

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI PROSES KOŞULLARININ KARMELİZE ÇİKOLATANIN
KALİTE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Nurcanan AKBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Said TOKER

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI PROSES KOŞULLARININ KARMELİZE ÇİKOLATANIN
KALİTE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Nurcanan AKBAŞ tarafından hazırlanan tez çalışması çalışması 23.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Said TOKER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Said TOKER, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih TÖRNÜK, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa YAMAN, Üye

İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ömer Said TOKER sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Farklı Proses Koşullarının Karamelize Çikolatanın Kalite Özelliklerine 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.

Nurcanan AKBAŞ

İmza

TEŐEKKÜR

Bu çalıőmanın yűrűtűlmesi ve yűnlendirilmesindeki deęerli katkılarından dolayı danıőman hocam Dr. Őđretim Ŭyesi Őmer Said TOKER'e, laboratuvar çalıőmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen deęerli tűm Gıda Műhendislięi Bűlűmű araőtırma gűrevlilerine ve Őđretim Gűrevlisi Nur ÇEBİ'ye, manevi desteęinden dolayı Prof. Dr. Muhammet ARICI'ya, maddi manevi desteklerini esirgemeyen baőta eőim Lokman AYDIN olmak űzere arkadaőlarım Dilara KEKŬLLŬOęLU ve Dilan DUMAN'a, her iki aileme ve son olarak varlıęıyla benim motivasyon kaynaęım olan biricik oęlum Alparslan AYDIN'a teőekkűrű bir borç bilirim.

Nurcanan AKBAş

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	VII
KISALTMA LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XI
ÖZET.....	XII
ABSTRACT.....	XV
1 Giriş.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Hipotez.....	2
2 Kaynak Özetleri.....	3
2.1 Çikolata nedir?.....	3
2.2 Çikolata Çeşitleri.....	3
2.3 Beyaz Çikolata Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	4
2.3.1 Kakao Yağı.....	4
2.3.2 Şeker.....	6
2.3.3 Süt Tozu.....	6
2.3.4 Peyniraltı Suyu Tozu.....	7
2.3.5 Emülgatör.....	7
2.4 Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları.....	8
2.5 Esmerleşme Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler.....	10
2.5.1 Sıcaklık.....	10

2.5.2	Su aktivitesi (a_w).....	10
2.5.3	Asitlik ve Ph.....	11
2.5.4	Şekerler ve Aminoasitler.....	11
2.5.5	Fenolik Maddeler ve Metal İyonları.....	12
2.6	Esmerleşme Reaksiyonu ile 5-HMF Oluşumu.....	13
2.7	Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonlarının Gıdalardaki Önemi.....	15
2.8	Maillard Reaksiyonu ve Karamelizasyon Arasındaki Fark.....	16
3	Materyal ve Metot.....	17
3.1	Karamelize Çikolata Üretimi.....	17
3.2	Reolojik Ölçümler.....	20
3.2.1	Yatışkan Faz Reolojik Özellikleri.....	21
3.2.2	Sıcaklığa Bağlı Görünür Viskozite Değişimi.....	21
3.3	Uçucu Maddelerin Belirlenmesi.....	22
3.4	Renk Özelliklerinin Belirlenmesi ve Esmerleşme Katsayısı.....	22
3.5	Kuru Madde Oranının Belirlenmesi.....	23
3.6	5-Hidroksimetilfurfural (HMF) Tayini.....	23
3.7	Duyusal Analiz.....	24
3.8	İstatistiksel Analiz.....	25
4	Bulgular ve Tartışma.....	26
4.1	Yatışkan Faz Reolojik Özellikleri.....	26
4.2	Reolojik Modellerin Değerlendirilmesi.....	30
4.3	Sıcaklığa Bağlı Görünür Viskozite Değişimi.....	34
4.4	Uçucu Maddelerin Belirlenmesi.....	39
4.5	Hidroksimetilfurfural (5-HMF) Analizi.....	51
4.6	Renk Özellikleri ve Esmerleşme Katsayısı.....	53
4.7	Kuru Madde Oranının Belirlenmesi.....	58

4.8 Duyusal Analiz Değerlendirmesi.....	60
5 Sonuç ve neriler	67
Kaynakça.....	69
Hedonik Test	76
Tezden retilmiş Yayınlar	77



SİMGE LİSTESİ

$^{\circ}C$	Santigrat Derece
ω	Açısal Hız
Pa	Pascal
s^{-1}	Frekans
G'	Depolama Modülü
G''	Kayıp Modülü
k	Kıvam Katsayısı
R^2	Regresyon Katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

BI	Esmerleşme Katsayısı
FID	Alev İyonizasyon Dedektörü
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi
HLB	Hidrofilik/Lipofilik Denge
HMF	5-Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MR	Maillard Reaksiyonu
SE	Ortalamanın Standart Hatası
TG	Trigliserid

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Lesitinin kimyasal yapısı (Hodge, 1967)	8
Şekil 2.2 Maillard reaksiyonlarının basitleştirilmiş şeması (Hodge, 1953).....	13
Şekil 3.1 Karamelize beyaz çikolatanın üretim akış şeması.....	18
Şekil 3.2 Karamelize beyaz çikolata üretimi	19
Şekil 3.3 a: eriyik beyaz çikolata, b: 110°C'de 30, 60, 90, 100, 120 dk. Karamelize edilen örnekler, c: 115°C'de 30, 60, 90, 100, 120 dk. karamelize edilen örnekler, d: 120°C'de 30, 60, 90, 100, 120 dk. karamelize edilen örnekler.....	20
Şekil 3.4 Duyusal analiz hazırlığı	24
Şekil 4.1 Beyaz çikolata görünür viskozite değişimi.....	27
Şekil 4.2 110°C'de karamelize edilen örneklerin görünür viskozite değişimi.....	28
Şekil 4.3 115°C'de karamelize edilen örneklerin görünür viskozite değişimi.....	28
Şekil 4.4 120°C'de karamelize edilen örneklerin görünür viskozite değişimi.....	29
Şekil 4.5 Karamelize beyaz çikolata örneklerinin sıcaklık/süre kombinasyonlarına bağlı kıvam katsayısı değişimi.....	33
Şekil 4.6 Beyaz çikolatanın sıcaklığa bağlı görünür viskozite değişim grafiği.....	34
Şekil 4.7 110°C karamelize edilen örneklerin sıcaklığa bağlı görünür viskozite değişim grafiği	35
Şekil 4.8 115°C karamelize edilen örneklerin sıcaklığa bağlı görünür viskozite.....	36
Şekil 4.9 120°C karamelize edilen örneklerin sıcaklığa bağlı görünür viskozite değişim grafiği	38
Şekil 4.10 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait genel beğeni grafiği	60
Şekil 4.11 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait renk parametresi sonuçları grafiği	61
Şekil 4.12 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait koku parametresi sonuçları grafiği	62
Şekil 4.13 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait kumsu yapı parametresi sonuçları grafiği	63
Şekil 4.14 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait ağızda bıraktığı his parametresi sonuçları grafiği	64
Şekil 4.15 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait acılık parametresi sonuçları grafiği	64
Şekil 4.16 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait kıvam parametresi sonuçları grafiği	65
Şekil 4.17 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait aroma sonuçları grafiği.....	66

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Siyah, sütlü, beyaz çikolatanın bileşimi (TSE, 7800).....	4
Çizelge 4.1 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait akış indeksi verileri.....	32
Çizelge 4.2 110°C'de karamelize edilen örneklere ait Arrhenius model parametreleri	36
Çizelge 4.3 115°C'de karamelize edilen örneklere ait Arrhenius model parametreleri	37
Çizelge 4.4 120°C'de karamelize edilen örneklere ait Arrhenius model parametreleri	39
Çizelge 4.5 Beyaz çikolatada bulunan aroma bileşenleri.....	40
Çizelge 4.6 110°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri	41
Çizelge 4.6 110°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri(devamı).....	42
Çizelge 4.7 115°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri.....	44
Çizelge 4.7 115°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri (devamı).....	45
Çizelge 4.7 115°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri(devamı).....	46
Çizelge 4.8 120°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri	48
Çizelge 4.8 120°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri(devamı).....	49
Çizelge 4.9 Karamelize beyaz çikolata örneklerine ait 5-HMF (ppm) değerleri	52
Çizelge 4.10 Karamelize edilen beyaz çikolata örneğine ait L*,a*,b* renk değerleri.....	54
Çizelge 4.11 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait Esmerleşme Katsayısı değerleri.....	57
Çizelge 4.12 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait (%) kuru madde oranları	59

Farklı Proses Koşullarının Karamelize Çikolatanın Kalite Özelliklerine Etkisi

Nurcanan AKBAŞ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ömer Said TOKER

Çikolata, dünya üzerinde her yaştan bireyin keyifle tükettiği popüler bir üründür. İçeriğinde bulunan fenolik bileşenler kendine has özelliklerini kazandırmaktadır. Kakao kütlesi, süt yağı, şeker ve kakao yağı bileşimindeki farklılıklara bağlı olarak bitter, sütlü ve beyaz çikolata elde edilebilmektedir. Çikolata üretimi, kalite özelliklerini sağlayan bir dizi işlemle (karıştırma, rafine etme, konçlama, temperleme) gerçekleştirilir. Hammaddelerin türü ve miktarı üretim prosesinde farklılıklara neden olur bu da son ürün kalitesine etki eder. Çikolata ve çikolata ürünleri birçok alanda kullanılabilir. Bunlardan bir tanesi de karamelize beyaz çikolatadır. Ganaj yapımında, tablet çikolata olarak, dolgu ya da pasta kaplama malzemesi olarak kullanım alanları vardır. Karamelize çikolata, beyaz küvertürün sıcaklık uygulaması nedeniyle meydana gelen maillard reaksiyonları neticesinde karamelize olmasıyla elde edilir. Elde edilen ürün yarı akışkan bir yapıya sahip olmasından dolayı karamelize çikolatanın reolojik özellikleri proses ve ürün kalitesi bakımından büyük önem taşımaktadır.

Bununla birlikte maillard reaksiyonları neticesinde meydana gelen lezzet bileşenleri ile zararlı ve kanserojenik bileşiklerin belirlenmesi ürün bazında önemli hususlardır.

Literatürde bu konuyla ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamış olup geniş bir skalada değerlendirebilmek açısından karamelize çikolatanın reolojik karakteri, renk değişimi, duyuşal özellikleri, aroma bileşenleri, Hidroksimetilfurfural oluşumu bakımından incelenmiştir. Farklı proseslerde üretilen örneklerde (110,115,120°C/30,60,90,100,120dk.) reolojik özellikleri belirlemek amacıyla Casson, Herschel-Bulkley ve Ostwald de Waele modelleri uygulanmış ve en uygun model Ostwald de Waele olmuştur. Elde edilen verilere göre ürünlerin viskozitesi artan sıcaklığa bağılı olarak azalmıştır. Kıvam katsayıları ise (Pa.sⁿ) sıcaklık artışına bağılı olarak önce azalmış 90 dakikadan daha fazla süre karamelize edilen ürünlerde ise artmıştır. Bu durumun önce genleşme neticesinde azalan moleküler bağı sonrası ise nemin uçması sonucu artan partikül kümelerinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Bu ürünler arasında dezavantaja sahip olan ürünler yüksek viskoelastik katı yapı (yüksek kıvam katsayısı) bakımından ayrışmaktadır. Maillard reaksiyonlarının önemli bir kriteri olan esmerleşme katsayısı değerleri tüm örnekler için sıcaklık ve süre arttıkça artmıştır. Kolorimetrik ölçüm sonuçlarında elde edilen L* değerleri artan sıcaklık ve süreye bağılı olarak azalmış ve renk koyulaşmıştır. Elde edilen renk analizi verileri esmerleşme katsayısı değişimi ile örtüşmektedir. Yine artan sıcaklık ve süreye bağılı olarak örneklerde 5-HMF değeri artmıştır. Özellikle 120°C'de uygulanan karamelizasyon neticesinde elde edilen örneklerin 5-HMF düzeyi 44-162 ppm arasında oldukça yüksek bulunmuştur. Yapılan GC-MS aroma bileşenlerinin tespit analizinde ise özellikle sıcaklık arttıkça karamelizasyonu işaret eden furfural ve linalool lezzet bileşenleri tespit edilmiştir. Ancak 120°C'de yapılan karamelizasyon neticesinde örneklerde Argon gibi sağlığa zararlı olduğu bildirilen bileşenler tespit edilmiştir. Bu durum bu sıcaklıkta elde edilen örnekler için dezavantaj oluşturmaktadır. Nitekim yüksek sıcaklıkta ürün kimyasal yapısının bozulması, yüksek 5-HMF oluşumu, lezzeti bozan azotlu bileşenlerin miktarında artış ve yağ/protein denatürasyonu bu durumu açıklamaktadır. Karamelizasyon işleminin beyaz çikolatanın kalite özelliklerinde farklılıklara neden olduğu açıktır dolayısıyla

optimum sıcaklık/süre kombinasyonunu belirleyerek arzu edilen duyusal karakter ortaya çıkarılabilmektedir.

Duyusal analizde araştırılan renk, koku, ağızda kalan his, pütürlülük, kıvam ve genel beğeni gibi parametrelerde en belirgin sonuçlar koku, ağızda kalan his ve pütürlülük kriterleri bakımından zayıf olarak beğenilmeyen ürünler 120°C'de karamelize edilen örneklerdir. Bu örneklerde yoğun kumsu yapı ve ağır yanık kokusu belirtilmiştir. Genel beğeni olarak en iyi sonuçlar 110°C/60 ve 90 dk. ile 115°C/60 ve 90 dk. kombinasyon örneklerine aittir. Sonuç olarak, tüm bu parametreler göz önüne alındığında reolojik açıdan uygun, HMF miktarınca düşük, aroma bileşenleri bakımından dengeli ve genel beğenisi yüksek olan 110°C/60 ve 90 dk. ile 115°C/60 dk. prosesleri uygun bulunmuştur. Beyaz çikolatadan karamelize çikolata üretimi sırasında ürün kalite özellikleri ve oluşan toksik bileşenler açısından uygulanan proseste sıcaklık, süre parametreleri dikkate alınmalıdır.

Anahtar kelimeler: Karamelize çikolata, Reoloji, Proses, Hidroksimetilfurfural

THE EFFECT OF DIFFERENT PROCESS CONDITIONS ON THE QUALITY CHARACTERISTICS OF CAMELISED CHOCOLATE

Nurcanan AKBAŞ

Department of Food Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Ömer Said TOKER

Chocolate is a popular product in the world consumed by people of all age with pleasure. Phenolic compounds present in their content give their own taste. Depending on the differences in composition of cocoa mass, milk fat, sugar and cocoa butter; there are varieties such as bitter, milk and white chocolates. Their production is carried out by a series of process (mixing, refining, conching and tempering) which provide the characteristics of chocolate. The type and quantity of raw materials cause differences in the production process, which influences final product quality parameters. Chocolate and chocolate products can be used in many different areas. One of these is caramelized chocolate. It can be used as ganache, filling, tablet chocolate and pastry enrobing. Caramelized chocolate is obtained by caramelization of the white couverture by the reaction of the maillards a result of temperature treatment. Since the obtained product has a semi-fluid structure, the rheological properties of chocolate are of great importance in terms of process and product quality. In addition, it is important to determine the harmful and carcinogenic compounds that occur during the caramelization process .

In the literature, no studies on this subject have been encountered so; rheological character, color change, sensory properties, aroma components, 5-HMF formation have been examined in order to evaluate them on a wide scale. In samples produced in different processes (110,115,120° C / 30,60,90,100,120min.) to determine the rheological properties of the products; Casson, Herschel-Bulkley and Ostwald de Waele models were applied. According to the data obtained, the most suitable model was Ostwald de Waele. According to the obtained data, the viscosity of the products decreased due to increasing temperature. Consistency coefficients were decreased before the temperature increase but increased in the caramelized products for more than 90 minutes. The reason for this is thought to be the increase in the number of particles due to the moisture and decreasing molecular bond as a result of the expansion. The products which have the disadvantage between these products differ in the high viscoelastic solid structure (consistency coefficient). Browning index values, an important criterion of Maillard reactions, increased with increasing temperature and time for all samples. The L* values obtained in the colorimetric measurement results decreased with increasing temperature and time and the color get darkened. The color analysis data obtained corresponds to the browning index change. And, depending on the increasing temperature and time, the 5-HMF value was increased in the samples. The 5-HMF level of the samples obtained at 120 ° C was very high between 44-162 ppm. In the determination analysis of GC-MS aroma components, furfural and linalool flavor components which indicate caramelization were determined especially as the temperature increased. However, as a result of the caramelization carried out at 120 ° C, there are components that are declared to be harmful to health, such as Acrylonitrile. This poses a disadvantage for samples obtained at this temperature. Indeed, the deterioration of the chemical structure of the product at high temperature, the formation of high 5-HMF, an increase in the amount of nitrogenous components that spoil the flavor and the fat / protein denaturation explain this situation. It is clear that the caramelization process causes differences in the quality characteristics of the white chocolate, so that the desired sensory character can be determined by determining the optimum temperature / time combination. The parameters investigated in the sensory analysis are color, smell, mouth feeling, roughness, consistency and general appreciation.

Unsatisfactory products are caramelized at 120 ° C in terms of odor, lingering sensation and roughness criteria. In these samples, the intense sandy structure and the heavy smell of burns were indicated. As a general rating, the best results are 110 °C /60 and 90 min. with 115 °C /60 and 90 min. The combination belongs to the examples. As a result, all these parameters are considered to be rheologically relevant, low in HMF content, balanced in terms of aroma components and high overall acceptance of 110 °C /60 and 90 min. with 115 °C /60 min. processes were found suitable. During the production of caramelized chocolate from white chocolate, temperature, duration parameters should be taken into consideration in the process applied for product quality characteristics and toxic components.

Keywords: Caramelized chocolate, Rheology, Process, Hydroxymethyl furfural

1.1 Literatür Özeti

Literatürde beyaz çikolata ve maillard reaksiyonu ürünleri ile ilgili bir çok çalışma mevcut ancak çikolata ürünlerinde karamelizasyon ile ilgili bir çalışma bulunmamıştır. Çikolata, bileşiminde kakao kütlesi, kakao yağı, şeker, süt yağı bulundurur. Bu hammaddelerin farklı oranlarda ya da kakao kütlesi bulundurmamasına bağlı olarak bitter, sütlü ve beyaz çikolata çeşitleri elde edilmektedir. Üretiminde kısaca karıştırma, rafine etme, konçlama, temperleme gibi işlemler uygulanır. Bu proseslerdeki farklılık son ürünün kalite özelliklerine etki etmektedir. Konçlama ve temperleme işlemlerinde özellikle sıcaklık parametresi son üründe önemli değişikliklere neden olmakta ve çikolatanın kullanım amacını değiştirebilmektedir. (Koca, 2011) çalışmasında konçlama işleminde farklı sıcaklıkların ürünün reolojisinde ve içeriğinde değişime neden olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak farklı proses koşullarında karamelize edilen beyaz çikolatanın da buna bağlı olarak kullanımı tablet çikolata, dolgu, kaplama alanlarında değişiklik göstermektedir.

1.2 Tezin Amacı

Çikolata tüketiminin dünya ortalaması ile kişi başına yıllık 5 kilogramı bulması, dünya nüfusunun hızla artmasıyla bu ürün pazarının daha da genişleyeceğini göstermektedir. Sadece bitter, sütlü ve beyaz çikolata değil bu ürünlerin farklı versiyonlarının da geliştirilmesiyle çikolata ürünlerine olan ilgi artmaktadır. Günümüzde baharat, yenilebilir çiçekler, meyve ve çerez gibi çok çeşitli içeriklere sahip çikolatalar ile çikolata pazarı trend haline gelmiştir. Son yıllarda birtakım pasta şefleri tarafından tanıtılan karamelize beyaz çikolata, bu ürüne ilgiyi çekmiştir.

Bu çalışmada yeni tanıtılan karamelize çikolatanın sıcaklık sure parametrelerine bağlı farklı proses koşullarında üretimi ile fiziksel ve kimyasal olarak değişimlerinin tespiti amaçlanmaktadır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar seri üretim optimizasyonu, duysal karakter belirleme ve enerji tasarrufu için kaynak teşkil edecektir. Karamelizasyon işleminde sıcaklık ve sürede ufak farklılıklar dahi son üründe belirgin değişikliklere neden olabileceğinden uygulanan farklı proses koşullarında en uygun sıcaklık ve süre kombinasyonu belirlenecektir.

1.3 Hipotez

Karamelizasyon, belirli sıcaklık üzerinde karbonhidratların parçalanması ve bunun sonucunda renk ve lezzet maddelerine dönüşmesidir. Beyaz çikolataya sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak farklı koşullarda uygulanan karamelizasyonun hangi renk maddeleri meydana getireceği, lezzeti belirleyen aroma maddelerinin hangi yoğunlukta olacağı, oluşabilecek zararlı ve toksik bileşenlerin tespiti, duysal kalitesi bu çalışma kapsamındadır.

2.1 Çikolata nedir?

Çikolata, bileşiminde kakao yağı, şeker, kakao kütlesi; tipine göre süt ya da süt ürünleri ile birlikte yardımcı maddeler de içeren bir gıdadır. Çikolatanın ana maddesi “*Theobroma cacao*” olarak anılan kakao ağacıdır. Çikolata, bu ağacın meyve çekirdeklerine uygulanan birtakım işlemler sonucu elde edilen kakao kütlesinin bileşime katılmasıyla elde edilir. Yüksek oranda karbonhidrat ve yağ içeriğine bağlı olarak kalorisi hayli yüksektir. Özellikle kakao kütlesi varlığı sayesinde antioksidan ve demir, fosfor, magnezyum, kalsiyum gibi çok çeşitli mineral içeriği ile faydalı ve besin değeri yüksek bir yiyecektir (Januszewska, 1996; Steinberg ve diğ., 2003).

Türk Gıda Kodeksi Çikolata ve Çikolata Ürünleri Tebliğinde ise “ Kakao ürünleri şekerler ve/veya tatlandırıcılar; gerektiğinde süt yağı dışındaki hayvansal yağlar hariç olmak üzere diğer gıda bileşenleri ile süt ve/veya süt ürünleri ve Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde izin verilen katkı ve/veya aroma maddelerinin ilavesi ile tekniğine uygun şekilde hazırlanan ürünü ifade eder.” şeklinde tanımlanmaktadır (Anon, 2001b).

2.2 Çikolata Çeşitleri

Çikolata; bitter, sütlü, beyaz olmak üzere 3 grupta sınıflandırılmaktadır. Çikolatada isteğe göre fındık püresi, fıstık, badem, ceviz, kuru üzüm gibi ek katkı maddeleri kullanılmaktadır (Anon, 2001b).

Çikolata tipleri arasındaki farklılıkları; kakao kütlesi oranına, yağ tipi ve oranlarına, şeker miktarına, süt/süt ürünü bulundurmasına ve kullanım amacına bağlıdır. Bitter, sütlü ve beyaz çikolatanın bileşimleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 Siyah, sütlü, beyaz çikolatanın bileşimi (TSE, 7800)

Özellikler	Sütlü Çikolata	Bitter Çikolata	Beyaz Çikolata
Kakao yağı, kütlece yüzde en az	20	24	20
Yağsız kakao kütlesi, kütlece yüzde en az	5	16	-
Yağsız süt kuru maddesi, kütlece yüzde en az	10	-	10
Toplam şeker, kütlece yüzde en az	60	60	60

Üretimi kısaca karıştırma, rafine etme, konçlama ve temperleme işlemlerinden oluşmaktadır. Çikolatanın kullanım alanına göre bu proseslerde birtakım farklılıklar vardır. Konçlama ve temperleme bu işlemlerin en önemli basamaklarıdır. Konçlama, son ürün kalitesinin, lezzet özelliklerinin ve akış özelliklerinin belirleyicisidir (Koca, 2011). Temperleme ise çikolatanın en önemli kalite kriteridir, ağız hissini belirler ve depolama sürecini etkiler (Whitefield, 2005). Sütlü çikolatanın lezzeti proses koşullarından bitter çikolataya göre daha az etkilenir (Korkubilmez, 2005). Beyaz çikolata, sütlü ve bitter çikolatada olduğu gibi kakao kütlesi bulundurmadığından ağız hissini ve son ürün kalitesini hammadde bileşimi ve oranları etkilemektedir. Ayrıca beyaz çikolatada kakao kütlesi bulunmadığından kremi ve tatlıdır, çikolata lezzetine sahip değildir (Url, 2010). Özellikle kakao yağı, beyaz çikolatanın farklı kullanım alanlarında farklı oranlarda olmaktadır.

2.3 Beyaz Çikolata Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Beyaz çikolata, muhteviyatında bulunması gereken en az %14 süt kuru maddesi, %20 kakao yağı ve şeker, lesitin gibi maddelerin bileşimiyle ve de uygun proses uygulaması ile elde edilmektedir.

2.3.1 Kakao Yağı

Kakao yağı fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle gıda endüstrisinde, özellikle çikolata sanayiinde önemli bir yere sahiptir. Bunun dışında, kozmetik ve ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır.

Çikolata endüstrisinde kullanılan kakao yağı çikolatanın dokusu, viskozitesi, lezzeti, parlaklığı ve erime özelliğinden sorumludur (Liendo ve diğ., 1997).

Kakao yağı, Türk Gıda Kodeksi (TGK) Yönetmeliği'nde, kakao çekirdeği veya kakao çekirdeği parçalarından elde edilen yağ olarak tanımlanırken TS-7800'de çekirdek kakao ve/veya kakao kitlesinden elde edilen çikolata imaline uygun yağ olarak tanımlanmıştır (Anon., 2003c; TS-7800).

Kakao yağı, %98 trigliserit, yaklaşık %1 serbest yağ asitleri, %0,3-0,5 digliserit ve %0,1 monogliserit, %0,2'nin üzerinde sterol ve 150-200 ppm tokoferol içermektedir. Ayrıca; pirazin, tiazoller, okzazoller, piridinler ve kısa zincirli yağ asitleri kakao yağının aromasından sorumludur (Genç ve Olçay, 2001).

Kakao yağının başlıca yağ asidi bileşimi, palmitik asit (C16:0), stearik asit (C18:0) ve oleik asit (C18:1)'ten meydana gelir ve bu üç yağ asidi kakao yağındaki toplam yağ asitlerinin %95'inden fazlasını oluşturur. Bunların yanı sıra az miktarda linoleik asit (C18:2) ve diğer doymuş ve çoklu doymamış yağ asitleri (C14-C20) de bulunur (Beckett, 1999; Spangenberg ve Dionisi, 2001; Ulberth ve Buchgraber, 2003).

Kakao yağının ana bileşeni trigliseridlerdir. Trigliseridler, yapısal olarak gliserin ve yağ asitlerinin esterleridir. Trigliseridler (TG), bir gliserin iskeletinde esterleşmiş üç yağ asidinden oluşurlar ve bu yağ asitlerinin gliserin üzerindeki pozisyonları 1, 2 ve 3 olarak isimlendirilir. TG'lerin isimlendirilmesinde yağ asitlerinin pozisyonu ve çeşidi önemlidir.

Ayrıca yağ asitlerinin pozisyonu besin değeri ve fonksiyonellik açısından da ayrı bir öneme sahiptir (Lipp ve Anklam, 1998). Kakao yağının %80'nini oluşturan trigliserit grubu SOS'tir (S=doymuş yağ asitleri, O=oleik, P=palmitik, St=stearik asit) ve bu grup POP, POSt ve StOSt trigliseritlerinden oluşur. Bu trigliseritlerin belli oranlarda karışması kakao yağının keskin bir erime profiline sahip olmasını sağlamaktadır (Kniel, 2000).

Kakao yağı, kakao nibinin hidrolik olarak preslenmesiyle elde edilen açık sarı renkli bitkisel bir yağdır. Oda sıcaklığında (20°C) tamamen katı haldedir, 30-32°C'de erimeye başlar ve 35°C'de ise erime noktası keskin bir biçimde sonuçlanır.

Kakao yağının bu çok tipik erime aralığı, gliserin molekülünde bulunan yağ asitlerinin çeşidi ve pozisyonu ile ilişkilidir. Kakao yağı, tamamen sıvı haldeyken “süper soğuma” eğilimindedir ve bu durum çikolatanın kaplama ve kalıplanma işlemlerinde dikkate alınmalıdır (Hui, 1991; Kimmy ve Perkins, 1984; Liendo ve diğ., 1997; Minifie, 1989).

2.3.2 Şeker

Şeker, çikolatanın temel bileşenlerinden biri olup ürüne tatlılık, tekstür kazandırmak amacıyla kullanılır. Çeşidine bağlı olarak yaklaşık % 30-60 oranında şeker içerir (Aidoo ve diğ., 2013). Çikolatada kullanılan şekerin çok büyük bir kısmını sakkaroz oluşturmakla birlikte süt ve süt bazlı hammaddelerin kullanılmasından dolayı laktoz da bulunmaktadır (Beckett, 2008). Glikoz ve fruktoz kurutulması zor olduğu için çikolatada nadir olarak kullanılır (Bolenz, 2006). Şeker oranındaki %1-2'lik değişiklik fiyat ve diğer ekonomik faktörler üzerine çok etkilidir ve %5'lik değişim aroma üzerinde hissedilir oranda değişiklik yapar (Beckett, 1999). Çikolatada %50'ye kadar ince kristal sakkaroz kullanılmaktadır (Krüger, 1999). Genellikle %99.9 saflığa sahiptir. Şeker, partikül boyutuna bağlı olarak çikolatanın reolojisini etkilemektedir. Çikolata üretiminde kullanılan şekerin partikül boyutu 0.5 mm'den küçük olmalıdır (Beckett, 1999; Minifie, 1989).

Kristal şekerin yüksek sıcaklığa maruz kalmasından dolayı oluşan amorf şeker çikolatanın aroması ve akış davranışı için oldukça önemlidir. Amorf şekerin yüzeyi çok reaktif olduğundan dolayı yakınında bulunan aroma maddelerini kolayca absorbe eder (Afoakwa, 2010).

2.3.3 Süt Tozu

Süt tozu çikolatanın fiziksel ve organoleptik özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple çikolataya ilave edilecek süt tozu seçimi de burada önemli bir unsurdur. Süt tozunun yağ ve hava içeriği çikolatanın en önemli kalite özelliklerinden biri olan viskoziteyi etkilemektedir. Süt tozu, çikolata üretiminde yaklaşık %12-25 oranlarında ilave edilmektedir. Ayrıca süt tozu, süt ve karamel aromalarının sağlanmasında etkili bir bileşendir.

Süt kuru maddesi içerisindeki laktoz amorf form içerisinde düşük oranda süt yağı içinde camsı görünümde yer alır, çikolatanın aromasını ve akış özelliklerini etkiler (Beckett, 2000). Süt ürünlerinde karamel aroması, karamelizasyon ve kazeinin Strecker degradasyonu sonucu oluşmaktadır (Altan, 2003; Barringer ve Prawira, 2008).

2.3.4 Peyniraltı Suyu Tozu

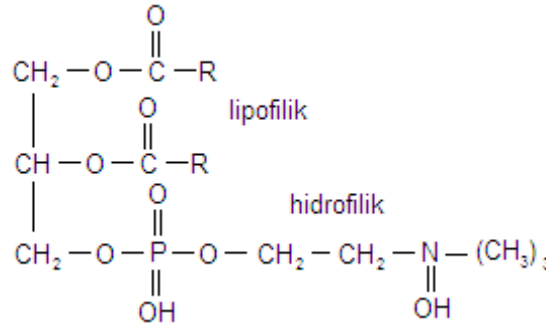
Süt proteinleri çikolata istenilen kremli yapı için eklenir, %80 kazein ve %20 peyniraltı suyu proteinleri içerir. Kazein fraksiyonu yüzey aktif bileşen olarak etki gösterir, çikolatanın viskozitesini azaltır. Peyniraltı suyu proteinleri ise aksine viskoziteyi artırır. Peyniraltı suyu tozu ve laktoz tozu bazı çikolata ürünlerinde tatlılığı azaltmak için kullanılır. Demineralize peyniraltı suyu tozu istenmeyen aroma oluşundan kaçınmak için tercih edilir (Haylock ve diğ., 1999).

2.3.5 Emülgatör

Emülgatörler, partiküller arası çekim kuvvetini azaltmak ve sistemi kararlı hale getirmek amacıyla çikolata bileşimine eklenmektedir. Emülgatörler, küçük moleküller olup katı-sıvı arayüzüne bağlanmakta ve sistemin katı-sıvı arayüz enerjisini azaltmaktadır (Garbolino, 2002).

Çikolatada emülgatör olarak lesitin, modifiye edilmiş lesitin, fosfat monogliserid, gliserol monostreat, poligliserol polirisinolat, sorbitan esterleri, polisorbatarlar, laktik asit ve tartarik asit türevleri, monogliserid asetat, sükroz esterleri, propilen glikol monoesterleri kullanılmaktadır (Weyland, 1997). Bu emülgatörlerin ortak özelliği amfifilik olmaları yani hem lipofilik hem de hidrofilik özellik göstermektedirler. Bu özellik genel olarak hidrofilik/lipofilik denge veya HLB değeri olarak gösterilmektedir. Düşük HLB değerine sahip emülgatörler yağa karışı eğilim göstermekte, tam tersine yüksek olanlar ise polar maddeler eğilim göstermektedir (Weyland, 1997). Çikolata devamlı yağ fazı içerisinde dağılmış katı partiküllerin bulunduğu bir süspansiyondur. Çikolatadaki katı partiküller kakao tozu ve sükroz partikülleri, süt tozu ve peyniraltı suyu tozudur.

Emülgatörler bu katı partiküller ile yağ arasında bir arayüz oluşturarak çikolatadaki partiküller arasındaki sürtünmeyi azaltmakta ve partiküllerin hareketliliğini arttırmaktadır (Franke ve diğ., 2001). Çikolata üretiminde emülgatör olarak çoğunlukla lesitin kullanılmaktadır. Lesitin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Lesitin soya yağından elde edilmektedir.



Şekil 2.1 Lesitin kimyasal yapısı (Hodge, 1967)

Çikolata eşsiz aromasından dolayı direct olarak tüketildiği gibi çok çeşitli ürünlerle birlikte de kullanılmaktadır. Kek, gofret gibi ürünlerde dolgu, kaplama amacıyla kullanılabilir. Ayrıca beyaz çikolata karamelize edilerek de pastacılık ürünlerinde özellikle süsleme amacıyla kullanılmaktadır. Beyaz çikolataya uygulanan karamelizasyon bileşimindeki şekerden ileri gelir.

Aynı zamanda indirgen şeker ve içeriğindeki yoğun süt tozu ve peynirli suyu tozu proteinlerinden kaynaklı meydana gelen Maillard reaksiyonları da beyaz çikolatadaki farklı renk ve lezzet öğelerine katkı sağlamaktadır. Beyaz çikolatada gerçekleşen enzimatik olmayan bu esmerleşme reaksiyonları neticesinde oluşan renk pigmentleri ve lezzet öğeleri farklı kullanım alanları açmıştır.

2.4 Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları

Gıdalarda enzim etkisi olmadan, indirgen şeker ve aminoasit varlığında gerçekleşen özellikle sıcaklık, su aktivitesi, oksijen, metal iyonu varlığı ve ortam pH'sı gibi faktörlerden etkilenen reaksiyon dizisine enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları adı verilmektedir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları; askorbik asit degradasyonu, karamelizasyon ve Maillard reaksiyonu olmak üzere 3 grup altında toplanmaktadır (Ibarz ve diğ., 1999).

Askorbik asit degradasyonu, askorbik asidin okside olarak dehidroaskorbik aside dönüşmesi ve aminoasitlerle reaksiyona girerek parçalanması olayıdır. Oksijenli ve oksijensiz ortamlarda gerçekleşebilir. Sıcaklık, su aktivitesi, pH, ışık, çözülmüş oksijen konsantrasyonu, metal iyonları, şekerler, fenolik bileşikler ve sülfidler askorbik asit degradasyon mekanizması üzerinde son derece etkilidirler (Kırca ve diğ., 2001).

Karamelizasyon, pişirim sırasında meydana gelen ve enzimatik olmayan kahverengileşme reaksiyonlarından biridir. Karamelizasyon olayı, protein ve aminoasit olmaksızın karbonhidratların yüksek sıcaklığın etkisiyle parçalanmasıdır. Diğer bir ifadeyle bu olay, kompleks karbonhidratların monosakkaritlere hidrolizi, renk maddelerine dönüşümü ve bu bileşiklerin yüksek sıcaklığın etkisiyle polimerizasyonudur (Pomeranz, 1971). 120°C sıcaklığın üzerinde cereyan eden bu olay süresince açık sarı, amber, portakal sarısı, kırmızı kahve ve koyu kahve renkleri gözlemlenir. Yanık acı ve keskin aroma, oluşan renk değişikliğine bağlı olarak tatlılığa baskın çıkar. Acı ile tatlılık arasında yani amberden orta kahve renk oluşuncaya kadar eterik güzel bir koku meydana gelir. Acı ve keskin tad oluşmadan karamel aromasını yakalamak önemlidir (Hodge, 1967).

Maillard reaksiyonu ortamdaki indirgen özellikte şeker ile serbest aminoasit ya da proteinin varlığına dayanır. Şekerlerin indirgen özellikte olması yani serbest aldehit ya da keton grupları içermesi, azotla kolay tepkimeye girmesini sağlamaktadır. Bununla beraber aminoasitlerin çeşitliliği reaksiyon ürünlerinin çeşidini ve konsantrasyonunu etkiler (Pomeranz ve diğ., 1962). Gıdalarda Maillard reaksiyonu ile esmerleşme neticesinde melanoidin adı verilen koyu renk pigmentleri oluşur. Farklı aminoasitler farklı özellikte koku ve aromaya sahip melanoidinler meydana getirir (Pylar, 1979). Maillard reaksiyonunun ilk basamaklarında esmerleşme ya da lezzet bileşikleri oluşmaz sadece besin değerinde bir miktar azalma olur. İleri aşamalarda uçucu olmayan lezzet bileşikleri ve koyu renk pigmentler meydana gelir. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış aynı reaksiyon karışımlarında oluşmuş farklı aromalar görülebilmektedir.

Maillard reaksiyonları ile oluşan lezzet bileşikleri çeşitlerini artırma olanakları fazladır (Fors, 1983). Maillard reaksiyonu sonucunda furanlar, pironlar, piroller, piridinler, pirazinler, çeşitli karbonil ve asit bileşikleri gibi uçucu olmayan lezzet bileşikleri meydana gelir. Örneğin; furanların karamel benzeri lezzet, tiyazollerin pişmiş et aroması, pirazinlerin kavrulmuş tat (Umano ve diğ., 1995) ve kakao aroması (Arnoldi ve diğ., 1988) verdiği aktarılmaktadır.

Maillard reaksiyonu her sıcaklıkta gerçekleşebilir ancak gıdanın su aktivitesi (a_w), pH değeri, ortamda metal iyonları varlığı, sıcaklık/süre kombinasyonu ve depolama süresi maillard reaksiyonlarının hızını ve aktivitesini etkilemektedir. Örneğin; her 10 °C'lik sıcaklık artışı Maillard reaksiyon hızını 4 kat artırdığı (Eskin, 1990) buna karşılık 5-HMF miktarının da arttığı aktarılmaktadır (Lee ve diğ., 1988).

2.5 Esmerleşme Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler

Maillard reaksiyonları oldukça kompleks bir yapıya sahiptir. Reaksiyon esnasında çok fazla etkileşim ve farklı oluşum yolları bulunduğundan, etkin olan en önemli faktörlere aşağıda değinilmiştir (Adrian, 1974).

2.5.1 Sıcaklık

Reaksiyon hızına etki eden en önemli faktörün sıcaklık olduğu bildirilmekte (Carabasa-Giribet ve Ibarz-Ribas, 2000; Tsai ve diğ., 2005; Yılmaz ve Toledo, 2005) ve her 10°C'lik sıcaklık artışının maillard reaksiyon hızını 4 kat artırdığı aktarılmaktadır (Eskin, 1990).

Maillard reaksiyonunda sıcaklık kadar depolama süresinin de etkili olduğu ve depolama süresi arttıkça esmerleşmenin de arttığı bildirilmektedir (Toribio ve diğ., 1984). Ayrıca sıcaklık ve sürenin artmasıyla HMF miktarının da arttığı belirtilmektedir (Lee and Nagy, 1988).

2.5.2 Su aktivitesi (a_w)

Maillard esmerleşmesinde su aktivitesi büyük önem taşımaktadır. Esmerleşmenin maksimum hıza ulaşmasında etkili olan su aktivite değeri, gıdaya göre değişim göstermektedir.

Ancak, konuyla ilgili çalışmalar; genel olarak düşük ve yüksek su aktivitesine sahip ortamlarda maillard reaksiyon hızının yavaşladığını, 0.6-0.7 su aktivitesi değerine sahip ortamlarda ise reaksiyon hızının maksimum düzeyde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Fellows, 2000). Düşük su aktivitesindeki gıdalarda viskozite artışının maillard reaksiyon oluşumunu inhibe ettiği, buna karşılık yüksek su aktivitesi değerlerindeki gıdalarda substrat derişiminin azalmasıyla reaksiyon hızının düştüğü belirtilmektedir (Toribio ve diğ., 1984; Buera ve diğ., 1987).

2.5.3 Asitlik ve Ph

Asitlik ve pH değeri Maillard reaksiyonlarının oluşum mekanizmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Amino grubunun asidik koşullarda protonlanması ve glikozilamin oluşumunun engellenmesi nedeniyle maillard reaksiyonunun asidik çözeltilerde daha yavaş gerçekleştiği (Daniel ve Whistler, 1985), yüksek pH değerlerinde (~pH 10.0) ise reaksiyon hızının arttığı bildirilmektedir (Ashoor ve Zent, 1984; Petriella ve diğ., 1985). Ayrıca alkali pH değerlerinde esmer pigment oluşumunun arttığı (Oh ve diğ., 2006) düşük pH değerlerinde ise HMF miktarının arttığı belirtilmektedir (Hodge, 1953; Telatar, 1985a; Nakama ve diğ., 1993).

2.5.4 Şekerler ve Aminoasitler

İndirgen şekerler ve aminoasitler maillard reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için ortamda bulunması gereken iki bileşendir. Bu iki yapının farklı versiyonlarda olması oluşum mekanizmasını etkilemektedir. Bu yapıların aktiviteleri farklı olduğundan büyüklük ya da komplekslikleri maillard reaksiyon hızını etkilemektedir. Ayrıca, reaksiyon ürünlerinin profilinde bir değişikliğe yol açar ve sonuçta lezzet ve renk gibi kalite özellikleri üzerinde bir etki oluşturur (Ames, 1998).

Şekerlerin reaksiyona katılma önceliği monosakkaritler, disakkaritler ve oligosakkaritler şeklindedir. Büyük moleküllü şekerlerin aminoasitlerle daha yavaş reaksiyona girmesi nedeniyle maillard reaksiyonunu yavaşlattığı; riboz gibi pentoz şekerlerin ise heksoz şekerler ile disakkaritlere kıyasla reaksiyon hızını artırdığı aktarılmaktadır (Eskin, 1990).

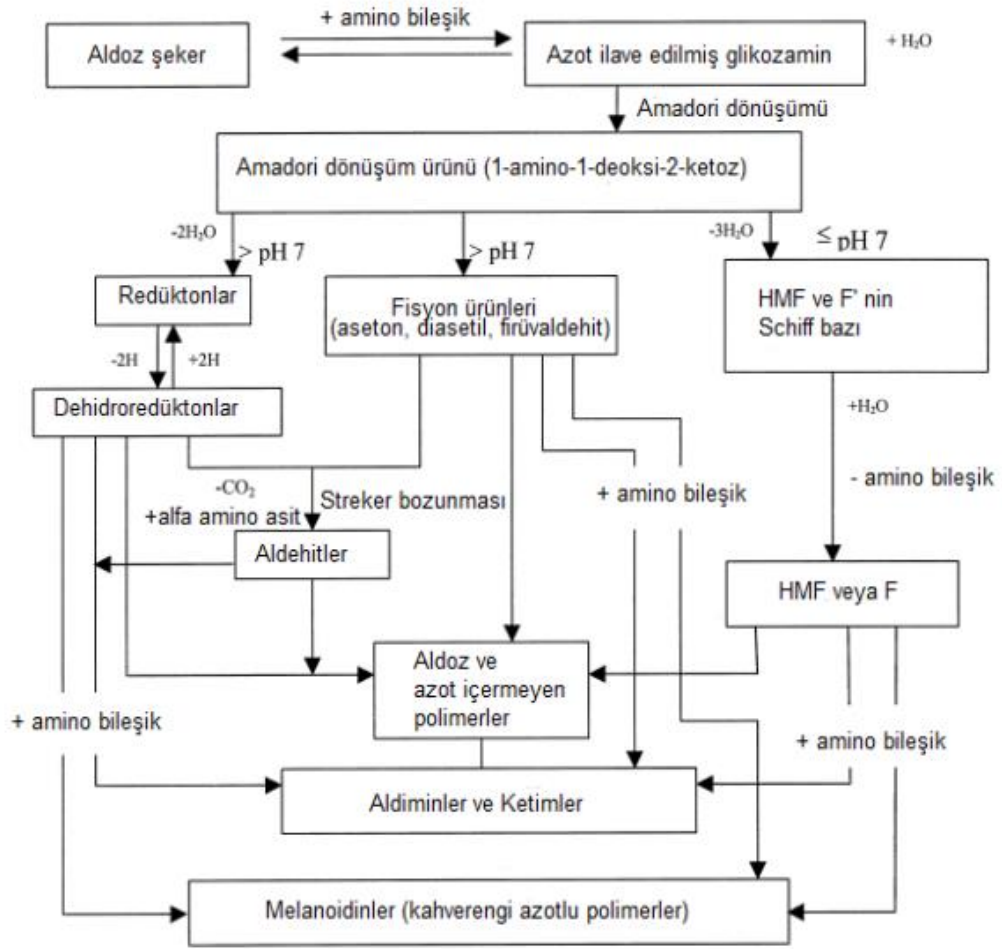
Ayrıca monosakkaritlerin çesidi de reaksiyon hızını etkilemektedir. Fruktoz içeren reaksiyonun glikoz içeren reaksiyona oranla 40 kat daha hızlı gerçekleştiği belirtilmektedir (Gentry ve Roberts, 2004). HMF oluşumunda ise fruktozun (Buera ve diğ., 1987) ve sakkarozun (O'Brien, 1996) glikoza kıyasla daha etkili olduğu aktarılmaktadır.

Aminoasitlerin maillard reaksiyonuna etkisi incelendiğinde bazik olanların (lisin, T- alanin), asidik olanlara (glutamik asit) kıyasla daha kolay reaksiyona girdiği bildirilmektedir. Yapısında bulunan iki amino grubu ile lisinin diğer aminoasitlere kıyasla reaksiyonu hızlandırdığı belirtilmektedir. Sülfür grubu içermesi nedeni ile sisteinin ise spesifik lezzetlere neden olduğu fakat lisine kıyasla esmer renk oluşumunda daha az etkili olduğu bildirilmektedir. Ayrıca alanin, aspartik asit, U-aminobütirik asit gibi aminoasitlerin HMF konsantrasyonunu artırdığı aktarılmaktadır (Özhan, 2008).

2.5.5 Fenolik Maddeler ve Metal İyonları

Maillard reaksiyonunda fenolik maddelerin ve tanenlerin reaksiyon hızını artırdığı belirtilmektedir (Bozkurt ve diğ., 1999; Xu ve diğ., 2007). Ayrıca metal iyonlarının da (Na^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2}) reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahip olduğu aktarılmaktadır (Eskin, 1990).

Ayrıca tuz ya da tampon maddelerin maillard reaksiyon hızını etkilediği belirtilmektedir (Matiacevich ve Buera, 2006). Kalsiyum, potasyum ve magnezyum gibi minerallerin de HMF konsantrasyonunu artırdığı bildirilmektedir (Lee ve Nagy, 1988b).



Şekil 2.2 Maillard reaksiyonlarının basitleştirilmiş şeması (Hodge, 1953)

2.6 Esmerleşme Reaksiyonu ile 5-HMF Oluşumu

Maillard reaksiyonunun kompleks yapısı bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Şekil 2.2’te enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları basit şekilde belirtilmiştir.

Yukarıdaki şekilde de görüldüğü üzere bir indirgen şeker ile aminoasidin reaksiyona girmesinden N-Glikosilamin meydana gelir, daha sonra bu bileşikten Amadori düzenlemesi sonucu maillard reaksiyonunun kilit bileşiği olan 1-amino 1-deoksi 2-ketoz oluşur.

Daha sonra sıcaklığın etkisiyle bu bileşik;

- 1) Kuvvetli dehidrasyon sonucu Furfuralları
- 2) Azotça fakir olan Fission ürünlerini (Diasetil, Asetol)
- 3) Yavaş dehidrasyon sonucu Reduktanları oluşturur.

Bu bileşiklerden Furfurallar ve Fission ürünleri aminoasitlerle birleşerek adliminler ve ketiminler, bunların polimerizasyona uğraması sonucu melanoidinleri meydana getirir. Maillard reaksiyonunun son aşamasında şekerlerin dehidrasyonu yani zincirlerin kopmasıyla oluşan Furfural bileşikleri (5-Hidroksimetilfurfural, furfural) oluşmaktadır. HMF, maillard reaksiyonunun yanı sıra asit ortamda şekerlerin parçalanması yoluyla da oluşmaktadır (Resnik ve diğ., 1979). Asitlerin katalizör olarak görev aldığı tepkimeler sonucunda monosakkarit molekülünden su ayrılmasıyla; pentozlardan furfural heksozlardan HMF oluşmaktadır (Belitz ve Grosch, 1999).

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının meyve suları ve meyve pürelinde (Toribio ve diğ., 1984; Toribio ve Lozano, 1987; Rhim ve diğ., 1989; Cohen ve diğ., 1998; Garza ve diğ., 1999; Burdurlu ve Karadeniz, 2003), balda (Tosi ve diğ., 2002; Fallico ve diğ., 2004), bebek mamalarında (Rada-Mendoza ve diğ., 2002, Rada-Mendoza ve diğ., 2004) ve pekmez ürünlerinde (Üstün ve Tosun, 1997; Bozkurt ve diğ., 1999; Tosun ve Üstün, 2003) oldukça önemli olduğu ayrıca bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan HMF'nin kalite indikatörü olarak değerlendirildiği aktarılmaktadır. HMF gerek proses aşamasında maruz kalınan ısıl işlem hakkında bilgi vermesi gerekse polimerize olarak esmer renkli pigment oluşumuna neden olmasıyla önem taşımaktadır. Maillard reaksiyonunun ve olası esmerleşmenin bir göstergesi olarak kabul edilen HMF'nin (Lee ve Nagy, 1988b) henüz ısıl işlem görmemiş, taze gıdalarda sıfır ya da sıfıra yakın değerinde olduğu proses sonucunda ise önemli seviyelere yükseldiği bildirilmektedir (Telatar, 1985a,b; Babsky ve diğ., 1986; Bozkurt ve diğ., 1999; Gentry ve Roberts, 2004). HMF ve heterosiklik aminlerin toksik nitelikte bileşikler olduğu (Richardson, 2001) bildirilmektedir.

Yavaş dehidrasyon sonucu oluşan Reduktanlar ise aminoasitlerle birleşerek ve dekarboksilasyona uğrayarak Aldehitleri meydana getirir.

Bu olay, maillard reaksiyonunun tipik bir fazı olan Strockerdegradasyonudur (Reynolds, 1959; Adrian, 1974).Strockerdegradasyonu sonucunda karbondioksit ve amonyak meydana gelmektedir (Eskin, 1990).

Soria ve diğ., (2009) çalışmasında havucun kurutulması ile oluşan HMF miktarını tespit etmiş, bunun için 70°C'de 5 dakika buharla haşlanan havuçlar 110, 90 ve 60°C'de kademeli olarak kurutulmuştur. Sonuç olarak, 9,5mg/kg değeriyle en önemli HMF oluşumu tespit edilmiştir.

Garza ve ark., (1999) çalışmasında ısıtma sırasında şeftali püresinde meydana gelen enzimatik olmayan esmerleşmenin meydana getirdiği farklılıkları tespit etmek amacıyla 80, 88, 90 ve 98°C'de 480 dakika ısıtılan şeftali püresinde HMF miktarının artan sıcaklığa bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir.

Rattanathalerk ve diğ., (2005) çalışmasında ısıtma işleminin ananas suyundaki kalite kaybını araştırmışlardır. Bu amaçla 55°C'den 95°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda esmer pigment ve HMF oluşumunu incelemiş, sıcaklık artışına bağlı olarak esmer pigment ve HMF miktarının arttığını tespit etmiştir.

Teixido ve diğ., (2011) çalışmasında kepekli ve kepekli olmayan kızarmış ekmeklerde HMF oluşumu incelenmiş, kepekli ekmekte kepekli olmayana göre çok daha yüksek oranda HMF tespit edilmiştir. Bunun nedeninin kepekli ekmekteki su kaybının yavaşlığı ile ilgili olduğu belirtilmiştir.

2.7 Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonlarının Gıdalardaki Önemi

Gıdalarda mikroorganizmaların ve enzimlerin inaktivasyonu ile ürünlerin muhafaza süresini uzatmanın yanı sıra gıdalarda arzu edilen renk ve lezzet oluşumu için pişirme, pastörizasyon, sterilizasyon gibi çeşitli uygulamalar yapılır. Bu uygulamalardan maillard reaksiyonu ve karamelizasyon hem renk hem de aroma oluşumunda gösterdiği ikili etki bakımından önemlidir. Maillard reaksiyonu gıdalara özgü lezzet bileşenlerinin, antibakteriyel ve antioksidatif etki gösteren bileşiklerin oluşumuna yol açması nedeniyle büyük önem taşımaktadır.

Buna karşılık gıdalarda meydana gelen besin değeri kayıpları yani şekerin parçalanması sonucu ürünün kalori değerinin, sindirebilirliğin ve protein kalitesinin bir miktar azaldığı göz ardı edilmemelidir (Hellwig ve diğ., 2014). Ayrıca maillard reaksiyon ürünlerinin kollajen yapısını olumsuz etkilemesi neticesinde yaşlanma ve diyabete neden olduğu kaydedilmiştir (Chellan ve diğ., 1999). Maillard reaksiyonunun yüksek antioksidan kapasitesi, reaksiyon ürünlerinin ve melanoidinlerin oluşumuyla ilgilidir.

2.8 Maillard Reaksiyonu ve Karamelizasyon Arasındaki Fark

Bazı bakımlardan maillard reaksiyonu ve karamelizasyon benzese de oluşum mekanizmaları farklıdır. Maillard reaksiyonu her sıcaklıkta gerçekleşebilir iken karamelizasyon ancak yüksek sıcaklık uygulamaları sırasında meydana gelir. Diğer yandan karamelizasyon için ortamda sadece şekerlerin varlığı yeterlidir ancak maillard reaksiyonu için ortamda indirgen şeker ile birlikte azotlu bileşikler de bulunmalıdır. Bu nedenle iki reaksiyon sonucu oluşan koku ve lezzet bileşiklerinin tabiatı farklıdır (Cerny, 2007).

Maillard reaksiyonunu etkileyen faktörlerle ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Reaksiyona giren amino ve karbonil bileşiği (Moraks ve diğ., 1998; Manzocco ve diğ., 1999; Leong ve diğ., 2000; Charissou ve diğ., 2007; Kim ve diğ., 2009), bunların konsantrasyonunu ve oranını (Martins ve diğ., 2005; Matmaroh ve diğ., 2006) ortamın pH'ı (Bell, 1996; Ajandouz ve diğ., 2001; Kwak ve diğ., 2005) ortamda bulunan metal iyonların (Ramonaityte ve diğ., 2009) su aktivitesi (Gonzales ve diğ., 2010) ortam sıcaklığı (Kawai ve diğ., 2005; Charissou ve diğ., 2007) ve ortamın matriks yapısı (Acevedo ve diğ., 2006)'nın etkisini inceleyen model sistemler oluşturulmuş ve etkileri ortaya çıkarılmıştır.

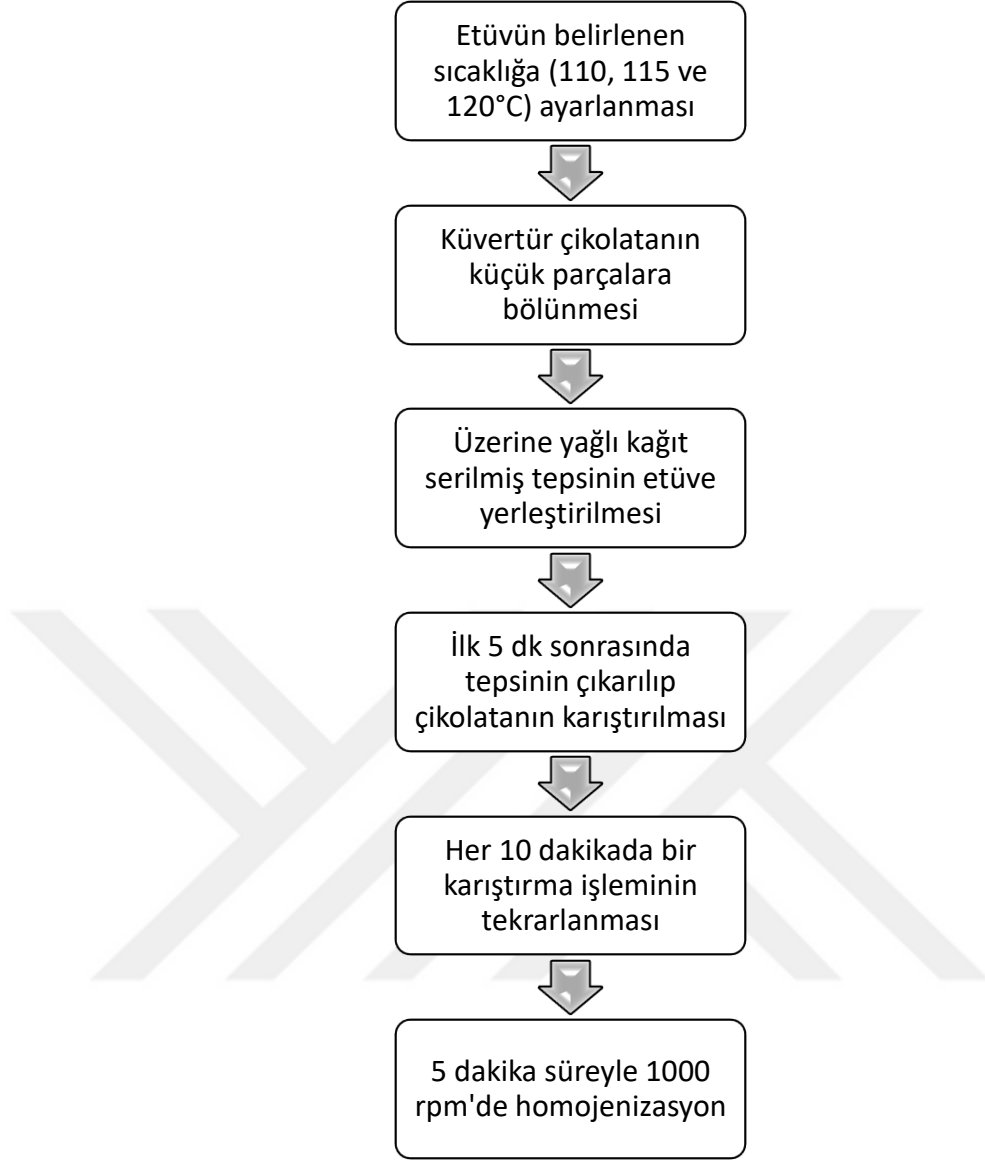
Bu çalışmada karamelize çikolata üretiminin farklı üretim koşullarında süre/sıcaklık parametrelerine göre 110, 115 ve 120°C sıcaklıklarda çalışılması nedeniyle hem maillard hem karamelizasyon gerçekleşmektedir. Karamelizasyonun 120°C ve üzeri sıcaklıklarda meydana gelmesi nedeniyle özellikle oluşan uçucu bileşenlerde farklılık meydana gelir.

3.1 Karamelize ikolata Üretimi

Karamelize ikolata üretiminde kullanılan; şeker, en az %23 kakao yağı, tam yağlı süt tozu, yağsız süt tozu, emülgatör (soya lesitini), vanilin içeren ve en az %14 süt kuru maddesine sahip beyaz küvertürler Detay Gıda A.Ş'den 250 gramlık bloklar halinde temin edilmiştir. Şekil 3.1'de karamelize çikolata üretimi detaylandırılmıştır. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te de görsellendirilmiştir.

Karamelize ikolata üretiminde sıcaklık/süre parametlerine bağlı olarak uygulanan farklı proses koşulları 110, 115 ve 120°C'de her sıcaklık için 30, 60, 90, 100 ve 120 dakika süre kombinasyonları şeklinde oluşturulmuştur. Her üretim 2 kez tekrarlanmış ve üretilen her örnek için analizler 2 tekerrürlü uygulanmıştır.

Üretilen karamelize ikolatalar analizler tamamlanana dek serin, kuru ve karanlık ortamda muhafaza edilmiştir.



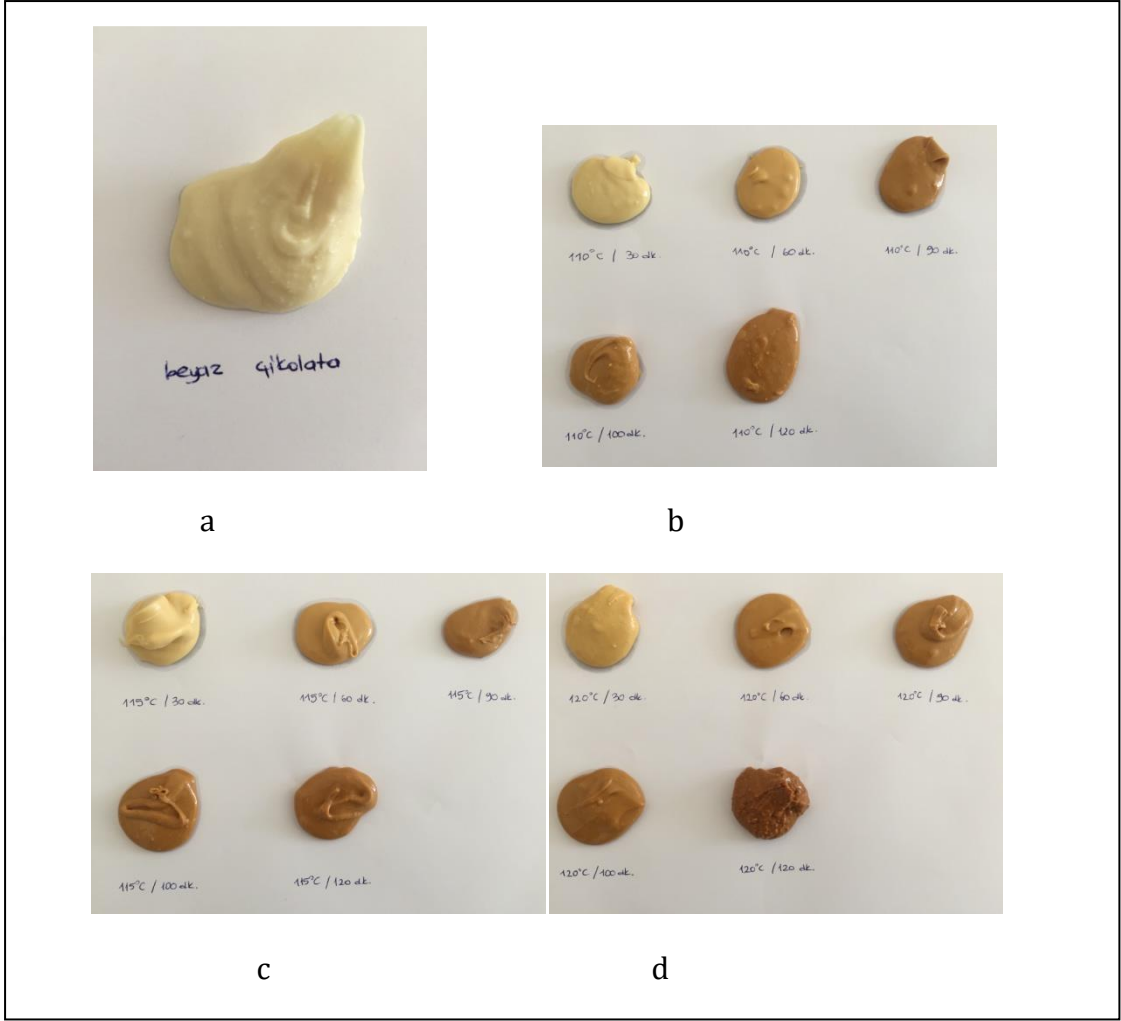
Şekil 3.1 Karamelize beyaz çikolatanın üretim akış şeması

Karamelize çikolata üretimi için tedarik edilen blok küvertürler bıçak yardımıyla çok küçük parçalara ayrılmış ve yağlı kağıt serilmiş tepsi üzerine yayılmıştır. Etüv istenilen sıcaklığa (110,115 ve 120°C) ayarlanmış ve belirlene sıcaklığa erişmesi beklenmiştir. Tepsi etüve yerleştirildikten 5 dakika sonra karamelize edilen çikolata karıştırılmıştır. Eğer karıştırma işlemi uygulanmaz ise karamelize edilen çikolatada üst yüzeyde karamelizasyon daha hızlı gerçekleşek ve örnek içinde stabilite sağlanamaz. Bu nedenle ilk karıştırma işleminden sonra her 10 dakikada bir karıştırma işlemi tekrarlanmıştır.

İstenilen süreye (30,60,90,100 ve 120dk.) ulaşıldığında tepsi etüvden çıkarılmış ve yeniden karıştırıldıktan sonra steriliz edilen cam kaplara aktarılmıştır. Homojenliğin sağlanabilmesi amacıyla homojenizatörde 1000 rpm hızda 5 dk. süre ile homojenize edilmiştir. Daha sonra cam kapların ağzı sıkıca kapatılarak kapak kısmı parafilm ile kaplanmıştır. Analizlerin tamamlanması sürecinde örnekler serini kuru ve karanlık yerde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2 Karamelize beyaz çikolata üretimi



Şekil 3.3 a: eriyik beyaz çikolata, b: 110°C'de 30, 60, 90, 100, 120 dk. karamelize edilen örnekler, c: 115°C'de 30, 60, 90, 100, 120 dk. karamelize edilen örnekler, d: 120°C'de 30, 60, 90, 100, 120 dk. karamelize edilen örnekler

3.2 Reolojik Ölçümler

Karamelize çikolata örneklerinin yatışkan faz reolojik özellikleri, basınç ve gerilim kontrollü reometre (Anton Paar, MCR 302, Austria) ile belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerde paralel plaka (çap: 15mm) kullanılmıştır. Ölçüm sırasında alt ve üst plaka arasındaki mesafe 1 mm olarak ayarlanmıştır. Karamelize çikolata örneklerinin tamamen eriyik hale gelmesi amacıyla etüvde 60°C'de 20 dk bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan örnekler hızlı bir şekilde reometrenin alt plakasına konularak ölçümler yapılmıştır.

Ölçümler; yatışkan faz reolojik özelliklerini belirlemek üzere 60°C endüstriyel çikolata üretimi dolum sıcaklığında ve 1-100 s⁻¹ kayma hızı aralığında, sıcaklığa bağlı görünümün viskozite değişimi için 25-80°C sıcaklık aralığında ve 1-100 s⁻¹ kayma hızı aralığında 2 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Yatışkan Faz Reolojik Özellikleri

Sürekli kayma gerilimi ölçümleri, sabit 60°C çikolata deposit sıcaklığında 2 tekerrürlü olarak uygulanmıştır. Ölçüm için 2 dakika ön karıştırma uygulanmış 1-100 s⁻¹ kayma hızı aralığında kayma gerilmeleri ölçülmüştür. Kayma hızına karşılık kayma gerilmesi değerleri elde edilerek karamelize çikolata örneklerinin akış davranışı belirlenmiştir. Elde edilen veriler Ostwald de Waele (Eşitlik 3.1) modeline uyarlanarak ilgili parametreler hesaplanmıştır.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.1)$$

burada τ , kayma gerilimi (Pa); $\dot{\gamma}$, kayma hızı (s⁻¹); K , kıvam indeksi (Pa.sⁿ); n , akış indeksi değerini ifade eder (Glicerina, 2015).

3.2.2 Sıcaklığa Bağlı Görünür Viskozite Değişimi

Sıcaklığa bağlı viskozite değişimi ölçümleri, sıcaklık 25°C'den 80°C'ye dakikada 5 derecelik sıcaklık artışı şeklinde uygulanmıştır. Ölçüm öncesi örneklerin dengeye gelebilmesi için 2 dakikalık beklenmiştir. Karamelize çikolata örneklerinin yatışkan faz reolojik özellikleri, 1-100 s⁻¹ kayma hızı aralığında 2 tekerrürlü olarak belirlenmiştir. Daha sonra 50 s⁻¹ kayma hızındaki görünür viskozite değeri (η_{50}), sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiştir. Kayma hızının 50 s⁻¹ olarak seçilmesinin nedeni, bu kesme hızının ağızdaki kesme hızı olarak kabul edilmesidir (Toker, 2016). Çikolata kaplama örneklerine ait η_{50} değerinin sıcaklığa bağlı değişimi Arrhenius eşitliği (3.2) kullanılarak modellenmiştir.

$$\eta_{50} = \eta_0 \exp(E_a/RT) \quad (3.2)$$

burada η_{50} , kayma hızı 50 s⁻¹'deki görünür viskozite değerini; η_0 , Arrhenius eşitliği sabitini; E_a , aktivasyon enerjisini (viskozite değerinin sıcaklık değişiminden etkilenme derecesi); T , Kelvin cinsinden sıcaklık değerini ve R , gaz sabitini (8,314 J/mol K) ifade etmektedir (Mossed ve diğ., 2000).

3.3 Uçucu Maddelerin Belirlenmesi

Karamelize çikolata örneklerinden ekstrakte edilen uçucu bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizi GC/MS cihazı (Shimadzu QP2010, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler (Toker, 2016) ve (Maeztu, 2001) GC/MS metodları referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Karamelize çikolata örnekleri 5'er gram tartım alınarak direkt olarak viallere aktarılmıştır (Mastovska, 2006). Analiz için Rtx5MS kolon (30m × 0,25mm, kalınlık: 0,25mm) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılırken, taşıyıcı gaz akış hızı 1 mL/dakika olarak ayarlanmıştır. GC fırın sıcaklığı 40°C'de 10 dakika bekletildikten sonra dakikada 4°C artırılarak 240°C'ye yükseltilmiştir ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Enjeksiyon bloğunun sıcaklığı 250°C olarak ayarlanmıştır. Kütle spektrumları 70 eV'de elde edilmiştir ve kütle aralığı 35 m/z'den 450 m/z değerleri arasında değişiklik göstermiştir. Alev iyonlaşma detektör (Flame ionization detector (FID) sıcaklığı, 200°C'ye programlanmıştır.

3.4 Renk Özelliklerinin Belirlenmesi ve Esmerleşme Katsayısı

Karamelize çikolata örneklerinin rengi herhangi bir ön işlem yapılmaksızın Hunter Kolorimetresi (Minolta CR-400, Europe) renk ölçüm cihazı aracılığıyla örnek üzerinde 2 farklı noktadan, oda sıcaklığı koşullarında doğrudan ölçülmüştür. Kolorimetre cihazı her ölçüm öncesi beyaz plaka üzerinde standardize edilmiştir. Parlaklık değeri L^* (aydınlık/karanlık), b^* (\pm sarı-mavi) ve a^* (\pm kırmızı-yeşil) renk koordinatlarının değeri belirlenmiştir.

Belirlenen renk koordinatları değerlerine bağlı olarak değişen esmerleşme katsayısı, Eşitlik (3.3) ve (3.4)'de belirtilen matematiksel denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Esmerleşme\ katsayısı = 100 \times \frac{(x-0,31)}{0,17} \quad (3.3)$$

$$X = \frac{a^* + 1,75L^*}{5,645L^* + a^* - 0,3012b^*} \quad (3.4)$$

3.5 Kuru Madde Oranının Belirlenmesi

Kurutma kapları kurutularak 30 dakika süreyle desikatörde bekletilmiş ve daraları (G) alınmıştır. Daha sonra toz halindeki örneklerden 3'er gram tartım alınarak 100-105°C sıcaklıkta sabit tartıma ulaşana dek bekletilmiştir. Sabit tartıma ulaşan örnekler bir süre soğutulduktan sonra tekrar 30 dakika süreyle desikatörde bekletilmiştir. Bu işlemlerin ardından son tartım (G₂) alınıp Eşitlik (3.5) matematiksel denklemi kullanılarak (%) kuru madde oranı hesaplanmıştır. Her bir örnek için bu işlemler 2 tekerrürlü olarak uygulanmıştır.

$$(\%) \text{ Kuru madde} = 100 \times \frac{(G_2 - G)}{(G_1 - G)} \quad (3.5)$$

3.6 5-Hidroksimetilfurfural (HMF) Tayini

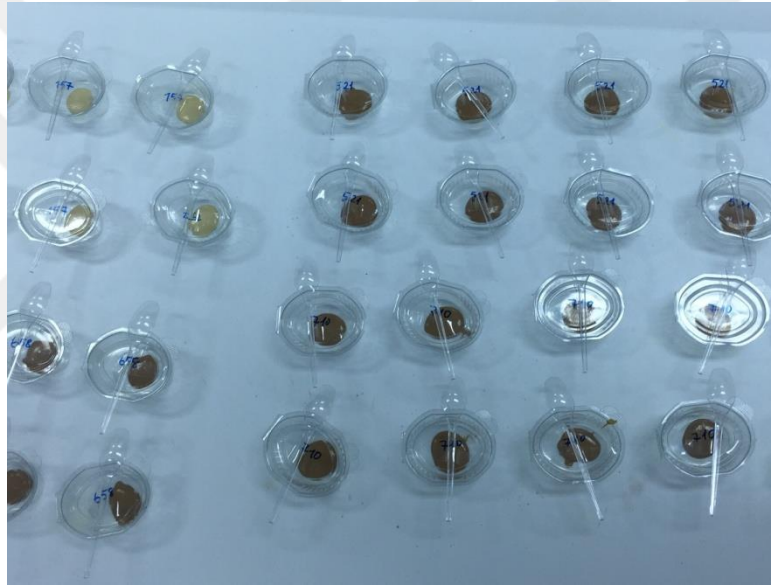
Karamelize çikolata örneklerinde 5-Hidroksimetilfurfural miktarının belirlenmesi (Hernandez, 1992) çalışmasındaki metot referans alınarak HPLC (Shimadzu Europa RF-20A) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle metotta verilen miktarlara bağlı kalınarak Carrez 1 ve Carrez 2 karışımları hazırlanmıştır. 100 mL'lik santifüj tüplerine 2 gram karamelize çikolata tartım alınmış ve üzerine 25 mL saf su ilave edilmiştir. Numuneler 5000 rpm'de 10 dakika süreyle santrifüjlenip supernatant ayrılmıştır. Ardından 25 mL saf su eklenerek prosedür aynen tekrarlanmıştır. Elde edilen iki supernatantlar karıştırılmıştır. 25 mL supernatant karışımından bir tüpe alınarak üzerine 0.5 mL Carrez 1 ve Carrez 2 karışımlarından eklenmiştir. Oluşturulan karışım 5000 rpm'de 5 dakika süreyle santrifüjlendikten sonra 0.45 mikronluk filtre kağıdından geçirilmiştir. Elde edilen berrak supernatanttan viallere 2mL enjekte edilmiştir. Karamelize çikolata örneklerindeki 5-HMF miktarı tayini 2 tekerrürlü olarak belirlenmiştir. Mobil faz olarak (5:95)'lik asetonitril ve su çözeltisi 1 mL/min akış hızı ile kullanılmıştır. Spherisorb SS ODSZ, 250mmx4mm kromatografik kolon kullanılmıştır. Her ölçüm; 20 µL karamelize örnek enjeksiyon ile farklı konsantrasyon aralıklarında 0,005 ile 0,2 AUFS hassaslıkta 284 nm dedektör dalgaboyunda, oda sıcaklığında yapılmıştır.

Karamelize okolata örneklerinde 5-HMF miktarları yapılan her ölüm sonrası 5-HMF miktarının en yoğun görüldüğü dalgaboyu aralığı tespit edilerek bu aralıktaki konsantrasyonları hesaplanmıştır.

3.7 Duyusal Analiz

Duyusal analiz her bir rnek, Gıda Mühendisliği bölümünde yüksek lisans öğrenimi gören 10 panelist tarafından gerçekleştirilmiştir. Karamelize okolata için renk, koku, kumsu yapı, ağızda bıraktığı his, acılık, kıvam, aroma ve genel beğeni parametrelerini 5'lik puan sistemiyle hedonik değerlendirmeleri beklenmiştir. şekil 3.4'te duyusal analiz için yapılan hazırlık ve Ek A'da panelistlere verilen hedonik test formu gösterilmektedir.



şekil 3.4 Duyusal analiz hazırlığı

3.8 İstatistiksel Analiz

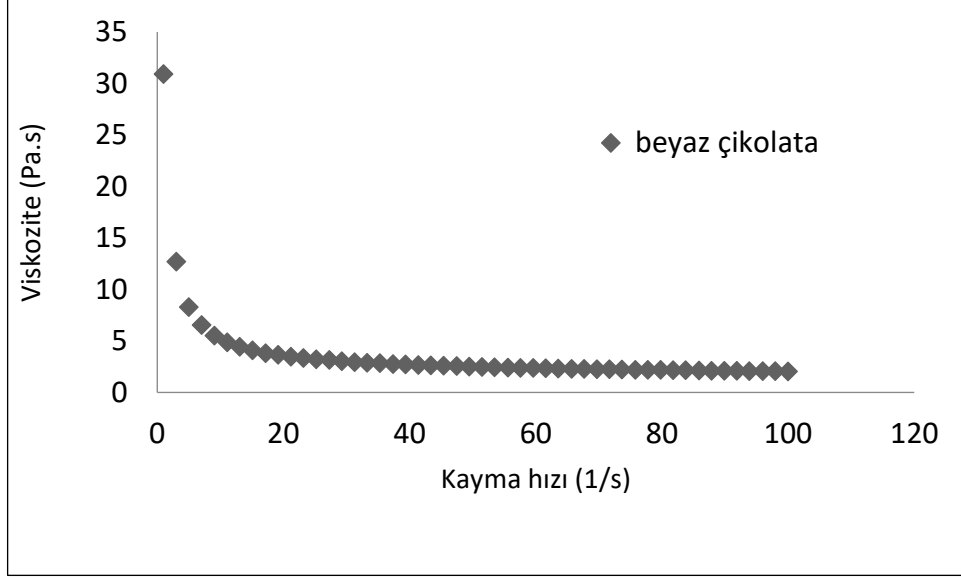
Araştırmada sıcaklık/süre parametlerine bağlı farklı proses koşullarının karamelize okolata örneklerinde farklılık meydana getirip getirmediğini belirlemek amacıyla elde edilen dataların varyans analizleri yapılmıştır. Tüm analizler 2 tekerrürlü olarak yürütülmüş ve sonuçlar aritmetik ortalama \pm ortalamanın standart hatası (SE) şeklinde verilmiştir. Ortalamalar arasındaki farklılıklar ise Duncan oklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. İstatistik değerlendirmede MINITAB 14.0 ve JUMP 6.0 paket programlarından yararlanılmıştır. İstatistiksel analizlerde p değeri, 0,05 olarak belirlenmiştir.



4.1 Yatışkan Faz Reolojik Özellikleri

Yatışkan faz reolojik özellikler çikolatanın bileşimine ve kullanım amacına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Kalıplama, dolgu, kaplama ya da sos amacıyla kullanılan çikolata çeşitlerinin görünür viskoziteleri farklıdır. Çikolata, yağ fazı içerisinde kakao ve şeker partiküllerinin oluşturduğu koloidal süspansiyondur. Bu nedenle partiküllerin çok yoğun halde olmasından dolayı süspansiyon akış özelliklerini, asılı haldeki partiküllerin yüzey özelliklerine bağlı olarak birbirleri arasındaki etkileşim belirlemektedir. Beyaz çikolatada bu partiküller süt proteini, süt şekeri, mineraller ve sükroz partikülleridir (Chevalley, 1999). Kolloidal kuvvetlerin etkisi, partiküller yan yana çok yakın iken artmaktadır (Garbolino, 2002).

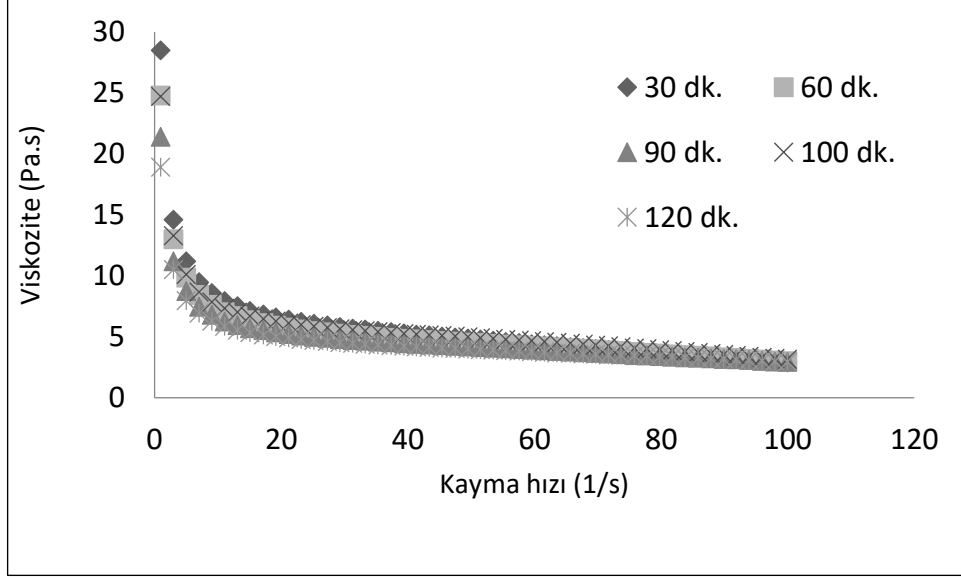
Beyaz çikolata gibi koloidal süspansiyon tipi metaryellerde kayma gerilimi ve kayma hızı lineer bir değişim göstermeyerek Newton tipi olmayan davranış sergiler. Şekil 4.1'de beyaz çikolatanın kayma hızına bağlı viskozite değişimi gösterilmiştir. Bitter, sütlü ve beyaz çikolatanın reolojik özelliklerinin belirlendiği çalışmada beyaz, sütlü ve beyaz çikolatanın eriyik durumda iken gerçek sıvı gibi davranmadığı ve bu nedenle Newton tipi olmayan akış özelliği gösterdiği aktarılmaktadır (Glicerina ve diğ., 2015).



Şekil 4.1 Beyaz çikolata görünür viskozite değişimi

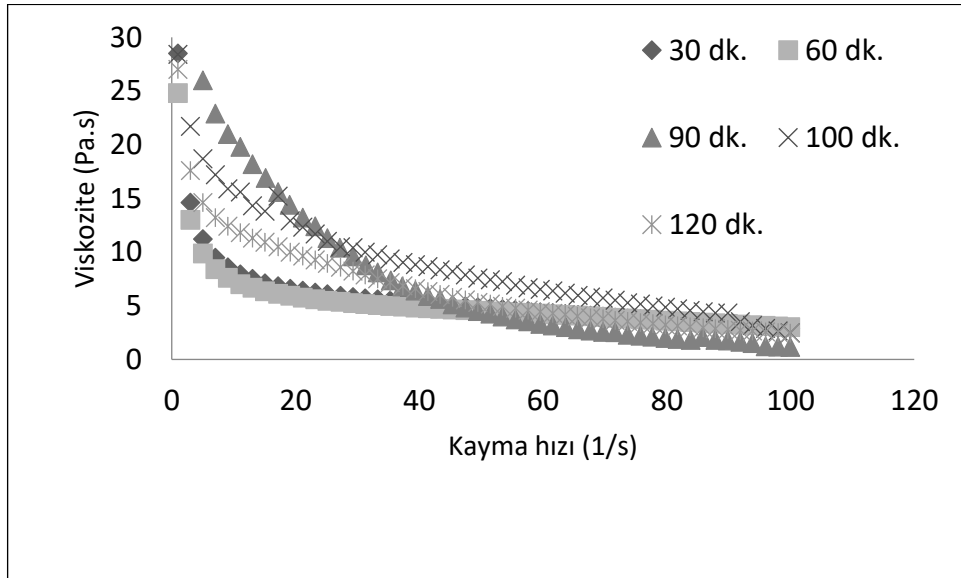
Şekil 4.1'de görüldüğü üzere beyaz çikolatanın viskozitesi artan kayma hızına bağlı olarak azalmıştır. Bu etki bitter ve sütlü çikolata gibi diğer çikolata tiplerinde beklenen ortak özelliktir. Ancak beyaz çikolatayı diğer çikolata tiplerinden ayıran husus vardır; formülasyonda en fazla yağ içeren, daha küçük partiküllere ve çok daha küçük bir akma gerilmesine sahip olmasından dolayı viskozitesi diğer çikolata tiplerine nispeten daha düşüktür. 50 s^{-1} kayma hızında görünür viskozite değeri 2.66 Pa.s 'dir. Bu azalmaya uygulanan kuvvet neticesinde moleküler bağların kopmasının neden olduğu düşünülmektedir.

Bir sistemin reolojik özelliklerinin başarılı bir şekilde belirlenmesi ve değerlendirilmesi, uygun yöntemin ve doğru bir viskozitenin seçilmesine bağlıdır. Newton tipi olmayan örneklerin temel karakteristiği, viskozitenin kayma hızı ile doğru orantılı olmamasıdır. Süspansiyon ve emülsiyon tipi örnekler buna örnek verilebilir (Ktistis, 1990). Buna bağlı olarak, karamelize çikolata örneklerinin yatışkan reolojik özellikleri belirlenmiştir ve Şekil 4.2-4.42te 110 , 115 ve 120°C 'de karamelize edilen örneklerin kayma hızına bağlı viskozite değişimleri gösterilmiştir.



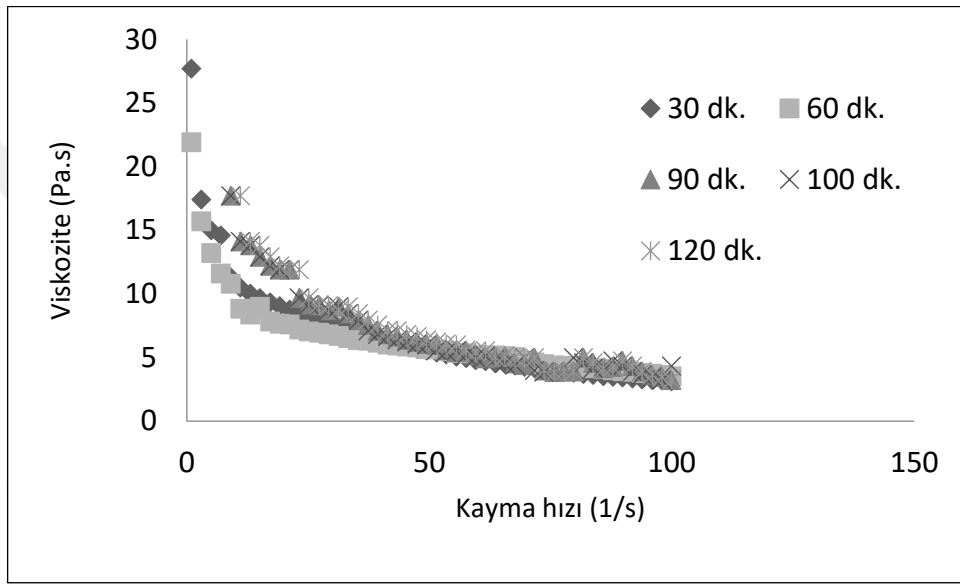
Şekil 4.2 110°C'de karamelize edilen örneklerin görünür viskozite değişimi

Şekil 4.2'ye göre 30, 60, 90, 100 ve 120 dakika boyunca karamelize edilen her örneğin viskozitesi, beyaz çikolatada olduğu gibi artan kayma hızına bağlı olarak azalmıştır. 50 s⁻¹ kayma hızında görünür viskozite değerleri sırasıyla 4.86, 4.53, 4.21, 4.98 ve 3.99 Pa.s'dir. 50 s⁻¹ kayma hızındaki görünür viskozite değerleri baz alındığında 30dk. ve 100dk. süre ile karamelize edilen örneklerin viskozitesi diğerlerine göre yüksektir.



Şekil 4.3 115°C'de karamelize edilen örneklerin görünür viskozite değişimi

Şekil 4.3'te açıkça görüldüğü üzere tüm örneklerin viskozitesi artan kayma hızına bağlı olarak azalmıştır. 50 s⁻¹ kayma hızında görünür viskozite değerleri sırasıyla 4.78, 5.81, 45.3, 7.58 ve 5.32 Pa.s'dir. 50 s⁻¹ kayma hızında görünür viskozite değerleri göz önüne alındığında 90dk. süre ile karamelize edilen örneğin görünür viskozite değeri oldukça yüksektir. Bu durum duyu analizi kumu yapı parametresi ile ilgili sonuçlarla örtüşmektedir.



Şekil 4.4 120°C'de karamelize edilen örneklerin görünür viskozite değişimi

Şekil 4.4'te belirgin şekilde görülmektedir ki, tüm örneklerin viskozitesi artan kayma hızına bağlı olarak azalmıştır. 50 s⁻¹ kayma hızında görünür viskozite değerleri sırasıyla 5.52, 5.67, 6.06, 7.58 ve 5.32 Pa.s'dir. 50 s⁻¹ kayma hızında görünür viskozite değerleri baz alındığında 100dk. süre ile karamelize edilen örneğin görünür viskozitesi en yüksek değerdedir. Karamelize çikolata örneklerinin akış davranışı incelendiğinde burada birçok etki göze çarpmaktadır. Bunlar; moleküler kuvvet, yapısal moleküllerin düzleşmesi (Izidoro ve diğ., 2008) ve uygulanan kaymanın neden olduğu yapısal bozukluk (Fernandez ve diğ., 2013) ve nemdir. Karamelizasyon işleminin uygulanan proses farklılıklarına bağlı olarak görünür viskoziteye etkisi düşük olmuştur.

Akışkan gıda ürünlerinin reolojik özellikleri birçok işlem ve tasarım uygulamaları bakımından yararlanılan özelliklerdir. Bu sebeple karamelize çikolatanın reolojik özellikleri optimum seri üretim standardı açısından önemlidir. Reolojik özellikler duysal ve son ürün kalite kontrolü, enerji tasarrufu gibi kriterleri etkilemektedir. Reolojik problemler özellikle çikolata ve şekerleme sektöründe sıklıkla karşılaşılmaktadır. Kaplama, dolgu yada diğer kullanım alanları için reolojik özellikler proses tasarımını belirlemektedir.

Akma geriliminin düşük olması, kaplama maddesinin ürüne tutunmasını zorlaştırır, yüksek akma gerilimi ise ince kaplama oluşumuna izin vermez ve enerji bakımından verimli olamamaktadır (McKenna ve Lyng, 2003). Ayrıca yüksek viskoziteye sahip çikolatalar ağızda hamur çiğneme hissine neden olur ancak bu durum dolgu olarak kullanılacak çikolatada arzu edilen özellik olabilmektedir. Çikolatanın kullanım amacına göre viskozitesinin belirlenmesi son ürün kalite özelliği ve duysal kalitesi bakımından oldukça önemlidir.

4.2 Reolojik Modellerin Değerlendirilmesi

Akışkan gıda ürünlerinin reolojik özellikleri birçok işlem ve tasarım uygulamaları bakımından yararlanılan özelliklerdir. Bu sebeple karamelize çikolatanın reolojik özellikleri optimum seri üretim standardı açısından önemlidir. Reolojik özellikler duysal ve son ürün kalite kontrolü, enerji tasarrufu gibi kriterleri etkilemektedir. Reolojik problemler özellikle çikolata ve şekerleme sektöründe sıklıkla karşılaşılmaktadır. Kaplama, dolgu yada diğer kullanım alanları için reolojik özellikler proses tasarımını belirlemektedir.

Akma geriliminin düşük olması, kaplama maddesinin ürüne tutunmasını zorlaştırır, yüksek akma gerilimi ise ince kaplama oluşumuna izin vermez ve enerji bakımından verimli olamamaktadır (McKenna ve Lyng, 2003). Ayrıca yüksek viskoziteye sahip çikolatalar ağızda hamur çiğneme hissine neden olur ancak bu durum dolgu olarak kullanılacak çikolatada arzu edilen özellik olabilmektedir. Çikolatanın kullanım amacına göre viskozitesinin belirlenmesi son ürün kalite özelliği ve duysal kalitesi bakımından oldukça önemlidir.

Bitter, sütlü ve beyaz çikolatanın yatışkan faz reolojik özelliklerinin belirlendiği çalışmada, elde edilen verilere Casson, Ostwald de Waele modelleri uygulanmış; bitter ve sütlü çikolata için Casson modeli uygun iken beyaz çikolata için Ostwald de Waele modeli uygun bulunmuştur. Yine aynı çalışmada, bitter ve sütlü çikolata için akma gerilmesi belirlenmiş fakat beyaz çikolatanın akma gerilmesi çok küçük değerde hesaplanmıştır (Glicerina ve diğ., 2015).

Yapılan reolojik ölçümlerin yorumlanması ve reolojik parametrelerin elde edilmesi amacıyla elde edilen verilere çeşitli modellere uygulanmıştır. Modellerin değerlendirilmesinde verilerin modele uygunluğu test edilmiştir. Elde edilen verilere Casson, Herschel-Bulkley ve Ostwald de Waele modelleri uygulanmıştır. Her bir model ve örnek için R^2 değerleri hesaplanmış buna bağlı en uygun model Ostwald de Waele olarak belirlenmiştir. R^2 değerlerinin 1'e yakın olması reolojik parametrelerin uygulanan modele uygunluğunu göstermektedir.

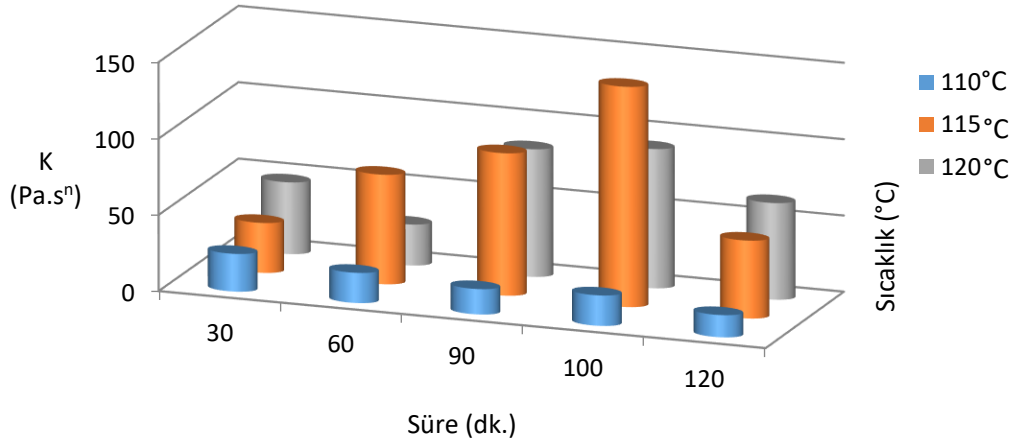
Çikolata türlerinde bitter ve sütlü çikolatanın akma gerilmeleri nedeniyle reolojik özellikleri için uygulanan modeller genellikle Casson ve Herschel-Bulkley modelleridir. Ancak beyaz çikolatanın içerdiği yüksek yağ oranı nedeniyle akma gerilimi ve viskozite diğer çikolata türlerine nispeten daha düşüktür. Çizelge 4.1'de karamelize çikolata örneklerine ait akış indeksi verileri yer almaktadır.

Çizelge 4.1 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait akış indeksi verileri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	k (Pa.s ⁿ)	n	R ²
Beyaz Çikolata		19,9 ^c	0,489 ^d	0,954
110	30	24,7 ^d	0,562 ^e	0,985
	60	19,7 ^c	0,609 ^f	0,990
	90	16,6 ^b	0,636 ^f	0,991
	100	19,9 ^c	0,627 ^f	0,987
	120	14,5 ^a	0,661 ^f	0,992
115	30	32,7 ^e	0,512 ^e	0,973
	60	71,8 ^t	0,351 ^c	0,810
	90	93,4 ^l	-0,403 ^a	0,731
	100	144 ^m	0,249 ^b	0,836
	120	51 ^g	0,375 ^c	0,890
120	30	47,1 ^f	0,459 ^d	0,947
	60	26,9 ^e	0,586 ^e	0,958
	90	83,7 ^j	0,323 ^c	0,816
	100	91,3 ^k	0,577 ^e	0,832
	120	63,4 ^h	0,590 ^e	0,844

*Farklı harfler karamelize beyaz çikolata örnekleri arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0,05)

Ostwald de Waele modeline göre karamelize çikolata örneklerinin R² değerleri 0.954 ile 0.844 arasında değişmektedir. Ancak 115°C/90dk. Örneğinin R² değeri 0.731 olarak belirlenmiştir. Bu örneğin Ostwald de Waele modeline uygun bulunmamıştır. Sıcaklık ve sürenin kıvam katsayısına etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5 Karamelize beyaz çikolata örneklerinin sıcaklık ve süreye bağlı kıvam katsayısı değişimi

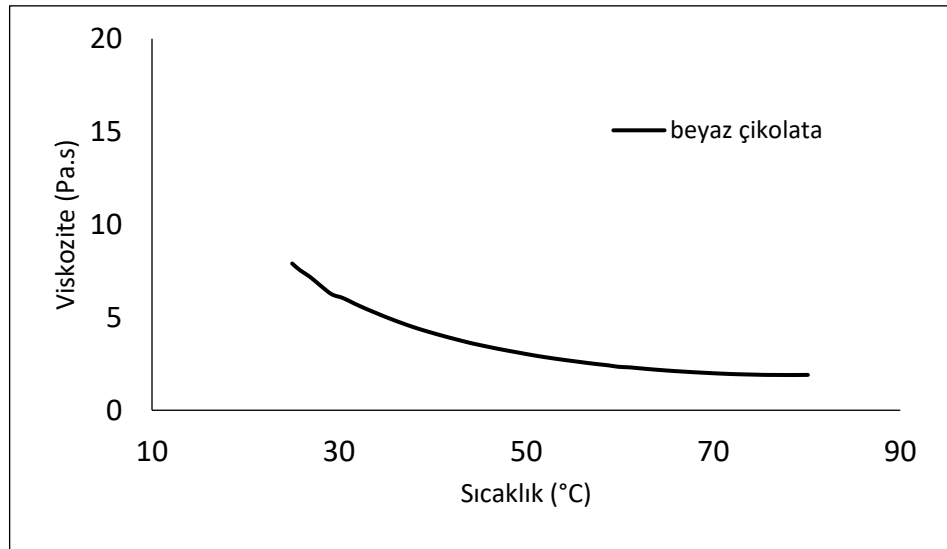
Şekil 4.5'e göre, kıvam katsayısı 110°C'de uygulanan karamelizasyon işleminde artan süreye bağlı olarak azalmıştır. Bu sıcaklıkta en yüksek kıvam katsayısı değeri 110°C/30 dk. örneğinde tespit edilmiştir. 115°C'de ki karamelizasyon işleminde artan süreye bağlı olarak artmış ancak 120 dakika karamelize edilen örnekte azalmıştır. Bu sıcaklıkta uygulanan karamelizasyonda en yüksek kıvam katsayısı 115°C/100 dk. kombinasyon örneğinde elde edilmiştir. 120°C'de karamelize edilen örneklerin kıvam katsayıları arasında artan süreye bağlı olarak lineer bir artış/azalış görülmemiştir. 120°C/100 dk. kombinasyonu bu sıcaklıkta en yüksek kıvam katsayısına sahiptir.

Sonuç olarak her sıcaklık değerlerinde elde edilen örneklerde en yüksek kıvam katsayısına sahip olan örnek 115°C/100 dk. örneği olmuştur. Artan sıcaklığa bağlı olarak öncelikle genleşme ile moleküller arası bağların zayıflaması neticesinde kıvam katsayısı azalmıştır ancak daha yüksek sıcaklık/süre uygulamalarında nemin uçması, uygulanan kuvvet neticesinde yapısal bozulmalar, katı partiküllerin oluşması neticesinde homojenlik kaybolmuş ve kıvam katsayısı artmıştır. Karamelize çikolatanın kullanım amacına bağlı olarak ürüne uygulanan kayma hızı, ürün kalitesinin devamlılığı açısından önemlidir.

Özellikle 115 ve 120°C'de uygulanan karamelizasyon işleminin 90 dakika sonrasında elde edilen örneklerinin kıvamı duysal olarak da beğenilmemiş; hamur gibi ve pütürlü bulunmuştur. Genel olarak, gıda maddelerinde partikül boyutu büyüdükçe, büyük partiküllerin hareketinin zor olması varsayımıyla örneklere ait plastik viskozite ve η_{50} değerleri de artış göstermektedir (Toker, 2016).

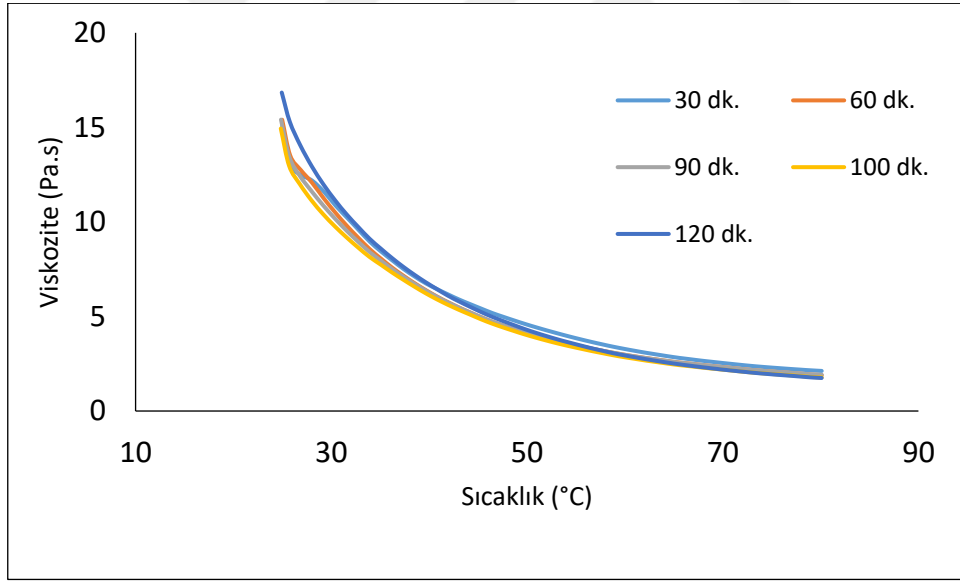
4.3 Sıcaklığa Bağlı Görünür Viskozite Değişimi

Çikolata üretiminde ürünün hangi amaçla kullanılacağı ve bu amaca uygun sıcaklık seçimi oldukça önemlidir. Sos, kaplama ya da kalıplama olarak kullanılacak çikolatanın sıcaklığı ile viskozitesi oldukça yakın ilişkilidir. Akıcılık sıcaklık ile artmaktadır bu nedenle görünür viskozitenin sıcaklığa bağlı değişimi, ürünün hangi amaçlara hizmet edebileceği hakkında fikir sağlamaktadır (Lokumcu, 2012). Bitter, sütlü ve beyaz çikolatanın sıcaklığa bağlı görünür viskozitesi azalmaktadır (Glicerina ve diğ., 2015). Artan sıcaklığa bağlı olarak moleküller arası bağlar zayıflamaktadır. Karamelize çikolata örneklerinin akış davranışı belirlendikten sonra sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. Şekil 4.6'da beyaz çikolatanın sıcaklığa bağlı görünür viskozite değişimi gösterilmektedir. Şekil 4.7-4.9'da 110, 115 ve 120°C'de karamelize edilen örneklere ait sıcaklığa bağlı görünür viskozite değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.6 Beyaz çikolatanın sıcaklığa bağlı görünür viskozite değişim grafiği

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere beyaz çikolatanın görünür viskozitesi artan sıcaklığa bağlı olarak azalmıştır. Ürünlerin üretimden sonra herhangi bir kaplama ya da sos amacıyla kullanılmasında ürün sıcaklığı ürünün etkinliği açısından önemlidir. Viskozitenin sıcaklık artışı ile azalması çeşitli çalışmalarda farklı gıda materyalleri üzerinde de ortaya konulmuştur. Üzüm pekmezinden üretilen köfte miksi (Göksel ve diğ., 2013), boza (Arıcı ve diğ., 2014), kuşburnu marmeladı (Sagdic ve diğ., 2015) gibi birçok gıdanın görünür viskozitesi de sıcaklık arttıkça azalmıştır. Sıcaklık artışı, moleküllerin termal enerjisinin ve moleküller arası mesafenin artmasına neden olur. Bu durumda moleküller arası kuvvetler azalır (Hassan ve diğ., 1998; Arslan ve diğ., 2005) ve böylece örneklerin viskozitesi azalır. Sıcaklık taraması testinden elde edilen veriler eşitlik 3.2'de ifade edilen Arrhenius eşitliğine uyarlanarak ilgili parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 4.7 110°C karamelize edilen örneklerin sıcaklığa bağlı görünür viskozite değişim grafiği

Şekil 4.7'de 110°C'de karamelize edilen örneklerin artan sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimi görülmektedir. Bu sıcaklıkta karamelize edilen örneklerin

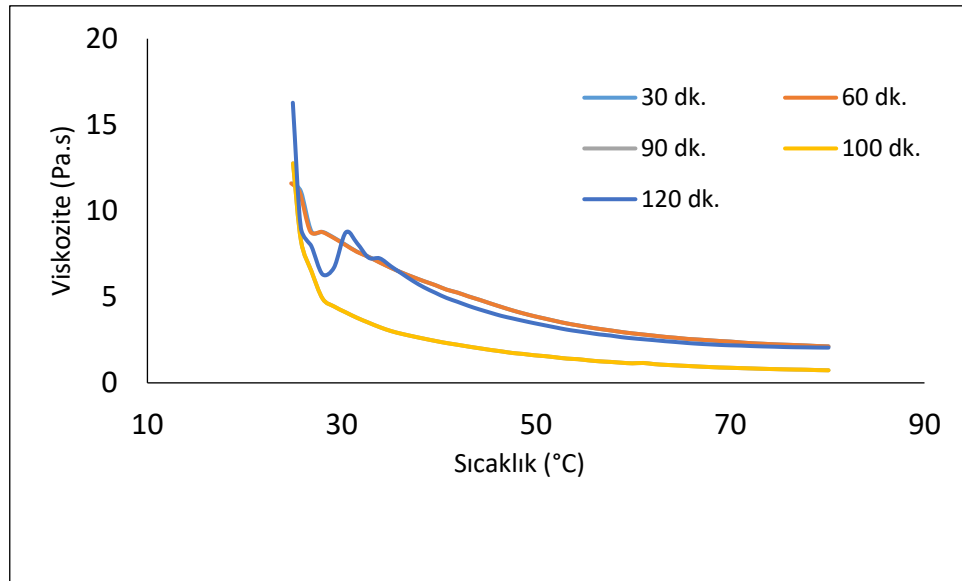
tümünde beyaz çikolataya benzer bir yapı göstererek artan sıcaklığa bağlı olarak viskozitelerinde azalma görülmüştür.

Çizelge 4.2 110°C'de karamelize edilen örneklere ait Arrhenius model parametreleri

Süre (dk.)	$\eta_0(\text{Pa.s}) \cdot 10^5$	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
30	5,94 ^b	53,7 ^e	0,83
60	4,93 ^a	47,9 ^c	0,77
90	4,94 ^a	51,6 ^d	0,75
100	5,95 ^b	23,1 ^a	0,78
120	4,12 ^a	45,4 ^b	0,72

*Farklı harfler karamelize beyaz çikolata örnekleri arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0,05$)

Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere, modele ait R^2 değerleri 0,83, 0,77, 0,75, 0,78 ve 0,72 olarak hesaplanmıştır. Bu durum η_{50} değerinin sıcaklığa bağlı değişiminin Arrhenius eşitliği ile başarısız olduğu görülmektedir. Sıcaklık değişimine karşı örneklerdeki viskozite değişiminin stabilitesi hakkında bilgi veren aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, artan süreye bağlı olarak azalmıştır. Karamelize çikolata örneklerinin viskozitesinin, 110°C'de artan süreye bağlı olarak sıcaklık değişimine olan direnci azalmaktadır. Bu durum karamelize çikolata örneklerinin kullanım amacına bağlı olarak üretildiği sıcaklığın ürün kalitesi ve beklenen özellikler göz önüne alındığından önemini göstermektedir.



Şekil 4.8 115°C karamelize edilen örneklerin sıcaklığa bağlı görünür viskozite

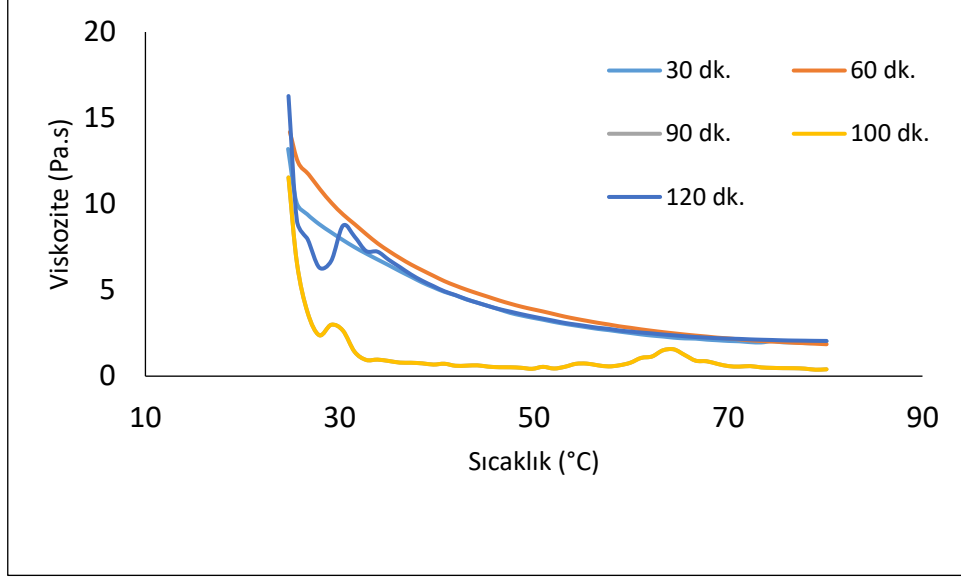
Şekil 4.8'de 115°C'de karamelize edilen örneklerin artan sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimi görülmektedir. Bu sıcaklıkta 30, 60, 90 ve 100 dakika süreyle karamelize edilen örneklerdeki değişim beyaz çikolataya benzer bir yapı sergilemiştir. Ancak 100 ve 120 dakika süreyle karamelize edilen örneklerde değişim diğerlerinden farklı olmuştur. Bu fark, bu sıcaklık ve zaman prosesine bağlı olarak içeriğindeki nemin kaybolması ve homojenliğin bozulması ve katı partikül oluşumu ile açıklanabilir.

Çizelge 4.3 115°C'de karamelize edilen örneklere ait Arrhenius model parametreleri

Süre (dk.)	$\eta_0(\text{Pa.s}) \cdot 10^5$	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
30	5,22 ^a	48,1 ^a	0,80
60	7,15 ^c	54,2 ^c	0,95
90	5,32 ^a	227,8 ^e	0,90
100	7,52 ^c	192,5 ^d	0,96
120	6,14 ^b	50,8 ^b	0,97

*Farklı harfler karamelize beyaz çikolata örnekleri arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0,05$)

Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere, modele ait R^2 değerleri 0,80, 0,95, 0,90, 0,96 ve 0,97 olarak hesaplanmıştır. Bu durum η_{50} değerinin sıcaklığa bağlı değişiminin Arrhenius eşitliği ile başarılı bir şekilde açıklanabileceğini göstermektedir. Karamelize çikolata örneklerinin aktivasyon enerjisi, 115°C'de artan süreye bağlı olarak 90 dakikaya kadar azalmış ancak 90 ve 100 dakika karamelize edilen örneklerde artmıştır. 120 dakika karamelize edilen örnekte yine azalmıştır. Karamelize çikolata üretimi için seçilecek proses koşulları için bu fark göz ardı edilmemelidir.



Şekil 4.9 120°C karamelize edilen örneklerin sıcaklığa bağlı görünür viskozite değişim grafiği

Şekil 4.9'da 120°C'de karamelize edilen örneklerin artan sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimi görülmektedir. Bu sıcaklık değerinde 30, 60 ve 90 dakika süreyle karamelize edilen örneklerdeki değişim beyaz çikolataya benzemektedir. Ancak 100 ve 120 dakika süreyle karamelize edilen örneklerdeki durum 115°C'de 120 dakika süreyle karamelize edilen örneğin durumuna benzemektedir. Artan sıcaklığa bağlı olarak nemin kaybolması ve oluşan partikül kümelenmeleri neticesinde homojenliğin bozulması bu örneklerdeki farklılığı açıklamaktadır. Duyusal analiz neticesinde bu örnekler için belirtilen pütürlülük ve % kuru madde oranları, bu sonuçlar ile örtüşmektedir.

Çizelge 4.4 120°C'de karamelize edilen örneklerle ait Arrhenius model parametreleri

Süre (dk.)	$\eta_0(\text{Pa.s}) \cdot 10^5$	$E_a(\text{kJ/mol})$	R^2
30	5,38 ^a	42,9 ^a	0,93
60	5,59 ^a	43,4 ^a	0,88
90	6,55 ^b	47,6 ^b	0,66
100	7,52 ^c	192,5 ^d	0,96
120	6,14 ^b	50,8 ^c	0,97

*Farklı harfler karamelize beyaz çikolata örnekleri arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0,05$)

Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere, modele ait R^2 değerleri; 0,93, 0,88, 0,66, 0,96 ve 0,97 olarak hesaplanmıştır. Bu durum η_{50} değerinin sıcaklığa bağlı değişiminin Arrhenius eşitliği ile 30, 60, 100 ve 120 dakika karamelize edilen örnekler için başarılı bir şekilde açıklanabileceği gösterilmektedir. Örneklerin aktivasyon enerjileri, artan süreye bağlı olarak 100 dakikaya kadar önemli derecede değişmemiştir. Ancak 100 dakika karamelize edilen örneğin aktivasyon enerjisi diğer örneklerle nispeten oldukça yüksek değerdedir. Karamelize çikolata örneklerinin kullanım amacı belirlendikten sonra üretim prosesi (sıcaklık/süre) Arrhenius eşitliği ile belirlenerek üretimin istenilen şekilde gerçekleşmesi sağlanır.

4.4 Uçucu Maddelerin Belirlenmesi

Yaygın olarak tüketilen şekerleme ürünlerinin lezzet öğelerini oluşturan maddelerin çoğu karamelizasyon reaksiyonlarının neticesinde oluşmaktadır. Bunlar arasında furanlar, piroller, aminler, alkoller, aldehit ve ketonlar, fenol içeren bileşikler, esterler, hidrokarbonlar, sülfür bileşikleri, pirazin ve piridin içeren bileşikler bulunur. Bu bileşiklerin çoğuna gıdalarda rastlanır ve ısıtma ile birlikte miktar ve çeşitleri değişir (Li ve diğ., 2016). Maillard reaksiyonlarının önemli 2 ayrı sınıflandırması mevcuttur. Bunların birincisi reaksiyon kinetiğini etkileyen; reaksiyon parametreleri olan sıcaklık ve süredir. Bu çalışma bu iki parametrenin meydana getirdiği farklılıkları incelemektedir. İkincisi ise, indirgen şeker ve aminoasit grubudur. Bunlar da son ürünü etkilemektedir (Yu ve diğ., 2012). Çizelge 4.5'te beyaz çikolatada bulunan uçucu maddeler belirtilmiştir.

Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8'de de 110, 115 ve 120°C'de karamelize edilen örneklere ait uçucu maddeler gösterilmektedir.

Çizelge 4.5 Beyaz çikolatada bulunan aroma bileşenleri

Bileşenler	Beyaz Çikolata ((%)Pik Alan)
Karboksilik asit	3,59
Thunbergol	7,22
Kaur-15-ene	11
Manoyl oksit	8,24
5-izopropiliden	10,84
Kaur-16-ene	6,51
Prasterone asetat	6,16
Benzokinon	7,14
Naftalin	5,41
Fenol	5,98
Cycloisolongifolen	6,02
Linalool	5,53
Alpha.-patchoulene	5,5
Heksanoat	6,29
Beta guaien	5,15

Çizelge 4.5'de beyaz çikolatada bulunan uçucu bileşenlere ait oranlar gösterilmiştir. Beyaz çikolatada tespit edilen başlıca lezzet bileşenleri; karboksilik asit, fenol, linalool ve benzokinon olmuştur.

Stewart ve diğ. (2017) yağsız süt tozu kullanılarak üretilen beyaz çikolatanın aroma profilinin incelendiği çalışmada düşük konsantrasyonlarda asetik asit, pentanoik asit, oktanoik asit, bütandion, nonanal; yüksek konsantrasyonlarda hekzanoik asit, bütanoik asit ve furanol tespit edilmiştir.

Liu ve diğ. (2015) bitter, sütlü çikolata ve kakao likörünün aroma profilinin incelendiği çalışmada sütlü çikolata tespit edilen başlıca aroma bileşenleri linalool, furanmetanol, nonanal ve karboksilik asit kapsamında asetik asit, hekzanoik asittir.

Çizelge 4.6 110°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri

Bileşenler	30 dk.	60 dk.	90 dk.	100 dk.	120 dk.
	((%)Pik Alan)				
Karboksilik asit	1,54	29,92	10,13	-	23,59
Epoksit	1,86	2,96	2,66	8,82	5,91
Sikloheksanol	27,18	-	4,29	4,38	5,24
3,3-dimethyl-2-phenyl-2-azirane	2,665	3,98	6,25	7,09	2,98
Bütanon	3,8	-	-	-	-
Linalool	24,05	5,53	-	-	-
Nonanal	24,285	4,72	4,38	5,16	4,14
Sikloheksanon	26,355	4,23	4,22	4,34	4,3
Dimetilsiloksan pentamer	26,665	-	-	-	-
Neomentol	26,845	6,08	5,89	-	-
Citral	31,035	-	-	-	-
Mentil asetat	31,925	3,29	-	3,26	3,56
Dodecametil	33,22	-	3,08	2,94	3,18

Çizelge 4.6 110°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri(devamı)

Tetradecametilsikloheptasiloksan	38,97	-	2,69	-	-
Kaur-16-ene	65,155	-	-	-	-
Lycopersen	65,28	-	-	-	-
Betulin	65,37	-	-	-	-
Octadekatrieonik asit	68,875	-	-	-	-
Metan	-	5,55	-	4,75	-
Furanmetanol	-	4,45	5,77	6,75	5,03
İzomentol	-	4,09	3,9	3,81	-
Sikloheksasiloksan	-	3	3,08	-	-
Pentadekanoik asit	-	9,24	-	-	-
İzoboril tiyosiyanoasetat	-	-	3,13	-	-
Tetrametildiboran	-	-	3,65	-	-
Propiyonik asit	-	-	3,88	-	-
Propanediamin	-	-	-	4,1	-
Pentadienal	-	-	-	6,47	-
Furaldehit	-	-	-	6,37	-
Siklobütan	-	-	-	6,4	-
3-Epipseudokopsinine	-	-	-	6,58	-
Dekanoik asit	-	-	-	-	7,16
n-Heptadecanol	-	-	-	-	7,3
Bilirubin	-	-	-	-	4,62
Karbonik asit	-	-	-	-	6,43

Çizelge 4.6'de 110°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait lezzet bileşenleri ve konsantrasyonları gösterilmiştir. Elde edilen başlıca lezzet bileşikleri arasında; karboksilik asit, karbonik asit, propiyonik asit, octadekanoik asit ve pentadekanoik asit bulunmaktadır. Liu ve diğ., (2015) çikolatada aroma profile üzerine yaptıkları çalışma kapsamında elde edilen tüm organik asitler, karboksilik asit başlığı altında ifade edilmiştir. Bu bağlamda karboksilik asit oranının tespit edilen tüm organik asitleri kapsadığı göz önüne alınırsa; 60 ve 120 dakika süreyle karamelize edilen örneklerde en yüksek orandadır. Buna karşın 30 dakika karamelize edilen örnekte yok denecek kadar az miktarda bulunurken 100 dakika karamelize edilen örnekte hiç tespit edilmemiştir. Organik asitlerin ağızda bıraktığı acı tattan dolayı bu bileşen baz alınarak duyuşsal kalite şablonu oluşturulabilir.

Alken ve aromatik bileşenler arasında meydana gelen oksidasyon sonucu oluşan reaktif bir siklik eter bileşiğı olan epoksit, 100 dakika karamelize edilen örnekte en yüksek konsantrasyona sahiptir. 3,3-dimethyl-2-phenyl-2-azirane, aziridin ve fonksiyonel grup içeren azotlu bir bileşiktir, bozuk/acı tada neden olur. Bu bileşik 90 ve 100 dakika sürelerle karamelize edilen örneklerde yüksek seviyede tespit edilmiştir. Fermentasyon ürünü ve bir keton bileşiğı olan bütanon sadece 30 dakika süreyle karamelize edilen örnekte, düşük konsantrasyonda tespit edilmiştir.

Elde edilen başlıca yüksek moleküllü hidrokarbonlar ise ; dodekametil ve siklobütandır. Elde edilen verilere göre; dodekametil, 30 dakika karamelize edilen örnekte çok yüksek seviyede iken karamelizasyon süresi arttıkça oranı azalmıştır. Siklobütan ise sadece 100 dakika karamelize edilen örnekte bulunmuştur.

Sikloheksanol, furanmetanol, heptadekanol, neomentol ve izomentol maillard lezzet öğelerini oluşturan alkol türevi bileşiklerdir. Sikloheksanol, 30 dakika süre ile karamelize edilen örnekte çok yüksek konsantrasyonda tespit edilmekle birlikte bu oran karamelizasyon süresi arttıkça azalmıştır. Neomentol yine 30 dakika süreyle karamelize edilen örnekte çok yüksek konsantrasyonda bulunurken süre arttıkça yine bu oranda azalma meydana gelmiştir ve 100 ile 120 dakika karamelize edilen örneklerde hiç tespit edilmemiştir. Furanmetanol sadece 30 dakika karamelize edilen örnekte hiç tespit edilememiş diğör örneklerde yaklaşık aynı konsantrasyonlarda bulunmuştur.

İzomentol ise 60, 90 ve 100 dakika karamelize edilen örneklerde yakın konsantrasyonlarda çıkmıştır. Son olarak Heptadekanol ise sadece 120 dakika karamelize edilen örnekte, düşük oranda tespit edilmiştir.

Maillard reaksiyonlarının karakteristik başlıca lezzet öğelerini oluşturan bileşenlerden linalool ve furaldehit bileşiklerinden furaldehit sadece 100 dakika karamelize edilen örnekte bulunmuştur. Linalool ise 30 dakika karamelize edilen örnekte çok yüksek oranda olmak üzere bir de 60 dakika karamelize edilen örnekte tespit edilmiş, artan süreye bağlı oranı azalmıştır. Bir aldehit bileşiği olan nonanal tüm örneklerde tespit edilmiş, artan süreye bağlı olarak oranı azalmıştır. Mentil asetat, 30 dakika karamelize edilen örnekte çok yüksek miktarda tespit edilmiştir ve karamelizasyon süresi arttıkça bu oran büyük oranda azalmıştır.

Sonuç olarak; 110°C'de karamelize edilen tüm örneklerde artan karamelizasyon süresine bağlı olarak furanmetanol oranı artmıştır. Buna karşın; dodekametil, nonanal, linalool, sikloheksanol, mentil asetat, neomentol ve sikloheksanon oranı azalmıştır. Maillard reaksiyonlarının en önemli belirteci olan furaldehit, furan metanol, nonanal lezzet bileşenleri açısından aroma profile en uygun olan örnek 100 dakika karamelize edilen beyaz çikolata örneğidir, aynı zamanda acılık veren organik asit içermemektedir. Tespit edilen lezzet profili, duyu analizi neticesinde de en beğenilen örneklerden biri olan 110°C'de 100 dakika karamelizasyon örneği doğrulamaktadır.

Çizelge 4.7 115°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri

Bileşenler	30 dk.	60 dk.	90 dk.	100 dk.	120dk.
((%)Pik Alan)					
Karboksilik asit	17,71	6,99	9,42	7,85	26,53
Epoksit	18,86	18,12	6,79	4,12	9,77

Çizelge 4.7 115°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri (devamı)

Sikloheksanol	5,4	5,1	-	-	3,83
3,3-dimethyl-2-phenyl-2-azirane	3,77	17,3	-	4,43	-
Bütanon	-	6,92	-	-	-
Linalool	4,59	-	-	4,76	4,88
Nonanal	4,88	4,62	5,83	4,73	4,69
Siklohezanon	4,66	4,27	4,36	4,6	4,04
Neomentol	-	-	5,66	-	-
Mentil asetat	3,37	3,69	3,78	3,38	3,4
Dodecametil	3,08	3,52	2,88	2,75	3,07
Metan	-	-	29,78	-	-
Furanmetanol	6,53	4,71	8,91	8,02	6,26
İzomentol	4,28	4	3,99	3,94	-
Bornylester	-	-	3,3	-	-
Propiyonik asit	-	-	8,17	5,36	-
Isopinocarveol	7,7	-	-	-	-
İzopulegol	5,3	-	-	5,15	-
Argon-40	-	2,39	-	2,09	-
Asetik asit metilester	-	4,69	9,44	-	-

Çizelge 4.7 115°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri(devamı)

Benzoik asit	-	7,85	-	-	-
Oxiranecarboxamide	-	7,44	-	-	-
Cis-sabinen hidrat	-	5,62	-	-	-
İzoboril tiyosiyanoasetat	3,79	3,78	-	4,18	-
Tiyoidazin metabolit 3	-	6,7	-	-	-
cis-krizantemik asit	-	-	4,48	-	-
Formamid hidrazon	-	-	6,92	-	-
Oktanoik asit	-	-	7,97	-	-
3-Heptanon	-	-	5,24	-	-
Siklopenin	-	-	7,68	-	-
Benzendikarboksilik asit	-	-	10,51	-	-
Furanilkarboksaldehit	-	-	-	6,11	-
Linalil asetat	-	-	-	-	4,1
Neril asetat	-	-	-	-	3,2

Çizelge 4.7'de 115°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait lezzet bileşenleri ve konsantrasyonları gösterilmiştir. Elde edilen lezzet bileşikleri arasında, tüm organik asitleri karboksilik başlığı altında göz önünde bulundurulduğunda 30 ve 120 dakika karamelize edilen örneklerde en yüksek orandadır. Az bir miktarının dahi çok şiddetli acılığa neden olduğu organik asit bileşikleri açısından diğer örneklerle nispeten 60 ve 90 dakika karamelize edilen örnekler en uygun örneklerdir.

Alken ve aromatik bileşenler arasında meydana gelen oksidasyon sonucu oluşan reaktif bir siklik eter bileşiği olan epoksit bileşiği, tüm örneklerde tespit edilmiş, artan süreye bağlı olarak azalmıştır. 3,3-dimethyl-2-phenyl-2-azirane, aziridin ve fonksiyonel grup içeren azotlu bir bileşiktir, bozuk/acı tada neden olur. Bu bileşik 30 dakikada karamelize edilen örnekte en yüksek seviyededir.

Esmerleşme reaksiyonlarının meydana getirdiği başlıca bileşenlerden linalool, 30, 100 ve 120 dakika sürelerle karamelize edilen örneklerde yakın konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Nonanal ise tüm örneklerde yakın seviyelerde olup en yüksek seviyeye 90 dakika karamelize edilen örnekte ulaşmıştır. Furfural bileşiği sadece 100 dakika karamelizasyonda meydana gelmiştir.

115°C'de uygulanan karamelizasyon neticesinde ester bileşiklerinin çeşitliliğinde artış dikkat çekmiştir. Bunlar; bornylester, asetik asit metil ester, linalil asetat, neril asetat bileşikleridir. Ester bileşikleri karamelize edilen örneklerde yüksek oranda yanık, bozuk tada neden olmaktadır. Bu bağlamda 60 ve 90 dakika karamelize edilen örnekler son ürün duyu kalitesi bakımından daha uygundur.

Meydana gelen azotlu bileşiklerden siklopenin ve formamid hidrazon sadece 90 dakika karamelizasyon neticesinde düşük oranda oluşmuştur.

115°C'de uygulanan karamelizasyon neticesinde meydana gelen dikkat çekici bileşenden bir diğeri de Türk Gıda Kodeksi'nde sınırlandırılmamış fakat toksik olduğu belirtilen Argon'dur. Argon'a ise 60 ve 100 dakika karamelizasyon neticesinde düşük oranda tespit edilmiştir. Toksik olduğu belirtilen diğer bir bileşen metandır. Bu bileşene sadece 90 dakika karamelize edilen örnekte yüksek oranda rastlanmıştır. Buna göre, karamelize çikolata üretiminde belirlenecek olan sıcaklık/süre parametreleri toksik oluşuma neden olan sıcaklık değerinden daha düşük sıcaklık/süre olmalıdır.

Sonuç olarak; yüksek moleküllü karbon bileşiklerinin miktar ve çeşitliliğinde önemli ölçüde azalma görülmektedir. Acılığa neden olan karboksilik asit seviyesinde artan süreye bağlı olarak azalma meydana gelmiş ancak 120 dakika karamelize edilen örnekte en yüksek seviyede tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8 120°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri

Bileşenler	30 dk.	60 dk.	90 dk.	100 dk.	120 dk.
((%)Pik Alan)					
Karboksilik asit	27,49	29,73	10,45	6,35	21,9
Epoksit	4,13	3,56	2,68	4,13	4,15
Sikloheksanol	4,33	3,3	5,73	5,79	3,87
3,3-dimethyl-2-phenyl-2-azirane	-	-	2,97	27,59	-
Linalool	-	-	6,85	6,03	-
Nonanal	4,63	4,08	5,93	5,13	5,21
Sikloheksanon	2,93	4,17	4,44	4,33	4
Neomentol	5,62	5,95	-	-	-
Mentil asetat	3,33	3,42	3,59	3,56	3,17
Dodekametil	3,08	2,79	3	3,11	3,14
Furanmetanol	-	3,74	6,37	6,91	5,9
İzomentol	-	4,02	3,91	-	-
Bornylester	-	-	-	-	2,89

Çizelge 4.8 120°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerinde bulunan aroma bileşenleri(devamı)

İzoboril tiyosiyanoasetat	2,85	3,59	-	-	-
İzopulegol 2	-	4,26	-	5,93	-
Argon-40	-	1,8	19,04	3,86	2,39
Etil izopropenil eter	3,18	-	-	-	-
Wolfram	1,13	-	6,25	-	2,81
Palladyum	-	4,06	-	-	-
Benzamid	-	4,89	-	-	-
Fenol	-	7,47	-	-	-
Kodin propiyonil	-	5,04	-	-	-
Etanon	-	8,36	-	-	-
Pulegon	-	-	3,43	-	-
Alanylglycin	-	-	-	6,22	-

Çizelge 4.8'de 120°C'de karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait lezzet bileşenleri ve konsantrasyonları gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre meydana gelen karboksilik asit oranı artan süreye bağlı olarak 100 dakikaya kadar azalmış ancak 120 dakika karamelize edilen örnekte yükselmiştir. Tüm örnekler arasında 60 dakika karamelize edilen örnekte karboksilik asit oranı en yüksek seviyededir..

Azotlu bileşenlerden olan azirane bileşiği sadece 90 ve 100 dakika karamelize edilen örneklerde bulunmuştur ancak 100 dakika karamelize edilen örnekteki seviye oldukça yüksektir. Bu durumun söz konusu örnekte bozuk tada neden olduğu, duyu analizi sonuçları ile desteklenmektedir; tüketici beğenisi düşüktür.

Özellikle 120°C'de karamelize edilen örneklerde 90 dakikada ve daha fazla süre karamelize edilen örneklerin yanık, şiddetli acı tada sahip olduğu belirlenmiştir.

Bu sıcaklıkta uygulanan karamelizasyon sonrasında meydana gelen zararlı bileşen miktarında artış olmuştur. Argon sadece 30 dakika karamelize edilen örnekte tespit edilmemiştir. Diğer örneklerde ise 90 dakika karamelize edilen örnekte çok yüksek seviyede bulunmuştur.

Maillard reaksiyonlarının karakteristik lezzet bileşenlerinden furanmetanol, furan ve linalool bileşenleri bakımından en uygun örnekler 60 ve 90 dakika karamelize edilen örneklerdir. Ancak 90 dakika karamelize edilen örnekte Argon miktarı çok yüksek seviyededir. Bu durum tek başına 90 dakika karamelize edilen örneği dezavantajlı duruma getirmektedir. Karamelize çikolata üretiminde proses koşullarının 120°C sıcaklık olarak belirleneceği takdirde karamelizasyon süresinin 90 dakikayı aşmaması gerekmektedir. Aksi takdirde sağlığa zararlı ve bozuk/acı tada neden olan bileşenlerin oluşması kaçınılmazdır.

Gıdalarda bulunan lezzet bileşikleri karbonhidrat, protein, lipit ve flavonoidlerin ayrı ayrı ya da kombinasyonları halinde etkileşiminden kaynaklıdır. Karamelizasyon sonrasında oluşan bu lezzet bileşenlerinin bir kısmı arzu edilen bileşikler olsa da aynı zamanda toksik etkiye sahip bileşikler de meydana gelebilmektedir (Starowicz ve diğ., 2019). Buna bağlı olarak optimum sıcaklık/süre kombinasyonu tasarlanmalıdır. Tükettiğimiz birçok gıdada duyuşsal albeniyi oluşturan uçucu bileşenlerin analizi ile tüketilen gıdanın duyuşsal kalitesini belirlemek mümkündür.

Bağdatlıoğlu (1994) çalışmasında açık kazanda vakumla pişirme ile üzüm pekmezi üretimi sırasında oluşan aromatik bileşenler incelenmiş; metil bütanon, pirazin, furfural, hekzanol, furan metanol aroma bileşenleri yüksek konsantrasyonda tespit edilmiştir.

Algılanabilirliği düşük olan uçucu bileşenlerden alkol, aldehit, keton, furan, sülfürlü bileşikler, hidrokarbonlar, esterlerin karamelize beyaz çikolata örneklerindeki konsantrasyonları lezzeti belirleme önem taşımaktadır.

Azotlu bileşikler ve organik asitler gibi uçucu olmayan bileşiklerin karamelize beyaz çikolatada varlıkları daha çok bozuk, yanık tatlara işaret etmektedir. Yüksek moleküllü hidrokarbonlar şiddetli şekilde acıdır ve az miktarı dahi glikoz karameline acılık verebilmektedir. Dikarbonil bileşikleri, aromalı aldehitler meydana getirmek üzere protein hidroliz ürünleri ile reaksiyona girebilir. Keton bileşiklerinin çoğu karamel tadına olumsuz etki yapan, keskin batıcı bir acılığa sahiptir ve yüksek oranlarının yanık belirtisi vermesine neden olur. En çok bilinen esmerleşme ürünü furfurallerdir. Furaldehitin acı bademyağı ile karışık tarçın yağı gibi koktuğu fakat hoş kokulu olmadığı belirtilmektedir (Hodge, 1967).

Karamelize çikolata örneklerinde tespit edilen uçucu lezzet bileşenleri karamelizasyon (sıcaklık/süre) koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermekte ve bu değişikliğin sonucu olarak farklı lezzetler meydana gelmektedir. Üretimde farklı proses koşullarına bağlı olarak maillard ve karamelizasyon gerçekleştiğinden çok farklı uçucu bileşen meydana gelmektedir ve bu bileşenlerin tabiatı farklı olmaktadır.

4.5 Hidroksimetilfurfural (5-HMF) Analizi

Süt ürünleri içeren gıda ürünlerinde Maillard reaksiyonu indirgen şeker ile lisinin ϵ -amino grubu arasında oluşmaktadır. Lisinin amino grubu ile laktozun aldehit grubu reaksiyona girerek Amadori ürünü olan lactulosylisine bileşiğini oluştururlar ve asidik koşullarda bu bileşik 5-HMF'ye dönüşür (Toker, 2012). HMF, Maillard reaksiyonunun yanı sıra asit ortamda şekerlerin parçalanması yoluyla da oluşmaktadır (Resnik ve diğ., 1979). Çizelge 4.9'da karamelize çikolata örneklerine ait, oluşan 5-HMF konsantrasyonları gösterilmiştir. HMF oluşumu, ürünün tüketildiğinde sağlığa zarar vermeyecek, asgari oranda belirlenmesi (Teny ve diğ., 2018) üretim koşullarının tespiti ile mümkündür.

Çizelge 4.9 Karamelize beyaz çikolata örneklerine ait 5-HMF (ppm) değerleri

Sıcaklık (°C)	30 dk.	60 dk.	90 dk.	100 dk.	120 dk.
110	-	-	-	-	-
115	34,5±3,04 ^{aA}	63,3±7,13 ^{aE}	57,6±4,95 ^{bD}	56,0±2,82 ^{aC}	41,4±4,59 ^{aB}
120	44,0±3,18 ^{bA}	85,3±9,22 ^{bC}	54,1±3,44 ^{aB}	173,0±11,3 ^{bE}	162,2±13,2 ^{bD}
Beyaz Çikolata	-	-	-	-	-

*Farklı harfler karamelize beyaz çikolata örnekleri arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0,05)

*Farklı küçük harfler sabit sürede değişen sıcaklığa bağlı farklılıkları, farklı büyük harfler sabit sıcaklıkta değişen süreye bağlı farklılıkları ifade etmektedir.

Elde edilen verilere göre, 115°C sıcaklıkta karamelize edilen çikolata örneklerinde 5-HMF değeri 34,5-41,4 ppm arasında tespit edilmiştir. 120°C sıcaklıkta karamelize edilen örneklerde ise, 5-HMF değeri 44,0-162,2 ppm arasında değişmektedir. Beyaz çikolatada ve 110°C de karamelize edilen örneklerde 5-HMF değeri önemsiz düzeyde ölçüde düşük çıkmıştır. Uygulanan sıcaklık ve süre proseslerinde 5-HMF değerinin artan sıcaklık/süreye bağlı olarak lineer artış göstermemesi uygulanan ısı işlem süresinden, şiddetinden dolayısıyla lizin parçalanma oranından etkilenebilmektedir. Ayrıca 115 ve 120°C'de 110 ve 120 dk. süreyle uygulanan karamelizasyon işlemi sonucunda elde edilen ürünler ilk formundan uzaklaşarak kimyasal yapıyı da etkilemiştir. Süt tozu, şeker, peyniraltı suyu gibi 5-HMF içeriği yüksek bazı hammaddeler 5-HMF seviyesinin bu kadar yüksek olmasının nedeni olduğu düşünülmektedir.

Piyasa bulunan karamel, beyaz, bitter ve sütlü çikolataların 5-HMF değerleri belirlenen bir çalışmada karamelli çikolata örneklerinin 5-HMF değeri 4,48-34,60 ppm arasında değişirken bitter çikolata örneklerinde bu 5-HMF düzeyi 0,69-7,23 ppm arasında tespit edilmiştir. Beyaz çikolata örneklerinde ise 5-HMF değerinin önemsiz düzeyde derecede düşük seviyede olduğu belirlenmiştir (Toker, 2012).

Fındığın karamelize edilerek oluşan HMF miktarının tespit edildiği çalışmada (Taş ve diğ., 2016) HMF miktarı, 150-170 °C sıcaklık aralığında uygulanan karamelizasyon neticesinde 104-278 ppm arasında değişmektedir.

HMF miktarının son üründe belirli bir düzeyin üzerinde bulunması, ısıtma işlem sıcaklığının gereğinden fazla uygulandığının göstergesidir (Ekşi ve Artık, 1996). Yüksek konsantrasyonda HMF'nin üst solunum yolu, deri ve mukoza membranı üzerinde sitotoksik etkisi olduğu bildirilmiştir (Florian ve diğ., 2012), ayrıca furfural bileşiklerinin protein bağlanarak birikmesi sonucunda çizgili kaslara zarar verdiği belirtilmiştir (Dousa ve diğ., 2012).

EFSA (European Food Safety Authority, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi), F için ADI değerini 0,5mg/kg vücut ağırlığı olarak belirlemiştir (Sönmez, 2015). Fakat HMF için belirlenen ADI değeri yoktur (Arribas-Lorenzo ve diğ., 2010). Gıdalarda günlük olarak ortalama HMF alımının kişi başına 30-150 mg olduğu belirtilmiştir (Florian ve diğ., 2012).

Türk Gıda Kodeksi'nde çikolata ürünleride HMF ya da F miktarı için sınır değeri belirtilmemiştir. Ancak Türk Standartları Enstitüsü'nde sadece HMF için hazırlanmış olan standartlar mevcuttur. Buna göre; HMF miktarı en fazla 10mg/L olarak belirtilmiş olup, F bileşiği için bir değeri bulunmamaktadır. Çocuklar için üretilen meyve sularında HMF miktarı 20mg/kg ile sınırlandırılmıştır (Matic ve diğ., 2009). Balda ise HMF limiti 40mg/kg ile sınırlandırılmıştır. (Sönmez, 2015).

Sonuç olarak; piyasada bulunan çikolatalarda yapılan çalışma sonucu tespit edilen HMF miktarı (4,48-34,60 ppm) ve balda HMF sınır limitleri göz önünde bulundurulduğunda 120°C'de 60 dakikadan daha fazla uygulanan karamelizasyon örneklerinde tespit edilen HMF miktarı çok yüksektir, bu bağlamda bu örnekler dezavantaj durumdadır. Karamelize edilmiş beyaz çikolata üretiminde uygulanan proses parametrelerinde 120°C sıcaklık tercih edildiği durumda karamelizasyon süresine dikkat edilmelidir.

4.6 Renk Özellikleri ve Esmerleşme Katsayısı

Tüketici beğenisini ve çikolatanın görünüşünü etkileyen en önemli kriterlerden olan renk özelliklerine ve karamelizasyon belirteci olan esmerleşme katsayısına sıcaklık/sürenin etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.10'da 110,115 ve 120°C'de 30,60,90,100 ve 120 dakika sürelerle karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait L,a,b değerleri, Çizelge 4.11'de de bu örneklerle ait esmerleşme katsayısı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.10 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait L*,a*,b* renk değerleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	L	A	b
Beyaz Çikolata		79.42±0,12	2.12±0,01	17.41±0,01
110	30	72.96±0,17 ^{bE}	0.33±0,01 ^{aA}	17.51±0,09 ^{bD}
	60	45.23±0,23 ^{aA}	6.40±0,07 ^{bC}	9.72±0,02 ^{aA}
	90	53.90±0,24 ^{bC}	3.28±0,01 ^{aB}	13.85±0,02 ^{aB}
	100	57.74±0,14 ^{bD}	8.51±0,01 ^{aE}	19.50±0,03 ^{bD}
	120	51.58±0,15 ^{cB}	7.32±0,01 ^{aD}	16.51±0,01 ^{cC}
115	30	58.44±0,2 ^{aE}	1.42±0,01 ^{bA}	15.20±0,01 ^{aC}
	60	51.23±0,11 ^{bB}	4.57±0,03 ^{aB}	14.39±0,03 ^{bB}
	90	54.13±0,14 ^{bC}	8.76±0,02 ^{bD}	18.73±0,02 ^{cD}
	100	56.37±0,15 ^{bD}	9.25±0,02 ^{bE}	19.67±0,02 ^{bE}
	120	43.80±0,11 ^{aB}	7.85±0,04 ^{aC}	11.75±0,03 ^{bA}
120	30	59.13±0,21 ^{aD}	4.77±0,01 ^{cA}	18.88±0,01 ^{cE}
	60	51.97±0,17 ^{bC}	7.82±0,04 ^{bC}	17.15±0,04 ^{cD}
	90	41.94±0,2 ^{aA}	8.34±0,02 ^{bC}	16.69±0,03 ^{bC}
	100	45.80±0,13 ^{aB}	8.73±0,01 ^{aC}	13.84±0,02 ^{aB}
	120	41.37±0,19 ^{aA}	7.04±0,01 ^{aB}	10.35±0,04 ^{aA}

*Farklı harfler karamelize beyaz çikolata örnekleri arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0,05)

*Farklı küçük harfler sabit sürede değişen sıcaklığa bağlı farklılıkları, farklı büyük harfler sabit sıcaklıkta değişen süreye bağlı farklılıkları ifade etmektedir.

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere, parlaklık değeri L* (aydınlık/karanlık), b* (sarı/mavi) ve a*(kırmızı/yeşil) renk koordinatlarının değeri sıcaklık/süre kombinasyonlarına bağlı olarak önemli farklılıklar göstermiştir.

Beyaz çikolatanın L* değeri 79.42 iken bu değer 110°C'de 30 dakikalık karamelizasyon neticesinde renk koyulaşmış ve L* değeri 72.96 olarak ölçülmüştür.

115°C'de yine aynı sürede yapılan karamelizasyon sonucunda renk daha koyulaşmış ve L* değeri azalarak 58.44 ölçülmüştür. 120°C'de 30 dakika uygulanan karamelizasyonda da 115°C/30 dk. kombinasyonuna denk bir renk koordinatı elde edilmiştir. 110°C sıcaklık 30 dakika karamelize edilen örnekte beyaz çikolataya nispeten renkte önemli bir değişikliğe neden olurken daha yüksek sıcaklıkta uygulanan karamelizasyonun neden olduğu L* değerindeki fark daha az olmuştur. Her sıcaklık değerinde 30 dakika boyunca karamelize edilen örnekler arasında b* değeri arasındaki fark çok az tespit edilmiş ancak a* değeri 115°C'ye kadar azalırken 120°C'de 4.77 a* değeri ile beyaz çikolatadan (2.12) daha yüksek bir değer elde edilmiştir.

Tüm sıcaklık değerlerinde 60 dakika boyunca uygulanan karamelizasyon neticesinde L* değeri, tüm sıcaklık uygulamalarındaki tüm süreler sonunda elde edilen örneklerin L* değerinden daha da azalarak sırayla 45.23,51.23 ve 51.97 değerlerine ulaşmıştır. Ancak burada dikkat çeken nokta; 110°C 60 dakika karamelizasyon sonucunda elde edilen örnek 45.23 L* değeri ile 115 ve 120°C'de elde edilen örneklerden daha koyu tespit edilmiştir. Tüm sıcaklık değerlerinde 60 dakika uygulanan karamelizasyon neticesinde b* değeri beyaz çikolatanın b* değerine en yakın olan örnek 120°C/60dk. kombinasyon örneği olmuştur. Uygulanan tüm sıcaklık değerlerinde ise b* değeri, artan süreye bağlı olarak artmıştır. a* değeri 30 dakika/tüm sıcaklık kombinasyonlarından elde edilen örneklere nispeten daha yüksektir ancak bu değişim artan sıcaklığa bağlı lineer olmamıştır.

Tüm sıcaklık değerlerinde 90 dakika karamelizasyon neticesinde elde edilen örneklerin L* değeri 110 ve 115°C aynı kalmış ancak 120°C'de azalmıştır. Bu süreye kadar tüm sıcaklık/süre kombinasyonları göz önüne alınacak olursa L* değeri önemli ölçüde azalarak (72.96-41.94) renk daha çok koyulaşmıştır. 90 dakika süre ile her sıcaklık uygulamasında elde edilen örneklerde a* değeri 110°C'de 3.28 ile aynı sıcaklıkta 60 dakika karamelize edilen örnekten daha düşük değerde bulunmuştur.

Ancak 115 ve 120°C/90 dk.'da elde edilen örneklerin a* değeri 8.76 ve 8.34 ile büyük artış göstermiştir.

Artan sıcaklığa bağlı olarak b* değerleri lineer bir değişim göstermemiştir ancak 18.73 ile 115°C/90dk. kombinasyon örneği en yüksek b* değerine sahiptir.

Tüm sıcaklık değerlerinde 100 dakika karamelizasyon neticesinde elde edilen örneklerin L* değeri sırasıyla 57.74, 56.37 ve 45.8 bulunmuştur. 110 ve 115°C/90dk örneklerinin L* değeri birbirine çok yakın iken 120°C'de elde edilen örnek çok daha koyudur. b* değerleri sırasıyla 19.5,19.67 ve 13.84 bulunmuştur. 110 ve 115°C/90dk örneklerinin b* değeri çok yakın iken yine 120°C'de elde edilen örnekte azalmıştır. a* değerleri sırası ile 8.51,9.25 ve 8.73 bulunmuştur. Artan sıcaklığa bağlı lineer bir değişim gözlenmemiştir.

Tüm sıcaklık değerlerinde 120 dakika karamelizasyon neticesinde elde edilen örneklerin L* değeri sırasıyla 51.58,43.80 ve 41.37'dir. Artan sıcaklığa bağlı olarak L* değeri azalarak renk koyulaşmıştır. 120 dakika süre ile her sıcaklık uygulamasında elde edilen örneklerde a* değeri sırasıyla 7.32,7.85 ve 7.04 bulunmuştur. Artan sıcaklığa bağlı a* değerleri arasında büyük bir fark oluşmamıştır. b* değerleri tüm sıcaklık değerlerinde sırasıyla 16.51,11.75 ve 10.35'tir. Artan sıcaklığa bağlı olarak azalmıştır.

Rattanathanalerk ve ark. (2005) ısıtma işlemlerinin ananas suyundaki kalite kaybına etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla 55°C'den 95°C'ye kadar değişen sıcaklıklarda ananas suyunda esmer pigment oluşumu incelenmiş; L, a, b renk değerleri belirlenmiştir Buna göre, sıcaklık artışına bağlı olarak L değerinin ve esmer pigment oluşumun arttığı belirtilmiştir.

Garza ve ark. (1999) ısıtma sırasında şeftali püresindeki enzimatik olmayan esmerleşme üzerine yapılan çalışmada 80, 85, 90, 95 ve 98°C'de 480 dakika ısıtılan şeftali püresinde 420nm dalga boyundaki absorbansın kolorimetrik L, a, b değerlerinin belirlenmiş ve yüksek sıcaklıkta b değerinin azaldığı ve a değerinin arttığı tespit edilmiştir.

Koca ve ark. (2007) haşlanmış ve haşlanmamış havuçları kurutarak 27, 37, 47 ve 57°C'de depolama sırasında renginde meydana gelen değişimleri ve esmerleşmeyi incelemiş depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak esmerleşmenin arttığı tespit etmiştir.

Sonuç olarak; artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak tüm örneklerin L* değeri azalmış, renk koyulaşmıştır. Ancak tüm sıcaklık/süre kombinasyonlarında a* ve b* değerlerinde lineer artış/azalış görülmemiştir. Karamelize çikolata örneklerine ait duyu analizi sonuçlarına göre en beğenilen örnekler tüm sıcaklık proseslerinde (110, 115 ve 120°C) 60 dakika karamelize edilen örnekler olmuştur.

Esmerleşme Katsayısı, karamelizasyon işlemlerinde duyu kalite bakımından önemli bir kriterdir aynı zamanda esmerleşme belirticidir. L* değerlerinin tüm sıcaklık/süre kombinasyonlarında artan süreye bağlı olarak azaldığından yani renk koyulaştığından esmerleşme katsayısı değerlerinin de artan sıcaklığa bağlı olarak artmalıdır.

Çizelge 4.11 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait Esmerleşme Katsayısı değerleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Esmerleşme Katsayısı
Beyaz Çikolata	-	0,222±0,18
110	30	2,697±0,04 ^{aA}
110	60	12,105±1,44 ^{aB}
110	90	12,783±1,27 ^{aB}
110	100	13,776±0,09 ^{aC}
110	120	13,805±2,03 ^{aC}
115	30	4,324±0,25 ^{bA}
115	60	15,027±1,77 ^{bB}
115	90	15,032±0,05 ^{bB}
115	100	15,041±0,01 ^{bB}
115	120	15,229±1,02 ^{bB}
120	30	7,221±0,73 ^{cA}
120	60	14,029±1,50 ^{bB}
120	90	17,924±2,01 ^{cC}
120	100	22,244±0,09 ^{cD}
120	120	22,667±0,13 ^{cD}

*Farklı harfler karamelize beyaz çikolata örnekleri arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0,05)

*Farklı küçük harfler sabit sürede değişen sıcaklığa bağlı farklılıkları, farklı büyük harfler sabit sıcaklıkta değişen süreye bağlı farklılıkları ifade etmektedir.

Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere, 110°C'de 30,60,90,100 ve 120 dakika karamelize edilen örneklerin Esmerleşme katsayısı değerleri sırasıyla 2.697,12.105,12.783,13.776 ve 13.805'tir. Burada dikkat çeken nokta; 30 dakika sonunda elde edilen örneğin esmerleşme katsayısı değeri ile 60 dakika sonunda elde edilen örneğin esmerleşme katsayısı değeri göz önüne alındığında önemli bir fark görülmektedir. Burada esmerleşme hızlı gelişmiştir.

115°C'de 30,60,90,100 ve 120 dakika karamelize edilen örneklerin esmerleşme katsayısı değerleri sırasıyla 4.324,15.027,15.032,15.041 ve 15.229'dur. 110°C'deki uygulamalarda görülen durum burada da mevcuttur. 30 dakikadan sonraki uygulamalarda esmerleşme katsayısı önemli ölçüde farkla artmıştır.

120°C'de 30,60,90,100 ve 120 dakika karamelize edilen örneklerin esmerleşme katsayısı değerleri ise sırasıyla 7.221,14.029,17.924,22.244 ve 22.667'dir. Sonuç olarak; her sıcaklık değerinde 30 dakika sonunda elde edilen örnekler arasında esmerleşme katsayısı değeri artan sıcaklığa bağlı olarak artmıştır nitekim tüm örneklerde artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak esmerleşme katsayısı değeri artmış, esmerleşme artmıştır. Karamelize çikolata üretiminde amaç, karamel ve benzeri aromaları elde etmenin yanısıra rengin duyuşal albeni oluşturacak şekilde kahverengileşmesidir. Duyusal analiz sonuçlarında renk sonuçları ile denk olarak esmerleşme en çok tüm sıcaklık uygulamaları için 60 dakika karamelize edilen örneklerde beğenilmiştir.

4.7 Kuru Madde Oranının Belirlenmesi

Çikolata ürünlerde nem oranı yaklaşık olarak %1'dir. Çikolata ürünlerindeki nem belirgin bir şekilde viskoziteyi ve akma gerilmesini etkilemektedir. Çikolata ürünlerindeki nemin süt tozunun varlığına bağlı olduğu düşünülürse beyaz çikolatada neme bağlı vizkozite değişikliği daha belirgin olacaktır. Çizelge 4.12'de karamelize çikolata örneklerine ait % kuru madde oranları verilmiştir.

Çizelge 4.12 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait (%) kuru madde oranları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	(%) Kuru Madde Oranı
Beyaz Çikolata		99,21±0,01
110	30	99,29±0,01 ^{aA}
110	60	99,56±0,01 ^{aA}
110	90	99,51±0,01 ^{aA}
110	100	99,60±0,01 ^{aA}
110	120	99,86±0,01 ^{aA}
115	30	99,39±0,01 ^{aA}
115	60	99,51±0,01 ^{aA}
115	90	99,70±0,01 ^{aA}
115	100	99,72±0,01 ^{aA}
115	120	99,75±0,02 ^{aA}
120	30	99,43±0,01 ^{aA}
120	60	99,53±0,01 ^{aA}
120	90	99,59±0,01 ^{aA}
120	100	99,76±0,02 ^{aA}
120	120	99,76±0,01 ^{aA}

*Farklı harfler karamelize beyaz çikolata örnekleri arasındaki farklılıkları göstermektedir (p<0,05)

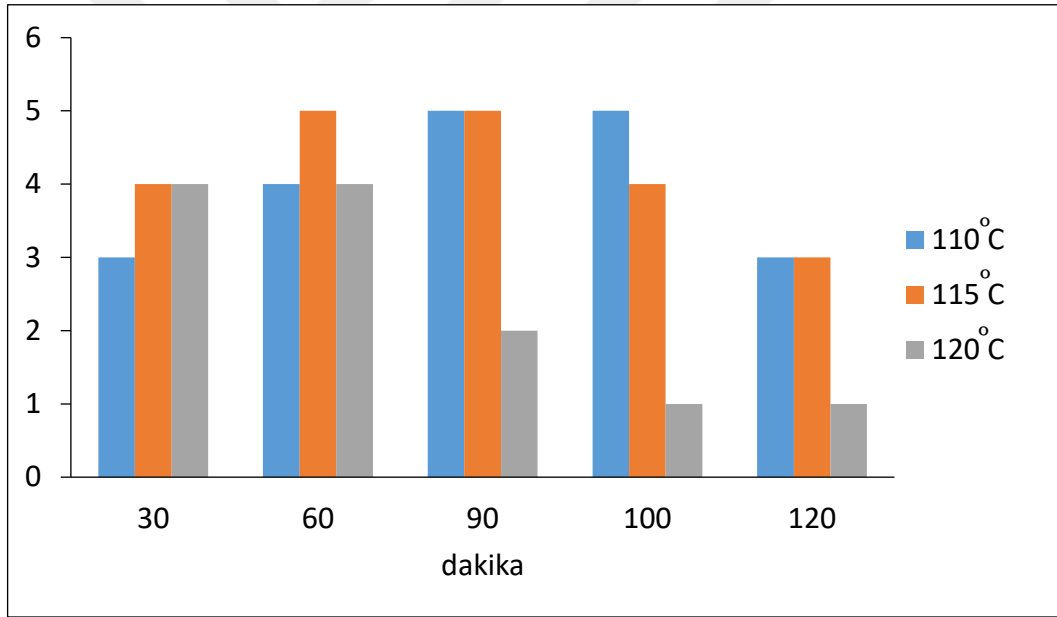
*Farklı küçük harfler sabit sürede değişen sıcaklığa bağlı farklılıkları, farklı büyük harfler sabit sıcaklıkta değişen süreye bağlı farklılıkları ifade etmektedir.

Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere, beyaz çikolatanın kuru madde oranı %99,21 olarak hesaplanmış, karamelize çikolata örneklerinin de önemli bir fark olmamakla beraber kuru madde oranı beyaz çikolataya nispeten biraz daha yüksektir. Beyaz çikolata ile karamelize çikolata örneklerinde bu kuru madde oranı farkı yaklaşık %0,08 kadardır. Bu fark da sıcaklık uygulamasına bağlı olarak süt tozu içeriğindeki nemin uzaklaşmasına bağlıdır.

Ancak 120°C'de uygulanan karamelize işlemi sonrasında kuru madde oranının hemen hemen %100'e yakın olması viskoziteyi çok fazla artırmış yapıyı arzu edilenden uzaklaştırmıştır bu durum akış davranışı ölçümlerinde katı partikül oluşumu neticesinde yapısal bozukluktan kaynaklanmaktadır. Çikolata ürünleri için uygulanan kaplama, dolgu, kalıplama vs. gibi işlemler için dezavantaja sahiptir.

4.8 Duyusal Analiz Değerlendirmesi

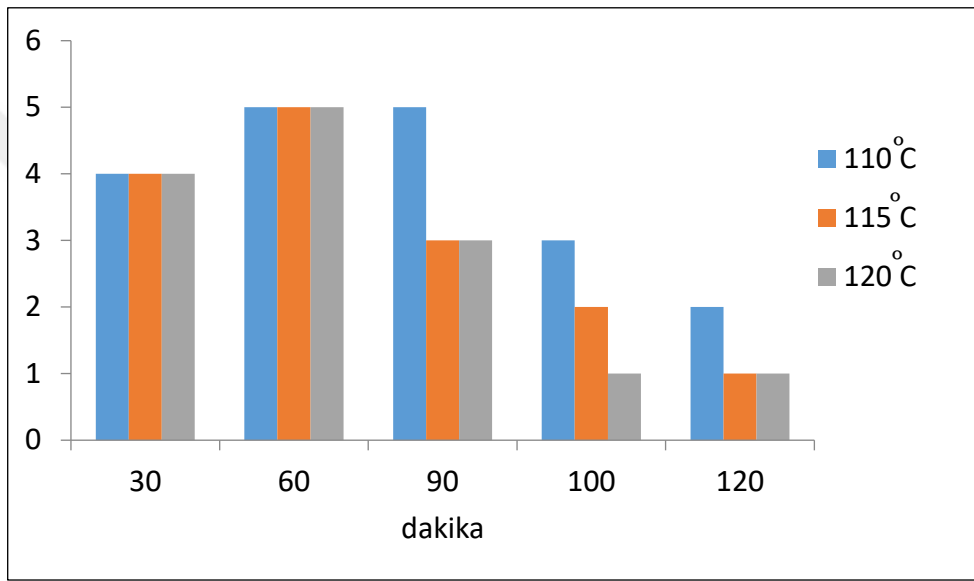
Duyusal analiz değerlendirmeleri, son ürünün tüketicide uyandırdığı his ve lezzet öğelerini belirlemeyi sağlar. Böylece üretilen karamelize edilmiş beyaz çikolata örneklerinde son ürün kalitesi ve buna bağlı en uygun proses koşulları tespit edilebilmektedir. Şekil 4.10-17'de duyusal analizde belirlenen renk, koku, kıvam, acılık, kumsu yapı, ağızda bıraktığı his, aroma ve genel beğeni parametrelerine ait puanlamalar yer almaktadır.



Şekil 4.10 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait genel beğeni grafiği

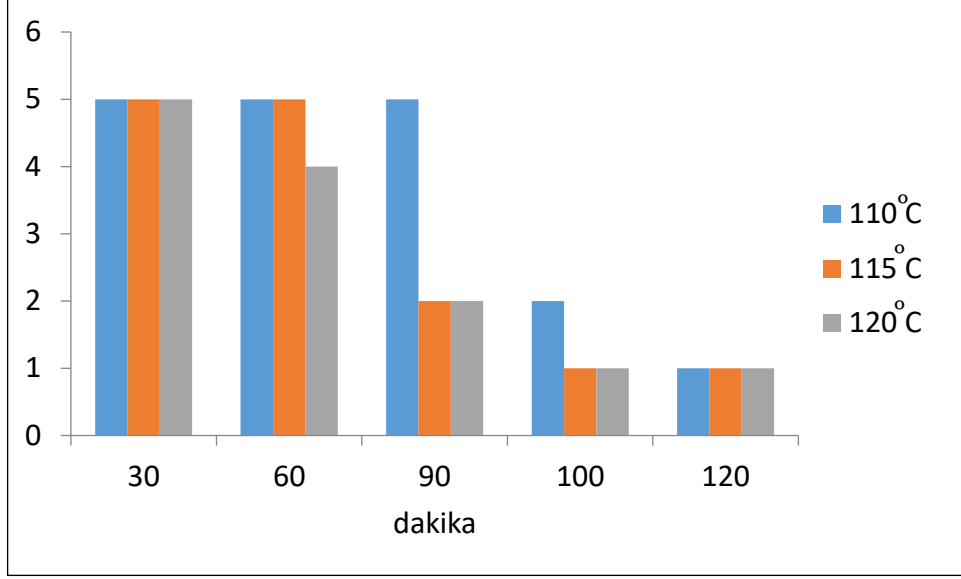
Şekil 4.10'da görüldüğü üzere, 10 panelist ile yapılan duyusal değerlendirme sonucunda genel beğeni puanlamasına göre en çok beğenilen örnekler; 115°C'de 60 dk ve 90 dk., 110°C'de 90 dk. ve 100 dk. karamelizasyon uygulanan örnekler olmuştur.

110°C'de uygulanan karamelizasyon işleminin ilk 90 dakika süresince elde edilen örnekler beyaz çikolatanın aromasına yakın bulunmuş, fark kolayca tespit edilememiştir. 120°C'de uygulanan karamelizasyon işlemi neticesinde elde edilen örneklerde özellikle 90 dakika sonrasında yanık kokusu olduğu belirtilerek hiç beğenilmemiştir. Bu durum aroma profilinde tespit edilen yüksek organik asit ve azotlu bileşik oranlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 120°C'de elde edilen örneklerde kuru madde yoğunluğunun çok fazla atması katı partikül oluşumuna neden olarak vizkoziteyi artırmış, ürünün homojenliğini bozmuştur dolayısıyla oluşan kumsu yapı beğeniye azaltmıştır.



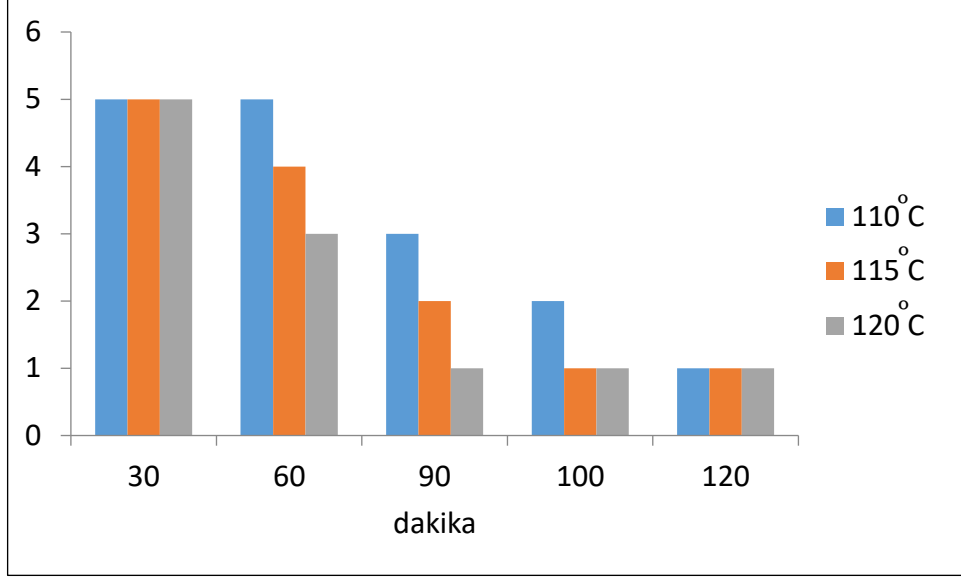
Şekil 4.11 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait renk parametresi sonuçları grafiği

Şekil 4.11'e göre, en yüksek puanı alan örnekler; 110°C'de 60 ve 90 dakika, 115°C'de 60 dakika ve 120°C'de 60 dakika örnekleridir. Karamelizasyon işleminin amacı aroma profilini geliştirmek ve karameli andıran esmer rengi elde etmektir. Gerçekleştirilen renk özelliklerinin ölçümü neticesinde en beğenilen örnekler, beyaz çikolatadan daha koyu ancak yanık görüntüsüne sahip olmayanlardır. Hem koku hem renk ortak göz önüne alındığında bu örnekler için ortak netice düşük puandır.



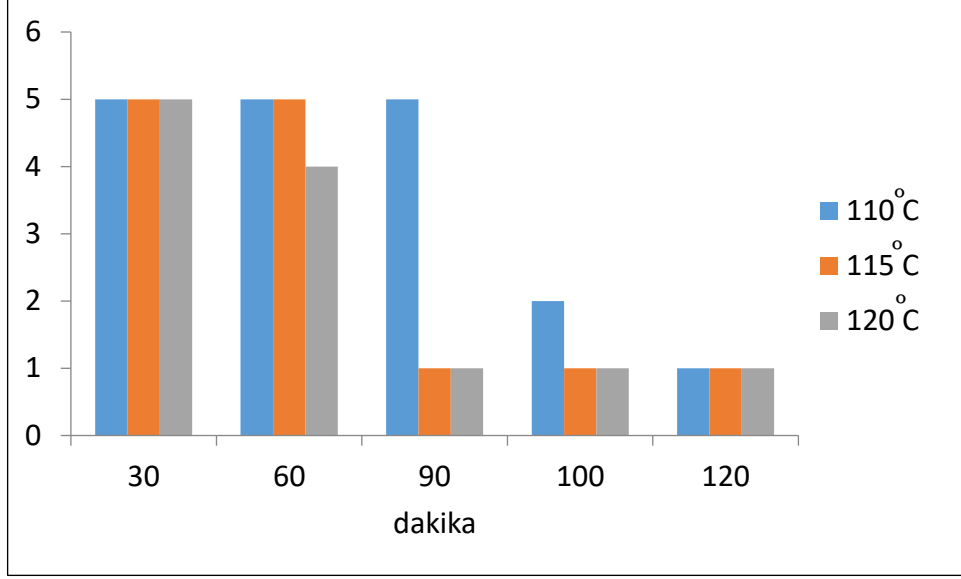
Şekil 4.12 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait koku parametresi sonuçları grafiği

Karamelize çikolatada tüketici albenisine en fazla katkı sağlayan parametrelerden biri uçucu bileşenlerden ileri gelen kokudur. Burada arzu edilen özellik, yanıktan ziyade hoş ve eterik kokudur. Buna ek olarak; yüksek oranda olmamak koşulu ile acıbadem, tarçın kokusu da sayılabilir (Hodge, 1967). Elde edilen verilere göre, kokusu en beğenilen örnekler 110°C'de 30, 60 ve 90 dakika; 115°C'de 30 ve 60 dakika; 120°C'de 30 dakika karamelize edilen örneklerdir. Bu sonuçlara göre her sıcaklık değeri için daha kısa süreli karamelizasyon işlemi kokuyu olumlu yönde geliştirmiştir.



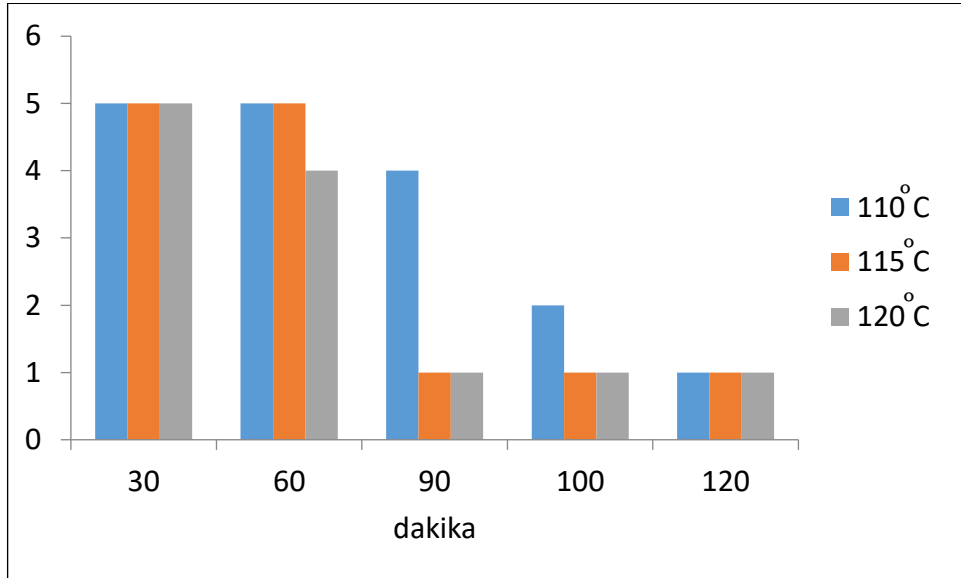
Şekil 4.13 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait kumsu yapı parametresi sonuçları grafiği

Şekil 4.13'e göre kumsu yapı bakımından en uygun yapıya sahip örnekler; 110°C'de 30 ve 60 dakika; 115°C'de 30 dakika karamelize edilen örneklerdir. Kumsu yapı oluşumunu en iyi açıklayan durum örneklerin yatışkan faz reolojik özellikleridir. Akış özelliklerinin incelenmesi sonucu 115°C 90 dakikaya kadar olan karamelizasyon işlemlerinden elde edilen örneklerde akış özelliğini bozan bir durum görülmemiştir. Ancak daha yüksek sıcaklık ve süre uygulamalarında katı partikül oluşumu duyusal ve reolojik olarak örtüşmektedir. Şekil 4.13'te görüldüğü üzere artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak kumsu yapı beğenilmemiştir.



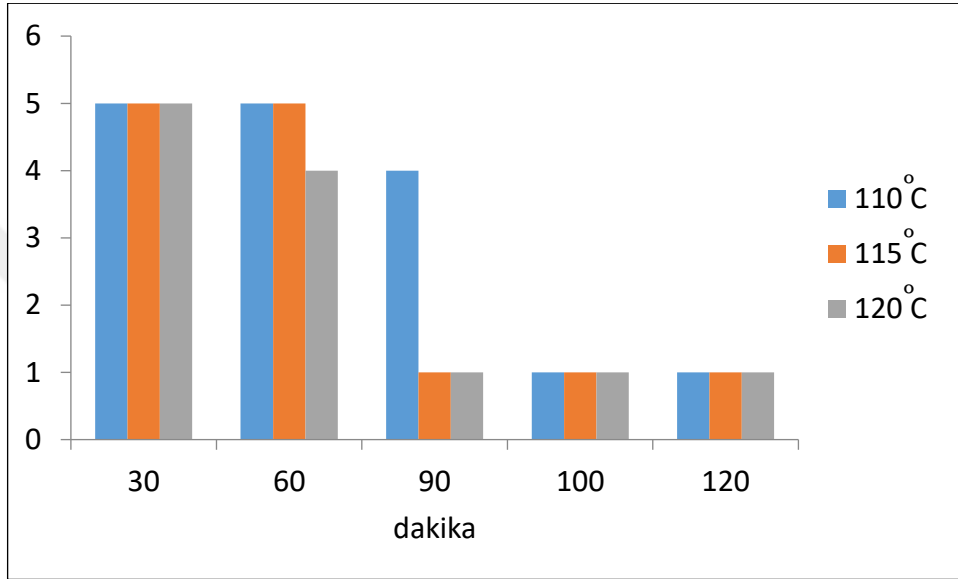
Şekil 4.14 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait ağızda bıraktığı his parametresi sonuçları grafiği

Şekil 4.14'te görüldüğü üzere; 110°C'de 30, 60 ve 90 dakika, 115°C'de 30 ve 60 dakika, 120°C'de 30 dakika karamelize edilen örneklerin ağızda bıraktığı son his beğenilmiştir. Ağızda kalan son hissi bozan neden kötü aromaya neden olan bileşenlerdir. Bu örneklerle ait aroma profili göz önünde bulundurulduğunda acı, yanık ve bozuk tada neden olan azotlu bileşen ve ester bileşikler miktarı düşüktür.



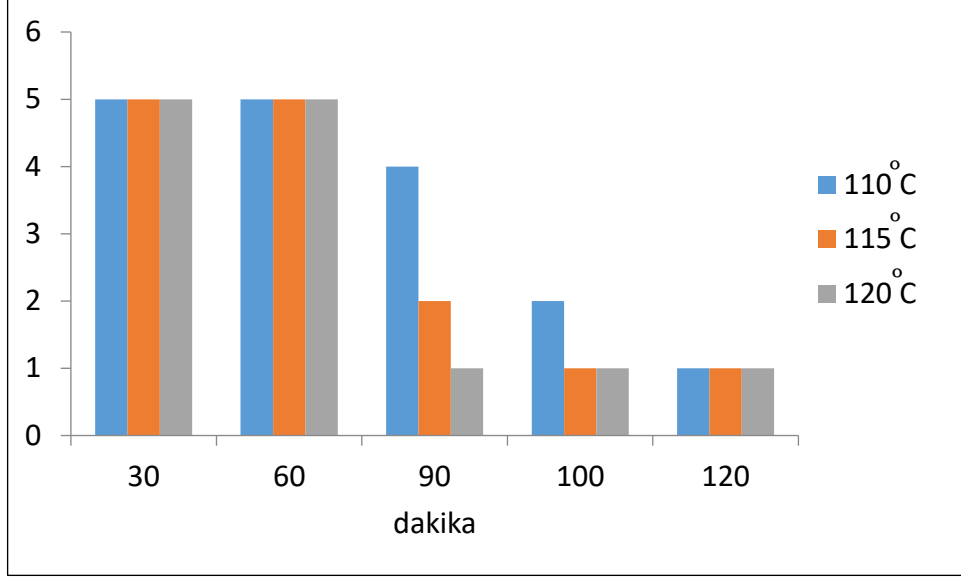
Şekil 4.15 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait acılık parametresi sonuçları grafiği

Şekil 4.15'e göre; 110°C'de 30 ve 60 dakika, 115°C'de 30 ve 60 dakika karamelize edilen örneklerde acılık bulunmamış, tam puan almışlardır. Ağızda kalan histe olduğu gibi acılık da aroma profilinden kaynaklanmaktadır. Acılığa neden olabilecek azotlu bileşenler, esterler, yüksek moleküllü hidrokarbonlar bakımından düşük konsantrasyonlara sahip örnekler avantajlıdır. Uçucu maddelerin belirlenmesi neticesinde, acı verici ve sağlığa zararlı maddeler 115°C'de ve üzeri ve de 90 dakikadan daha fazla karamelize edilen örnekler olmuştur.



Şekil 4.16 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait kıvam parametresi sonuçları grafiği

Şekil 4.16'da görüldüğü üzere kıvam bakımından en beğenilen örnekler; 110°C'de 30 ve 60 dakika, 115°C'de 30 ve 60 dakika, 120°C'de 30 dakika karamelize edilen örneklerdir. Kıvam çikolata üretiminde göz önünde bulundurulması gereken en önemli parametredir. Son ürün kalitesinden tüketici beğenisine kadar her aşamada belirleyici özelliktir. Kıvam bakımından en çok beğenilen örneklerin kıvam indeks değerleri artan sıcaklığa bağlı olarak azalmıştır ancak bu işlem süresince yapıyı boza bir durum, kumsu yapı oluşmamıştır. Bu durum duyuşsal olarak da desteklenmektedir.



Şekil 4.17 Karamelize edilen beyaz çikolata örneklerine ait aroma parametresi sonuçları grafiği

Şekil 4.17’de aroması en beğenilen örnekler 110°C’de 30 ve 60 dakika, 115°C’de 30 ve 60 dakika, 120°C’de 30 ve 60 dakika karamelize edilen örneklerdir. Bu örneklerin aroma profillerine bakıldığında azotlu bileşen ve zararlı bileşenler bakımından fakir yani tadı olumsuz etkileyen bileşenlerce düşük oranlara sahiptir. Amaç; yanık, acı tadı ulaşmadan karamel tadını yakalamaktır. Ancak bu şekile son ürün kalitesi elde edilebilmektedir.

Sıcaklık/süre parametrelerine bağlı olarak farklı proses koşullarının meydana getirdiği farklılıkların araştırıldığı bu çalışma sonucunda, çikolata için en önemli özelliklerden biri olan yatışkan faz akış özellikleri bakımından 110°C'de 30, 60, 90, 100 dk. kombinasyon örnekleri, alınan model parametre sonuçları ile de örtüşen en uygun örneklerdir. Aynı şekilde 115°C'de 30, 60 dk. ve 120°C'de 30, 60 dk. kombinasyon örnekleri de aynı avantaja sahiptir. Çikolata üretiminde üretilecek olan çikolatanın kaplama, sos ya da dolgu olarak kullanım farklılığına bağlı olarak akış özellikleri ve kıvam katsayısı oldukça önemlidir. Dolgu olarak kullanılacak çikolatada aranan hamur hissi kalıplama yapılacak çikolatada son ürünü olumsuz etkileyecektir. 120°C'de uygulanan karamelizasyon örnekleri çok yüksek değerlerde 5-HMF içeriğine sahip olduğundan diğer özellikleri uygun olsa dahi kabul edilebilir sınırların dışında kalmıştır.

Duyusal analiz sonuçları, tüketicilerin son ürün kalite değerlendirmesi bakımından oldukça önemlidir. Elde edilen duyusal analiz verilerine göre genel beğenisi en yüksek olan örnekler 110°C'de 30, 60, 90 ve 115°C'de 30, 60 dakika karamelize edilen örnekler olmuştur. Bu sonuçlar yatışkan faz akış özellikleri bakımından avantajlı olan örneklerle bağdaşmaktadır.

Son ürün kalite bakımından önemli diğer parametre uçucu bileşen çeşidi ve yoğunluğudur. Karamelizasyon ile, arzu edilen hoş kokulu ve aromatik bileşenler meydana gelse de aynı zamanda ürün tadını olumsuz etkileyen ve toksik bileşenler de meydana gelmektedir. Toksik bileşenlerin tespit edildiği 115 ve 120°C'de 90 dakikadan fazla süre karamelize çikolata örnekleri bu parametrelerin tercihi konusunda dikkat edilmelidir.

Beyaz çikolatadan karamelize çikolata üretimi sırasında ürün kalite özellikleri ve oluşan toksik bileşenler açısından uygulanan duyusal beğeniye destekleyen aromatik bileşenlere sahip proses parametreleri (sıcaklık/süre) dikkate alınmalıdır. Burada önemli olan, keskin ve acı tat oluşmadan karamel tadını yakalamaktır.

Bu alışma, maillard reaksiyonlarının kinetiğini etkileyen parametrelerdeki farklılıkların neden olduğu son ürün özelliklerini ortaya koymaktadır, bu sayede etkili proses (sıcaklık/süre) koşulları belirlenebilir. Sonuç olarak en uygun; 110°C'de 60 ve 90 dakika, 115°C'de 60 dakika proses koşulları belirlenmiştir.



- Acevedo, N., Schebor, C. and Buera, M. P. (2006). Water-solids interactions matrix structural properties and the rate of non-enzymatic browning. *J. Food Eng.*, 77, 1108-1115.
- Afaokwa, E.O. (2010). *Chocolate science and technology*. Oxford, UK: WileyBlackwell.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., & Fowler, M. (2007). Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate- a review. *Trend in Food Science & Technology*, 18, 290e298.
- Aidoo RP, Depypere F, Afoakwa EO, Dewettinck K. (2013). Industrial manufacture of sugarfree chocolates applicability of alternative sweeteners and carbohydrate polymers as raw materials in product development. *Trends in Food Science and Technology*, 32: 84- 96.
- Ajandouz, E. H., Tchiake, L. S. Ore, F. D., Benajiba, A. and Puigserver, A. (2001). Effects of pH on caramelisation and Maillard reaction kinetics in fructose-lysine model systems. *J. Food Sci.*, 66(7), 926-931.
- Anonim (1990). TS 7800 Çikolata Standartı. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim (2008). TS 7800. Çikolata. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim (2003c). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Çikolata ve Çikolata ve Ürünler Tebliği.(Tebliğ No: 2003/23) Resmi Gazete Sayı:25171, 17.07.2001, Başbakanlık Basımevi, Ankara.
- Arribas-Lorenzo, G., Morales, J. Francisco. (2010). Estimation of dietary intake of 5-hydroxymethylfurfural and related substances from coffee to Spanish population. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 644-649.
- Ashoor, S.H. and Zent, J.B. (1984). Maillard browning of common aminoacids and sugars. *Journal of Food Science*, 49, 1206-1207.
- Babsky, N.E., Toribio, J.L. and Lozano, J.E. (1986). Influence of storage on the composition of clarified apple juice concentrate. *Journal of Food Science*, 51, 564-567.
- Bağdatlıoğlu, N. (1994). Üzüm pekmezi üretimi sırasında oluşan başlıca ürünlerin araştırılması. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Barringer,S.A., VE Prawira, M. (2008). Effects of Conching Time and Ingredients on Preference of Milk Chocolate. *Journal of Food Processing and Preservation*. 33:5, 571-589.
- Beckett, S.T. (1999). *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, 3th ed. Blackwell Science. Oxford.
- Beckett ST. (2008). *The Science of Chocolate*. Royal Society of Chemistry, 252 s, Cambridge, UK.

- Beckett ST. (2009). *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, Fourt Edition. Blackwell Publishing Ltd., 76-77, 623, 625 p, UK.
- Bell, L. N. (1996). Maillard reacton as influenced by type and concentration. *Food Chem.*, 59(1), 143-147.
- Belitz, H. D., Grosch, W. (1999). *Food Chemistry*. Springer-Verlas,Berlin Heidelberg, 2. Edition, pp.821-828.
- Bozkurt, H., Gögüs, F. and Eren, S. (1999). Nonenzymic browning reactions in boiled grape juice and its models during storage. *Food Chemistry*, 64, 89-93.
- Buera, M. D., Chirife, J., Resnik, S. L. and Graciela, W. (1987). Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to Maillard's reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. *Journal of Food Science*, 52(4), 1063-1067.
- Burdurlu, H. S. ve Karadeniz, F. (2002). Gıdalarda Maillard reaksiyonu. *Gıda* 27, 77-83.
- Burdurlu, H. S. and Karadeniz, F. (2003). Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates. *Food Chemistry*, 80, 91-97.
- Carabasa-Giribet, M. and Ibarz-Ribas, A. (2000). Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 44,181-189.
- Charissou, A. L., Ait-Ameur, L. and Birlovez-Aragon, I. (2007). Kinetics of formation of three indicators of the Maillard reaction in model cookies: Influence of baking temperature and type of sugar. *J. Agr. Food Chem.*, 55, 4532-4539.
- Chellan, P. and Nagaraj, R. H. (1999). Protein crosslinking by the Maillard reaction: Dicarbonyl-derived imidazolium crosslinks in aging and diabetes. *Arch. Biochem. Biph.*, 368, 98-104.
- Chevalley, J. (1999). *Chocolate flow properties*. In: *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, S.T. Beckett, 3rd ed. pp. 182-199, Chapman and Hall, New York.
- Çoklar, H. (2012). İyon değiştici ve adsorban uygulaması ile beyaz ve kırmızı üzüm sularında üretilen pekmezlerde maillard reaksiyonunun komtrol altına alınması ve depolamadaki değişimin belirlenmesi. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Decker, E.A., Warner, K., Richards, M.P., & Shahidi, F. (2005). Measuring antioxidant effectiveness in food. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 53, 4303-4310.
- Daniel, J. R. and Whistler, R. L. (1985). *Carbohydrates*. In '*Food Chemistry*', O. R. Fennema (Ed.), second edition, Marcel Dekker, p. 70-137, New York.
- Dousa, M., Gibala, P., Brichac, J and Havlicek, J. (2012). The formation of furfural compounds in selected saccharide and polysaccahrade based pharmaceutical excipients. *Journal of Pharmaceutical Scieneces*, 101(5), 1811-1820.
- Ekşi, A., Artık, N. (1986). Meyve suyunda hidroksimetilfurfural miktarı üzerine pastörizasyon sonrası soğutma işleminin etkisi. *Gıda*, (3), 139-143.

- Eskin, N.A.M. (1990). Biochemistry of food processing: browning reactions in foods. In 'Biochemistry of Foods', second edition, Academic Press, p. 240-295, London.
- Fallico, B., Zappala, M., Arena, E. and Verzera, A. 2004. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, 85(2), 305-313.
- Fellows, P.J. (2000). *Food Processing Technology. Principles and Practice*. 2. Edition. CRC Pres. 565, New York.
- Fernandes, V. A., Müller, A. J., & Sandoval, A. J. (2013). Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions. *Journal of Food Engineering*, 116(1), 1226e1231.
- Florian, S., Bave-Marinovic, M., Taugner, F., Dobbernack, G., Monien, B. H., Meinel, W., Glatt, H. (2012). Study of 5-hydroxymethylfurfural and its metabolite 5-sulfooxymethylfurfural on induction of colonic aberrant crypt foci in wild-type mice and transgenic mice expressing human sulfotransferases 1A1 and 1A2. *Molecular Nutrition and Food Research*, 56(4), 593-600.
- Fors, S. (1983). Sensory properties of volatile Maillard reaction products and related compounds. *The Swedish Food Institute Box*, 5401,S-40229,Sweden.
- Franke, K., Heinzelman, K., Tscheuschner, H.-D. (2001). Structure related process design in chocolate mass manufacturing, Food factory of the future seminar organized by The Swedish Institute for Food and Biotechnology, Gothenburg, Sweden, 27-29 June.
- Garbolino C. (2002). The influence of surfactants and moisture on the colloidal and rheological properties of model chocolate dispersions, PhD thesis, The Pennsylvania State University, The graduate School Department of Food Science, pp. 20-55.
- Genç, M. ve Olçay, M. (2001). Kakao Yağları ve Alternatifleri, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 9, 4, 35-39.
- Garza, S., Ibarz, A., Pagan, J. and Giner, J. (1999). Non-enzymatic browning in peach puree during heating. *Food Research International*, 32, 335-343.
- Gentry, T. S. and Roberts, J.S. (2004). Formation kinetics and application of 5 hydroxymethylfurfural as a time-temperature indicator of lethality for continuous pasteurization of apple cider. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 5, 327-333.
- Glicerina, V., Balestra, F., Rosa, M. D., & Romani, S. (2013). Rheological, textural and calorimetric modifications of dark chocolate during process. *Journal of Food Engineering*, 119(1), 173e179.
- Gu, F.L., Kim, J.M., Abbas, S., Zhang, X.M., Xia, S.Q., & Chen, Z.X. (2010). Structure and antioxidant activity of high molecular weight Maillard reaction products from casein glucose. *Food Chemistry*, 120, 505-511.
- Gökmen, V., Serpen, A., & Fogliano, V. (2009). Direct measurement of the total antioxidant capacity of foods: the quencher approach. *Trends in Food Science and Technology*, 20, 278-288.

- Hodge, J. E. (1953). *Dehydrated foods: Chemistry of browning reactions in model system*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1, 928-943.
- Hui, Y.H. (1991). *Encyclopedia of Food Science and Technology*, Volume 1. John Wiley&Sons. New York.
- Ibarz, A., Gonzales, C., Esplugas, S. and Miguelsanz, R. (1990). Non-enzymatic browning kinetics of clarified and peach juice at different temperatures. *Confructa* 34, 152-159.
- Ibarz, A., Pagan, J. and Garza, S. (1999). Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 39, 415-422.
- Ibarz, A. and Bárboza-Canovas, G.V. (2003). *Unit Operations in Food Engineering*, p.89, CRC Pres, LLC. Florida, USA.
- Jung, W.K., Park, P.J., Ahn, C.B., & Je, J.Y. (2014). Preparation and antioxidant potential of maillard reaction products from (MRPs) chito oligomer. *Food Chemistry*, 145, 173178.
- Kawai, K., Hagiwara, T., Takai, R. and Suzuki, T. (2005). The rate of non-enzymatic browning reaction in model freeze-dried food system in the glassy state, *Innov. Food Sci. Emery.*, 6, 346-350.
- Kim, J. and Lee, Y. (2009). Antioxidant activity of melanoidins from different sugar/amino acid model system: Influence of the enantiomer type. *Food Sci. Technol. Int.*, 15(3), 291-298.
- Kimmy, R.L. and Perkins, E.G. (1984). Confectionery Fat Analysis with High Performance Liquid Chromatography, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 61, 7, 1209-1211.
- Krüger C. (1999). Sugar and bulk sweetener. In S. T. Beckett (Ed.), *Industrial chocolate manufacture and use* (3rd ed.). Blackwell Science. (pp. 36e56). Oxford.
- Kwak, E. J., Leeb, Y. S., Murataa, M. and Homma, S. (2005). Effect of pH control on the intermediates and melanoidins of nonenzymatic browning reaction, *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, 38, 1-6.
- Liendo R., Padilla, F.C. and Quintana, A. (1997). Characterization of cocoa butter extracted from Crillo cultivars of Theobroma cacao L., *Food Research International*, 30, 3, 727-731.
- Lipp, M. and Anklam, E. (1998). Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate-Part A. Compositional data, *Food Chemistry*, 62, 1, 73- 97.
- Lee, H. S. and Nagy, S. (1988a). Relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juice quality. *Food Technology*, 91-97.
- Lee, H. S. and Nagy, S. (1988b). Quality changes and nonenzymic browning intermediates in grapefruit juice during storage. *Journal of Food Science*, 52(1), 168-172.
- Leong, L. P. and Wedzicha, B. L. (2000). A critical appraisal of the kinetic model for the Maillard browning of glucose with glycine. *Food Chem.*, 68, 21-28.

- Manzocco, L., Maltini, E. (1999). Physical changes induced by the Maillard reaction in a glucose-glycine solutions. *Food Res. Int.*, 32, 299-304.
- Martins, S. I. F. S. and Van Boekel, M. A. J. S. (2005). A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathway. *Food Chem.*, 90, 257-269.
- Matiacevich, S.B. and Buera, M.P. (2006). A critical evaluation of fluorescence as a potential marker for the Maillard reaction. *Food Chemistry*, 423-430.
- Matic, J. J., Saric, B. M., Mandic, A. I., Milovanovic, I. L., Jovanov, P. T. and Mastilovic, J. S. (2009). Determination of 5-hydroxymethylfurfural in apple juice. *Food Processing, Quality and Safety*, 36(1-2), 35-39.
- Matmaroh, K., Benjakul, S., Tanaka, M. (2006). Effect of reactant concentrations on the Maillard reaction in a fructose-glycine model system and the inhibition of black tiger shrimp polyphenoloxidase. *Food Chem.*, 98, 1-8.
- McKenna, B.M., and Lyng, J.G. (2003). *Introduction to food rheology and its measurement*. In: *Texture in food Volume 1: Semi-solid foods* Ed: McKenna, B.M, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Minifie, B. W. (1989). *Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology*, 3rd ed. Van Nostrand Reinhold. New York.
- Morales, F. J. and Backel, M. A. J. S. (1998). A study on advanced Maillard reaction in heated casein/sugar solutions; color formation. *Int. Dairy J.*, 8, 907-915.
- Nakama, A., Kim, E., Shinohara, K. and Omura, H. (1993). Formation of furfural derivatives in amino-carbonyl reaction. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57(10), 1757-1759.
- Oh, S.H., Lee, Y.S., Kim, J.H., Kim, J.H., Lee, J.W., Kim, M.R., Yook, H.S. and Byun, M.W. (2006). Effect of pH on non-enzymatic browning reaction during irradiation processing using sugar and sugar-glycine solutions. *Food Chemistry*, 94, 420-427.
- Toker, O. S. (2016). "Çikolata kaplama formülasyonunda kullanılan bitkisel yağ tipi ve içeriğinin optimizasyonu. Namık Kemal Üniversitesi.
- Rada-Mendoza, M., Olano, A. and Villamiel, M. (2002). Determination of hydroxymethylfurfural in commercial jams and in fruit-based infant foods. *Food Chemistry*, 79, 513-516.
- Rada-Mendoza, M., Sanz, M. L., Olano, A. and Villamiel, M. (2004). Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during storage of jams and fruit-based infant foods. *Food Chemistry*, 85, 605-609.
- Ramonalte, D. T., Kerslene, M., Adams, A., Tehrani, K. A. and De Kimpe, N. (2009). The interaction of metal ions with Maillard reaction products in a lactose glycine model system, *Food Res. Int.*, 42, 331-336.
- Rattanathanalerk, M., Chiewchan, N. and Scichumpoung, W. (2005). Effect of thermo processing in the quality loss of pineapple juice. *J. Food Eng.*, 66, 259-265.
- Resnik, S. and Chirife, J. (1979). Effect of moisture content and temperature on some aspects of nonenzymatic browning in dehydrated apple. *Journal of Food Science*, 44(2), 601-605.

- Reynold T.M. (1959). Non enzyme browning sugar-amino interrelation Carbonhydrates and their role (Ref). Adrian, 1974.
- Richardson, P. (2001). *Thermal technologies in food processing*. Woodhead publishing,294, England.
- Soria, A. C., Olano, A., Frias, J. Penas, E. and Villamiel, M. (2009). 2 furoylmethy amino acids, hydroxymethylfurfural, carbohydrates and β -carotene as quality markers of dehydrated carrots. *J. Sci. Food Agr.*, 89, 267-273.
- Sönmez, C. (2015). Ankara'da tüketime sunulan meyve sularında furfural bileşiklerinin miktarının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Spangenberg, J.E. and Dionisi, F., (2001). Characterzation of Cocoa Butter and Cocoa Butter Equivalents by Bulk and Molecular Carbon Isotope Analyses: Implications for Vegetable Fat Quantification in Chocolate, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 4271-4277.
- Steinberg, F. M., Bearden M. M., and Keen C. L. (2003). Cocoa and chocolate flavonoids: Implications for cardiovascular health. *Journal of the American Dietetic Association*. 103 (2) : 215-223
- Telatar, Y. K. (1985a). Elma suyu ve konsantrelerinde hidrosimetilfurfural (HMF) II.Farklı elma suyu konsantrelerinin depolanması sürecinde HMF oluşumu ve buna bağlı olarak bazı bilesim ögelerinde meydana gelen degisimler. *Gıda*, 10(5), 271-280.
- Teixido, E., Nurez, O., Santos, F. I. and Galceron, M. T. (2011). 5-hydroxymethylfurfural content in foodstuffs determined by micellar electrokinetic chromatograph. *Food Chem.*, 46(5), 1850-1854.
- Toribio, J. L. and Lozano, J. E. (1984). Nonenzymatic browning in apple juice concentrate during storage. *J. of Food Sci.*, 49; 889-892.
- Toribio, J. L. and Lozano, J.E. (1987). Formation of 5-hydroxymethylfurfural in clarified apple juice during heating at elevated temperatures. *Food Science and Technology*, 20, 59-62.
- Tosi, E., Chiappini, M., Re, E. and Luceno, H. (2002). Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. *Food Chemistry*, 77, 71-74.
- Tsai, P.J. Delva, L., Yu, T.Y., Huang, Y.T. and Dufosse, L. (2005). Effect of sucrose on the anthocyanin and antioxidant capacity of mulberry extract during high temperature heating. *Food Research International*, 38, 1059-1065.
- Ulberth, F. and Buchgraber, M. (2003). Analytical platforms to assess the authenticity of cocoa butter, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*,105, 32-42.
- Weyland, M. (1997). Emulsifiers in confectionery. In: *Food emulsifiers and their applications*, New York: Chapman & Hall pp. 235-254.
- Xu, Q., Ying-hua, L. and Xiu-yang, L. (2007). Investigation on influencing factors of 5- HMF content in Schisandra. *Journal of Zheijang University Science B.*, 8(6), 439-445.

Yan, Z., Gallagher, M.J.S. and Oliveira, F.A.R. (2008). Mathematical modelling of the kinetic of quality deterioration of intermediate moisture content banana during storage. *Journal of Food Engineering*, 84, 359-367.

Yilmaz, Y. and Toledo, R. (2005). Antioxidant activity of water soluble maillard reaction products. *Food Chemistry*, 93, 273-278.

Zhang, Y., Shen, Y., Zhu, Y., & Xu, Z. (2015). Assessment of the correlations between reducing power, scavenging DPPH activity and anti-lipid-oxidation capability of phenolic antioxidants. *LWT- Food Science and Technology*, 63, 569-574.

Zyzelewicz, D., Krysiak, W., Nebesny, E., & Budryn, G. (2014). Application of various methods for the determination of the color of cocoa beans roasted under variable process parameters. *European Food Research and Technology*, 238, 549e563.



Hedonik Test

Çizelge A.1 Karamelize çikolata örneklerinin duyu analizinde panelistlere verilen hedonik test

	RENK	KOKU	KUMSU YAPI	AĞIZDA BIRAKTIĞI HİS	ACILIK	KIVAM	AROMA	GENEL BEĞENİ
Örn. 1								
Örn. 2								
Örn. 3								
Örn. 4								
Örn. 5								

Size verilen ürün hakkındaki hissinizi en iyi tanımlayan hedonik derecelendirmenizi (1:Hiç beğenmedim, 2:Beğenmedim, 3:Ne beğendim ne beğenmedim, 4:Beğendim, 5:Çok beğendim) belirleyerek yazınız.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: ncnnak@gmail.com.tr

Konferans Bildirileri

1. Akbas N., Toker Ö.S., "Rheological Characterization of Caramelized Chocolate", The International Symposium on Food Rheology and Texture, İstanbul, Türkiye, 19-21 October, pp.66-66

