikolata ve yağ kusmasının oluşumu ile ilgili çalışmalarında polarize ışık mikroskobunu kullanmışlardır.



Şekil 4.7 29°C’de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Bu tez çalışmasında, 29°C’de temperlenen bitter çikolata örneğinin mikroskop görüntüleri reometre sonuçları ile uyumludur. Sıcaklıklar arasında oluşan farklılıklar temsili olarak A örneğinde kırmızı daire içerisinde gösterilmiştir. Çikolatanın yoğun yapısından dolayı çikolatadaki polimorf çeşitleri net ve belirgin olarak elde edilememiştir. Sarı renkli kısımlar şeker kristalleri ve kakao yağı kristallerini, mavi renkli kısım ise kakao partiküllerini temsil etmektedir. Sarı renkli kısımda meydana gelen çok küçük farklılıklar, çikolata örneklerinde oluşan polimorf çeşitlerinin eridiğinin bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. Şekil 4.8’de örneklere ait DSC sonuçları verilmiştir.

Şekil 4.8’deki termogramlar kullanılarak Tablo 4.3’deki erime parametreleri elde edilmiştir.



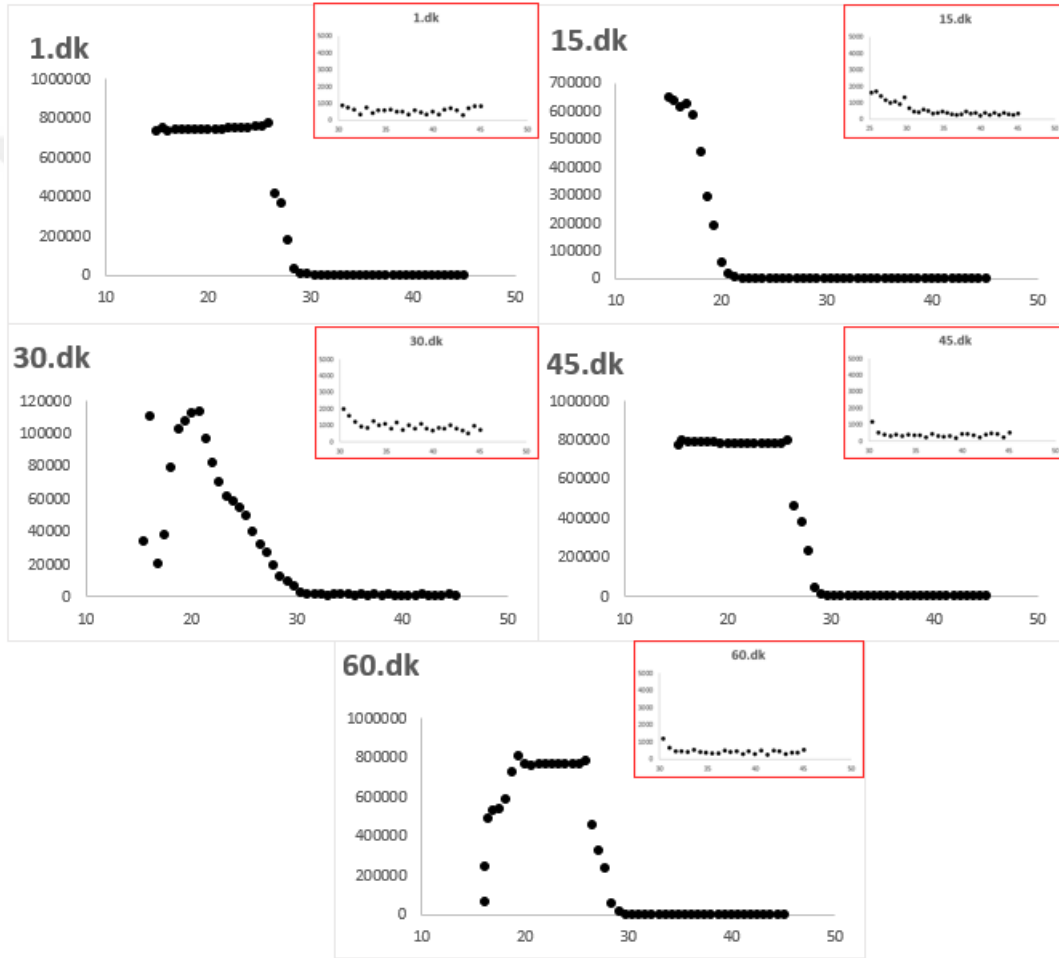
Şekil 4.8 29°C’de dakika temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime profili

Şekil 4.8 incelendiğinde genel olarak 20°C, 25°C ve 27°C civarlarında gözlemlenen pikler, örneklerde β_{II} , β_{III} ve β_{IV} polimorflarının oluştuğu göstermektedir. Termogramlardan elde edilen sonuçlara göre sonuçlara göre 20°C’de gözlemlenen büyük pike ait erime parametreleri Tablo 4.4’de verilmiştir. 1.dakikada temperlenen örnekte 2 adet pik oluşmuştur. İkinci pike ait T_{pik} değeri 29-30°C arasındadır.

Tablo 4.4 29°C’de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Bitter (29°C)	$T_{ilk}(^{\circ}C)$	$T_{son}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{erime} (j/g)$
1.dk	14.91	19.07	2.26
15.dk	15.75	20.96	5.007
30.dk	15.63	20.75	5.04
45.dk	15.46	20.87	5.09
60.dk	15.67	21.25	4.66

Bitter ikolata örneğine ait T_{ilk} değerleri 1.dakikadaki ikinci pik değeri hariç 14-15°C arasında, T_{son} değerleri ise 19-21°C arasındadır. Örneklere ait erime entalpileri ise 2.26 j/g değeri ile en düşük 1.dakikada temperlenen örnekte elde edilmiştir. Beckett, (2008), aynı örnekte birden fazla kristal çeşidinin mevcut olduğunu gösteren birkaç farklı pik noktası oluşabiliceğini belirtmiştir. Bu durum aynı örnekte birden fazla kristal formun oluştuğunu göstermektedir. Bir sonraki temperleme sıcaklığı olan 29.5°C'de temperlenen bitter çikolataya ait reometre sonuçları şekil 4.9'da gösterilmiştir.



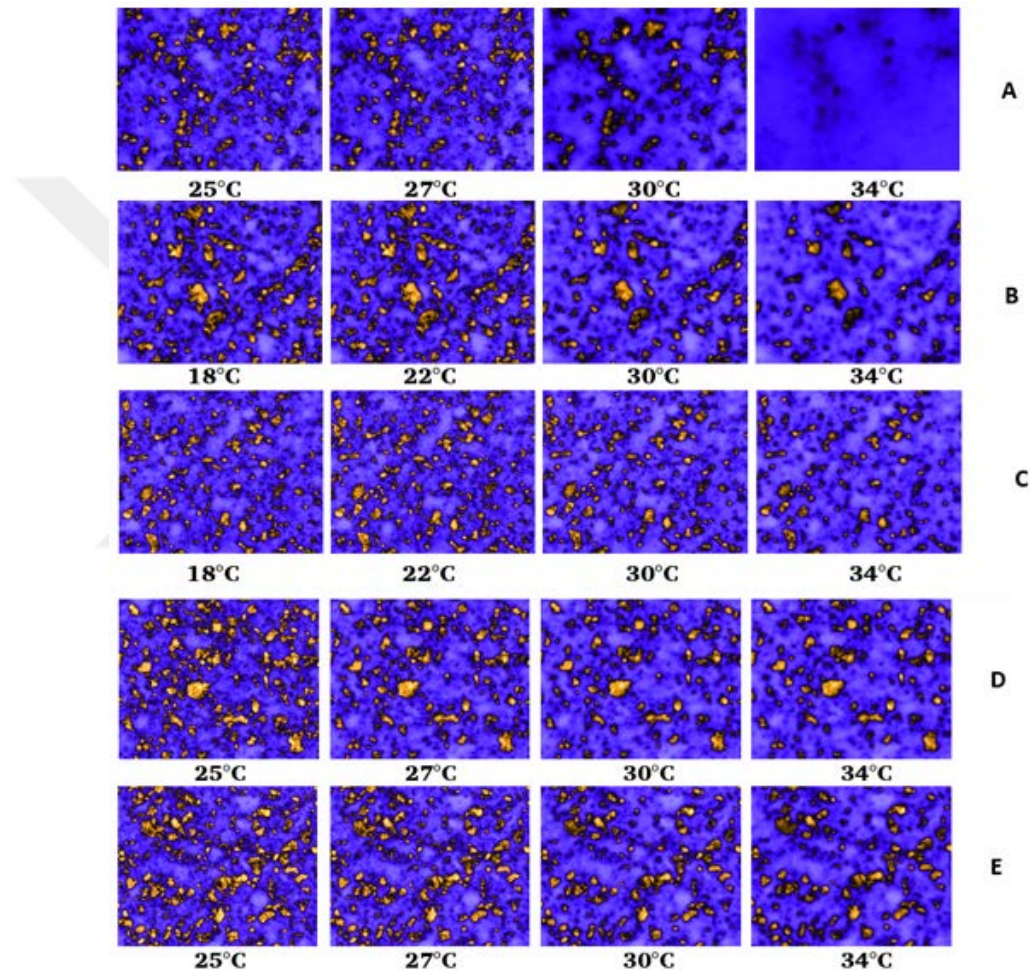
şekil 4.9 29.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen bitter çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

şekil 4.9 incelendiğinde, 29.5°C'de temperlenen bitter çikolata örneğinde:

- 1. dakikada: β_{IV} , β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_V

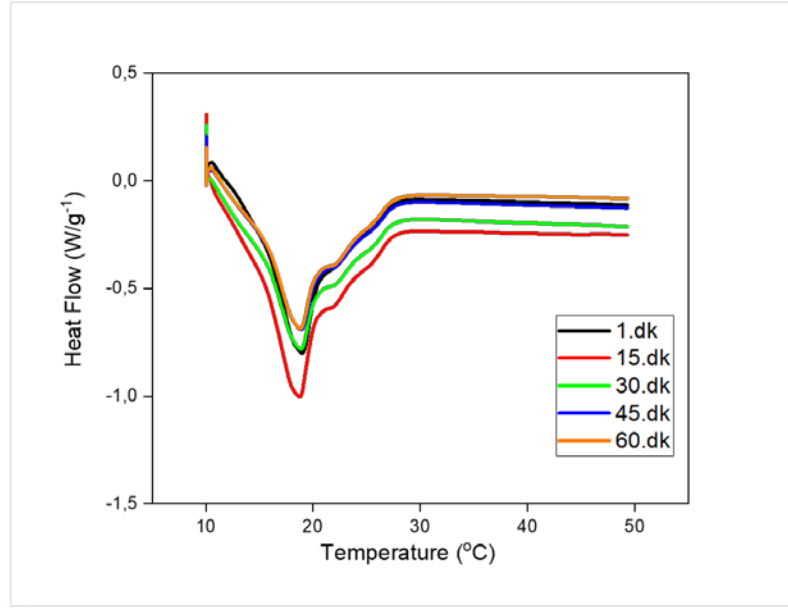
- 30. dakikada: β_{II} , β_V
- 45. dakikada: β_{IV} , β_V
- 60. dakikada: β_{IV} , β_V

polimorflarının oluştuğu sonucuna varılmaktadır. Zamana bağlı temperlenen bitter çikolata örneğinde tüm dakikalarda temperlenen bitter örneğinde β_V kristal formu oluşmuştur. 29.5°C'de temperlenen bitter çikolata örneğine ait mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 29.5°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Şekil 4.10'da ki mikroskop görüntüleri incelendiğinde A örneğinde sarı renkli kısımda meydana gelen değişimler sonucunda çikolata örneğinin yapısında β_{IV} ve β_V polimorflarının oluştuğu görülmektedir. Elde edilen mikroskop görüntüleri reometre sonuçları ile uyumludur.



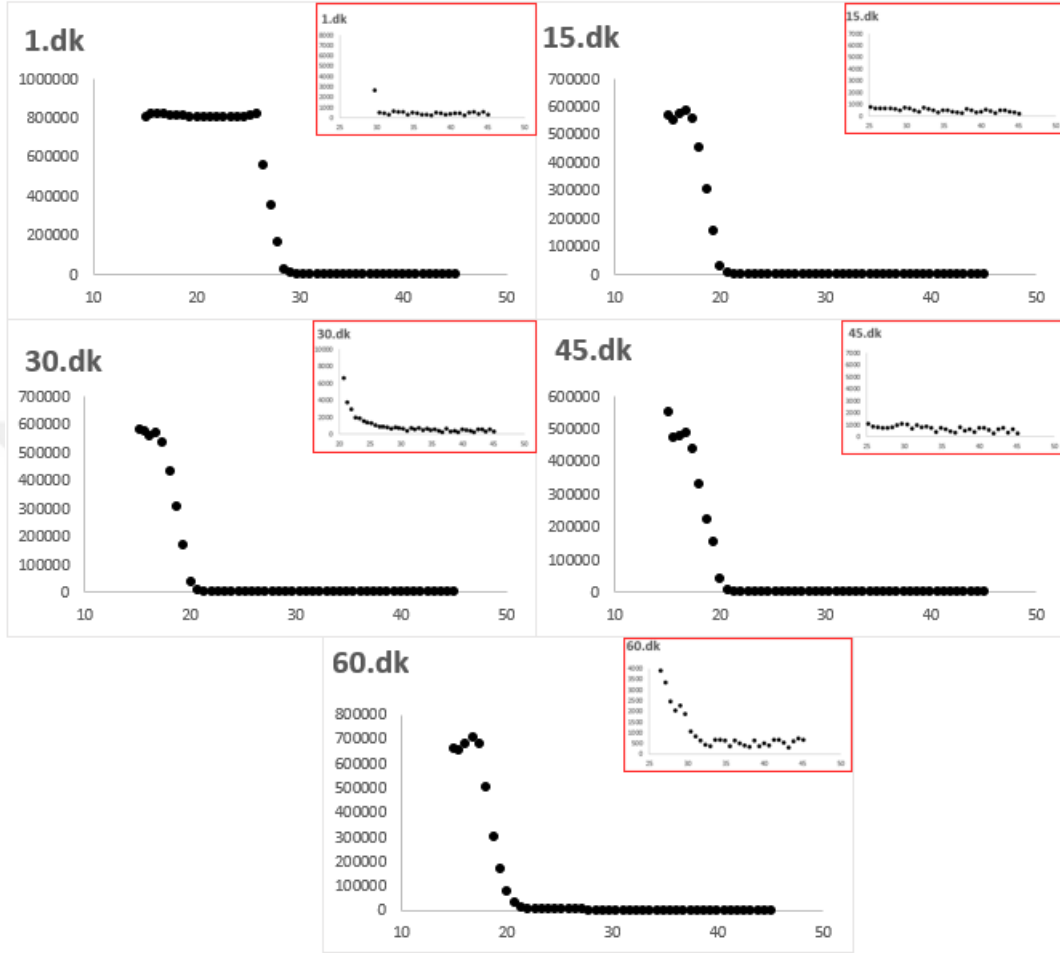
Şekil 4.11 29.5°C’de dakika temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime profili

Şekil incelendiğinde genel olarak 20°C, 25°C ve 27°C civarlarında gözlemlenen pikler, örneklerde β_{II} , β_{III} ve β_{IV} polimorflarının oluştuğu göstermektedir. 29.5°C’de temperlenen bitter çikolata örneğine ait DSC analizi sonucunda elde edilen erime parametreleri ise Tablo 4.5’ de verilmiştir.

Tablo 4.5 29.5°C’de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Bitter (29.5°C)	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	ΔH_{erime} (j/g)
1.dk	15.88	20.96	5.19
15.dk	15.50	20.87	6.55
30.dk	15.88	20.96	5.18
45.dk	15.63	21.29	4.84
60.dk	15.63	21.08	5.20

29.5°C'de temperlenen bitter çikolata örneğinde ikinci bir pik oluşmamıştır. 30°C'de temperlenen bitter çikolatanın reometre sonuçları Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



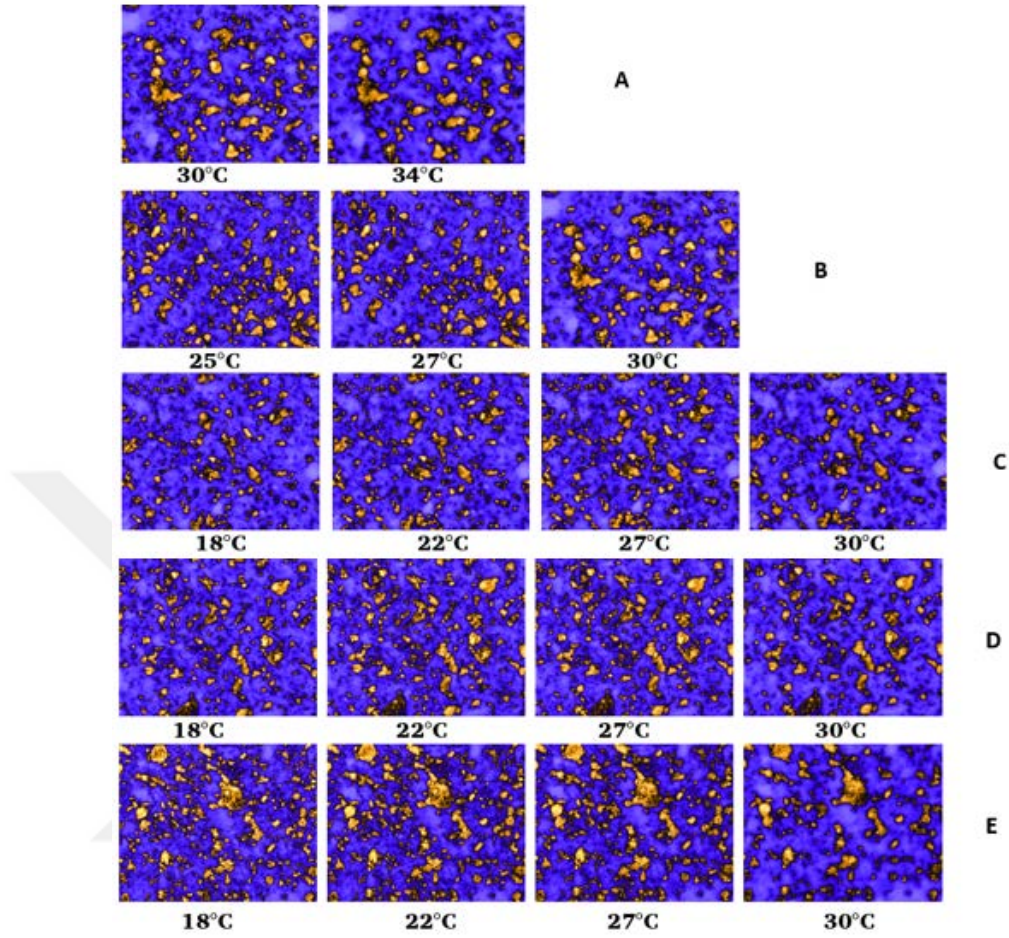
Şekil 4.12 30°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen bitter çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

Şekil 4.12 incelendiğinde:

- 1. dakikada: β_{IV}
- 15. dakikada: β_{III} , β_{IV}
- 30. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 45. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 60. dakikada: β_{II} , β_{IV}

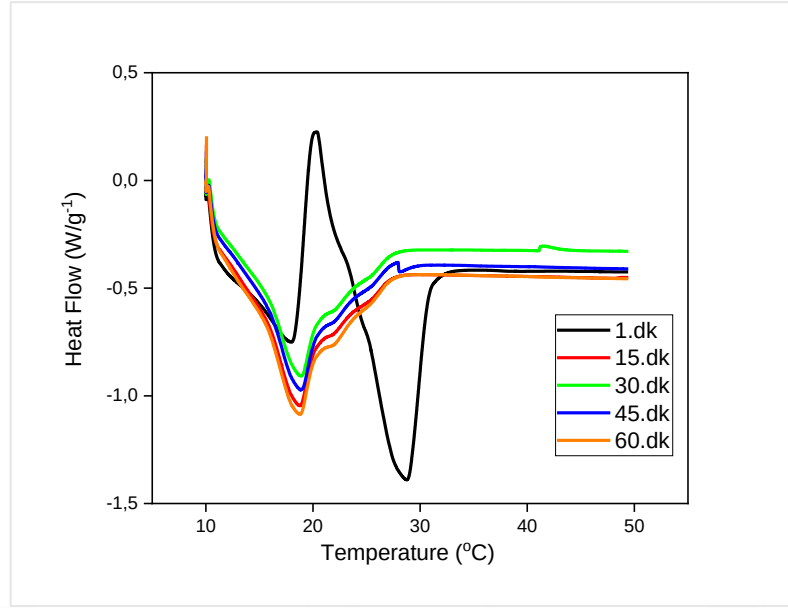
Tüm dakikalarda β_{IV} polimorfu meydana gelmiş ve polimorfların erimeye başladığı noktalar kırmızı ana hatlı grafikte ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. 30°C'de

temperlenen bitter çikolata örneğine ait mikroskop görüntüleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13 30°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Elde edilen mikroskop görüntüleri, reometre sonuçları olacak şekilde elde edilmiştir. 30°C'de zamana bağlı temperlenen rnelere ait termogramlar Şekil 4.14'de verilmiştir.



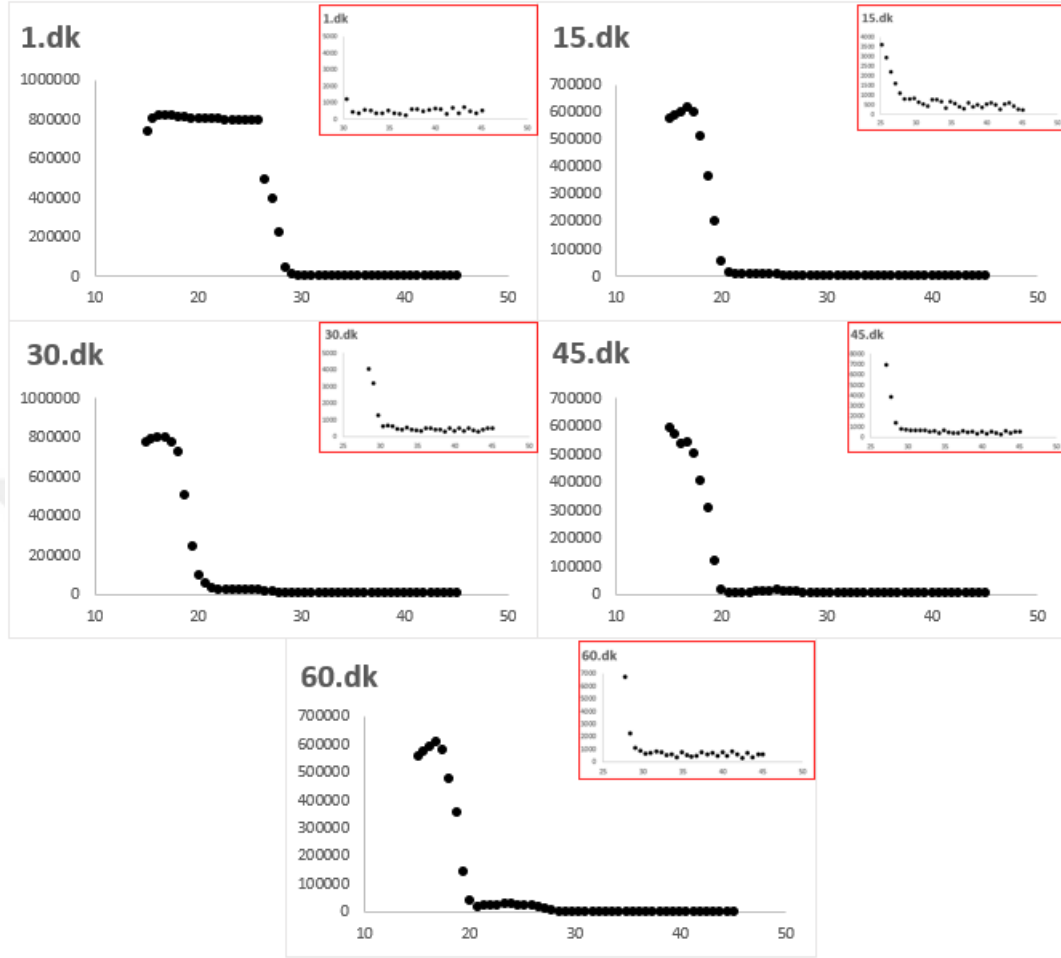
Şekil 4.14 30°C’de dakika temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime profili
Bitter çikolataya uygulanan diğer sıcaklık seviyelerinde olduğu gibi, 30°C’de de β_{II} , β_{III} ve β_{IV} oluştuğu görülmektedir. Ayrıca 1.dakikada temperlenen bitter örneğinde 28-30°C civarlarında ikinci bir pik oluşmuştur.

Tablo 4.6 30°C’de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Bitter (30°C)	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	ΔH_{erime} (j/g)
1.dk	15.12	20.12	7.15
1.dk*	20.46	31.20	36.61
15.dk	15.54	20.46	5.11
30.dk	15.71	20.46	4.52
45.dk	16.09	20.92	4.53
60.dk	15.67	20.62	4.67

1.dakikada temperlenen çikolata örneğinde ikinci bir pik meydana gelmiştir. Diğer dakikalarda temperlenen örneklerin erime parametreleri benzer değerlerdedir.

Son sıcaklık olan 30.5°C’de temperlenen bitter çikolata örneğinin reometre sonuçları Şekil 4.15’de verilmiştir.

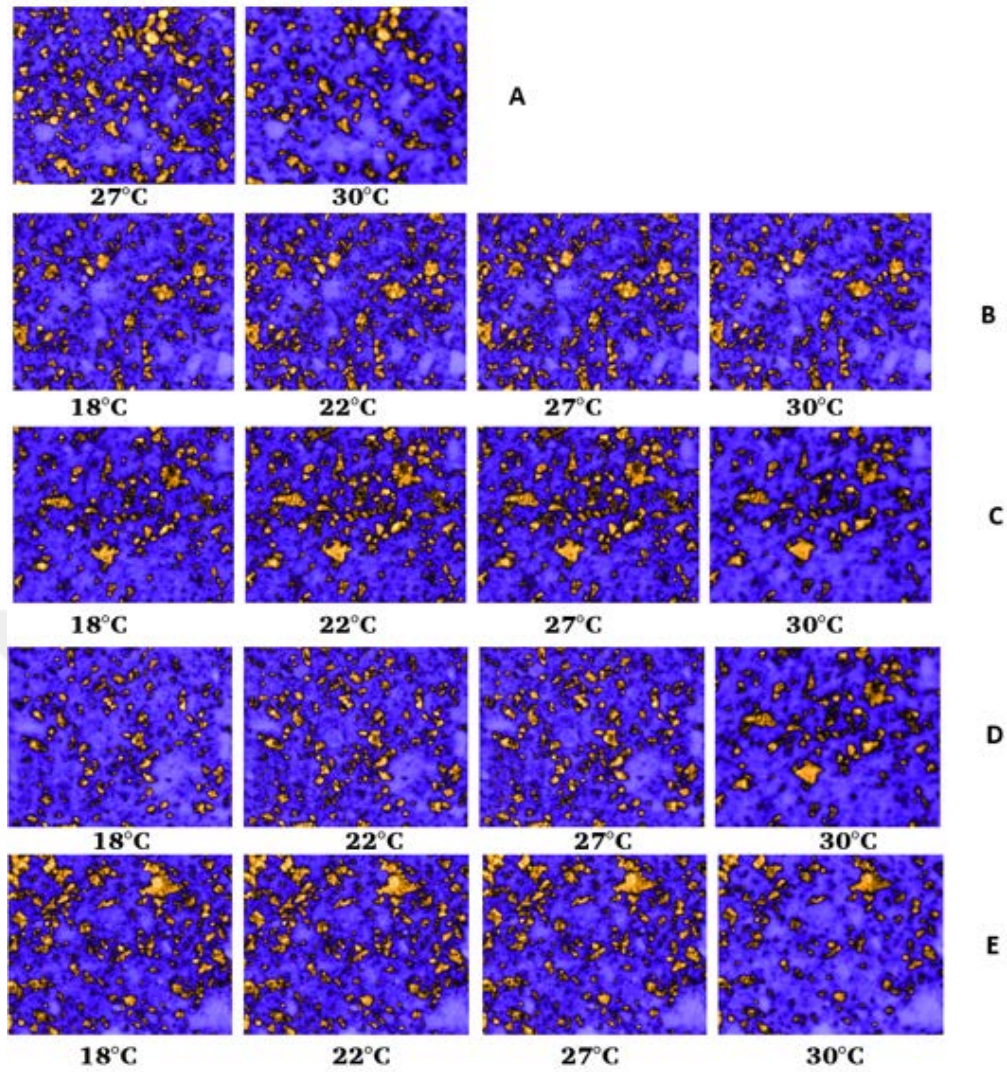


Şekil 4.15 30.5°C’de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen bitter çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

Reometre sonuçları incelendiğinde;

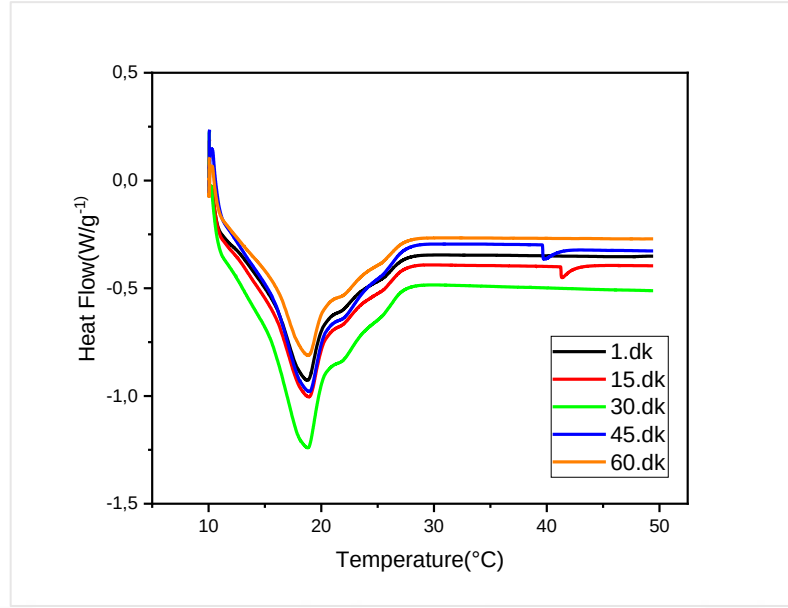
- 1. dakikada: β_{IV}
- 15. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 30. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 45. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 60. dakikada: β_{II} , β_{IV}

polimorflarının oluştuğu görülmektedir. Zamanla temperlenen tüm bitter örneklerinde β_{IV} polimorfu oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 4.15’de 30.5°C’de temperlenen bitter çikolata örneğine ait mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.16 30.5°C’de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen bitter çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Şekil 4.15 incelendiğinde, A örneğinde β_{IV} ; B,C,D ve E örneklerinde ise β_{II} ve β_{IV} polimorfları oluşmuştur. Mikroskop görüntülerinde sıcaklıklar arasındaki değişimler çok net belli olmasa da sarı renkli kısımda meydana gelen değişimler oldukça küçük olup bu kısımlar dikkate alınmıştır. 30.5°C’de temperlenen örneğe ait DSC termogramları Şekil 4.16’da verilmiştir.



Şekil 4.17 30.5°C’de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime profili

30.5°C’de temperlenen çikolata örneğinde tüm dakikalarda β_{II} olduğu görülmektedir. Bitter çikolataya uygulanan diğer sıcaklık seviyelerinde olduğu gibi, 30°C’de de β_{II} , β_{III} ve β_{IV} olduğu gözlemlenmektedir. Termogramlardan elde edilen erime parametreleri ise (temel pik) Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7 30.5°C’de temperlenen bitter çikolata örneğine ait erime parametreleri

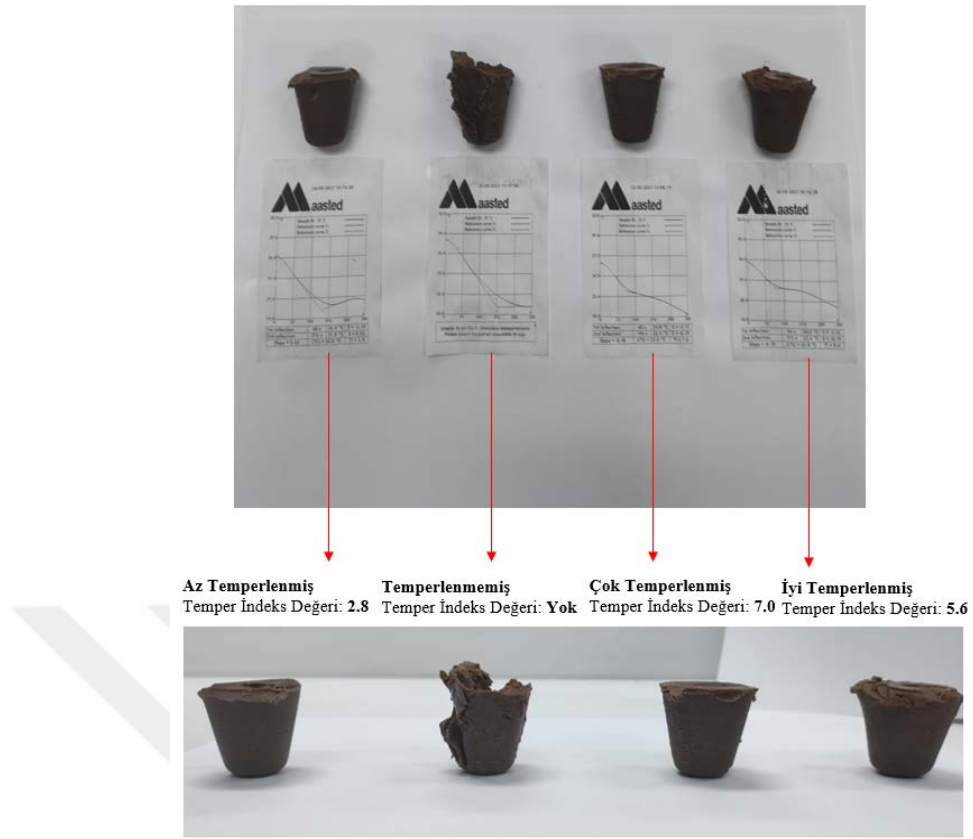
Çikolata		Erime Parametreleri	
Bitter (30.5°C)	$T_{ilk}(^{\circ}C)$	$T_{son}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{erime} (j/g)$
1.dk	15.12	20.12	7.15
15.dk	15.54	20.46	5.11
30.dk	15.71	20.46	4.52
45.dk	16.09	20.92	4.53
60.dk	15.67	20.62	4.67

30.5°C’de temperlenen bitter çikolata örneğinde T_{ilk} değerleri 15°C civarında olup, T_{son} değerleri 20°C arasındadır.

Literatürde yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bitter çikolata örneklerinin termal davranışları DSC yöntemi ile belirlenmiştir. Bu çalışmada, formülasyonları farklı olan 2 bitter çikolata kullanılmıştır. Bitter çikolata örnekleri sırasıyla 31°C ve 26.91°C’de pik oluşturmuşlardır. Böylece bitter çikolata örneklerinde β_V ve β_{IV} polimorfik yapıları meydana gelmiştir (Ostrowska-Ligęza vd., 2019).

4.3 Sütli Çikolata Örneklerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar

Farklı temper indeks değerlerine sahip sütli çikolata örneklerinin renk ve parlaklık özellikleri incelendiğinde en parlak renge sahip olan çikolatanın iyi temperlenmiş (CTU:5.6) çikolata olduğu görülmektedir (Şekil 4.18). Çikolata örnekleri tempermetre kabından çıkarılırken gözlem yapılmış ve temperlenmemiş çikolatanın tempermetre kabından çıkarılırken parçalandığı ve örneğin diğer temperlenmiş çikolata örneklerine kıyasla yapısının yumuşak ve elde kolayca eridiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde, bahsedilen bu durum görülmektedir. Temperlenmiş çikolata örneklerinin ise daha sert bir yapıda olduğu ve tempermetre kabından kolay bir şekilde çıktığı gözlemlenmiştir. Temper indeks değeri tüm örnekler için proses süresine göre değişmektedir (Tablo 4.8).



Şekil 4.18 Farklı temper indeks değerlerine sahip sütlü çikolata örnekleri

Sütlü çikolata örnekleri 29°C, 29.5°C ve 30°C’lerde iyi temperlenmiştir. 29°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğinin zamana bağlı temper indeks değerleri 6.1-6.8 arasında olup diğer sıcaklıklara göre yüksek değerlerdedir. Sıcaklık 30.5°C’de temperlenen çikolata örneklerinin temper indeks değerleri 60.dakika hariç ideal temper indeks değeri arasında değildir (3.2, 3.1, 3.6 ve 2.9). Temper indeks değerlerine bakıldığında 30.5°C’nin sütlü çikolatanın temperlenmesi için uygun bir sıcaklık olmadığı sonucuna varılabilir. Düşük sıcaklığın ve temperlemedeki zamanın sütlü çikolatanın yapısındaki β_v polimorfunun oluşmasında önemli olduğu açıkça görülmektedir. Sonuç olarak, sütlü çikolata örneklerinin ideal temper indeks değerine sahip olabilmesi, temperleme sıcaklığına ve uygulanan temper süresine göre değişkenlik göstermektedir.

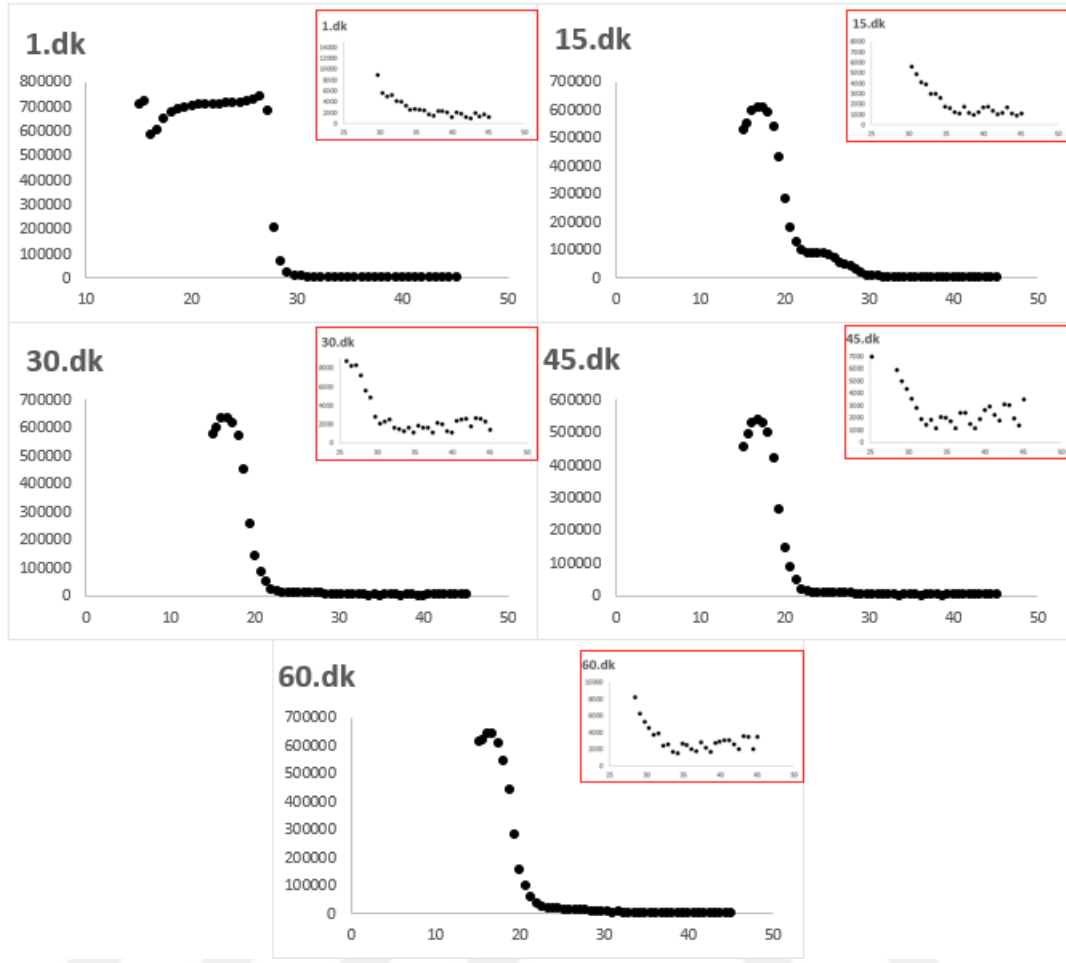
Tablo 4.8 Sütli çikolata örneklerinin zamana bağlı temper indeks değerleri

Sıcaklık/Temper Süresi	1.dk	15.dk	30.dk	45.dk	60.dk
29°C	6.3	6.1	6.3	6.8	6.6
29.5°C	5.8	5.6	5.0	5.2	4.9
30°C	4.6	3.6	5.1	6.1	5.0
30.5°C	3.2	3.1	3.6	2.9	5.4

29°C’de temperlenen sütli çikolata örneğine ait reometre analizi sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde zamana bağlı temperlenen sütli çikolata örneğinin yapısında:

- 1. dakikada: β_{IV} ve β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_V
- 30. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 45. dakikada: β_{II} , β_V
- 60. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_V

polimorflarının oluştuğu görülmektedir. 1-15-45 ve 60.dakikalarda temperlenen sütli çikolata β_V polimorfunun oluştuğu kırmızı ana hatlı grafiklerde detaylı bir şekilde görülmektedir.



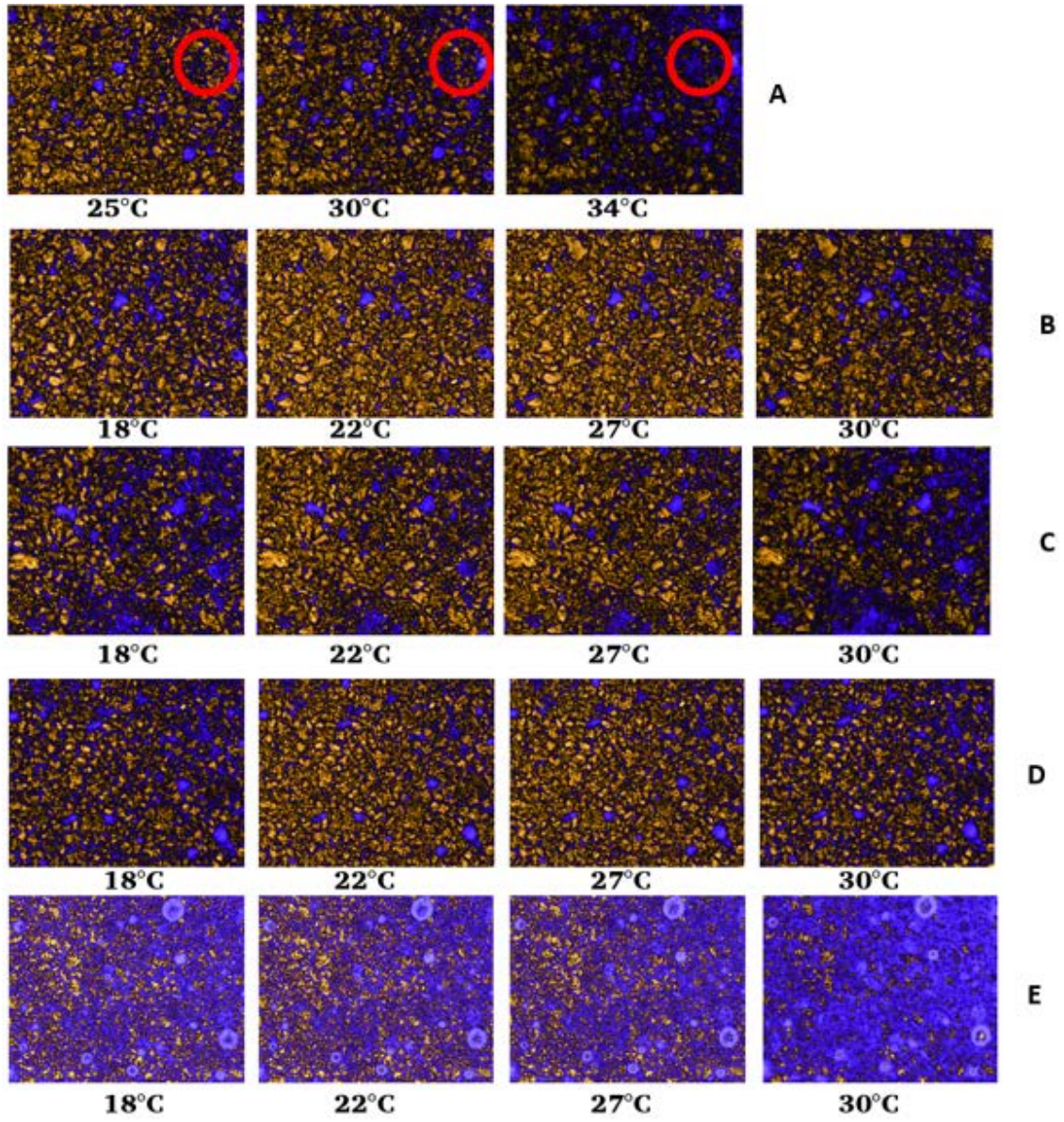
Şekil 4.19 29°C’de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen sütlü çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

Sütlü çikolata örneklerinde yapılan bir çalışmada, lesitin (0.250-0.500-0.437-0.375-0.313) ve PGPR (0.250-0-0.063-0.125-0.187) emülgatörlerinin farklı oranlarda kullanımının sütlü çikolatadaki β_V polimorfunun oluşumu üzerine etkileri reometre yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Erimiş çikolata örneği reometre cihazına konularak 30°C’ye soğutulmuş ve ardından %2.5 oranında β_V tohumu ilave edilerek kristalizasyonun indüklenmesi sağlanmıştır. Çikolata örneklerindeki polimorf yapılarının erime sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenmesi için numunelerin erime profili G' değeri ile elde edilmiştir. Bu nedenle örneklerin 15°C’den 45°C’ye kadar 5°C/dk sıcaklık artışı ile erimesi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda, 27.5°C’de G' değerinde keskin bir düşüş meydana gelmiş ve bu düşüş 32°C’ye kadar devam etmiştir. Burada yapıda β_{IV} kristalleri oluştuğunu, 32°C’de G' değerinde tekrara bir azalış meydana gelmiştir:

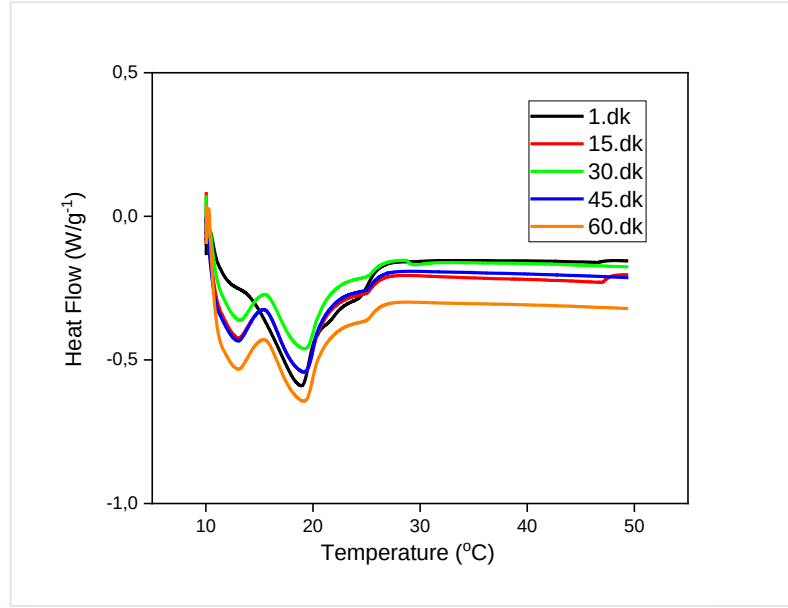
bu durum da yapıda β_V polimorfunun oluştuğunu belirtmişlerdir. Tüm çikolata örneklerinde β_V kristal miktarının β_{IV} miktarına oranı, 32°C'de G' değerinin 25°C'ye bölünmesiyle bulunmuştur. En yüksek β_V miktarı 2 numaralı örnekte (lesitin:0.5-PGPR:0) elde edilmiştir. Sonuç olarak, Lesitin:PGPR oranı arttıkça örnekler nispi β_V konsantrasyonu da o kadar yüksek çıktığı bulunmuştur. Bu durumu da PGPR ilavesinin sütlü çikolatadaki yağ moleküllerinin birbirinden uzaklaşmasına ve böylece kristal oluşumunu yavaşlatmasına neden olabileceğinden kaynaklanabileceği ile açıklamışlardır (Sözeri Atik vd., 2020).

Şekil 4.20'de 29°C'de' temperlenen sütlü çikolata örneğine ait mikroskop görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde, sarı renkli kısımlar şeker ve kakao yağı kristallerini, mavi renkli kısım ise kakao partiküllerini temsil etmektedir. A örneğinde, sarı renkli kısımlarda meydana gelen değişimlerin anlaşılabilmesi için değişikliklerin olduğu yerler kırmızı halka içerisine alınmıştır.

29°C'de temperlenen örneğin DSC sonuçları Şekil 4.21'de verilmiştir. DSC pikleri incelendiğinde, genel olarak T_{pik} değerinin 20°C civarında olduğu büyük bir pik ve 26-27°C civarlarında da küçük bir pik tespit edilmektedir. Bu değerlerin genel olarak reometre ile uyum halinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20 29°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen sütlü çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri



Şekil 4.21 29°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime profili

Şekil 4.21 incelendiğinde yapıda β_{II} ve β_{IV} polimorflarının oluştuğu görülmektedir. İkinci bir durum ise, tüm örneklerde 27-29°C aralığında ikinci küçük bir pikin oluştuğu görülmektedir. Birinci büyük pikler sütlü çikolata örneğinin yapısındaki süt yağından dolayı düşük sıcaklık değerinde erime pikinin oluştuğu sonucuna varılabilir. Ostrowska-Ligeza vd.,(2019), yaptıkları 2 farklı formülasyonlu sütlü çikolata örneklerinde en az en az iki adet pik oluştuğunu bulmuşlardır. Bir sütlü çikolata örneğinde meydana gelen birinci pikin oluşumunu çikolata üretimi sırasında ilave edilen süt yağından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çünkü süt yağının ilavesi erime noktasını azaltır.

Tablo 4.9’de ise Şekil 4.21deki termogramlar kullanılarak erime parametreleri elde edilmiştir. Tabloya göre farklı sürelerde temperlenen örneklerin T_{ilk} değerleri 14-15°C civarı arasında, T_{son} değerleri ise 21-22°C civarındadır. Bir sonraki temperleme sıcaklığı olan 29.5°C’de temperlenen örneklerin reometre sonuçları Şekil 4.22’de gösterilmiştir.

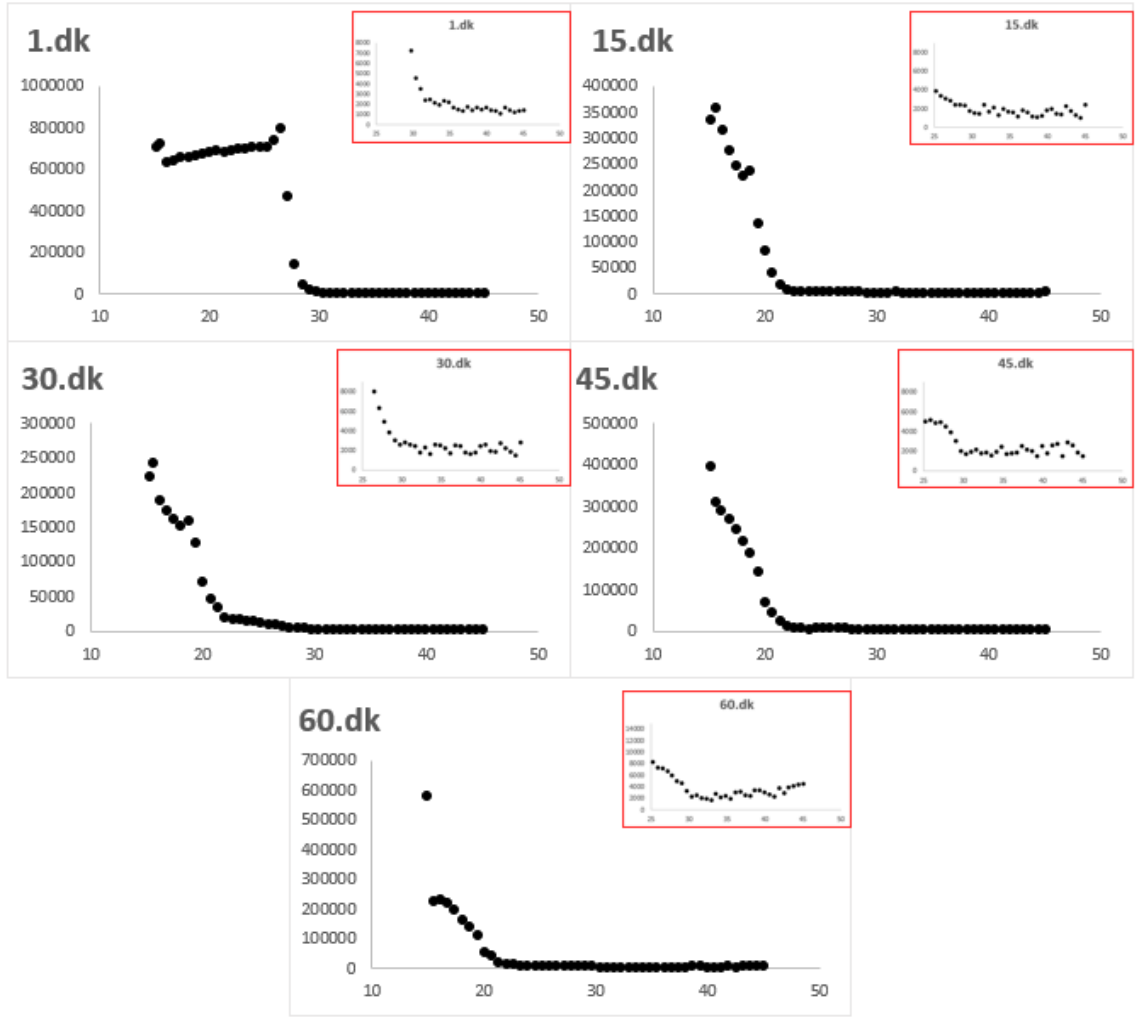
Tablo 4.9 29°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Sütlü (29°C)	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	ΔH _{erime} (j/g)
1.dk	14.37	21.13	3.98
15.dk	15.59	22.34	3.72
30.dk	15.80	21.63	3.32
45.dk	15.82	22.09	4.07
60.dk	15.67	21.29	3.20

Reometre sonuçları incelendiğinde,

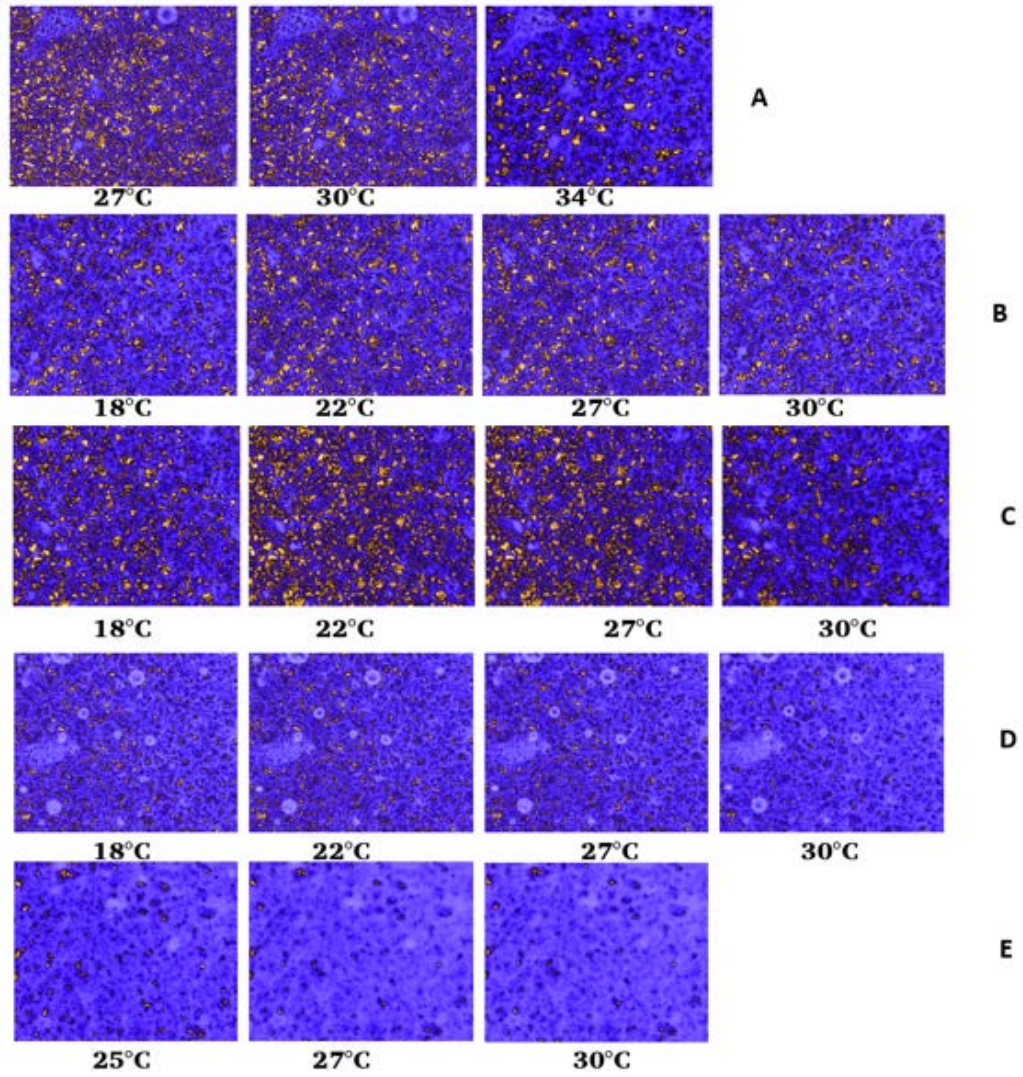
- 1. dakikada: β_{IV} , β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 30. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_{IV}
- 45. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 60. dakikada: β_{III} , β_{IV}

polimorflarının oluştuğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta zamana bağlı temperlenen çikolata örneğinde tüm dakikalarda β_{IV} polimorfu meydana gelmiştir. 29.5°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait mikroskop görüntüleri Şekil 4.23’de verilmiştir.



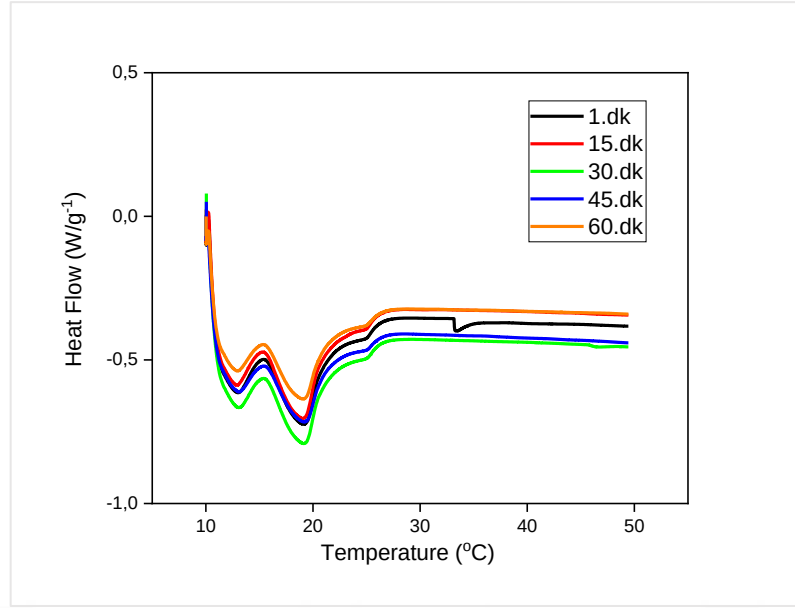
Şekil 4.22 29.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen sütlü çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

29.5°C'de temperlenen sütlü çikolataya ait elde edilen mikroskop görüntüleri genel olarak reometre ile uyumlu sonuç vermiştir. Sıcaklık 30-34°C'de sarı renkli kısımlarda oluşan azalmalar sonucunda A örneğinde β_V polimorfu meydana gelmiştir.



Şekil 4.23 29.5°C’de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen sütlü çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Diğer örneklerde ise çoğunluklu olarak β_{IV} polimorfunun oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.24’de ise örneklerin termogramları gösterilmektedir. DSC pikleri incelendiğinde, genel olarak T_{pik} değerinin 20°C civarında olduğu büyük bir pik ve 26-27°C civarlarında da küçük bir pik tespit edilmektedir. 1. dakikada temperlenen örnekte 33-34°C civarlarında da küçük bir pik gözlemlenmiştir.



Şekil 4.24 29.5°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime profili

Bu değerlerin de genel olarak reometre ile uyum halinde olduğu görülmektedir. Sütlü çikolataya ait benzer sonuçlar Ostrowska-Ligeza vd., (2019)’nin yaptığı çalışmada elde edilmiştir. Örnekler için erime parametreleri Tablo 4.10’da verilmiştir. Örneklerin T_{ilk} değerleri 15°C civarlarında olup, T_{son} değerleri 21°C civarlarındadır.

Tablo 4.10 29.5°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime parametreleri

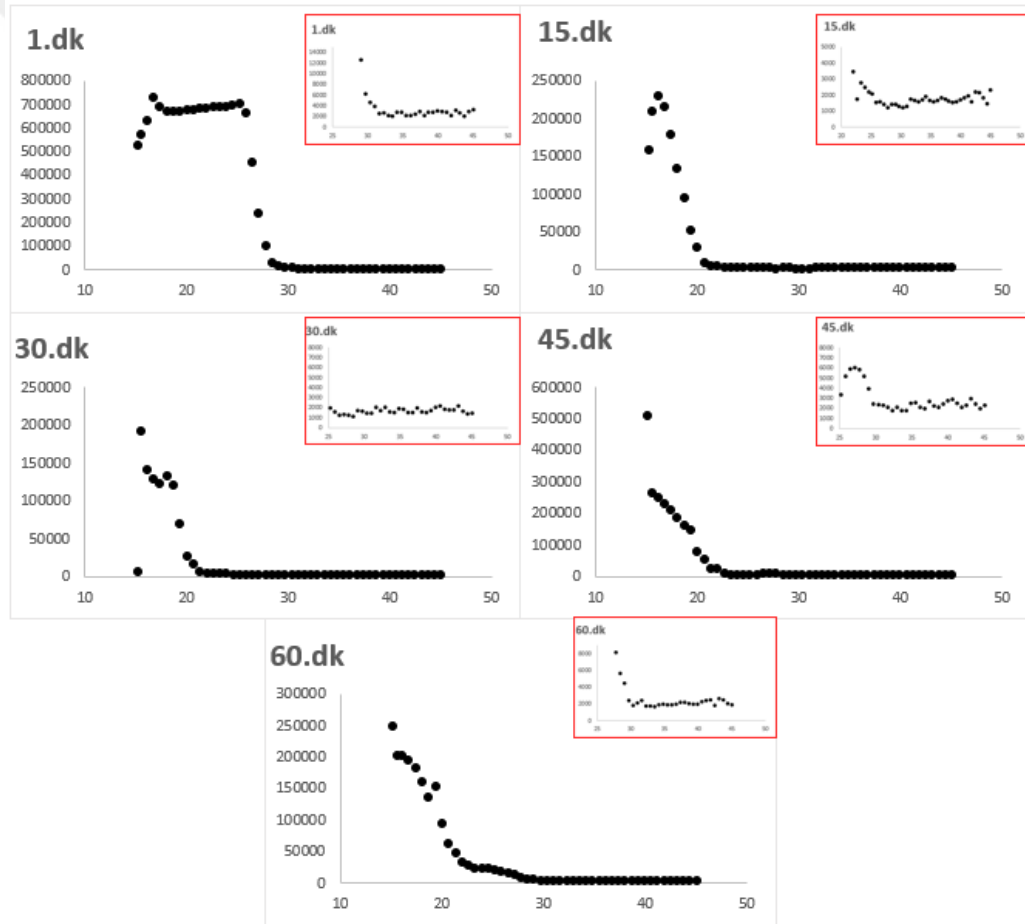
Çikolata		Erime Parametreleri	
Sütlü (29.5°C)	$T_{ilk}(^{\circ}C)$	$T_{son}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{erime} (j/g)$
1.dk	15.84	21.50	3.63
15.dk	15.50	21.25	3.41
30.dk	15.71	20.83	2.90
45.dk	15.63	21.50	3.49
60.dk	15.63	21.29	3.54

30°C'de temperlenen sütlü çikolata örneklerine ait reometre sonuçları Şekil 4.25'de verilmiştir.

Şekil 4.25'deki sonuçlar incelendiğinde sütlü çikolatanın yapısında:

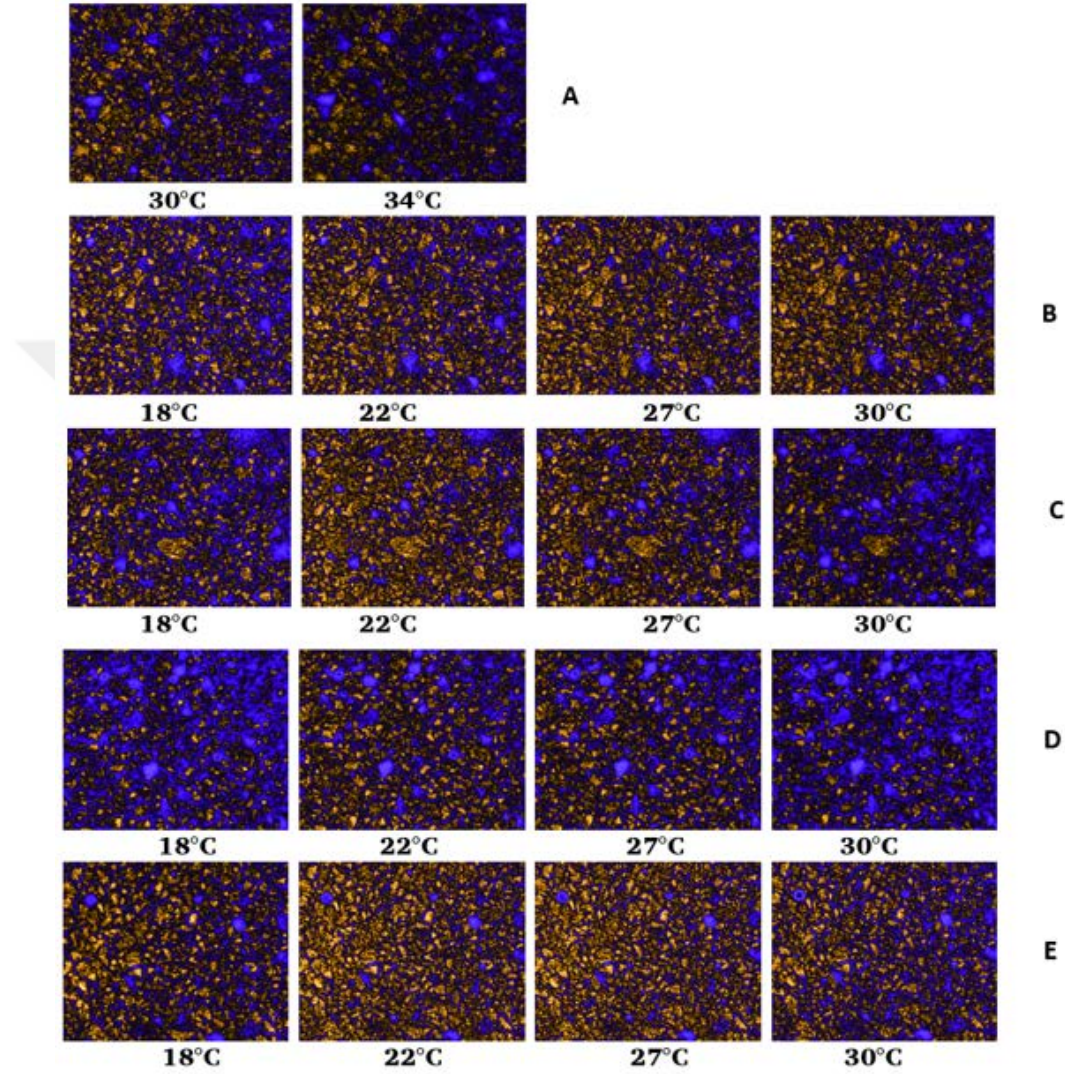
- 1. dakikada: β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_V
- 30. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 45. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_V
- 60. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_V

polimorflarının oluştuğu görülmektedir. 30.dakika dışındaki tüm dakikalarda β_V polimorfu oluşmuştur.



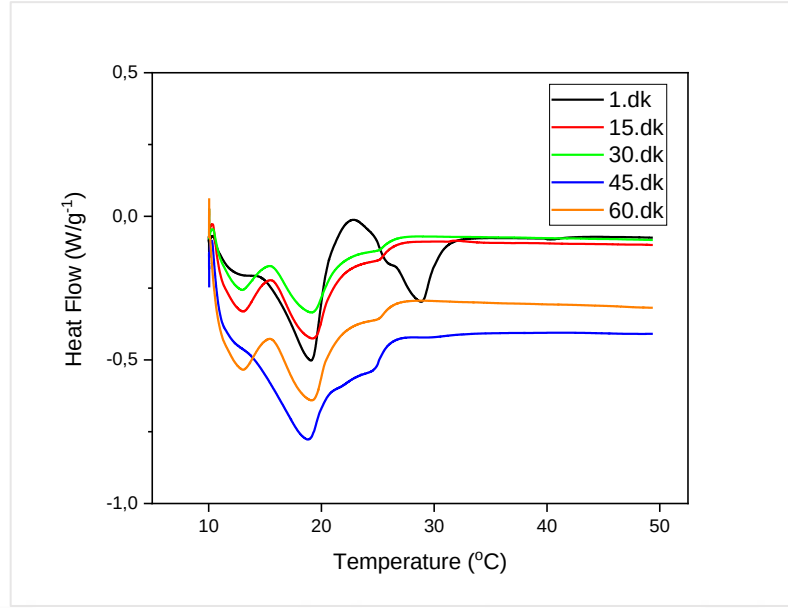
Şekil 4.25 30°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen sütlü çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

Şekil 4.26’de örneklere ait mikroskop görüntüleri verilmiştir. Mikroskop görüntüleri incelendiğinde, elde edilen sonuçların reometre ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26 30°C’de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen sütlü çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Şekil 4.27’de örneklerin termogramları verilmiştir. Diğer 2 sıcaklık seviyesinde olduğu gibi, DSC pikleri incelendiğinde, genel olarak T_{pik} değerinin 20°C civarında olduğu büyük bir pik ve 26-27°C civarlarında da küçük bir pik tespit edilmektedir.



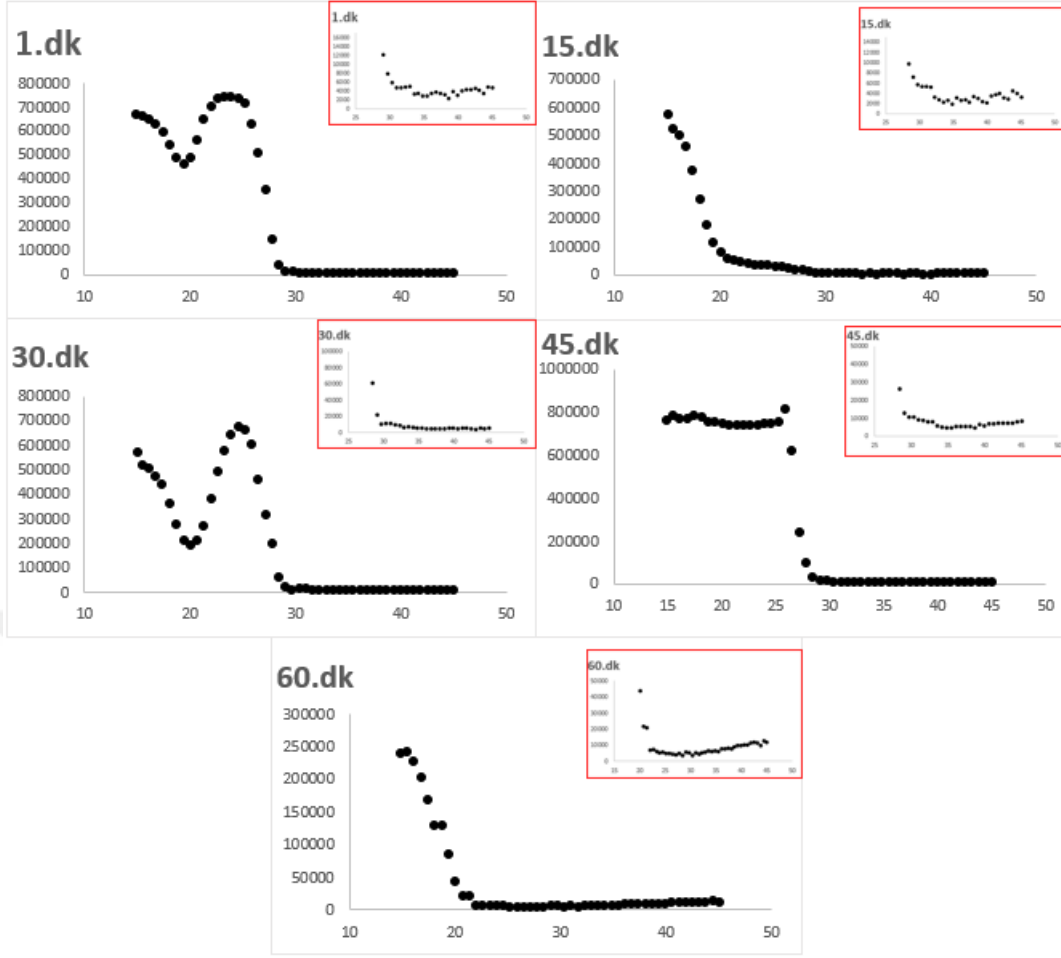
Şekil 4.27 30°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime profili

Bu pik örneklerde β_{II} ve β_{IV} polimorflarının oluştuğunu göstermektedir. Bu durum, reometre sonuçları ile genel olarak uyumludur. 1.dakikada temperlenen örnekte 30-31°C civarlarında ikinci bir pikin oluştuğu görülmektedir. Farklı sürelerde temperlenen örneklerin erime parametreleri Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11 30°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Sütlü (30°C)	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	ΔH_{erime} (j/g)
1.dk	14.96	20.75	5.04
15.dk	16.01	21.50	1.87
30.dk	15.75	21.42	3.41
45.dk	15.75	21.29	3.07
60.dk	15.50	21.04	3.21

Sütlü çikolata örneğinin son temperleme sıcaklığına (30.5°C) ait reometre sonuçları Şekil 4.28’dedir.

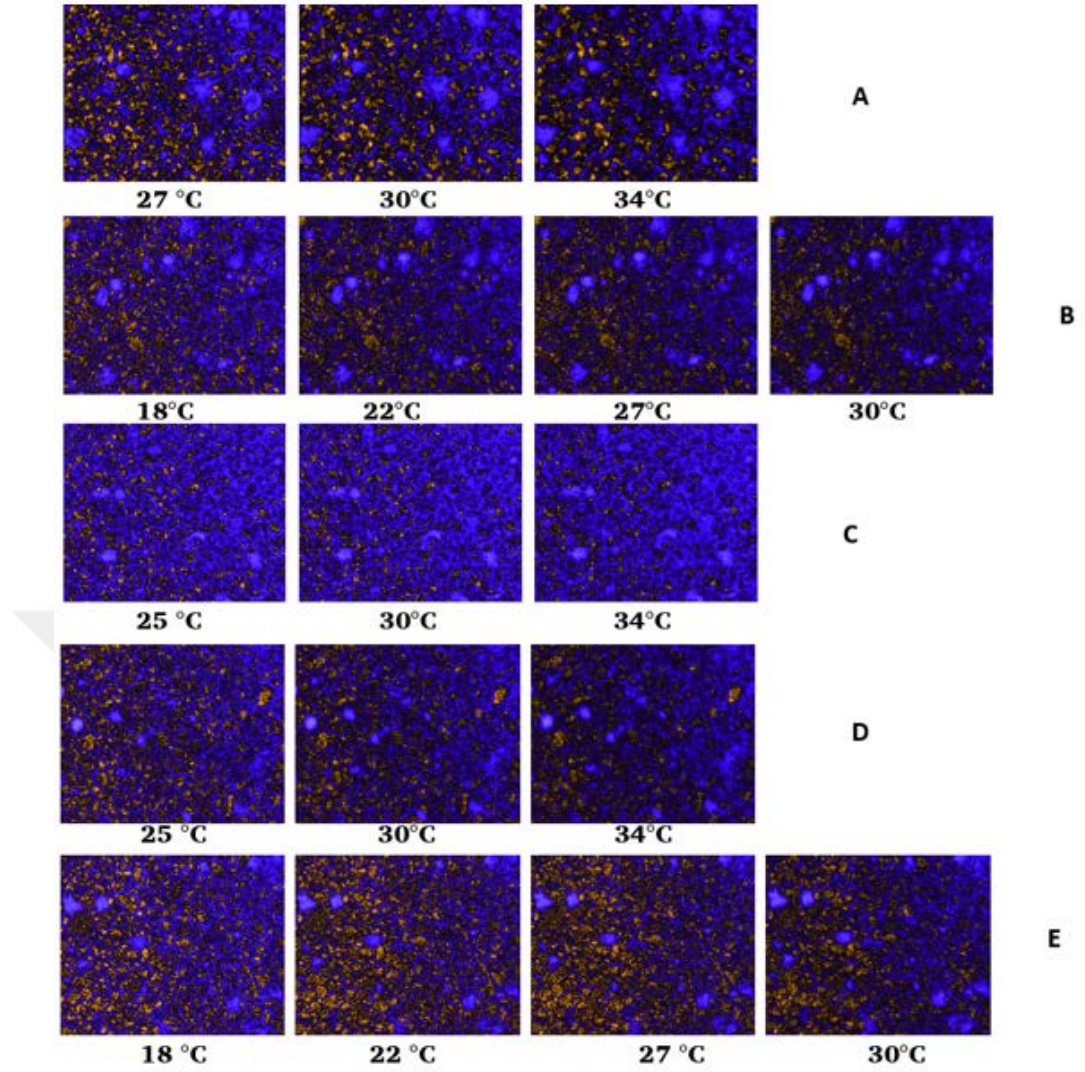


Şekil 4.28 30.5°C’de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen sütlü çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G’ değerinin değişimine ait grafikleri

Reometre sonuçlarına göre sütlü çikolata örneğinin yapısında:

- 1. dakikada: β_{IV} , β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_{IV}
- 30. dakikada: β_{III} , β_V
- 45. dakikada: β_{IV} , β_V
- 60. dakikada: β_{II} , β_{IV}

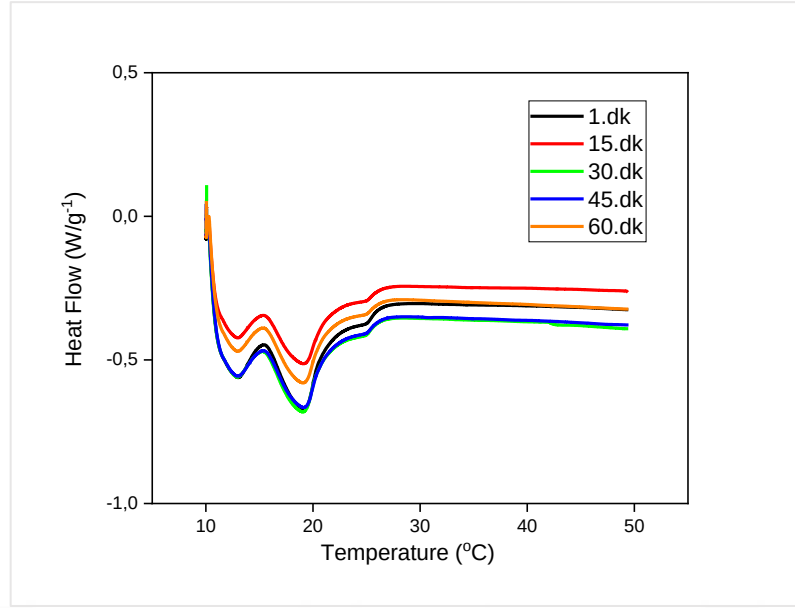
polimorflarının oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.29’da örneklere ait mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.29 30.5°C’de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen sütlü çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Şekil 4.29 incelendiğinde, A, C ve D örneklerinde β_V polimorfunun oluştuğu sonucuna varılmıştır. 30.5°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğinin mikroskop görüntülerinin oldukça yoğun olduğu görülmektedir.

Örneklerin DSC analizi sonuçları ise Şekil 4.30’da verilmiştir.



Şekil 4.30 30.5°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime profili

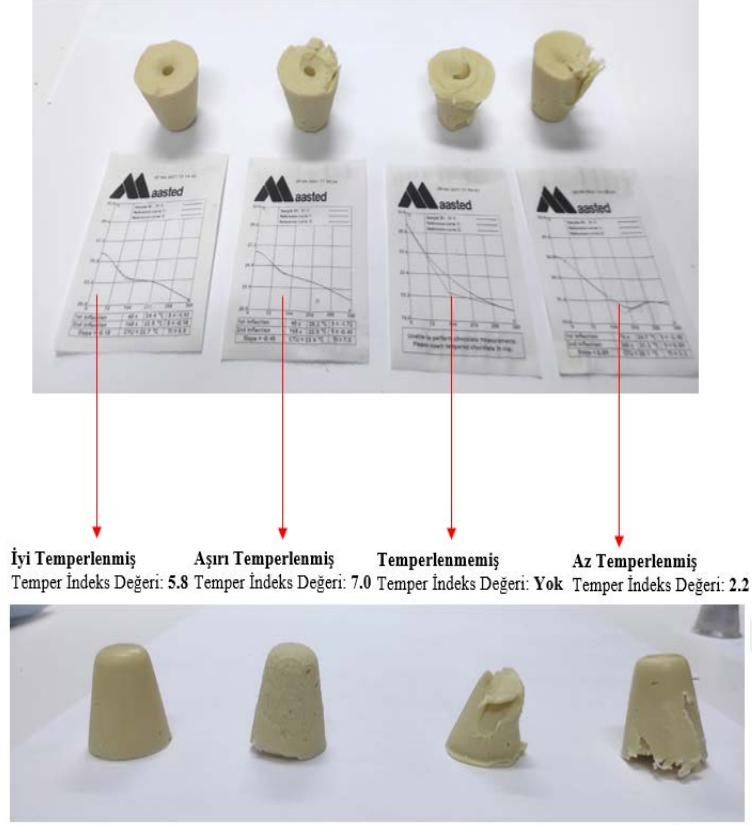
Şekil 4.30’da görüldüğü gibi 20°C ve 27°C’lerde görülen pikler örneklerde β_{II} ve β_{IV} polimorflarının olduğu görülmektedir. Termogramlar kullanılarak piklere ait elde edilen erime başlangıcı sıcaklığı (T_{ilk}), erimenin tamamlandığı sıcaklık (T_{son}) ve erimenin tamamlanması için gereken ısı (ΔH_{erime}) parametreleri de Tablo 4.12’de özetlenmiştir.

Tablo 4.12 30.5°C’de temperlenen sütlü çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Sütlü (30.5°C)	$T_{ilk}(^{\circ}C)$	$T_{son}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{erime} (j/g)$
1.dk	15.71	21.13	3.23
15.dk	15.59	21.76	3.27
30.dk	15.75	21.13	3.25
45.dk	15.75	21.21	3.21
60.dk	15.59	21.25	3.03

4.4 Beyaz Çikolata Örneklerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar

Tez çalışmasının bu kısmında beyaz çikolata örnekleri 28°C, 28.5°C, 29°C ve 29.5°C sıcaklıklarına temperlenmiştir. Temperleme sonucunda az temperlenmiş, temperlenmiş ve iyi temperlenmiş beyaz çikolata örnekleri elde edilerek örneklerin renk, parlaklık ve tekstür özellikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.31).



Şekil 4.31 Farklı temper indeks değerlerine sahip beyaz çikolata örnekleri

Şekil 4.31'den görüldüğü gibi iyi temperlenmiş beyaz çikolatanın renginin en parlak ve yapısının da istenilen formda olduğu görülmektedir. Aşırı temperlenmiş çikolatanın yapısında boşluklar bulunurken, temperlenmemiş çikolatanın yapısının istenilen formda oluşmadığı ve tempermetre kabından çıkarılırken kaba ve ele yapıştığı gözlemlenmiştir. Az temperlenen beyaz çikolata örneğinin ise tempermetre kabından çıkarılırken parçalandığı görülmüştür. Farklı sıcaklık/süre kombinasyonlarında temperlenen beyaz çikolata örneklerine ait temper indeks değerleri ise Tablo 4.13'de özetlenmiştir.

Tablo 4.13 Beyaz ikolata örneklerinin zamana bağlı temper indeks değerleri

Sıcaklık/Temper Suresi	1.dk	15.dk	30.dk	45.dk	60.dk
28°C	2.5	2.2	3.0	4.0	5.3
28.5°C	4.1	2.7	2.3	3.3	3.4
29°C	4.4	1.8	2.5	2.6	2.3
29.5°C	2.9	2.5	2.1	2.0	2.2

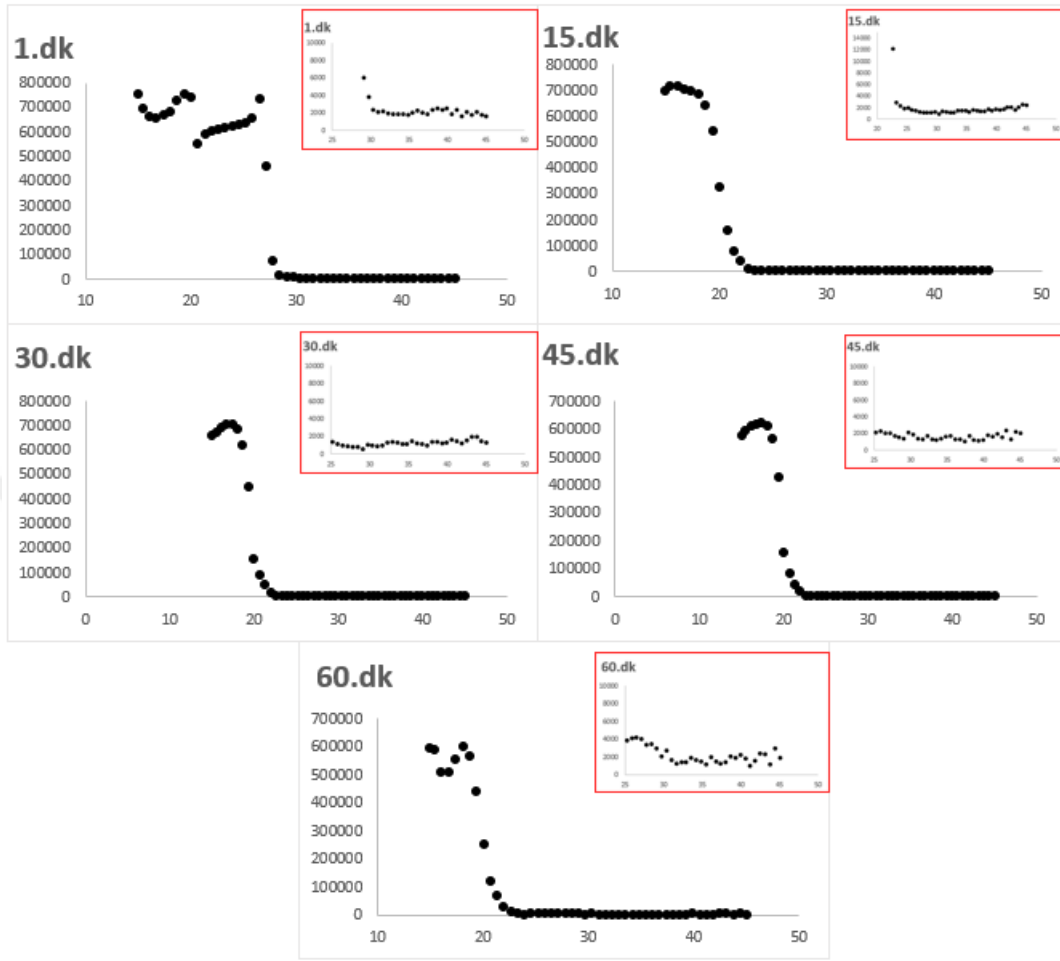
Beyaz ikolatanın bitter ve sütlü çikolataya kıyasla daha düşük sıcaklıklarda temperlenmesinin sebebi, ürün formülasyonunda yer alan süt yağıdır. 28°C’de temperlenen beyaz çikolata rneklerinin G' değerinin sıcaklığa bağlı değişimi, şekil 4.32’de verilmiştir. Buna göre beyaz çikolata örneğinde:

- 1. dakikada: β_{IV} , β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 30. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 45. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 60. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_V

polimorflarının oluştuğu görülmektedir. β_{IV} polimorfu zamana bağlı temperlenen beyaz çikolata örneğinin tüm dakikalarında oluşmuştur. 1.dakika ve 60.dakikada temperlenen örneklerde β_V polimorfu meydana gelmiştir.

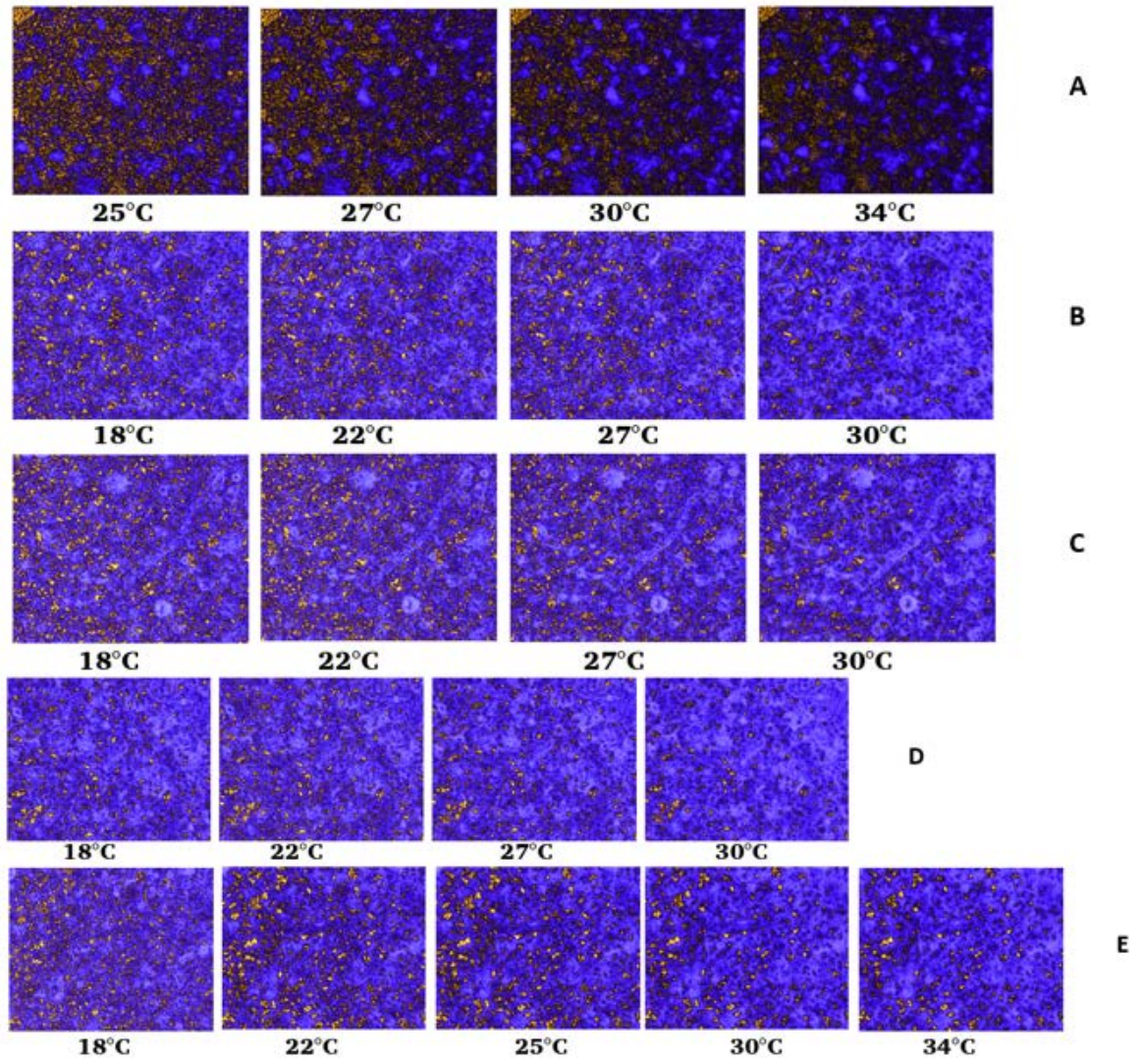
Yine yapılan bir diğer çalışamada beyaz çikolata örneklerinde kristal çeşidinin belirlenmesi reometre cihazı kullanarak incelenmiştir (Yücel, 2020). Bu alışma sonucunda, tüm örneklerin 32°C’de eridiği gözlemlenmiş ve çikolata örneklerinde

β_V kristalinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Farklı erime sıcaklıkları uygulanan örneklerde ise form IV ve form III kristallerinin olduğu ifade edilmiştir.



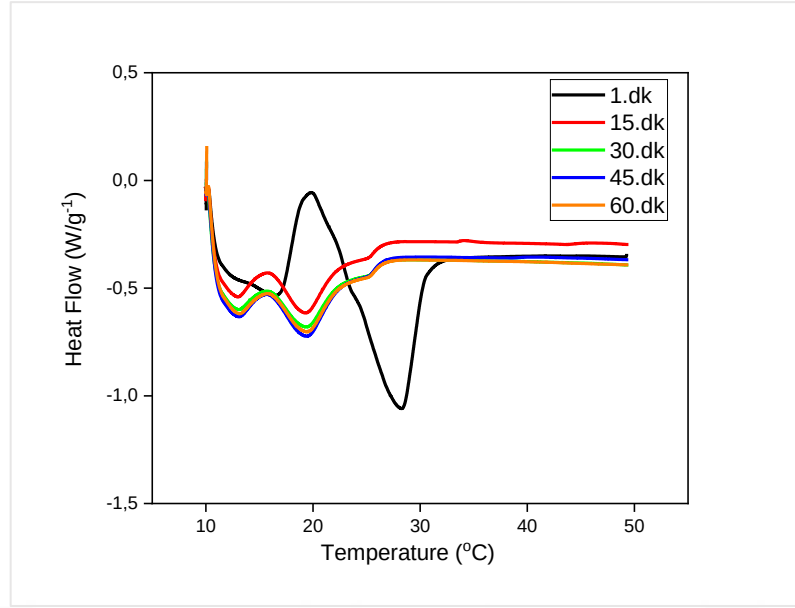
Şekil 4.32 28°C’de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen beyaz çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

28°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait mikroskop görüntüleri Şekil 4.33’de verilmiştir. Beyaz çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri yoğun bir yapıda olup, sarı renkli kısımda meydana gelen ufak değişiklikler polimorfların erimelerini göstermektedir. 25-27°C’de arasında meydana gelen farklılıklar β_{IV} , 18-22°C’de arasındaki farklılıklar β_{II} , 22-25°C’deki farklılıklar β_{III} ve 30-34°C arasında oluşan farklılıklar β_V polimorfunun olduğunu temsil etmektedir. Farklı sıcaklıklarda zamana bağlı temperlenen çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri arasında çok küçük bir bir farklılık olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.33 28°C’de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen beyaz çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Örneklerin DSC analizi sonucunda elde edilen termogramları Şekil 4.34 ve bu termogramlardan elde edilen erime parametreleri Tablo 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.34 28°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime profili

Şekil incelendiğinde β_{II} ve β_{IV} polimorflarının erime sıcaklıklarına uygun piklerin elde edildiği görülmektedir. Temel pik baz alınarak elde edilen erimeye yönelik parametreler ise Tablo 4.14’de belirtilmiştir.

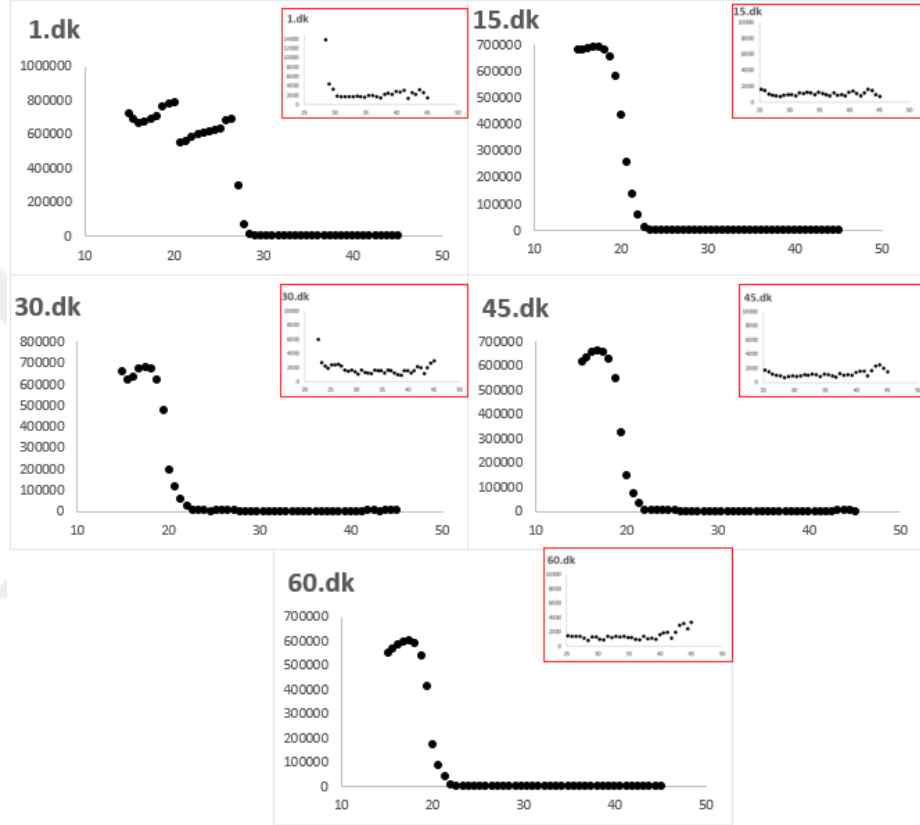
Tablo 4.14 28°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Beyaz (28°C)	$T_{ilk}(^{\circ}C)$	$T_{son}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{erime} (j/g)$
1.dk	14.14	19.03	2.79
15.dk	15.83	22.80	3.76
30.dk	16.01	22.51	3.26
45.dk	15.88	22.26	3.53
60.dk	16.05	22.43	3.34

Tablo 4.14’e göre 1.dakikada temperlenen beyaz çikolata örneğinde erimenin başladığı sıcaklık T_{ilk} :19.99°C ve erimenin tamamlandığı sıcaklık T_{son} :31.50°C olan ikinci bir pik oluşmuştur. Yapılan bir çalışmada ΔH değeri, beyaz ve sütlü

çikolatalarda yüksek değerlerde sonuç vermiştir. Yağ, erimiş çikolatadaki parçacıklar arasındaki boşlukları doldurur ve yağ içeriği ile ΔH değeri arasında doğrusal bir ilişki vardır. Böylece, daha düşük yağ içeriğine sahip ürünlerde entalpi değeri de azalacaktır (Ostrowska-Ligeza vd., 2019).

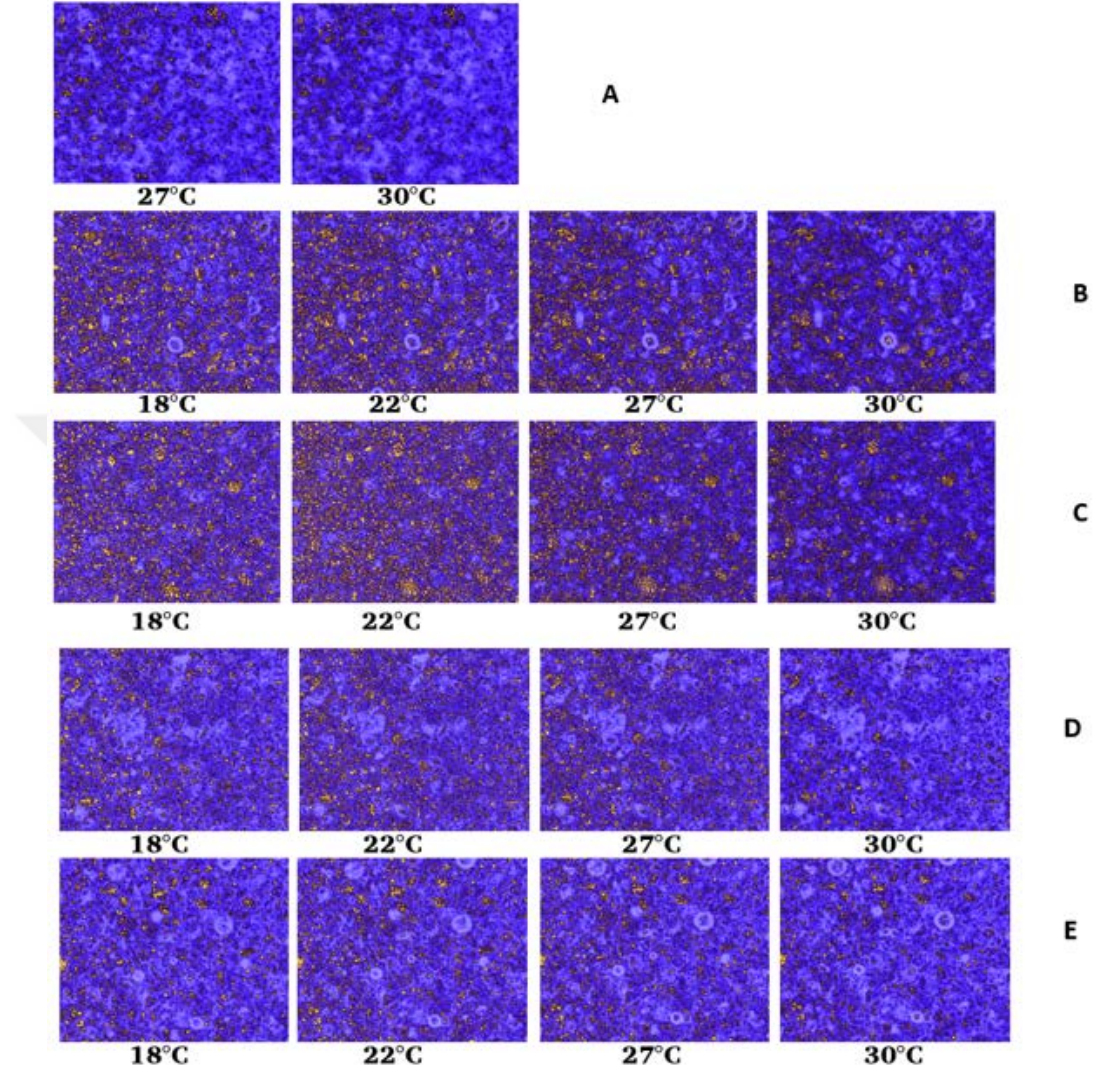
28.5°C'de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait reometre sonuçları Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Buna göre beyaz çikolata örneğinde:



Şekil 4.35 28.5°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen beyaz çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

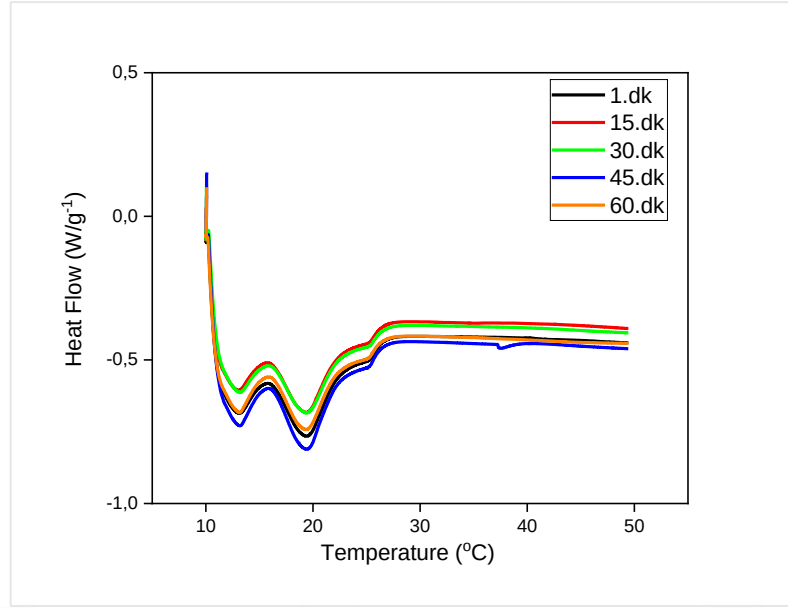
- 1. dakikada: β_{IV}
- 15. dakikada: β_{II}, β_{IV}
- 30. dakikada: β_{II}, β_{IV}
- 45. dakikada: β_{II}, β_{IV}
- 60. dakikada: β_{II}, β_{IV}

polimorfları meydana gelmiştir. 28.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneklerinde çoğunlukla β_{II} ve β_{IV} polimorflarının oluştuğu reometre sonuçlarına göre elde edilmiştir. Şekil 4.36’da örneklere ait mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.36 28.5°C’de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen beyaz çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Mikroskop görüntüleri incelendiğinde 27-30°C’de arasındaki farklılıklar örneklerde β_{IV} polimorfunun oluştuğunu göstermektedir. Tüm örneklerde bu polimorf oluşmuştur. Örneklerin termogramları ise Şekil 4.37’de verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde 28.5°C’de temperleme sonucunda DSC sonuçlarına göre β_{II} ve β_{IV} polimorflarının oluştuğu görülmektedir. Termogram incelendiğinde tüm örneklerde ikinci küçük bir pik meydana gelmiştir.



Şekil 4.37 28.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime profili

DSC sonuçları ile reometre sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir. Temel pik baz alınarak elde edilen erimeye yönelik parametreler ise Tablo 4.15’de belirtilmiştir. 28.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneklerinin erime parametrelerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.15 28.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime parametreleri

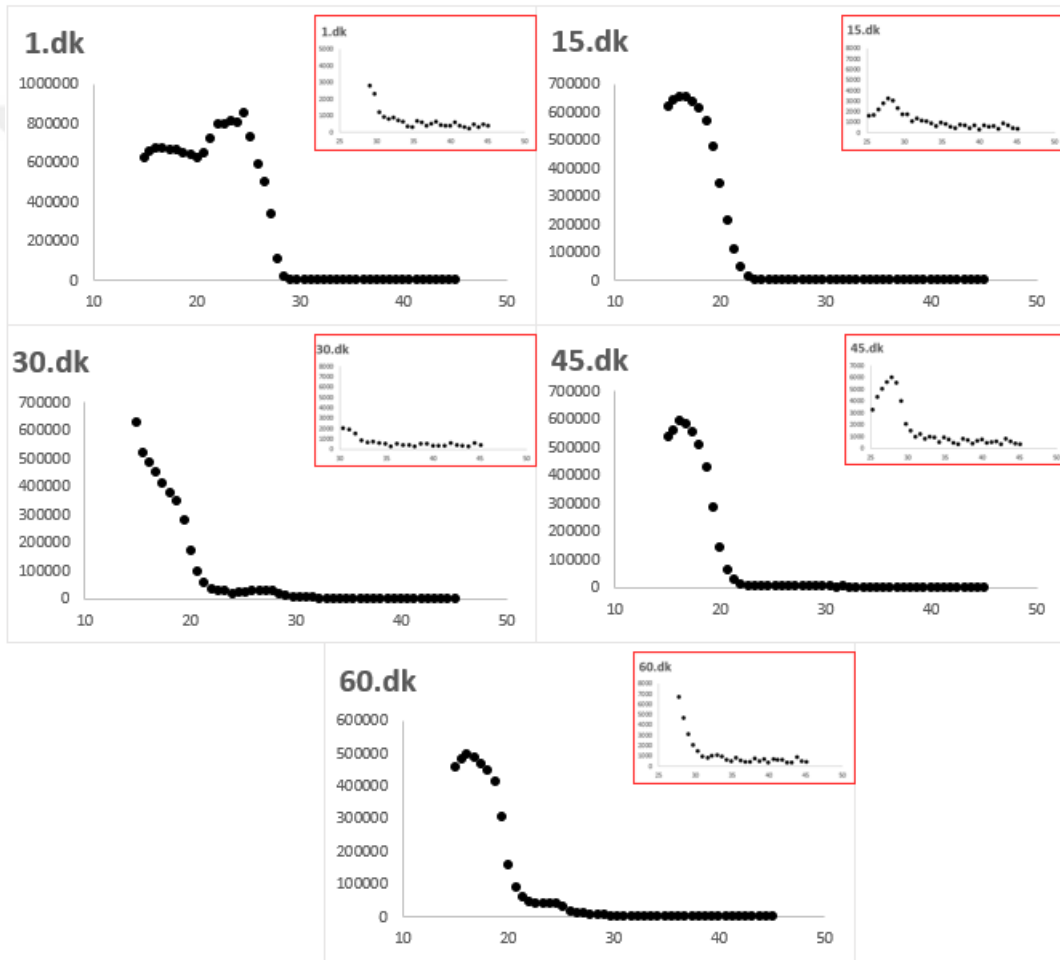
Çikolata		Erime Parametreleri	
Beyaz (28.5°C)	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	ΔH _{erime} (j/g)
1.dk	15.92	22.47	3.21
15.dk	15.96	22.01	3.17
30.dk	16.09	22.60	3.55
45.dk	16.13	22.18	3.44
60.dk	16.01	22.43	3.44

Bir sonraki sıcaklık olan 29°C’de temperlenen beyaz çikolata örneklerinin reometre sonuçları Şekil 4.38’de belirtilmiştir.

Reometre sonuçları incelendiğinde,

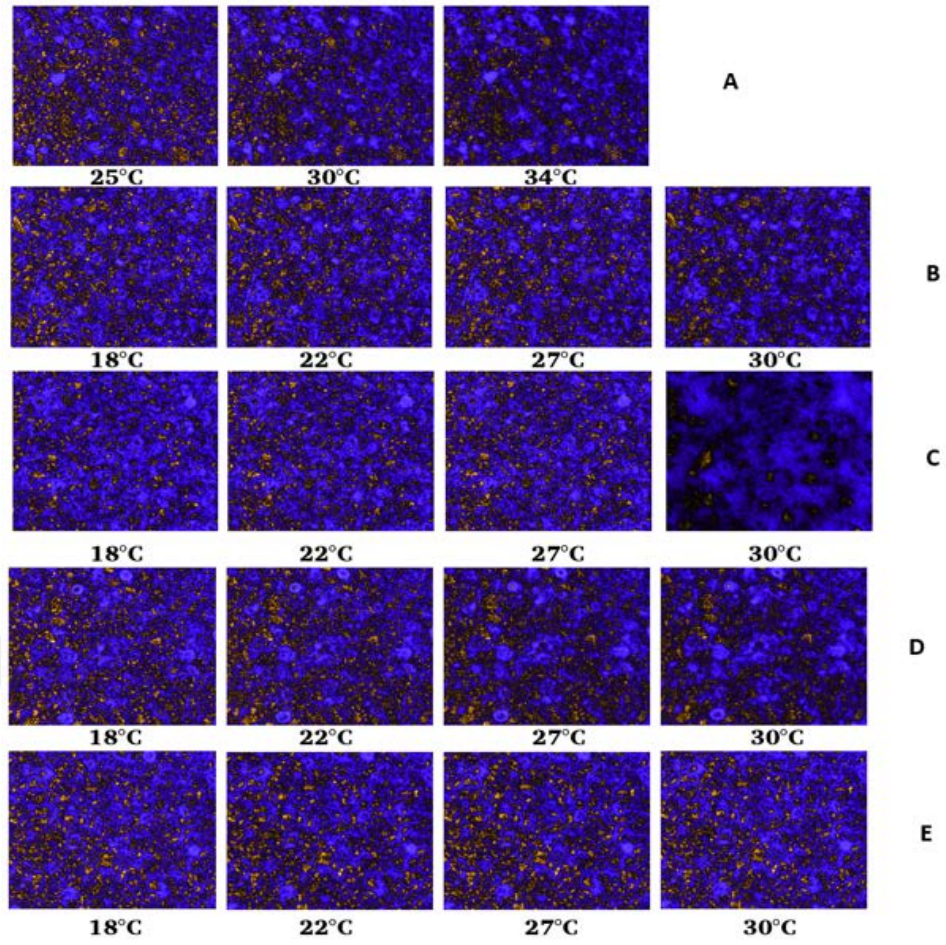
- 1. dakikada: β_{III} , β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_V
- 30. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_V
- 45. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 60. dakikada: β_{II} , β_{III} , β_V

polimorflarının oluştuğu görülmektedir. 1-15-30 ve 60.dakikada temperlenen beyaz çikolata örneklerinde β_V polimorfu oluşmuştur.

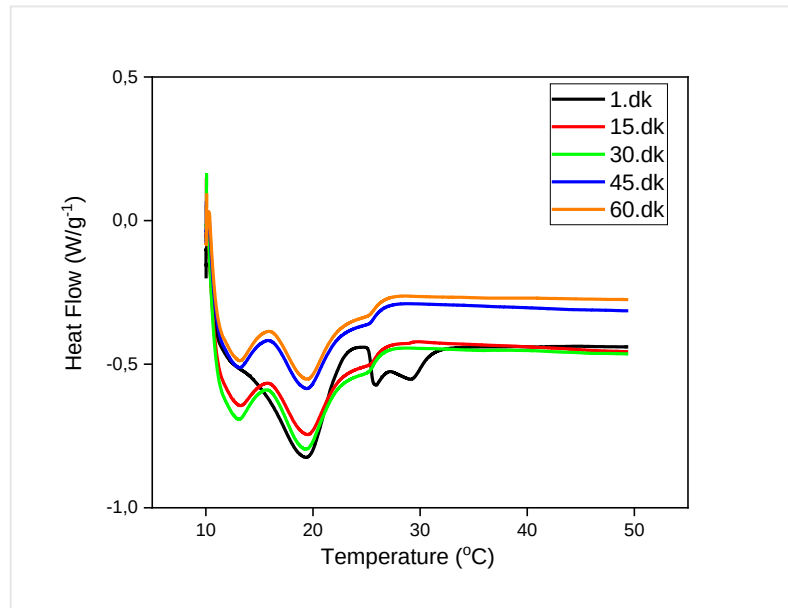


Şekil 4.38 29°C'de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen beyaz çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G' değerinin değişimine ait grafikleri

Örneklere ait mikroskop görüntüleri Şekil 4.39'da verilmiştir. Elde edilen mikroskop görüntüleri, reometre sonuçları ile uyumludur. Örneklere ait DSC sonuçları Şekil 4.40'da gösterilmiştir.



Şekil 4.39 29°C'de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen beyaz çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri



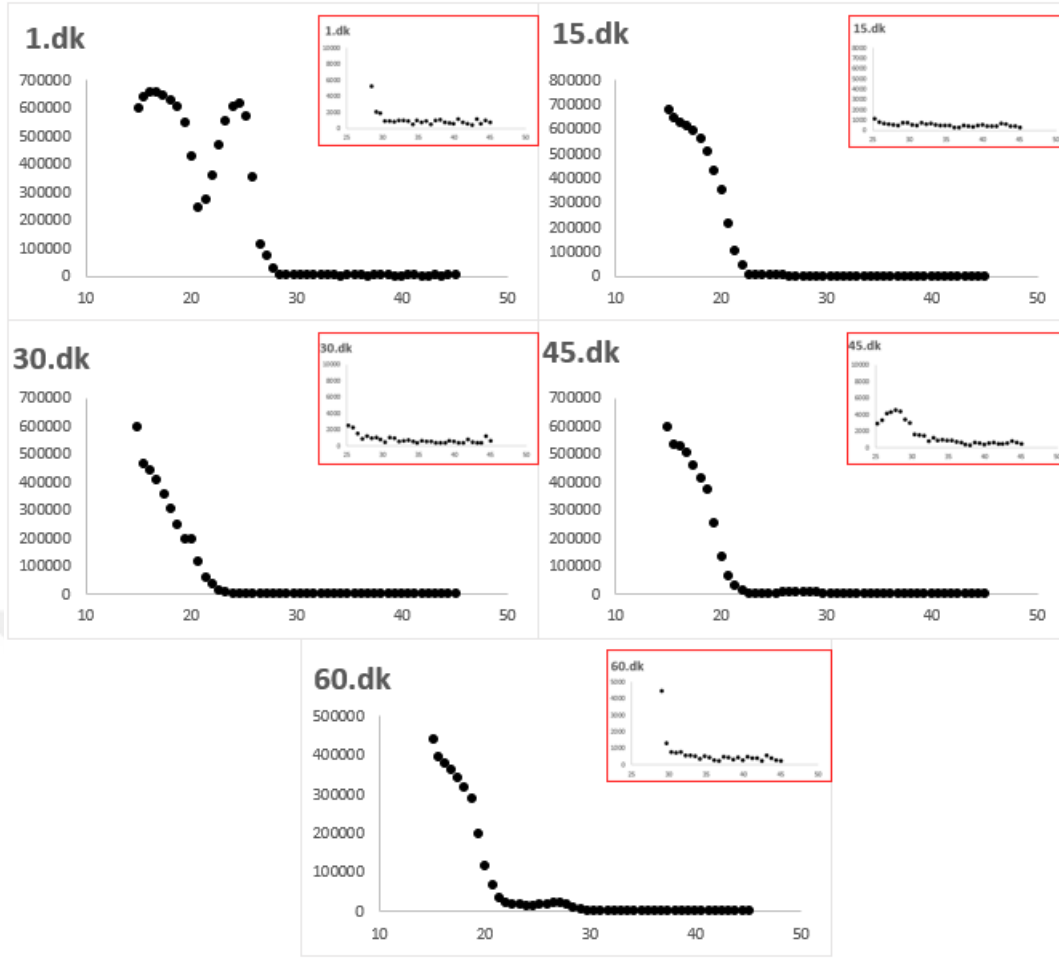
Şekil 4.40 29°C'de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime profili

Termogramlar incelendiğinde 29°C’de temperleme sonucunda DSC sonuçlarına göre β_{II} ve β_{IV} polimorflarının oluştuğu görülmektedir. 1.dakika temperlenen örnekte β_v ’in de oluştuğu görülmektedir. Elde edilen DSC sonuçlarının reometre sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Temel pik baz alınarak elde edilen erimeye yönelik parametreler ise Tablo 4.16’da belirtilmiştir. Beyaz çikolata örneklerinin T_{ilk} değerleri 14-15 ve 16°C sıcaklıkları arasında elde edilmiştir.

Tablo 4.16 29°C’de dakika temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Beyaz (29°C)	$T_{ilk}(^{\circ}C)$	$T_{son}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{erime} (j/g)$
1.dk	14.04	22.89	6.9
15.dk	16.13	22.76	3.7
30.dk	15.84	22.72	3.59
45.dk	16.43	22.60	3.2
60.dk	16.17	23.02	3.45

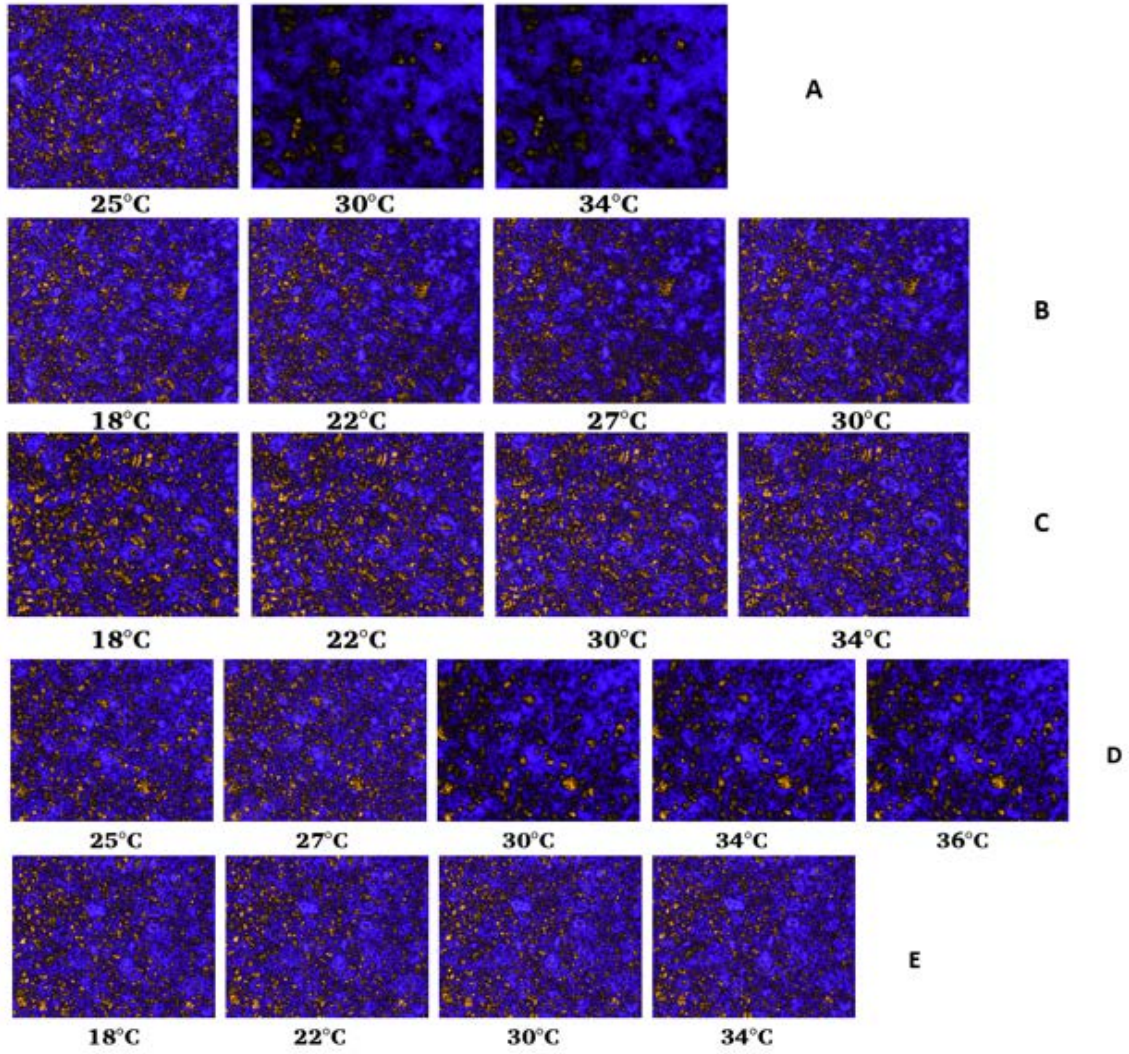
Son temperleme sıcaklığı olan 29°C’ye ait reometre sonuçları Şekil 4.41’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde,



Şekil 4.41 29.5°C’de 1, 15, 30, 45 ve 60 dakika temperlenen beyaz çikolata örneklerinin sıcaklığa bağlı G’ değerinin değişimine ait grafikleri

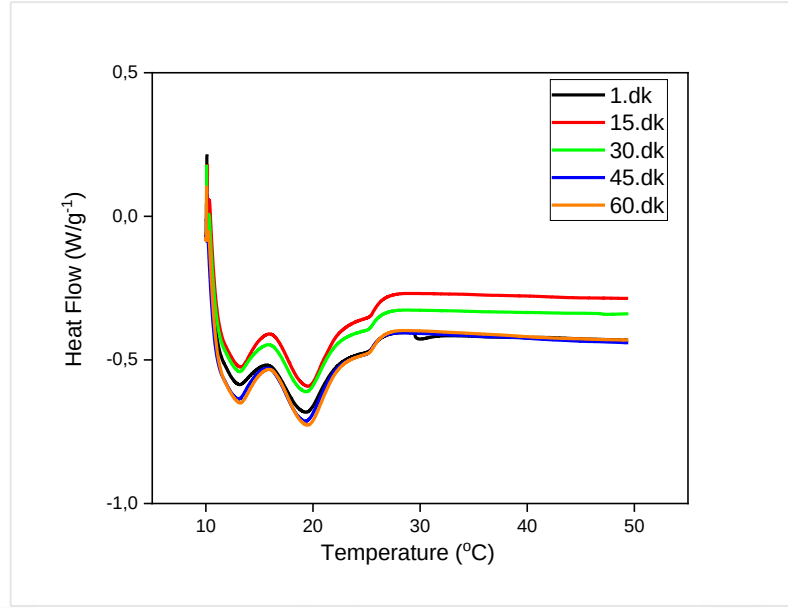
- 1. dakikada: β_{III} , β_V
- 15. dakikada: β_{II} , β_{IV}
- 30. dakikada: β_{II} , β_V
- 45. dakikada: β_{IV} , β_{VI}
- 60. dakikada: β_{II} , β_V

polimorflarının oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.42’de 29.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.42 29.5°C’de A:1, B:15, C:30, D:45 ve E:60 dakika temperlenen beyaz çikolata örneklerinin mikroskop görüntüleri

Mikroskop görüntüleri incelendiğinde, A örneğinde sarı kısımlarda meydana gelen değişiklikler diğer örneklerle göre daha belirgindir. 30-34°C arasındaki kristallerin iğne benzeri bir yapıda oldukları görülmektedir. Örneklerle ait DSC sonuçları Şekil 4.43’de verilmiştir.



Şekil 4.43 29.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime profili

Termogramlar incelendiğinde 29.5°C’de temperleme sonucunda DSC sonuçlarına göre β_{II} ve β_{IV} polimorflarının oluştuğu görülmektedir. Örneklerdeki büyük pikin oluşumu beyaz çikolatanın formülasyonda içerdiği süt yağının varlığından kaynaklanabilir. Benzer bir sonuç Ostrowska-Ligęza vd., (2019)’nin beyaz çikolata örneğindeki DSC analiz sonuçlarında görülmektedir. iki adet pik meydana gelmiştir ve ilk endotermik pik 27.99°C sıcaklıkta ve ikincisi 31.42°C’de elde edilmiştir. Formülasyonu bitter ve sütlü çikolatadan farklı olan beyaz çikolatada şeker, süt tozu, kakao yağı ve emülgatörden üretilir. İlk pikin ortaya çıkması, süt yağının varlığından kaynaklandığını belirtmişlerdir

Temel pik baz alınarak elde edilen erimeye yönelik parametreler ise Tablo 4.17’de belirtilmiştir.

Tablo 4.17 29.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneğine ait erime parametreleri

Çikolata		Erime Parametreleri	
Beyaz (29.5°C)	T _{ilk} (°C)	T _{son} (°C)	ΔH _{erime} (j/g)
1.dk	15.88	21.97	3.08
15.dk	16.22	22.18	2.81
30.dk	16.13	22.43	2.76
45.dk	15.84	21.88	3.15
60.dk	16.05	22.68	3.48

29.5°C’de temperlenen beyaz çikolata örneklerinin erime parametreleri birbirlerine yakın değerdedir. Zamana bağlı temperlenen örneklerde ikinci büyük bir pik oluşmamıştır.

Yapılan alışmalar doğrultusunda ve bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar incelendiğinde yeni geliştirilen reometre temelli bu metodun kristal çeşidini belirlemede başarılı olduğu ifade edilebilir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ICA'nın belirlediği standart metoda göre çikolatanın akış özelliklerinin belirlenmesi için 40°C'de gerçekleştirilen analiz sonuçları ile asıl uygulama sıcaklığı olan 30-31-32°C'de gerçekleştirilen kaplama ve kalıplama prosesleri hakkında değerlendirme yapmanın uygun olmadığı görülmüştür. Bu doğrultuda, kaplama ve kalıplama proseslerinde kullanılan çikolata örneklerinin akış özelliklerinin daha doğru değerlendirilmesi için, asıl uygulama sıcaklıklarında ölçümlerin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. 30°C'de analizi gerçekleştirilen kaplama prosesi için üretilen sütlü çikolata örneğinin (CTU:5.5) akma basıncı ve plastik viskozite değerleri sırasıyla 1.0506 Pa ve 1.996 Pa.s'dir. 40°C'de analizi gerçekleştirilen sütlü çikolata örneğinin akma basıncı ve plastik viskozite değerleri 1.2621 Pa ve 1.4866 Pa.s'dir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda uygulanan iki sıcaklıktaki akma basıncı ve plastik viskozite değerlerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir.

Farklı temper indeks değerine sahip sütlü çikolata örneklerinin akma basıncı ve plastik viskozite değerleri birbirlerine yakın değerlerde ancak farklı çıkmıştır. Yine farklı temper indeks değerlerine sahip çikolata örneklerinde yapılan renk analizi sonuçları benzer olup, temperlenmemiş sütlü çikolata örneklerin renk değerleri ile temperlenmiş çikolata örneklerinin renk değerleri arasında farklılık olmuştur. İdeal temper ve aşırı temper değerine sahip çikolatalar daha parlak, daha sert bir yapıdayken, temperlenmemiş ve yetersiz temperlenmiş örneklerin daha soluk renkte, yumuşak yapıda olduğu analiz gerçekleştirilirken gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmanın ikinci kısmında, elde edilen sonuçlar doğrultusunda çikolatadaki polimorf çeşitlerinin belirlenmesine yönelik reometre temelli yeni bir metod geliştirilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bitter, sütlü ve beyaz çikolata örnekleri her bir çikolata çeşidi için belirlenen sıcaklıklarda temperlenmiş ve tempermetre cihazı ile zamana bağlı temper indeks değerleri ölçülmüştür. Bitter çikolata örneği 29.0-29.5-30.0 ve 30.5°C sıcaklıklarında temperlenmiştir. Temper

indeks değerlerine bakıldığında, 1 saat boyunca temperlenen bitter çikolata örneğinin temper indeks değerleri sabit olmayıp, farklı değerlerde sonuç vermiştir. 29°C için 3.2, 4.3, 2.9, 2.4 ve 3.0; 29.5°C için 5.1, 3.4, 2.8, 2.6 ve 3.7; 30°C için 4.3, 2.8, 1.6, 6.8 ve 2.1; 30.5°C için 5.0, 4.9, 4.0, 2.9 ve 4.2 değerlerinde temper indeks değerleri elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda temperlenme durumu genel olarak yetersiz temperlenme ile sonuçlanırken, sıcaklık arttıkça temper indeks değerleri de ideal değerlerde çıkmıştır. Bu durum, bitter çikolata örneğinin temperlenmesi için 30°C ve 30.5°C'nin uygun olduğunu göstermektedir. Sütli çikolata örneği de bitter çikolata örneği ile aynı sıcaklıklarda temperlenmiş ve 29°C'de temperlenen sütli çikolata örneği aşırı temperlenme ile sonuçlanmıştır. 29.5°C'de temperlenen çikolata örneği ise ideal temper indeks değerine ulaşmıştır. Beyaz çikolata örneklerinin temper indeks sonuçları incelendiğinde genel olarak yetersiz temperleme ile sonuç verdiği görülmüştür. Beyaz çikolatanın temperleme cihazında bu sıcaklıklarda yetersiz temperlendiği ifade edilebilir. Ayrıca, beyaz çikolatanın temperlenmesi sırasında, düşük sıcaklıklarda çikolatanın akışının zor olması ve donması gibi olumsuzlukların yaşanması da elde edilen sonuçları etkilemiştir. Kullanılan çikolata örnekleri hazır kuvertür olup, formülasyonda kakao yağına ek olarak bitkisel yağ ve süt yağı bulunmaktadır. Aynı sıcaklıkta süreye bağlı olarak temper indeks değerlerinin sabit kalmaması, çikolata bileşiminde sadece kakao yağının bulunmaması (farklı bitkisel yağların mevcudiyeti) ile de açıklanabilir.

Çikolata örneklerinin reometre sonuçları değerlendirildiğinde, sıcaklığa bağlı G' (elastik modülüs) değerinde meydana gelen düşüşler, çikolatada oluşan polimorf çeşitleri hakkında bilgi vermiştir. Bitter çikolata örneğinde, ilk iki sıcaklıkta gerçekleştirilen temperleme işlemi sonucunda çoğunlukla β_V polimorfunun, sıcaklık arttıkça da β_{IV} polimorfunun meydana geldiği görülmüştür. Sütli çikolata örneğinde ise tüm sıcaklıklarda temperlenen örneklerde β_{III} , β_{IV} , β_V polimorf yapılarının olduğu gözlemlenmiştir. Sütli çikolatada bitter çikolataya kıyasla süt tozu ve süt yağı bulunmaktadır. Süt yağı ilavesi çikolata örneğinin kristalizasyon sıcaklığını düşürmüştür. Beyaz çikolatanın reometre sonuçları incelendiğinde β_{II} , β_{III} , β_{IV} , β_V ve β_{VI} polimorf yapılarının olduğu görülmüştür. Tempermetre ile

ölçüm alındığında çikolatanın yapısında hangi polimorf çeşidinin ya da çeşitlerinin oluştuğu bilinmemektedir. Reometre kullanımı ile temperlenen çikolata örneklerinin yapısında oluşan polimorf çeşitleri belirlenmiştir.

Reometre sonuçlarının desteklenmesine yönelik DSC ve mikroskop analizleri sonuçları incelendiğinde genel olarak reometre ile uyumlu sonuçlar verdikleri görülmüştür. Çikolata örneklerinin erime profilleri değerlendirildiğinde, düşük sıcaklıklarda pik oluşumu meydana gelmiştir. Bu durum süt yağının erime noktasını düşürmesinden kaynaklanabilir. Çikolatanın yoğun (kakao, şeker parçacıkları, kakao yağı vd.) bir yapısının olmasından ötürü mikroskop altında polimorf çeşitleri net ve belirgin bir şekilde elde edilememiştir. Mikroskopta polimorfların net bir şekilde görülememesi temperleme prosesinde β_V polimorfunun düşük oranda oluşması ile de açıklanabilir. %1-3 oranında oluşan β_V polimorfu soğutma ve depolama adımlarında %65-99 oranına kadar çıkmaktadır. Temperleme prosesinde B_V polimorfu çok düşük bir oranda olduğu için mikroskoptan elde edilen görüntülerde net ve belirgin bir şekilde görülemediği sonucuna ulaşılmıştır.

Reometre sonuçlarının desteklenmesine yönelik DSC sonuçları incelendiğinde genel olarak reometre sonuçları ile uyumlu sonuçlar verdikleri görülmüştür. Çikolata örneklerinin erime profilleri değerlendirildiğinde, düşük sıcaklıklarda pik oluşumu meydana gelmiştir. Bu durum süt yağının çikolatanın erime noktasını düşürmesinden kaynaklanabilir. Çikolatadaki polimorf çeşitlerinin belirlenmesine yönelik hali hazırda var olan DSC, XRD, ve NMR yöntemlerine ek olarak reometre kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalar ve bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, reometre metodunun kullanımının polimorf çeşitleri hakkında bilgi vermesi yönünde katkı sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

İleride yapılacak olan çalışmalarda, soğutma ve depolama adımlarında oluşan polimorf çeşitlerinin belirlenmesine yönelik reometre cihazı ve mikroskop kullanımı gerçekleştirilebilir. Ayrıca reometre cihazı ile matematiksel hesaplamalar yapılarak çikolatada oluşan polimorf çeşitlerinin miktarı belirlenebilir.

- Afoakwa, E. O. (2010). *Chocolate Science and Technology*. John Wiley and Sons Ltd.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., & Vieira, J. (2008a). Modelling tempering behaviour of dark chocolates from varying particle size distribution and fat content using response surface methodology. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(4), 527–533. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2008.02.002>
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., & Vieira, J. (2008b). Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. *Journal of Food Engineering*, 87(2), 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.11.025>
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., & Vieira, J. (2009). Microstructure and mechanical properties related to particle size distribution and composition in dark chocolate. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(1), 111–119. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2007.01677.x>
- Beg, M. S., Ahmad, S., Jan, K., & Bashir, K. (2017). Status, supply chain and processing of cocoa - A review. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 66, pp. 108–116). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.06.007>
- Biswas, N., Cheow, Y. L., Tan, C. P., & Siow, L. F. (2017). Physical, rheological and sensorial properties, and bloom formation of dark chocolate made with cocoa butter substitute (CBS). *LWT - Food Science and Technology*, 82, 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.039>
- Briggs, J. L., & Wang, T. (2004). *Influence of Shearing and Time on the Rheological Properties of Milk Chocolate During Tempering*. 117–121.
- Bursa, K. (2019). *ENDÜSTRİYEL GIDA ATIKLARININ KOKOLİN ÜRÜNLERİNDE KULLANIMI*. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Chen, J., Ghazani, S. M., Stobbs, J. A., & Marangoni, A. G. (2021). Tempering of cocoa butter and chocolate using minor lipidic components. *Nature Communications*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25206-1>
- Cinar, Z. Ö., Atanassova, M., Tumer, T. B., Caruso, G., Antika, G., Sharma, S., Sharifi-Rad, J., & Pezzani, R. (2021). Cocoa and cocoa bean shells role in human health: An updated review. *Journal of Food Composition and Analysis*, 103(August). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104115>
- Douaire, M., Di Bari, V., Norton, J. E., Sullo, A., Lillford, P., & Norton, I. T. (2014). Fat crystallisation at oil-water interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 203, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.022>
- Garti, N., & Widlak, N. R. (2012). Cocoa Butter and Related Compounds. In *Cocoa*

- Butter and Related Compounds*. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-02409-1>
- Gibson, M., & Newsham, P. (2018). Chocolate/Cacao. *Food Science and the Culinary Arts*, 341–352. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811816-0.00017-8>
- Glicerina, V., & Romani, S. (2017). Advances in Yield Stress Measurements for Chocolate. In *Advances in Food Rheology and Its Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100431-9.00018-8>
- Glicerina, Virginia, Balestra, F., Dalla, M., & Romani, S. (2015). Effect of manufacturing process on the microstructural and rheological properties of milk chocolate. *JOURNAL OF FOOD ENGINEERING*, 145, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.06.039>
- Himawan, C., Starov, V. M., & Stapley, A. G. F. (2006). Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 122(1–3), 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.016>
- Jin, J., Jin, Q., Wang, X., & Akoh, C. C. (2019). Improving heat and fat bloom stabilities of “dark chocolates” by addition of mango kernel fat-based chocolate fats. *Journal of Food Engineering*, 246(October 2018), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.10.027>
- Li, L., Liu, G., & Lin, Y. (2021). Physical and bloom stability of low-saturation chocolates with oleogels based on different gelation mechanisms. *Lwt*, 140(July 2020), 110807. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110807>
- Lonchamp, P., & Hartel, R. W. (2004). Fat bloom in chocolate and compound coatings. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(4), 241–274. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200400938>
- Marangoni, A. G. (2002). Special issue of FRI - Crystallization, structure and functionality of fats. *Food Research International*, 35(10), 907–908. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00152-7](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00152-7)
- Martin, M. Á., & Ramos, S. (2021). Impact of cocoa flavanols on human health. *Food and Chemical Toxicology*, 151(March). <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112121>
- Norberg, S. (2006). Chocolate and confectionery fats. In *Modifying Lipids for Use in Food*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845691684.3.488>
- Ohene, E., Paterson, A., & Fowler, M. (2007). *Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate e a review*. 18, 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.02.002>
- Ostrowska-Ligęza, E., Marzec, A., Górská, A., Wirkowska-Wojdyła, M., Bryś, J., Rejch, A., & Czarkowska, K. (2019). A comparative study of thermal and textural properties of milk, white and dark chocolates. *Thermochimica Acta*, 671(October 2018), 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.11.005>
- Periche, A., Heredia, A., Escriche, I., Andrés, A., & Castelló, M. L. (2015). Potential

- use of isomaltulose to produce healthier marshmallows. *Lwt*, 62(1), 605–612. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.12.024>
- Pirouzian, H. R., Konar, N., Palabiyik, I., Oba, S., & Toker, O. S. (2020). Pre-crystallization process in chocolate: Mechanism, importance and novel aspects. *Food Chemistry*, 321(September 2019), 126718. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126718>
- Quiñones-Muñoz, T., Gallegos-Infante, J. A., Rocha-Guzmán, N. E., Ochoa-Martinez, L. A., Morales-Castro, J., González-Laredo, R. F., & Medina-Torres, L. (2011). Mixing and tempering effect on the rheological and particle size properties of dark chocolate coatings. *CYTA - Journal of Food*, 9(2), 109–113. <https://doi.org/10.1080/19476337.2010.482748>
- Rousseau, D. (2007). The microstructure of chocolate. In *Understanding and Controlling the Microstructure of Complex Foods*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845693671.4.648>
- Sasaki, M., Ueno, S., & Sato, K. (2012). Polymorphism and Mixing Phase Behavior of Major Triacylglycerols of Cocoa Butter. In *Cocoa Butter and Related Compounds*. AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50009-8>
- Sato, K., & Ueno, S. (2011). Crystallization, transformation and microstructures of polymorphic fats in colloidal dispersion states. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16(5), 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.06.004>
- Sözeri Atik, D., Bölük, E., Toker, O. S., Palabiyik, I., & Konar, N. (2020). Investigating the effects of ILecithin-PGPR mixture on physical properties of milk chocolate. In *Lwt* (Vol. 129). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109548>
- Talbot, G. (2009). Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products. In *Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products*. <https://doi.org/10.1533/9781845696436>
- Toker, O. S., Palabiyik, I., & Konar, N. (2019). Chocolate quality and conching. *Trends in Food Science and Technology*, 91, 446–453. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.047>
- Tran, T., & Rousseau, D. (2016). Influence of shear on fat crystallization. *Food Research International*, 81, 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.12.022>
- Tuenter, E., Sakavitsi, M. E., Rivera-Mondragón, A., Hermans, N., Foubert, K., Halabalaki, M., & Pieters, L. (2021). Ruby chocolate: A study of its phytochemical composition and quantitative comparison with dark, milk and white chocolate. *Food Chemistry*, 343(October 2020), 128446. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128446>

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Projeler

1. Toker, Ö. (Yürütücü), Palabıyık, İ.,(Araştırmacı), Konar, N., (Araştırmacı). (2019-2022). Çikolata Pre-Kristalizasyon Kinetiğinin ve Oluşan Polimorf Çeşitlerinin Belirlenmesine Yönelik Reometre Temelli Yeni Metot Geliştirilmesi. TÜBİTAK. Proje No: 119R006.

