

**ULTRASON DESTEKLİ KRİSTALİZASYON İLE ÇİĞNENEBİLİR ŞEKERLEME
PROSESİ GELİŞTİRİLMESİ**

Berkay KOPUK

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. Şefik KURULTAY
İkinci Danışman: Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK
2022**

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ULTRASON DESTEKLİ KRİSTALİZASYON İLE ÇİĞNENEİLİR ŞEKERLEME
PROSESİ GELİŞTİRİLMESİ

BERKAY KOPIK

ORCID: 0000-0001-7321-9642

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Danışman: Prof. Dr. Şefik KURULTAY
İkinci Danışman: Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK

ARALIK-2022

Her hakkı saklıdır.

ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ BEYANI

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan ve Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışması; TÜBİTAK tarafından 120O418 numaralı proje ile desteklenmiştir.

(İmza)

Berkay KOPUK

13/12/2022



ÖZET

ULTRASON DESTEKLİ KRİSTALİZASYON İLE ÇİĞNENEİLİR ŞEKERLEME PROSESİ GELİŞTİRİLMESİ

Berkay KOPUK

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Şefik KURULTAY

İkinci Danışman: Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK

Bu tez çalışmasında, geleneksel çignenebilir yumuşak şekerleme üretiminde, sakarozun kısmi kristalizasyonunu tamamlamayı amaçlayan ve nihai ürünün kalite özellikleri üzerinde kritik öneme sahip olan bir proses için alternatif olarak ultrason (US) destekli kristalizasyon (sonokristalizasyon) kullanılarak yenilikçi bir proses geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, US destekli kristalizasyon ve kristal gelişim prosesi optimizasyonuna yönelik faaliyetler yürütölmüş, elde edilen örneklerde renk, nem miktarı, su aktivitesi, tekstür profil analizi, duyuusal analiz, camsı geçiş sıcaklığı tayini, viskoelastik özelliklerin tespiti ve mikroyapı analizi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, endüstriyel toffee tipi yumuşak şekerleme üretiminde kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklık olması nedeniyle, çekme işlemi sonrası 60°C'de şekerleme hamuruna farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 20 dk) ve farklı güçlerde [1000 mA (220 Watt), 1600 mA (352 Watt) ve 2400 mA (528 Watt)] US destekli kristalizasyon uygulamasına yönelik olarak örnek hazırlama ve analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, ultrasonik güç girdisindeki bir artışla, yani akım ve sürenin artırılmasıyla daha yüksek bir sertlik elde edildiğini ve daha iyi duyuusal özelliklere sahip örneklerin elde edilmesinin mümkün olduğunu ortaya koymuştur. Bu aşama için optimum işlem koşullarının 60°C'de 352 veya 528 W güç girişinde 20 dakika süreli sonokristalizasyon olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, bir önceki aşamanın optimum parametreleri (352 ve 528 Watt, 20 dk, 60°C) kullanılarak, toffee tipi yumuşak şekerleme hamurları sonokristalizasyona tabi tutulmuş ve kristal gelişimi için farklı sürelerde (0, 2, 4, 6, 8 ve 10 dk) ve farklı sıcaklıklarda (60, 65 ve 70°C) bekletilerek optimum kristalizasyon gelişim koşulları belirlenmiştir. Daha sonra örnekler ekstrüdere beslenerek toffee tipi yumuşak şekerleme örnekleri hazırlanmıştır. Bu örneklerin incelenmesi sonucunda, 20 dakika süreli 528 W (2400 mA) güç uygulaması sonrası elde edilen örneklerin 70°C'de 8 dakikalık kristal gelişimi amaçlı bekletilmesi ile çalışma hedeflerini ulaşıldığı tespit edilmiştir. Çignenebilir yumuşak şekerleme üretimi için başlıca kalite özelliklerinde (duyuusal, nem miktarı, renk, su aktivitesi ve tekstür profil analizi) kontrol grubuna göre en fazla ±%10 sapmanın gerçekleştiği, toplam işlem süresinin en az %76.7 azaltıldığı, yüksek tekrarlanabilirliğe sahip, kontrollü koşullarda uygulanabilir özgün bir sonokristalizasyon prosesi geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sonokristalizasyon, Çignenebilir Şekerleme, Sakaroz, Alternatif Proses

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF CHEWY CANDY PROCESS BY ULTRASOUND-ASSISTED CRYSTALLIZATION

Berkay KOPUK

Department of Food Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Şefik KURULTAY

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim PALABIYIK

In this study, it was aimed to develop an innovative process using ultrasound (US) assisted crystallization (sonocrystallization) as an alternative to a process in the conventional chewy soft confectionery production that aims to complete the partial crystallization of sucrose and has a critical importance on the quality properties of the final product. For this purpose, activities for US assisted crystallization and crystal development process optimization were conducted, and the obtained products were investigated in terms of color, moisture content, water activity, texture profile analysis, sensory analysis, glass transition temperature, viscoelastic properties, and microstructure. In the first phase of this study, sample preparation and analysis studies were carried out for the application of US-assisted crystallization to the toffee dough after the pulling process at 60°C, which is the temperature at which the crystallization takes place in industrial toffee-type soft confectionery, for different times (1, 5, 10, 15, and 20 min) and different powers [1000 mA (220 Watt), 1600 mA (352 Watt) ve 2400 mA (528 Watt)]. The results showed that with an increase in the ultrasonic power input, i.e., increasing the current and time, a higher hardness was obtained and products with better sensorial properties were produced. Consequently, the optimum processing conditions for this stage were found to be 20 min sonocrystallization at 60°C with 352 or 528 W power input. In the second phase of the study, the toffee-type confectionery doughs were sonocrystallized taking into account the optimum parameters of the previous stage (352 and 528 Watt, 20 min, 60°C), and the optimum crystal development conditions were determined by keeping them at different times (0, 2, 4, 6, 8, and 10 minutes) and temperatures (60, 65, and 70°C) for crystal development. Then, the samples were fed into the extruder and the toffee samples were prepared. The analysis results of the samples showed that the targets of the study were achieved by subjecting the samples to sonication for 20 min at 528 W (2400 mA) and keeping the samples at 70°C for 8 minutes for crystal development. In conclusion, a unique sonocrystallization process with high repeatability and applicable under controlled conditions, in which the total processing time is reduced by at least 76.7%, with deviations of up to a maximum of $\pm 10\%$ occurring in key quality characteristics compared to control group (sensory, moisture content, color, water activity, and texture profile analysis), was developed for the production of chewy soft candy.

Keywords: Sonocrystallization, Chewy Candy, Saccharose, Alternative Process

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÇİZELGE DİZİNİ	v
ŞEKİL DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
TEŞEKKÜR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti.....	2
1.1.1. Şekerleme teknolojisi	2
1.1.2. Çiğnenebilir şekerleme üretimi	4
1.1.3. US teknolojisinin temelleri	6
1.1.4. Yüksek yoğunluklu US	8
1.1.5. Sonokristalizasyon	12
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM	18
2.1. Materyal.....	18
2.2. Çiğnenebilir Yumuşak Şekerleme Örneklerinin Hazırlanması.....	18
2.3. Prototip Sonokristalizasyon Cihazı.....	19
2.4. Toffee Tipi Şekerleme Hamuru Olgunlaştırma Prosesi için Sonokristalizasyon Güç ve Uygulama Süresinin Etkisinin Belirlenmesi	21
2.5. Kristal Gelişimi için Soğutma Prosesinin Optimizasyonu	22
2.6. Nem Miktarı ve Su Aktivitesi Tayini	24
2.7. Tekstür Profil Analizi (TPA).....	24
2.8. Renk Tayini.....	24
2.9. Camsı Geçiş Sıcaklığı Tayini	25
2.10. Mikroyapı Analizi	25
2.11. Viskoelastik Özellikler	25
2.12. Duyusal Analiz	26
2.13. İstatistiksel Analiz.....	26

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
3.1. Toffee Tipi Şekerleme Hamuru Olgunlaştırma Prosesi için Sonokristalizasyon Güç ve Uygulama Süresinin Etkisinin Belirlenmesi	27
3.1.1. Sonokristalizasyonun toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin sertlik, nem miktarı, su aktivitesi ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri üzerine etkisi	27
3.1.2. Sonokristalizasyonun toffee tipi yumuşak şekerlemelerin duyusal özellikleri üzerine etkisi.....	32
3.2. Kristal Gelişimi için Soğutma Prosesinin Optimizasyonu	37
3.2.1. Nem miktarı ve su aktivitesi.....	37
3.2.2. Tekstür Profil Analizi (TPA).....	40
3.2.3. Duyusal özellikler	48
3.2.4. Renk.....	51
3.2.5. Mikroyapı.....	57
3.2.6. Viskoelastik özellikler.....	63
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çiğnenebilir şekerleme ürün bileşimi	18
Çizelge 2.2. US destekli kristalizasyon için deneme planı.....	22
Çizelge 2.3. Sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının kristal gelişimi deneme planı.....	23
Çizelge 3.1. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının 0. dakika sertlik, nem miktarı ve su aktivitesi değerleri.....	27
Çizelge 3.2. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının duyuasal özellikleri.....	32
Çizelge 3.3. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin nem miktarı ve su aktivitesi değerleri.....	38
Çizelge 3.4. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin tekstür özellikleri.....	41
Çizelge 3.5. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin duyuasal özellikleri.....	49
Çizelge 3.6. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin renk özellikleri	52

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1.1. Mevcut sistemlerde endüstriyel çignenebilir şekerleme kristalizasyon işlem ve alanından bir kesit.....	5
Şekil 1.2. Frekans aralıklarına göre ses spektrumu	7
Şekil 1.3. Piezoelektrik sandviç tipi dönüştürücü.....	7
Şekil 2.1. Pilot ölçekli sonokristalizasyon sistemi	20
Şekil 2.2. Şeker şurubu ile gerçekleştirilen ön denemeler.....	21
Şekil 3.1. 60°C’de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurları sertliği üzerinde US akım ve süresinin etkisi	28
Şekil 3.2. 60°C’de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının nem değeri üzerinde US akım ve süresinin etkisi	30
Şekil 3.3. 60°C’de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının su aktivitesi üzerinde US akım ve süresinin etkisi	31
Şekil 3.4. 60°C’de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının yapı özelliklerinin duyuşal değerdendirmeş üzerinde US akım ve süresinin etkisi	33
Şekil 3.5. 60°C’de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının genel tekstür özelliklerinin duyuşal değerdendirmeş üzerinde US akım ve süresinin etkisi.....	33
Şekil 3.6. 60°C’de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının sertlik özelliklerinin duyuşal değerdendirmeş üzerinde US akım ve süresinin etkisi.....	34
Şekil 3.7. Optimizasyon yanıt özelliklerinin etkileşimi	36
Şekil 3.8. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin sertlik değerdeleri.....	43
Şekil 3.9. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin elastikiyet değerdeleri	43
Şekil 3.10. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin koheziflik değerdeleri.....	44
Şekil 3.11. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin sakızımsılık değerdeleri	47
Şekil 3.12. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin çignenebilirlik değerdeleri	47
Şekil 3.13. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin geri kazanım değerdeleri.....	47
Şekil 3.14. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin duyuşal yapı özelliğı değerdendirmesine etkileri	50
Şekil 3.15. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin duyuşal tekstür özelliğı değerdendirmesine etkileri	51
Şekil 3.16. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin duyuşal sertlik özelliğı değerdendirmesine etkileri	51
Şekil 3.17. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin L* değerdeleri	54

Şekil 3.18. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin a^* değerleri	54
Şekil 3.19. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerinin b^* değerleri.....	55
Şekil 3.20. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin kroma (C^*) değerleri	56
Şekil 3.21. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin hue açısı (h°) değerleri	57
Şekil 3.22. 1600 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 60°C 'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleştiren örneklerin mikroyapıları.....	58
Şekil 3.23. 1600 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 65°C 'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları	59
Şekil 3.24. 1600 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 70°C 'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları	60
Şekil 3.25. 2400 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 60°C 'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları	61
Şekil 3.26. 2400 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 65°C 'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları	62
Şekil 3.27. 2400 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 70°C 'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları	63
Şekil 3.28. 1600 mA'lik sonokristalizasyon sonrası $60\text{-}70^\circ\text{C}$ 'de 0-10 dakika süreli kristalizasyonun elastik ve viskoz modüllerine etkileri.....	65
Şekil 3.29. 2400 mA'lik sonokristalizasyon sonrası $60\text{-}70^\circ\text{C}$ 'de 0-10 dakika süreli kristalizasyonun elastik ve viskoz modüllerine etkileri.....	66

SİMGELER DİZİNİ

+	Toplama
-	Çıkarma
=	Eşittir
%	Yüzde
<	Küçük
>	Büyük
°	Derece
°C	Celsius Derecesi



KISALTMALAR DİZİNİ

US	Ultrason
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
DE	Dekstroz Eşdeğeri
Hz	Hertz
kHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
W	Watt
mA	Miliamper
K	Kelvin
MPa	Megapaskal
GPa	Gigapaskal
N	Newton
Bx	Briks
ANOVA	Varyans Analizi
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T _{gel}	Jelatinizasyon Sıcaklığı
A _w	Su Aktivitesi
G'	Elastik Modül
G''	Viskoz Modül
β _v	Beta V Polimorf
H ⁺	Hidrojen İyonu
OH ⁻	Hidroksil İyonu
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit

DSC Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

RSM Yüzey Yanıt Yöntemi



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan ve tüm sorularımı her zaman yanıtlayan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Şefik KURULTAY'a, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, tez çalışmamın her aşamasını takip ederek, değerli fikir ve görüşleriyle bana yol gösteren ikinci danışmanım saygıdeğer Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK'a, 1200418 nolu projeye destek veren TÜBİTAK'a, tez çalışmalarımda her türlü konuda bana yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan proje yürütücüsü Prof. Dr. Nevzat KONAR'a, analizlerin yürütülmesine imkan tanıyan ve her türlü konuda yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Doç. Dr. Ömer Said TOKER'e, tez çalışması boyunca her türlü konuda bana yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Dr. Öğr. Üyesi Recep GÜNEŞ'e ve projenin yürütülmesi için her türlü imkânı sağlayan Tayaş Gıda'ya teşekkür ederim. Sevgi ve özveriyle bugünlere gelmemi sağlayan, anlayışları, hoşgörülerini ile her zaman yanımda olan ve varlıkları ile bana güven veren canım annem, canım babama ve canım kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Berkay KOPUK

1. GİRİŞ

Şekerleme ürünleri, genel olarak fiziksel açıktan ziyade hedonik açlığın tatminine yönelik gıda maddeleri oldukları için tüm bölge ve yaş gruplarında yaygın tüketime sahiptirler. Bazı araştırmacılar tarafından tam olarak gıda sınıfında görülmeseler de (Periche et al., 2014), bu ürünler küresel olarak büyüme trendinde olan bir pazara sahiptir. Şekerleme ürünleri en genel haliyle sert, yumuşak, jelly, çikolata ve türevleri, draje, tablet, fondan, krokan, meyve, badem ezmesi ve benzeri, koz helva, muga ve benzeri ve dolgulu şekerleme ürünlerinden oluşmaktadır (Güneş, Palabıyık ve Kurultay, 2018). Teknolojinin gelişmesi ve dünya popülasyonunun artması, tüm gıda ürünlerinde olduğu gibi şekerleme ürünlerine olan talebin de artmasına yol açmakta ve şekerleme pazarının büyümesini sağlamaktadır.

Şekerli mamuller ihracatında küresel düzeyde 2017 yılında 456,602 bin ABD doları ile 9. sırada yer alan Türkiye, 2021 yılında 635,899 bin ABD doları ile 7. sıraya yükselmiştir (Anonim, 2022). Bu da Türkiye'nin şekerli mamuller ihracatında geleceğe yönelik olarak önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu çerçevede; gelecekte hızla büyümesi beklenen yumuşak ve çiğnenebilir şekerleme ürünleri pazarı için ülke payının artırılması, ürün kalitesini geliştirici, standardizasyonu iyileştirici, tüketici trend ve beklentilerine yanıt verebilecek yenilikçi ürünlerin geliştirilmesi ile sektörde görülen değişimlerin takip edilebilmesine bağlıdır (Aydın, 2019). Ayrıca, ürün birim maliyetlerinde düşüş sağlayabilecek proseslerin geliştirilmesi, ulusal üreticilerimizin ve dolayısı ile ülkemizin rekabet gücüne katkıda bulunacaktır.

Isıl olmayan işleme teknolojilerine, geleneksel işleme teknolojilerinin yerini alması ve gıda endüstrisinde kimyasal tüketimini azaltması amacıyla hem gıda endüstrisi hem de gıda teknolojileri tarafından ilgi gösterilmektedir. Dolayısıyla yenilikçi ısıl olmayan işleme teknolojileri, gıdaların kalite özelliklerini olumsuz etkilemeden raf ömrünü arttırmak ve daha düşük proses ve hammadde maliyetleri ile daha yüksek fonksiyonelliğe sahip gıda ürünleri üretmek için gıda endüstrisinin önemli bir parçası olmuştur (Negi ve Rastogi, 2019). Yüksek hidrostatik basınç, vurgulu elektriksel alanlar, soğuk plazma ve ultrason gibi bu yenilikçi gıda teknolojileri, mikrobiyal inhibisyon ile gıda güvenliğini sağlamanın yanı sıra gıda bileşenlerinin özelliklerinin modifikasyonu amacıyla da kullanılmaktadır. Bu teknolojiler, daha kısa işlem süreleri, yüksek kaliteye sahip ürün eldesi, düşük sıcaklık uygulamaları ve düşük enerji ve işlem maliyetleri gibi avantajları sayesinde, insan popülasyonundaki artıştan ve günümüz tüketicilerinin bilinçlenmesinden dolayı daha fazla gıda ihtiyacının yanı sıra

artan kaliteli ve minimal işlenmiş gıda talebini karşılamak amacıyla kullanılabilirler. Bu bağlamda, bu teknolojilerin endüstriyel ölçekte gıda endüstrisine adaptasyonu kritik bir öneme sahiptir.

Ultrason (US) teknolojisi, bu yenilikçi teknolojilerden biri olup, son yıllarda gıda endüstrisinde çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Belirli bir frekansın (20 kHz) üzerindeki ses dalgaları, sıvı bir ortamda ilerlerken ardışık sıkıştırma ve boşalma döngüleri oluşturması sonucu bu noktalarda kabarcıkların birikmesine yol açar. Nihayetinde, oluşan kabarcıklar belirli bir noktaya kadar genişler ve sonrasında çökerek lokalize yüksek sıcaklık ve basınç alanları oluşturur. Bu olgu kavitasyon olarak adlandırılır ve gıdalarda bir taraftan mikrobiyal aktivitenin önlenerek gıda güvenliğinin artırılmasında, diğer taraftan ise emülsifikasyon, modifikasyon, köpük giderme ve kristalizasyon gibi fonksiyonel uygulamaların gerçekleştirilmesinde büyük bir potansiyele sahiptir (Gallo, Ferrara ve Naviglio, 2018; Dolatowski, Stadnik ve Stasiak, 2007).

Bu tez çalışmasında, şekerleme kategorisinde yer alan ve toffee tipi yumuşak şekerleme olarak adlandırılan çignenebilir şekerleme üretiminde önemli bir üretim basamağı olan ve son ürün başlıca kalite parametreleri (tekstür ve duyu gibi) üzerinde önemli etkiye sahip sakaroz kristalizasyonunun US destekli olarak gerçekleştirilmesine yönelik süreç geliştirmesi ve bu süreç ile kristal gelişiminin tamamlanmasına ait parametreler optimize edilmiştir. Bu amaçlara ulaşılması ile ürün standardizasyonu sağlanması ve proses kontrolünün iyileştirilmesi yanı sıra mevcut üretim tekniklerinin sürekli sistemlere dönüşmesi mümkündür.

1.1. Literatür Özeti

1.1.1. Şekerleme teknolojisi

Şekerleme, şeker (örneğin sakaroz) ve nişasta hidrolizatlarının (örneğin glükoz veya maltoz şurubu) veya sadece şekerin pişirilmesinden sonra bazı asitler veya potasyum bitartarat ilavesi ile kestirilen şekerleme hamuruna, son ürün tekstür ve aroma özelliklerine bağlı olarak süt, süt tozu, jelatin, yağ ve aroma gibi maddelerin eklenmesi ve hamurun şekillendirilerek ambalajlanması sonucu elde edilen gıda ürünleridir (Karınca, 2011). Şekerleme endüstrisi, geleneksel olarak üretilen ve dolayısıyla farklı bölgelerde farklı isimlerle tanımlanan çok çeşitli ürünleri kapsamaktadır. Daha detaylı olarak, aynı şekerleme grubunda farklı bileşenlerin kullanımı ve faz değişiklikleri, bu ürünlerin sınıflandırılmasında kullanışlıdır. En

genel haliyle şekerleme ürünleri, sert ve yumuşak şekerlemeler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Şekerlemelerin sertlik değerleri baz alındığında, çok yumuşak (0.18-0.77), yumuşak (4.08-15.43 N), sert (56.39 N) ve çok sert (171.09 N) olarak sınıflandırmak mümkündür (Da Silva vd., 2016; Gunes, Palabiyik, Konar ve Toker, 2022). Amorf veya camsı halde bulunan sert şekerlemeler, şeker ve şeker şuruplarının pişirilerek suyun büyük bir çoğunluğunun uçurulması ve daha sonra çeşitli organik asitlerin ve aromaların ilavesi ile üretilmektedir (Šmídová, Čopíková, Maryška ve Coimbra, 2011).

Jelly, çiğnenebilir ve köpüklü olmak üzere başlıca üç grupta sınıflandırılabilir yumuşak şekerlemeler ise, sulu şeker çözeltisi ortamında oluşturulmuş biyopolimer jel sistemi olarak ifade edilebilir. Yumuşak şekerleme üretiminde, ilk olarak karıştırma altında bir ön pişirmeye tabi tutulan şeker, su ve özellikle nişasta hidrolizatları olmak üzere şeker şurubuna, son üründe istenen aroma ve yapı özelliklerine bağlı olarak sitrik asit, jelatin, renklendirici, süt, yağ ve aroma katıldıktan sonra ürün soğutulur ve çekme işlemine tabi tutulduktan sonra şekil verilerek ambalajlanır (Konar, 2019). Burada önemli bir nokta, üründe kullanılan şekerin kristalizasyon durumudur. Yumuşak şekerlemede şeker fazı, kristalize olmayabilir (partikülsüz) veya kısmi kristalize (partiküllü) olabilir. Bu da nihai ürün tekstürel özelliklerinde farklılık yaratmaktadır. Kısmi kristalize ürünlerde, çekme prosesi boyunca kontrollü sakaroz kristalizasyonu gerçekleştirilir ve bunun sonucunda, tekstürün yanı sıra renkte de değişimler meydana gelir. Yumuşak şekerlemelerde sertlik, ürünün su içeriğinin bir sonucudur ve daha düşük bir su içeriği, daha yüksek sertliğe sebep olur. Diğer taraftan, uygun olmayan kristalizasyon ve şeker formülasyonları ve stabilizör seçimi, sert veya elastik bir yapıya yol açar (Hartel, Elbe ve Hofberger, 2018; Gunes vd., 2022). Yumuşak şekerlemelere çiğnenebilirlik özelliği, kullanılan hidrokolloidler tarafından sağlanmaktadır. Üretim sürecinde kullanılan yağın emülsifikasyon düzeyi, sertliği, bileşimdeki protein miktarı ve niteliği ise ürüne esneklik kazandırır. Ayrıca kullanılan jelleştiricinin türü, düzeyi ile bunun sakaroz ya da diğer dolgu maddeleriyle etkileşimi, kullanılan glikoz şurubu ile şurubun dekstroz eşdeğeri (DE) değeri, üretim sürecindeki olgunlaştırma koşulları gibi faktörler ürünün yapısında etki etmektedir. Dolayısıyla tüm bu faktörler dikkate alınarak farklı tekstürel özelliklere sahip çeşitli çiğnenebilir yumuşak şekerleme üretimi mümkündür (Güneş vd., 2018; Önal, 2020).

Şekerleme ürünlerinde şekerin kristalizasyonu uygun tekstür, görünüm ve depolama stabilitesi için kritik öneme sahiptir. Şeker kristallerinin bulunması bazı şekerleme ürünlerinde (örneğin fondan, toffee ve fudge) istenirken, jelly şekerleme ve bazı marshmallow

şekerlemelerde istenmez (Ben-Yoseph ve Hartel, 2006). Hartel vd. (2018), kristalizasyon düzeyinin toffee tipi şekerlemeler için son üründe %30 düzeylerinde olması gerektiğini belirtmiştir. Kristalize şeker fazının miktarı, son ürünün tekstürel özellikleri açısından kritik olup, ürüne eşsiz bir yapı kazandırmaktadır. Ayrıca kristal boyutu, ürün sertliğini etkilemektedir. Örneğin, toffee tipi çiğnenebilir şekerlemelerdeki sayısız ve küçük şeker kristali, karamele göre daha yumuşak bir yapı sağlamaktadır. Ayrıca partiküllü yapı hissiyatını minimize etmek için kristal boyutunun 15 µm'den küçük olması istenmektedir. Kristal boyutu 20 µm'yi aştığı takdirde, damakta hissedilebilir ve kaba bir tekstüre yol açar. Bu nedenle glikoz şurubunun önemli fonksiyonlarından birisi, sakaroz kristalizasyonunu kontrol etmesidir (Gabarra ve Hartel, 1998; Tau ve Gunasekaran, 2016). Sakaroz gıdaların bileşiminde genel olarak granül formda ve tatlandırıcı olarak kullanılır. Bu bileşen glikoz şurubu ile uyum içinde kullanılmakta olup, glikoz şurubu sakarozun çözünürlüğünü geliştirdiği gibi gıda yapısındaki kristalizasyonu da geciktirir veya önler. Sakaroz ayrıca jel yapılarında tekstür ve duyuşal profillerinin üzerinde etkisi olduğu gibi, ürün hacmi veya kütesini arttırabilmekte, yapı ve ağız hissiyatını etkilemektedir (Burey, Bhandari, Rutgers, Halley ve Torley, 2009). Farklı tiplerdeki glikoz şurupları ve sakaroz ile proses koşulları, şekerleme fiziksel özelliklerini farklı şekillerde etkiler (Spanenberg, Korzenowski ve Sellito, 2019). Bu nedenle geliştirilecek alternatif proseslerin ve ürün re-formülasyon çalışmalarının benzer tekstürel özelliklere sahip şekerlemeler ile sonuçlanması önem taşımaktadır.

1.1.2. Çiğnenebilir şekerleme üretimi

Çiğnenebilir şekerleme üretiminde şeker (sakaroz), su, glikoz şurubu (maltoz şurubu), sorbitol ve jelatin >100°C'de ön ısıtma işlemine tabi tutulmaktadır. Daha sonra vakumlu pişiricide 120°C'de uygulanan ısıl işlem öncesi hidrojenize bitkisel yağ, lesitin, tokoferol ilave edilmektedir. Bu işlemleri ise jelatin ve daha sonra aroma ve renklendirici ilavelerinin yapıldığı karıştırma ve daha sonra da soğutma ile çekme (pulling) işlemleri takip etmektedir. Çekme sonrası ürün olgunlaştırma (aging) olarak da adlandırılabilen bekleme sürecine (ürün iç sıcaklığı 60-65°C, yüzey sıcaklığı 35-45°C) alınmaktadır. Olgunlaştırmada kristal nükleasyonu başlamakta ve ilerlemektedir. Daha önceki aşamaların aksine olgunlaştırma, ürünlerin kasa vb. materyalin içerisinde üretim alanlarında bekletilmesi şeklinde kesikli olarak yürütülmekte ve yaklaşık 120-180 dakika sürmektedir (Şekil 1.1). Daha sonra ürüne form verme, soğutma ve ambalajlama işlemleri uygulanmaktadır. Hartel vd. (2018), kristalizasyon düzeyinin toffee tipi şekerlemeler için son üründe %30 düzeylerinde olması gerektiğini, son

ürün nem oranının ise 6.0-12.0 g/100 g düzeylerinde olduğunu belirtmiştir. Ultrasonik sistemlerin endüstriyel proseslerde kullanımı için başlıca koşullar arasında ise yapıda en az %5 sıvı bulunması gerektiği bildirilmektedir (Patist ve Bates, 2008). Bu nedenle çiğnenebilir şekerlemelerin ultrason uygulaması için uygun fiziksel özelliklere sahip olduğu belirtilebilir.



Şekil 1.1. Mevcut sistemlerde endüstriyel çiğnenebilir şekerleme kristalizasyon işlem ve alanından bir kesit

Çiğnenebilir şekerleme için kristalizasyon istenen bir süreçtir. Ancak bunun belirli bir seviyede olması önemlidir. Örneğin yumuşak şekerlemede sitrik asit, sakarozu asit hidrolizasyonuna uğratarak kristalizasyonu desteklemesi için kullanılır. Şekerli ürünlerde kristalizasyon kaliteyi belirleyen önemli bir faktördür. Kristal sakkarozun miktarı, kristalizasyon istenip istenmemesine göre şekerleme ürünlerinin kalitesini belirlemektedir. Sert şekerleme gibi ürünlerde, şeker kristallerinin oluşumu camsı durumun oluşumu sırasında inhibe edilmektedir. Ancak yumuşak şekerleme gibi ürünlerde istenen yapıyı ve ağız hissini elde etmek için sakaroz kristallerinin olması gerekmektedir. Tez hazırlık çalışmalarında ülkemizdeki çeşitli endüstriyel kuruluşların çiğnenebilir şekerleme üretim sistemleri incelenmiştir. Özellikle toffee tipi olmak üzere çiğnenebilir şekerleme üretiminde "çekme" işlemi sonrası bloklar halinde ürün kasalara alınarak işletme ortamında yaklaşık 120-180 dakika bekletilerek kristalizasyon gerçekleşmekte, ardından üretime devam edilmektedir. Genel üretim alanında ve sahip olduğu koşullarda, sıcaklık ve nem kontrolü olmadan gerçekleşen kristalizasyon, yüksek personel maliyeti yanı sıra gıda güvenliği, iş ve işçi güvenliği riskleri ile yürütülmektedir. Bilinen tüm ulusal ve uluslararası şekerleme üreticilerinde uygulanan mevcut proses, aynı ilke ve yönetime sahiptir. Dolayısı ile tez

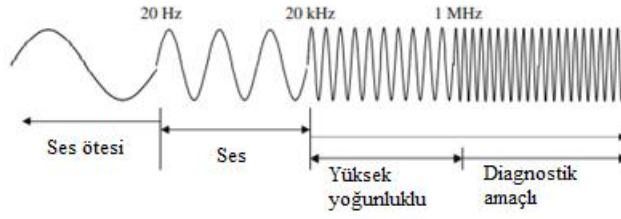
kapsamında geliştirilecek prosesin ulusal üreticilerin geneline yönelik kazanımlar sağlama potansiyeli oldukça yüksektir. Tezde geliştirilmesi hedeflenen yumuşak şekerleme US-destekli kristalizasyon sistemi ulusal ve uluslararası alanda bir ilk olma özelliği taşımaktadır. Ulusal üreticilerin tümünde, konvansiyonel teknik kullanılmakta, işletme alanında belirli kütlelere sahip ara-ürünün uzun sürelerde bekletilmesi ile kristalizasyon gerçekleştirilmektedir. Bu süre kış ve yaz aylarında değişkenlik göstermekte ve yeknesak bir proses ve son ürün eldesini mümkün kılmamaktadır. Özellikle sıcaklık açısından optimum ve kontrol edilebilir şartların sağlanamaması, ürün özelliklerinde kontrol edilemeyen sapmalar ile karşılaşılmasına neden olabilmektedir.

1.1.3. US teknolojisinin temelleri

Akustik, yaşam ve yer bilimleri, mühendislik ve sanat gibi çok çeşitli alanları kapsayan geniş bir disiplinler arası alan olan elastik dalgalar bilimidir. Frekans spektrumuna ve insan işitme sisteminin tepki verdiği işitme özelliklerine göre üç bölüme ayrılabilir: Ses ötesi (infrasound), ses ve US. *Ses ötesi*, insan işitme aralığının (0-20 Hz) altındaki frekanslarla ilgilenen branş iken, *ses* insan işitme aralığına (20 Hz-20 kHz) karşılık gelir ve *US*, 20 kHz'den başlayıp moleküller arası mesafelerle (10^{12} Hz) karşılaştırılabilir dalgaboylarına ilişkin frekanslara kadar olan çok geniş aralıktaki elastik dalgaları kapsamaktadır (Gallego-Juárez, 2017).

US'un tarihi, akustiklerin tarihinde modern bir parçadır. Aslında, 19. yüzyılda yüksek akustik frekanslar üzerine bazı çalışmalar yapılsa da, US'un gerçek tarihi 1915'te Paris'teki Fizik ve Kimya Okulu'nun önde gelen Fransız fizikçisi Paul Langevin ile başlamıştır. 1. Dünya Savaşı sırasında, Fransa ve Britanya, denizaltı tespiti için programlar başlatmış ve bu amaçla Langevin, iki metal parça arasında sıkıştırılmış bir kuvars levhadan oluşan su altı ultrasonik dönüştürücüler tasarlamış ve inşa etmiştir (Langevin, 1920a, b, 1924). Langevin'in çalışmasını takiben, 1920'li yıllarda Wood ve Loomis, yüksek-yoğunluklu ultrasonik dalgaları (200-500 kHz) kullanarak emülsiyonların oluşumu, partiküllerin flokülasyonu vb. deneyler gerçekleştirmiştir (Wood ve Loomis, 1927). 1930'lu yıllarda ultrasonik enerjinin uygulamalarına ilişkin yeni etkiler keşfedilmiş ve 150'den fazla çalışma yayımlanmıştır. 1940-1970 yılları arasında yeni dönüştürücü materyallerin geliştirilmesinin yanı sıra elektroniklerdeki hızlı gelişmeler, ticari ultrasonik sistemlerin üretimini mümkün kılmıştır. 1970'den beri, ultrasoniklerin alanı hızlıca büyümüş olup, günümüzde US, endüstriyel,

medikal ve çevresel sektörleri kapsayan çok çeşitli uygulamaları içeren yeni gelişen ve genişleyen bir alan olarak kabul edilmektedir.



Şekil 1.2. Frekans aralıklarına göre ses spektrumu (Kentish ve Ashokkumar, 2011)

US dalgalarının üretimi, bir güç kaynağı tarafından üretilen elektriksel enerjiyi kullanarak stabil ultrasonik alan oluşturan dönüştürücü (transdüser) olarak adlandırılan cihazlarla mümkündür. Bu enerji, ultrasonik titreşimler formunda mekanik enerjiye dönüştürülerek, sonotrodlar kullanılarak direkt veya ultrasonik banyolar kullanılarak indirekt şekilde gıdalara iletilebilir (Arvanitoyannis, Kotasanolus ve Savva, 2017). Piezoelektrik etkiye dayanıklı olan piezoelektrik dönüştürücüler, ultrasoniklerde en yaygın kullanılan dönüştürücülerdir. Genel olarak, piezoelektrik element, kompozit bir cihazın kalbidir ve asıl dönüştürücüyü oluşturur. Ultrasonik dönüştürücüler iki gruba ayrılabilir: dar bantlı ve geniş bantlı. Dar bantlı dönüştürücüler, düşük frekans aralığında (20-100 kHz) yüksek yoğunluklu ultrason üretimi için kullanılırken, geniş bantlı dönüştürücüler, çok kısa ultrasonik darbeler ve 0.5-50 MHz aralığında frekanslar kullanılarak görüntüleme amaçlı US üretimi için kullanılmaktadır. Yüksek güçlü uygulamalar için temel dar bantlı piezoelektrik dönüştürücü, sandviç tipi dönüştürücüdür (Şekil 1.3) (Gallego-Juárez, 2017).



Şekil 1.3. Piezoelektrik sandviç tipi dönüştürücü (Gallego-Juárez, 2017)

Doğada olduğu gibi, gıda endüstrisinde de US, yüksek veya düşük yoğunluk kullanımına bağlı olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Düşük-yoğunluklu US, ultrasonik dalganın içinden geçtiği materyalin özelliklerinde hiçbir fiziksel veya kimyasal değişikliğe yol açamayacak kadar küçük olan güç seviyelerini (genellikle $<1 \text{ W/cm}^2$) kullanmaktadır, yani tahrip edici özellik göstermemektedir. Düşük-yoğunluklu US'nun en yaygın uygulaması, gıdaların bileşimi, yapısı, fiziksel hali ve akış hızı gibi fizikokimyasal özellikleri hakkında bilgi sağlamak için analitik bir teknik olarak kullanımındır. Bunun aksine, yüksek-yoğunluklu uygulamalarda kullanılan güç seviyeleri çok yüksek olup (genellikle $10-1000 \text{ W/cm}^2$ aralığında), uygulandığı gıdanın fiziksel parçalanmasına yol açmakta veya kimyasal reaksiyonları (oksidasyon gibi) teşvik etmektedir. Yüksek-yoğunluklu US, emülsiyonlar üretmek, hücreleri parçalamak ve kümeleşmiş materyalleri dağıtmak için uzun yıllardır araştırma laboratuvarlarında kullanılmaktadır (Suslick, 1988). Daha güncel olarak, kristalizasyon proseslerinin modifikasyonu ve kontrolünü, enzimlerin inaktivasyonunu, etlerin yumuşatılmasını, kurutma ve filtrasyonun geliştirilmesini ve oksidasyon reaksiyonlarının teşviklenmesini kapsayan birtakım yeni uygulamalar geliştirilmiştir (McClements, 1995).

1.1.4. Yüksek yoğunluklu US

Ultrasonik uygulamalar, uygulamada kullanılan frekans aralığına göre düşük güçlü US (1-10 MHz) ve yüksek yoğunluklu US (en genel haliyle 20-500 kHz, genellikle 20-100 kHz) olarak sınıflandırılabilir. Düşük güçlü US genellikle $<1 \text{ W/cm}^2$ yoğunluk ve 1-10 MHz frekanslar ile karakterize edilirken, yüksek yoğunluklu US 1 W/cm^2 'den daha yüksek yoğunluklar ve 20-100 kHz aralığında frekanslar ile karakterize edilmektedir. Yüksek yoğunluklu US teknolojisindeki güç ve frekanslar, gıdalarda çeşitli fiziksel, mekaniksel veya kimyasal/biyokimyasal özellikleri etkileyebildiğinden dolayı gıda işlemede, muhafazasında ve güvenliğinde kullanılabilir (Santos, Lodeiro ve Capelo-Martinez, 2009).

Yüksek yoğunluklu US, yağ ürünlerinin mikroyapısını ve tekstürel özelliklerini modifiye etmenin (Wagh, Birkin ve Martini, 2016) yanı sıra emülsifikasyon (Zhou, Zhang, Xing ve Zhang, 2021), köpük giderme (Rodriguez vd., 2010) ve farklı proteinlerin çeşitli fonksiyonel özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılan geleneksel gıda işleme operasyonlarına bir alternatif olarak kullanılmıştır (Charoux, Oih, O'Donnell, Cardoni ve Tiwari, 2017). Ayrıca enzimatik aktiviteyi inhibe etmek veya hızlandırmak, gıda ürünlerinin raf ömrünü ve kalitesini geliştirmek, mikroorganizmaları inaktive etmek ve çeşitli gıda

biyoaktif bileşenlerini ekstrakte etmek amacıyla kullanılmıştır (Awad, Moharrem, Shaltout, Asker ve Yousef, 2012).

US en basit tanımıyla, yüksek frekanslı bir basınç dalgası olarak ifade edilebilir. Bu basınç dalgası ortamda ilerledikçe, yüksek ve düşük basınç bölgeleri oluşmaktadır. Basınç dalgasının genliği veya akustik basınç olarak adlandırılan bu basınç değişimlerinin boyutu, sisteme uygulanan enerji miktarı ile doğru orantılıdır. Daha yüksek frekanslı US daha fazla enerji emilimine sebep olmakta ve aynı güç yoğunluğundaki düşük frekanslardan daha yüksek akustik akış hızları yaratmaktadır (Kentish ve Ashokkumar, 2011).

Yüksek yoğunluklu US'un bir sıvı içerisindeki hareketi, bir dizi sıkışma ve boşalma hareketleri oluşturarak moleküler yer değiştirmeye sebep olmaktadır. Akustik güç belirli bir eşik değerine ulaştığı takdirde, boşalma döngüsü sırasında oluşan negatif basınç, sıvıdaki yüzey gerilimini aşar ve dolayısıyla sıvı içerisinde bir gaz kabarcığı oluşumuna neden olur (Soria ve Villamiel, 2010). Bu gaz kabarcıkları oluşuktan sonra sıvıdan gaza net bir akış ile karakterize edilen difüzyon mekanizması ile büyümeye devam eder. Negatif basınç döngüsünde, sıvıdan kabarcığa gaz akışı meydana gelerek genişlemesini sağlar. Basınç pozitif olduğu takdirde, akış zıt yönlüdür ve kabarcık küçülür. Kaybolan buhar miktarı, kazanılan buhar miktarından daima daha küçüktür, dolayısıyla her döngüde kabarcık boyutu artar (Ozuna, Paniagua-Martínez, Castaño-Tostado, Ozimek ve Amaya-Llano, 2015).

Kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve nihayetinde çökmesi olayı, kavitasyon olgusu olarak tanımlanmakta olup, kalıcı ve geçici kavitasyon olmak üzere iki tür kavitasyon meydana gelebilmektedir. Kavitasyon kabarcıklarının, ardışık sıkıştırma ve boşalma döngüleri nedeniyle sabit bir boyut varyasyonu ile stabil boyutunu koruyarak mikroagitasyonlar oluşturması durumu kalıcı kavitasyon olarak adlandırılmaktadır. Aksine, ortamda kesme kuvvetleri ve türbülans oluşturabilen geçici kavitasyonda, kabarcığın büyüme döngüsü indirgeme döngüsünden daha büyük olduğunda, kabarcık boyutu kararsız olabilir. Bu durum ise kabarcığın çökmesiyle sonuçlanan hızlı bir büyümeyi indükler ve böylece kavitasyon bölgesinde hem çok yüksek sıcaklıklar (~5000 °K) hem de basınçlar (100 MPa) oluşur (Carrión, Pérez, Fort ve Pons, 2012; Pingret, Fabiano-Tixier ve Chemat, 2013).

Kavitasyon; (i) ulaşılan maksimum yarıçap, (ii) kavitenin sıvı içerisindeki ömrü ve (iii) kavitenin çökme modeli gibi faktörlere bağlı olarak geçici veya kalıcı kavitasyon olarak sınıflandırılabilir. Üretilen kavitasyonun türü genellikle çalışma parametrelerine ve sıvı

ortamın bileşimine bağlıdır. Ayrıca kavitasyon türü, proses için enerji gereksinimlerini de belirlemektedir. Bu nedenle, söz konusu spesifik uygulama için yoğunlaştırma mekanizmasının kontrolü belirlendiği takdirde, çökme koşulları uygun bir şekilde uyarlanarak arzulanan etkiler maksimize edilirken, enerji tüketimi minimize edilebilir. Geçici kavitasyon, 10 W/cm² üzerindeki bir ultrasonik yoğunlukta üretilen gaz veya buhar ile dolu kavitelerde elde edilmekte olup, çok daha hızlı çökme ile kabarcık boyutunda daha büyük ve hızlı varyasyonlar içermektedir. Bunun aksine, kalıcı kavitasyon, 1-3 W/cm² ultrasonik yoğunluk aralığında birçok akustik döngüde doğrusal olmayan salınımlar ile daha küçük kabarcıkların oluşumunu kapsamaktadır ve oluşan kabarcıklar gaz (ve çok az miktarda buhar) içermektedir (Leighton, 1994; Gogate ve Pandit, 2014).

Kabarcık oluşumunu ve çökmesini etkileyen pek çok parametre bulunmaktadır, bunlardan bazıları;

1) Frekans: Yüksek frekans; (i) boşalma döngüsü ile üretilen negatif basınç, kavitasyonu başlatmak için süre ve/veya yoğunluk açısından yetersiz olması veya (ii) sıkıştırma döngüsü, mikro-kabarcıkların çökmesi için gerekli süreden daha hızlı gerçekleşmesi sebebiyle kavitasyonel etkiyi düşürecek (Adewuyi, 2001). Düşük frekansta daha şiddetli kavitasyonlar üretilerek daha yüksek lokalize sıcaklıklar ve basınçlar meydana gelecektir (Vajnhandl ve Marechal, 2005).

2) Dalga yoğunluğu: Güç girdisinin artırılması, akustik genliği artırarak kavitasyon kabarcıklarının daha şiddetli çökmesine yol açacaktır (Adewuyi, 2001).

3) Harici basınç: Yüksek harici basınç, sıvının buhar basıncını düşürecek ve kavitasyonu indüklemek için gerekli yoğunluğu arttıracaktır (Vajnhandl ve Marechal, 2005).

4) Sıcaklık: Uçucu olmayan bileşenler için reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi, sonokimyasal reaksiyon hızlarında bir artışa sebep olacaktır. Kavitasyon yoğunluğundaki artışa, buhar basıncının düşürülmesi ve dolayısıyla kavitasyonel çökmeyi hafifletmek için kabarcıklara difüze olan buhar miktarının düşmesi yol açmaktadır (Destailats, Hoffman ve Wallace, 2003).

5) Solvent özellikleri: Kaviteler, yüksek buhar basınçlı, düşük viskoziteli ve düşük yüzey gerilimli çözümlerde daha kolay oluşsa da, daha yüksek buhar basınçları, kabarcıklara daha fazla buhar gireceğinden çökme şiddetini azaltmaktadır (Adewuyi, 2001).

6) Gaz özellikleri: Çözünür gazların varlığı, daha fazla kaviteasyon noktası oluştursa da, daha yüksek gaz çözünürlüğü, kaviteasyonel kabarcığa daha fazla gaz molekülü difüze olacağından çökmenin şiddetini azaltmaktadır (Vajnhandl ve Marechal, 2005).

Ultrasonik kaviteasyon fiziksel ve kimyasal sonuçlar meydana getirmektedir. Sonokimyasal etkiler olarak da adlandırılan kimyasal etkiler dikkate alındığında, akustik kaviteasyon, oldukça reaktif radikallerin üretimine yol açmaktadır. Kabarcıkların genişleme fazında, solvent ve çözülmüş gaz molekülleri kabarcık içerisine difüze olarak, kabarcık çökmesi esnasında bu moleküller, ekstrem sıcaklık koşullarına maruz kalması sonucu piroliz/termoliz reaksiyonlarına uğrayarak radikaller ve moleküler ürünler üretirler. Örneğin, sulu bir ortam sonike edildiğinde, H^{\cdot} ve OH^{\cdot} radikalleri oluşmaktadır. Daha sonra bu radikaller, H_2O_2 gibi moleküler ürünler üretmek amacıyla rekombinasyon reaksiyonlarına girebilir (Yusof, Babgi, Alghamdi, Aksu, Madhavan ve Ashokkumar, 2016). Ultrasonik kaviteasyonun bir diğer sonucu olan fiziksel etkiler veya sonofiziksel etkiler ise, ultrasonik enerjinin sıvı ortam tarafından emilmesi sonucu oluşan ve kaviteasyonel kabarcıkların yakınında türbülanslı akış hareketine ve mikroölçekte hız gradyanına yol açan mikroakış, mikrojetler ve şok dalgalarıdır. Mikro-akış, merkezi bir pozisyon etrafında akışkan elemanların küçük genlikli salınımlı hareketine yol açan, bir sıvı ortam içerisinde US dalgalarının ilerlemesidir. Mikrojetler, 100 m/s büyüklüğünde bir hızla bir mikropartikül yüzeyi yakınında kaviteasyonel kabarcıkların asimetrik çökmesi ile oluşmaktadır. Şok dalgaları ise radyal hareketin sıkıştırma fazı sırasında kaviteasyonel kabarcıkların adyabatik sıkıştırılması ile üretilen devasa genlikte (GPa cinsinden) ani bir basınç olarak ortaya çıkmaktadır (Kuppa ve Moholkar, 2010; Pang, Abdullah ve Bhatia, 2011; Chen, 2012; Wu, Guo, Teh ve Hay, 2012).

Akustik kaviteasyon haricinde, yüksek yoğunluklu ultrasonik dalgaların uygulanması sonucu ortaya çıkan farklı doğrusal olmayan olgular da mevcuttur. Yüksek yoğunluklu akustik dalgalara ilişkin doğrusal olmayan diğer olgular dalga bozulması, akustik doygunluk, radyasyon basıncı, akustik akış ve katılarda dislokasyon oluşumu ve hareketidir. Bu doğrusal olmayan olguların bir sonucu olarak, ultrasonik enerji tarafından ısı, çalkantı, difüzyon, arayüz karasızlıkları, sürtünme, mekaniksel parçalanma, kimyasal etkiler gibi birtakım mekanizmalar aktive edilebilir. Bu mekanizmalar, çok çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesleri üretmek veya geliştirmek için kullanılabilir. Fiziksel prosesler esasen herhangi bir ortamdaki

yüksek-yoğunluklu dalgalara atfedilirken, kimyasal süreçler sıvılarda ultrasonik kaviteasyonun neden olduğu kimyasal etkiler ile ilişkilendirilmektedir (Gallego-Juárez, 2017).

1.1.5. Sonokristalizasyon

Kristalizasyonu kontrol etmek için US enerjisinin uygulanması, sonokristalizasyon olarak adlandırılır (Sander, Zeiger ve Suslick, 2014). Sonokristalizasyon, kristalizasyon sırasında değişkenliği azaltmak için potansiyel faydalar sağlayabilir. US ana mekanizması; kaviteasyonun durağan veya geçici olabildiği bir olaydır. Stabil kaviteasyon, bir sıvı içinde çözünmüş küçük kabarcıklar ile ilişkiliyken, kabarcık büyüklüğü hızla değişirken ve çökerken geçici kaviteasyon meydana gelir ve sonuçta lokal olarak çok yüksek basınç (100 MPa) ve yüksek sıcaklık (5000 °K) üretir. Sonokristalizasyon kavramı, 80 yıl önce çeşitli maddelerin süper soğutulmuş eriyikleri veya aşırı doymuş çözeltilerinin US'a maruz kalması üzerine, kristallerin çekirdeklenmesinin ve/veya büyümesinin çarpıcı bir şekilde etkilendiğinin tespit edilmesi ile ortaya koyulmuştur. Ancak, bugüne kadar yapılan araştırmaların önemli bir bölümü son 10 yılda gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik bir alanda, nükleasyon daha yüksek sıcaklıklarda veya daha kısa zamanda daha düzgün ve daha küçük kristaller ile sonuçlanır (Prasad ve Dalvi, 2020). Yüksek sıcaklık ise ısıtma sonrası şekerlemeye uygulanabilmesi, soğutma için süre ve enerji gereksiniminin azalması ve prosesin sürekli akışa sahip kılınması açısından avantaj sağlayabilir. Sonokristalizasyonun aşırı doymuluk halinde soğutma ile gerçekleştirilen geleneksel kristalizasyon yaklaşımına göre bazı potansiyel avantajları aşağıda yer almaktadır;

- 1) Ürün ve süreç standardizasyonu,
- 2) Geliştirilmiş kristal yapı yeknesaklığı,
- 3) Ürünün iyileştirilmiş ikincil fiziksel özellikleri (tekstür, akışkanlık, ambalaj yoğunluğu vb.),
- 4) Daha kısa kristalizasyon döngü süreleri ve daha az sıklıkta re-work işlemleri.

Sonokristalizasyon ürün kalitesini ve süreç verimliliğini iyileştirmek için iyi bir potansiyele sahip, az araştırılmış bir gıda teknolojisi alanıdır (McCausland ve Cains, 2004). Bilimsel literatürde çığnenebilir şekerleme üretiminde US destekli kristalizasyon uygulaması ile karşılaşılmamıştır. Bu nedenle de, tez çalışmaları sonucu üretilecek bilimsel literatürün,

uluslararası alanda yaygın etkiye sahip ulusal bir kazanım sağlama potansiyeli oldukça yüksektir.

Sonokristalizasyon, konvansiyonel yöntemler ile karşılaştırıldığında, yeni ve etkili bir teknik olarak belirletilebilir. Hem süper-soğutulmuş hem de süper-doygunluktaki kristalizasyon işlemlerinde, US güç uygulaması nükleasyon oluşum oranını hızlandırabilmekte ve kristal oluşum ve gelişiminin daha iyi kontrol edilmesini sağlayabilmektedir (Band ve Pandit, 2007). Çiğnenebilir şekerleme üretiminde, ısıl işlem sonrası elde edilen karışımı, sakkarozun aşırı-doygunluktaki çözeltisi olarak tanımlamak mümkündür. Yüksek verimliliği nedeni ile US uygulamaları çeşitli alanlarda uygulanma imkanı bulmuştur. Yağ kristalizasyonu alanında, örneğin kakao yağı kristalizasyonunda, US'un proses geliştirici etkisi belirlenmiştir (Higaki, Ueno, Koyano ve Sato, 2001). US kristalizasyon prosesi için kullanıldığında, temel etki nükleasyonu başlatmakta ve kristal büyümesini teşvik etmekte (Otero, Martino, Zarizky, Solas ve Sanz, 2000) olup, böylece kristalizasyon hızı artmaktadır (Chemat ve Khan, 2011). Bu tez çalışması ile de, US desteği ile ısıl işlem sonrası şekerleme üretiminde nükleasyon geliştirilmesi amaçlanmış olup, kristal gelişiminin tamamlanacağı aşama ise, taşıyıcılar ile tünel tip soğutma sisteminde gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. US etkisi altında, kristalizasyon sürecinin spontan ve stokastik doğası kontrol edilebilmekte ve öngörülelebilmektedir (Delgado ve Sun, 2011). US ile ilgili değişkenler, kristalizasyon prosesi ile ilgili çalışma koşulları sistemini etkilemektedir. Bunlar;

- US frekansı
- US yoğunluğu, güç ve prob ucunun büyüklüğü
- Prob daldırma derinliği
- Ultrasonik çözelti hacmi
- Uygulama süresi

gibi faktörler ilk çekirdek oluşumu, kristal büyümesi ve kristal kafesinin oluşumu olarak belirtilebilir (Deora vd., 2013).

Bu tezde yenilikçi prosesin geliştirilmesi ve koşulların belirlenmesi için dikkate alınacak başlıca kontrol parametreleri arasında tekstürel özellikler dikkate alınmıştır. Şekerlemeler, ağız içindeki davranış değerlendirmesi ve algısında tekstürel özelliklerin büyük önem taşıdığı gıda maddelerindedir (De Mars ve Ziegler, 2001). Bu nedenle tekstürel özellikler başlıca kalite göstergeleri arasında yer almakta olup, tüketicilerin ürün kabul ve

tercihi üzerinde etkilidirler (Da Silva vd., 2016). Şekerlemelerde tekstür çeşitli bileşen ve yapısal öğelerin makroskopik ve mikroskopik düzeyde etkileşimlerinin sonucudur (Periche, Heredia, Escriche, Andrés ve Castelló, 2014). Duyusal karşılıkları da dikkate alınarak, bu tekstürel parametrelerin şekerleme çalışmalarında kapsama alınanlarının başlıcaları; sertlik (N ve g), koheziflik (birimsiz), elastikiyet (mm), yüzey yapışkanlığı, çiğnenebilirlik (N.mm), sakızımsılık (N) olarak belirtilebilir (Figiel ve Tajner-Czopek, 2006; Marfil, Anhe ve Telis, 2012; Delgado ve Banon, 2018). Tekstürel özelliklerin kristalizasyon ile standardizasyonu ulusal üreticilerimizin uluslararası pazarda rekabet gücüne katkı sunabileceği için ulusal kazanımlar arasında yer alacağı düşünülmektedir. Şekerleme ürünlerinde şekerlerin kristalizasyonu uygun tekstür, görünüm ve depolama stabilitesi için kritik öneme sahiptir. Şeker kristallerinin bulunması bazı şekerleme ürünlerinde (örneğin fondan, toffee ve fudge) istenirken, jelly şekerlemede istenmez (Ben-Yoseph ve Hartel, 2006). Örneğin bazı ürün çeşitlerinde glikoz şurubunun önemli fonksiyonlarından birisi, sakaroz kristalizasyonunu inhibe etmesidir (Gabarra ve Hartel, 1998; Tau ve Gunasekaran, 2016). Sakaroz gıdaların bileşiminde genel olarak granül formda ve tatlandırıcı olarak kullanılır. Bu bileşen glikoz şurubu ile uyum içinde kullanılmakta olup, glikoz şurubu sakarozun çözünürlüğünü geliştirdiği gibi gıda yapısındaki kristalizasyonu da geciktirir veya önler. Sakaroz ayrıca jel yapılarda tekstür ve duyusal profillerin üzerinde etkisi olduğu gibi, ürün hacmi veya kütlesini arttırabilmekte, yapı ve ağız hissini etkilemektedir (Burey vd., 2009). Farklı tiplerdeki glikoz şurupları ve sakaroz, şekerleme fiziksel özelliklerini farklı şekillerde etkiler (Spanenberg, Korzenowski ve Sellito, 2019). Çiğnenebilir şekerlemelerde yüksek sertlik, ürün çiğnenebilirliği ve tekstürünü değiştirir (Da Silva vd., 2016). Bu nedenle istenmeyen bir özelliktir. Ancak, şekerlemelerde düşük sertlik ve kolay penetrasyon da zayıf jel yapısının göstergelerindedir (Cappa, Lavelli ve Mariotti, 2015). Optimum sertliğe ulaşılmasında ise kontrollü ve tekrarlanabilir proses uygulamalarının büyük önemi bulunmakta olup, US-destekli kristalizasyon prosesi geliştirilmesi ile bu niteliklerde ürün ve süreçlere ulaşılabilir.

US destekli kristalizasyon mekanizmasını ilk inceleyen araştırmacı Hickling (1965)'dir. Takip eden süreçte farklı matrikslerde US'un kristalizasyon üzerindeki etkileri üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Sigfusson, Ziegler ve Coupland, 2004; Zamanipoor, Dincer, Zisu ve Jayasena, 2013). Ancak, bütün kristalizasyon prosesi çok karmaşık olduğu için, kristalizasyonun asıl mekanizması hakkında farklı görüş ve yaklaşımlar bulunmaktadır. Lipidlere ultrasonik proses uygulanması, kavitasyon ve akustik akış mekanizmaları yoluyla yağların birincil ve ikincil çekirdeklenmesini teşvik ederek

kristalizasyonu etkilemesi yoluyla gerçekleşmektedir (Ruecroft, Hipkiss, Lv ve Cains, 2005). Ultrason prosesi, kakao yağı, tripalmitin, trilaurin, susuz süt yağı, shortenings, palm çekirdeği yağı ve soya yağı gibi çeşitli lipid kaynaklarına uygulanmış (Higaki vd., 2001; Ueno, Ristic, Higaki ve Sato, 2003; Martini, Suzuki ve Hartel, 2008; Suzuki, Lee, Padilla ve Martini, 2010; Ye, Wagh ve Martini, 2011) ve lipid kristalizasyonunu sabit, stabil ve tekrarlanabilir bir şekilde kontrol ettiği belirlenmiştir. Kakao yağı üzerindeki 20 kHz, 100-300 W şartlarında sonokristalizasyonun, stabil formun, kararsız formların oluşumu ve daha sonra eritilmeden doğrudan kristalizasyon etkisi (Higaki vd., 2001) ve bitter çikolata örneklerinde elde edilen sonuçlar (Rosales, 2014) sonokristalizasyonun tüm şekerli ve şekerli çikolata çeşitlerinde alternatif bir teknik olarak β_v polimorf ile pre-kristalizasyonun oluşumunu destekleme potansiyeline sahip olduğu ve tekstürel kalite, duyu özellikler ve depolama kararlılığı açısından konvansiyonel olarak temperlenmiş çikolatalara benzer nitelikte veya geliştirilmiş özellikler kazandırabileceğini desteklemektedir. Colson ve Baxter (2002) kakao yağından üretilen çikolata ve diğer yağ bazlı bileşimler üzerinde yağ çiçeklenmesini (fat bloom) geciktirmek için bir yöntemi patentlemiştir. Metot, erimiş yağın, β -polimorf kristalin erime noktasının en az 3°C altında ve etkili bir miktarda ultrasonik enerjiye maruz kalması ile aşırı soğutulmasını içerir. Patent, bileşenlerin 4°C'ye kadar soğuması ve sonikasyonun zamanını ve sıklığını optimize ederek, erime noktasını aşmadan kararlı polimorfların indüklenebileceğini iddia etmektedir. Yukarıdaki çalışmayı işaret eden 6,630,185 sayılı ABD Patenti, yağların sonokristalizasyonu ile ilgili olarak bir başka önemli buluştur (Arends, Blindt, Janssen ve Patrick, 2001). Yine, Haupler, Peyronel, Neeson, Weiss ve Marangoni (2014) tarafından kakao yağının ultrasonik karakterizasyonuna yönelik yürütülen çalışma sonucu elde edilen veriler de bu bulguları doğrular niteliktedir. US destekli proses sonucu gerçekleşecek sonokristalizasyon ile oluşan kristallerin yapı, şekil, boyut ve dağılım özellikleri; başlıca çikolata kalite problemleri arasında yer alan yağ kusması oluşumuna yönelik de avantaj sağlayabilir. Çünkü, Higaki vd. (2001) tarafından gerçekleştirilen çalışmada US destekli kristalizasyon sonucu elde edilen örnekler erime davranışı yönünden, polimorfik yapının homojenliğine bağlı olarak stabilite göstermiştir. Ancak bu uygulamaların farklı gıda matrislerinde de incelenmesi gerekliliği bulunmaktadır. Çünkü çikolata ve ürünlerinde kakao yağı dışındaki diğer bileşenlerin de çikolata pre-kristalizasyonu üzerinde etkisi söz konusu olduğu gibi (Pirouzian, Konar, Palabiyik, Oba ve Toker, 2020), kristalizasyon davranış ve özelliklerinin ürün kalite ve prosesi üzerinde önemli etkiye sahip olduğu şekerleme gibi başka gıda maddeleri de bulunmaktadır. Örneğin, daha önce yürütülen bazı çalışmalarda, şekerin pre-kristalizasyon üzerinde etkisinin belirlenmesi (Svanberg, Ahrne, Loren ve Windhab,

2011; Dhonsi ve Stapley, 2006), şekerli çikolata geliştirme çalışmalarında alternatif veya konvansiyonel temperleme tekniklerinin uygulanmasında hacimsel tatlandırıcı varlığının da göz önünde tutulması gereken bir faktör olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak şekerleme prosesinde US tekniği ile nükleasyon ve kristal gelişiminin desteklenmesine dair herhangi bir çalışma ile karşılaşılmamıştır. Sonuç olarak;

- 1) Çiğnenebilir şekerleme prosesinde kristal nükleasyonu için US destekli proses uygulanması,
- 2) US uygulaması sonrası sabit sıcaklık ve bağıl nem koşullarında soğutma ile kristal gelişiminin tamamlanması,
- 3) Nükleasyon için US, kristal gelişimi için soğutma proses ve parametrelerinin optimizasyonu,
- 4) Çiğnenebilir şekerleme tekstür ve duysal özelliklerinin kristalizasyon prosesi odaklı iyileştirilmesi,
- 5) Şekerlemede US destekli kristalizasyon prosesinin özgün tasarıma sahip bir laboratuvar ölçekli ekipman ile uygulanması

gıda bilim ve teknolojisi için yenilikçi yaklaşımlar olarak belirtilebilir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu tez çalışmasında, toffee tipi çiğnenebilir yumuşak şekerleme hamurlarının geleneksel üretiminde uzun sürelerde (120-180 dk) ve açık bir ortamda kasalar içerisinde spontane gerçekleşen kristalizasyon olgusunun, yenilikçi ve yeşil bir teknoloji olan US teknolojisi ile çok daha kısa sürelerde ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda, çalışmanın ön hazırlık aşamasında US destekli kristalizasyon (sonokristalizasyon) ekipmanı tasarlanmış ve validasyonları gerçekleştirilmiştir. Burada, toffee tipi çiğnenebilir şekerleme ürünlerinin esasen doymuş bir şeker çözeltisi olduğu baz alınarak, geliştirilen ultrasonik ekipman ile öncelikli olarak doymuş bir sakaroz çözeltisine US uygulanmış ve kristalizasyonun indüklenip indüklenmediği gözlenmiştir. Ardından endüstriyel ölçekte toffee tipi çiğnenebilir yumuşak şekerleme hamurları üretilmiş ve hat üzerinden 60°C’de alınıp sonokristalizasyona tabi tutulmuştur. US destekli kristalizasyon ile üretilen toffee tipi yumuşak şekerleme örnekleri bir ara ürün görevi görmüş ve US parametrelerinin (akım ve süre) optimize edilmesine olanak vermiştir. Daha sonra, optimize edilen parametreler kullanılarak US destekli kristalizasyon ile üretilen örneklerde

kristalizasyonun tamamlanması için gerekli süre ve sıcaklık belirlenmiş ve nihayetinde sonokristalizasyon ile üretilmiş ve kristalizasyonunu tamamlamış örneklerde çeşitli kalite analizleri gerçekleştirilmiştir.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Toffee tipi çiğnenebilir yumuşak şekerleme örneklerinin hazırlanmasında; su, sakaroz, pudra şekeri (Konya Şeker, Konya, Türkiye), 42-DE maltoz şurubu (Cargill, Bursa, Türkiye), yenilebilir sığır jelatini (200-220 bloom jelatin, Gerede Jelatin, Bolu, Türkiye), sitrik asit anhidrat, hidrojenize bitkisel yağ, sorbitol, tuz (Tayaş Gıda, Kocaeli, Türkiye) kullanılmıştır.

2.2. Çiğnenebilir Yumuşak Şekerleme Örneklerinin Hazırlanması

Toffee tipi yumuşak ve çiğnenebilir şekerleme örnekleri Çizelge 2.1’de yer alan ürün bileşimi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, su, maltoz şurubu (42 DE) ve sakaroz 200 rpm’de karıştırılarak 120°C’ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra, hidrojenize bitkisel yağ, lesitin, sorbitol, tuz, jelatin (Tip A, 200-220 Bloom) ve tokoferol ilave edilerek suda çözünür kuru madde oranı 90.0 ± 2.00 °Bx’e ulaşana kadar 200 rpm’de karıştırma uygulanarak ısıl işleme devam edilmiştir. Hedef çözünür kuru madde oranına ulaşılmasından sonra karışım 90°C’ye soğutulup sitrik asit anhidrat ilave edilerek homojen dağılım sağlanana dek karıştırılmıştır. Süre sonunda her bir örnek kitlesi, takip edecek olan US uygulamasında kullanılacak sıcaklık düzeyine kadar soğutulmuş ve ardından yapışmayı önlemesi için nişastalanmış tek kalıba blok olarak aktarılıp laboratuvar ölçekli sonokristalizasyon işlemleri, Bölüm 2.3 ve 2.4’de açıklanan yöntem ve koşullarda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örnekler polietilen ambalajlara aktarılıp oda sıcaklığında muhafaza edilmişlerdir.

Çizelge 2.1. Çiğnenebilir şekerleme ürün bileşimi

Bileşen	Miktar (g/100 g)
Su	6.50
Şeker	48.08
Pudra şekeri	1.44
Sitrik asit anhidrat	1.20
Maltoz şurubu (40-42 De)	33.85
Gliserol monostearat	0.05
Tokoferol	0.04

Çizelge 2.1. Çiğnenebilir şekerleme ürün bileşimi (Devamı)

Soya lesitini	0.01
Hidrojene bitkisel yağ	6.19
Yenilebilir sığır jelatini	1.01
Sorbitol	1.60
Tuz	0.02

2.3. Prototip Sonokristalizasyon Cihazı

Tezin ön hazırlık aşamasında, tasarımı gerçekleştirilen ve US sistemleri ve teknolojileri konusunda deneyim sahibi Plussonik (İstanbul, Türkiye) firmasına imalatı yaptırılan “Laboratuvar Şekerleme Sonokristalizasyon Sistemi” (Şekil 2.1) devreye alımı ve ön çalışmaları tamamlanmıştır. Laboratuvar ölçekli sonokristalizasyon sistemi ile farklı örnek hacimlerine (250-5000 mL) sahip akışkan veya katı formlarda örneklerde kristalizasyonun ultrason destekli olarak gerçekleştirilmesi mümkündür. Bu sistem aynı zamanda sıcaklık kontrolü özelliğine sahip, farklı güç değerlerine ulaşmak için akım değerinde değişiklik yapabilen, 40 kHz frekansta dört farklı dalga tipi ile gerekli hallerde örneklerde degassing işlemi yapabilen bir cihazdır.



Şekil 2.1. Pilot ölçekli sonokristalizasyon sistemi

Genel olarak pilot ölçekli sonokristalizasyon sisteminin (Şekil 2.1) özellikleri;

- Frekans: 40 kHz
- Genlik: %100
- Sıcaklık: 25-90°C
- Akım: 100-2400 mA
- Hacim: 250-5000 mL



Şekil 2.2. Şeker şurubu ile gerçekleştirilen ön denemeler

Tezin bu aşamasında, toffee tipi şekerleme ürünlerinin esasen doymuş bir sakaroz çözeltisi olduğu dikkate alınarak, geliştirilen US ekipmanı ile ilk olarak süper doymunluktaki sakaroz şurubuna sonokristalizasyon uygulanmış ve kristallerin oluşup oluşmadığı gözlenmiştir (Şekil 2.2)

2.4. Toffee Tipi Şekerleme Hamuru Olgunlaştırma Prosesi için Sonokristalizasyon Güç ve Uygulama Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Endüstriyel toffee tipi çiğnenebilir yumuşak şekerleme hamurunda sonokristalizasyon tekniği ile olgunlaştırma işleminin gerçekleştirilmesine yönelik; (i) US uygulaması akım değerinin, dolayısı ile sonokristalizasyonda uygulanan gücün kristalizasyon düzeyi ve gelişimine etkisinin belirlenmesi ve (ii) sonokristalizasyon uygulama süresinin kristalizasyon düzeyi ve gelişimine etkisinin belirlenmesi amacıyla yanıt yüzey metodu (RSM) ile bir deneme planı hazırlanmıştır. Bu bağlamda, endüstriyel toffee tipi yumuşak şekerleme üretiminde kristalizasyonun gerçekleştirildiği ve çekme işlemi sonrası şekerleme hamurunun sıcaklığının yaklaşık 60°C’de olması da esas alınarak, 60°C’de şekerleme hamuruna çekme işlemi sonrası farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 20 dk) ve farklı güçlerde [1000 mA (220 Watt), 1600 mA (352 Watt) ve 2400 mA (528 Watt)] sonokristalizasyon uygulanmıştır (Çizelge 2.2)

Toplam örnek sayısının 15 adet olduğu ve genel faktöriyel dizayn ile hazırlanan bu deneme planı kapsamında çalışmalar, yumuşak çiğnenebilir şekerleme hamuru örnekleri endüstriyel bir üretim tesisinin üretim hattından çekme işlemi sonrası doğrudan alınarak ve bu kuruluşun (Tayaş Gıda Ar-Ge Merkezi) laboratuvarlarında deneme amaçlı nakledilen

laboratuvar ölçekli sonokristalizasyon sisteminin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneme planı ile üretilen örnekler ara ürün niteliği taşıdığından dolayı optimum sonokristalizasyon parametrelerinin belirlenmesi için sertlik, nem miktarı, su aktivitesi, camsı geçiş sıcaklığı ve duyu analizleri gerçekleştirilmiştir. Optimum parametrelerin belirlenmesinde esas hedef, konvansiyonel yöntemle üretilen toffee örneklerinin sertlik değerine ulaşabilmektir.

Çizelge 2.2. US destekli kristalizasyon için deneme planı

Run	Frekans (kHz)	Genlik (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Akım (mA)
1	40	100	60	20	1000
2	40	100	60	20	1600
3	40	100	60	5	1000
4	40	100	60	15	1000
5	40	100	60	1	2400
6	40	100	60	5	1600
7	40	100	60	10	1000
8	40	100	60	1	1600
9	40	100	60	5	2400
10	40	100	60	15	2400
11	40	100	60	10	2400
12	40	100	60	1	1000
13	40	100	60	20	2400
14	40	100	60	10	1600
15	40	100	60	15	1600

2.5. Kristal Gelişimi için Soğutma Prosesinin Optimizasyonu

Bir önceki deneme planına göre üretilen örneklerde gerçekleştirilen analizler, optimum toffee tipi yumuşak şekerleme sonokristalizasyonun koşullarının 20 dk süre, 60°C sıcaklık ve 352 W güç olduğunu göstermiştir. Bu aşamada ise, bu değerler baz alınarak sonokristalizasyon sonrası toffee şekerleme proses koşullarının son ürün başlıca kalite özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, 352 W ve 528 W (1600 ve 2400 mA) güçlerinde, 60°C'de 20 dk, %100 genlik ile 40 kHz'de sonokristalizasyon uygulanan örnekler, 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 dk süre ile 60, 65 ve 70°C'de bekletildikten sonra ekstrüdere beslenerek toffee şekerleme örnekleri hazırlanmıştır. Kontrol örneği olarak konvansiyonel yöntemle hazırlanan ekstrüder sonrası toffee şekerleme kullanılmış olup, bu aşamadaki toplam örnek sayısı 37'dir. Proses koşullarını içeren deneme planı, Çizelge 2.3'de verilmiştir. Bu deneme planı ile üretilen örnekler nihai ürün niteliği taşıdığından dolayı tekstür profil analizi (TPA), renk, mikroyapı, duyu, su aktivitesi, nem ve reoloji analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.3. Sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının kristal gelişimi deneme planı

Örnek	Frekans (kHz)	Genlik (%)	Akım (mA)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1.1.1	40	100	1600	60	0
1.1.2	40	100	1600	60	2
1.1.3	40	100	1600	60	4
1.1.4	40	100	1600	60	6
1.1.5	40	100	1600	60	8
1.1.6	40	100	1600	60	10
1.2.1	40	100	1600	65	0
1.2.2	40	100	1600	65	2
1.2.3	40	100	1600	65	4
1.2.4	40	100	1600	65	6
1.2.5	40	100	1600	65	8
1.2.6	40	100	1600	65	10
1.3.1	40	100	1600	70	0
1.3.2	40	100	1600	70	2
1.3.3	40	100	1600	70	4
1.3.4	40	100	1600	70	6
1.3.5	40	100	1600	70	8
1.3.6	40	100	1600	70	10
2.1.1	40	100	2400	60	0
2.1.2	40	100	2400	60	2
2.1.3	40	100	2400	60	4
2.1.4	40	100	2400	60	6
2.1.5	40	100	2400	60	8
2.1.6	40	100	2400	60	10
2.2.1	40	100	2400	65	0
2.2.2	40	100	2400	65	2
2.2.3	40	100	2400	65	4
2.2.4	40	100	2400	65	6
2.2.5	40	100	2400	65	8

Çizelge 2.3. Sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının kristal gelişimi deneme planı (Devamı)

2.2.6	40	100	2400	65	10
2.3.1	40	100	2400	70	0
2.3.2	40	100	2400	70	2
2.3.3	40	100	2400	70	4
2.3.4	40	100	2400	70	6
2.3.5	40	100	2400	70	8
2.3.6	40	100	2400	70	10
Kontrol (ES)	-	-	-	-	-

ES: Ekstrüder sonrası

2.6. Nem Miktarı ve Su Aktivitesi Tayini

Toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinde nem miktarı tayini gravimetrik teknik kullanılarak, vakumlu etüvde 105°C’de sabit ağırlığa kadar kurutularak belirlenmiştir (Periche, Heredia, Escriche, Andrés ve Castelló, vd., 2015). Su aktivitesi değerleri, su aktivitesi tayin cihazı ve Gok, Toker, Palabiyik ve Konar (2020) tarafından uygulanan yöntem ile tayin edilmiştir. Her bir şekerleme örneğinden 2 g alınmış ve Lab-ana AW (Novasina, İsviçre) kullanılarak 20.0±2.00°C’de su aktivitesi (A_w) değerleri tespit edilmiştir. Nem miktarı ve su aktivitesi tayinleri üç tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

2.7. Tekstür Profil Analizi (TPA)

Toffee tipi yumuşak şekerleme örnekleri, 28 mm çap ve 20 mm yüksekliğe sahip olarak hazırlandıktan sonra tekstürel özellikleri (TA-XT, Stable Microsystems, New Castle, USA) belirlenmiştir. Cihaz 5 kg yük hücresi ile donatılmış olup, P/2 prob kullanılmıştır. Test parametreleri; test öncesi hız 1.00 mm/s, test hızı 5.00 mm/s, test sonrası hız 5.00 mm/s, mesafe 3 mm ve kuvvet 5.0 g olarak ayarlanmıştır. Elde edilen kuvvet-zaman kurveleri kullanılarak sertlik, koheziflik, elastikiyet, çiğnenebilirlik, sakızimsılık ve geri kazanım değerleri belirlenmiştir. Tekstür analizleri beş tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

2.8. Renk Tayini

Şekerleme hamuru örneklerinin renk özellikleri arasında önemli fark olup olmadığının belirlenmesi amacı ile $\Delta E_{a,b}$ değerleri hesaplanmıştır. $\Delta E_{a,b}$ 3.0 üzerinde olması, gözle fark

edilebilir nitelikte renk değişimi olarak kabul edilmektedir (Periche vd., 2015). Bu değerin hesaplanmasında, konvansiyonel yöntemler ile hazırlanmış toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin renk özellikleri referans olarak alınmıştır. Şekerleme örneklerinin renk değerleri kolorimetre cihazı (CR400, Konica Minolta, Tokyo, Japonya) ile belirlenmiştir. Örneklerin L* (parlaklık), a* (± kırmızı-yeşil) ve b* (± sarı-mavi) değerleri ölçülmüş ve bu değerler Eşitlik (1), (2) ve (3) kullanılarak örneklere ait kroma (C*), hue açısı (h°) ve $\Delta E_{a,b}$ değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Analizler beş tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$h^* = \arctan (b^*/a^*) \quad (2)$$

$$\Delta E_{a,b} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3)$$

2.9. Camsı Geçiş Sıcaklığı Tayini

Şekerleme hamuru örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) (TA Q20, TA Instruments, USA) cihazı ve Ahmed, Ramaswamy ve Pandey (2006) tarafından kullanılan yöntem ile belirlenmiştir.

2.10. Mikroyapı Analizi

Örneklerin mikroyapısal özellikleri polarize ışık mikroskopu (Leica DM 2500, Almanya) ve 40x lens ile Mendenhall ve Hartel (2016) tarafından kullanılan yöntemle belirlenmiştir. Bu amaçla, örnekler ilk önce küçük küplere kesildikten sonra kahve öğütücüsünde öğütülmüş ve 1:1 (w:w) şeklinde oda sıcaklığında saf su ile seyreltilmiştir. Homojen karışımdan bir iki damla alınıp polarize ışık altında incelenmiştir. Örnek görüntüleri rastgele alanlardan seçilmiş ve her örnekten en az 3 görüntü alınmıştır.

2.11. Viskoelastik Özellikler

Şekerleme örneklerinin viskoelastik özellikleri Schmidt, Bornmann, Schuldt, Schneider ve Rohm (2018) tarafından kullanılan yöntem ve peltier sistem ve paralel plaka ile donatılmış kontrollü gerilim reometresi (TA Instruments, Discovery HR-2, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. Şekerleme örnekleri bir makas yardımıyla prob boyutuna küçültüldükten sonra silindirik örnekler alt plakaya yerleştirilmiş ve boşluk, minimum 10 Newton'luk bir kuvvet elde edilene kadar manuel bir şekilde indirilmiştir. Sıcaklık tarama testleri, %0.003 gerinim ve

1 rad/s frekansta 2.5°C/dk ısıtma hızı ile 30°C'den 70°C'ye ısıtma şeklinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz tarafından sağlanan yazılım kullanılarak depo (G') ve kayıp modülü (G'') değerleri belirlenmiştir.

2.12. Duyusal Analiz

Toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin duyusal özellikleri, eğitimli panelistler (2 erkek 6 kadın, toplam 8 panelist, 25-42 yaş) tarafından görünüm, renk, koku, iç yapı, genel tekstür ve sertlik dikkate alınarak 7 noktalı skala (1 = aşırı kötü, 7 = aşırı iyi) kullanılarak belirlenmiştir (Gok vd., 2020).

2.13. İstatistiksel Analiz

Tüm aşamalarda yürütülen analizlerin sonuçları ortalama \pm standart sapma olarak hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarının istatistiki olarak önemini belirlemek için ANOVA varyans analizi Tukey testi uygulanmıştır. Design Expert (Stat-Ease Inc. version 7.0, Minneapolis, USA) yazılımı kullanılarak farklı model ve etkileşim terimlerinin regresyon katsayıları belirlenmiştir. İstatistiksel analizler %95 güven aralığında gerçekleştirilmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Toffee Tipi Şekerleme Hamuru Olgunlaştırma Prosesi için Sonokristalizasyon Güç ve Uygulama Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Endüstriyel üretim ölçeğinde kristalizasyon başlangıç aşamasındaki toffee tipi şekerleme hamuru merkez sıcaklık değeri (60°C) dikkate alınarak, bu sıcaklık değerinde uygulanan sonokristalizasyon sonunda, endüstriyel üretimde kristalizasyonunu tamamlamış şekerleme hamuru ile aynı özelliklere (özellikle tekstürel açıdan) ulaşılması amacıyla US süre ve akım (güç) parametreleri optimize edilmiştir. Bu aşamada bağımsız değişkenlerin toffee tipi şekerlemelerin karakterizasyonunda yüksek öneme sahip olan ve kristalizasyon düzeyi hakkında da öngörü edinilmesini sağlayan bir parametre olarak sertlik değeri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

3.1.1. Sonokristalizasyonun toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin sertlik, nem miktarı, su aktivitesi ve camısı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri üzerine etkisi

Örneklerin sertlik değerleri 70.8-1065.6 g aralığında değişiklik göstermiştir (Çizelge 3.1). Ayrıca konvansiyonel toffee tipi şekerleme üretiminde uygulanan kristalizasyon işlemi sonundaki ürünün sertlik değeri 785.8 g olarak belirlenmiştir. Sonokristalizasyon uygulamasındaki süre ve akım değerlerinin şekerleme örneklerinin sertliği üzerindeki etkisi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

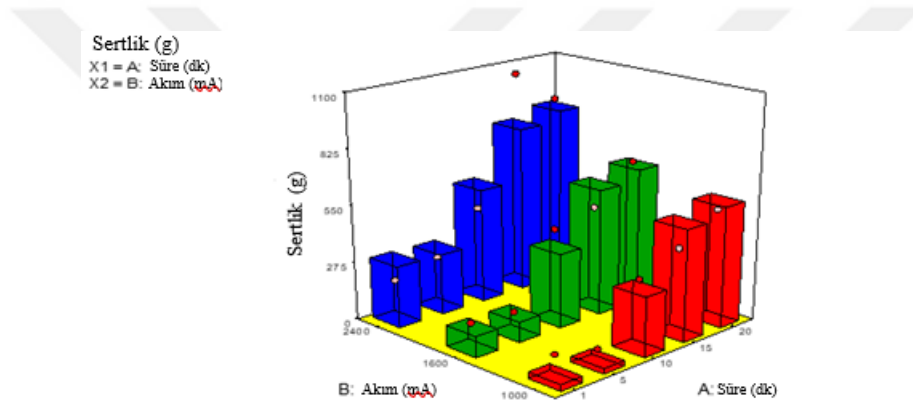
Çizelge 3.1. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının 0. dakika sertlik, nem miktarı ve su aktivitesi değerleri

Run	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Akım (mA)	Sertlik (g)	Nem (g/100 g)	Su Aktivitesi	T _g (°C)
1	60	20	1000	546.6±45.3	7.40±0.02	0.434±0.001	34.79
2	60	20	1600	676.5±39.7	7.90±0.09	0.469±0.001	35.16
3	60	5	1000	70.8±19.3	7.74±0.08	0.427±0.003	34.7
4	60	15	1000	417.8±62.8	7.40±0.12	0.428±0.002	35.4
5	60	1	2400	194.5±38.5	6.80±0.21	0.426±0.001	35.31
6	60	5	1600	105.5±6.89	7.04±0.14	0.430±0.002	34.52
7	60	10	1000	332.4±102.9	7.10±0.11	0.423±0.002	35.48
8	60	1	1600	121.9±17.8	6.64±0.13	0.427±0.002	35.15
9	60	5	2400	249.1±33.3	6.78±0.07	0.431±0.001	34.59
10	60	15	2400	1065.6±100.2	6.28±0.05	0.424±0.006	35.17
11	60	10	2400	439.8±41.4	7.37±0.11	0.442±0.003	35.17
12	60	1	1000	121.5±19.1	7.24±0.15	0.438±0.002	34.88
13	60	20	2400	902.1±73.7	7.20±0.12	0.482±0.008	34.4
14	60	10	1600	449.7±76.7	7.15±0.11	0.441±0.001	35.39

Çizelge 3.1. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının 0. dakika sertlik, nem miktarı ve su aktivitesi değerleri (Devamı)

15	60	15	1600	500.3±77.5	6.98±010	0.414±0.001	35.4
Kontrol				785.8±31.4	6.65±0.15	0.495±0.008	35.12
Order				ME*	ME	ME*	ME
R²				0.8820	0.5740	0.6952	0.2603
Adjusted-R²				0.7935	0.2545	0.4666	-0.082
Predicted-R²				0.5852	-0.4976	-0.0716	0.0284
Adeq Precision				9.139	4.508	5.692	3.206

*Significant, P<0.05. Ortalama ± Standart Sapma. ME: Main Effect.

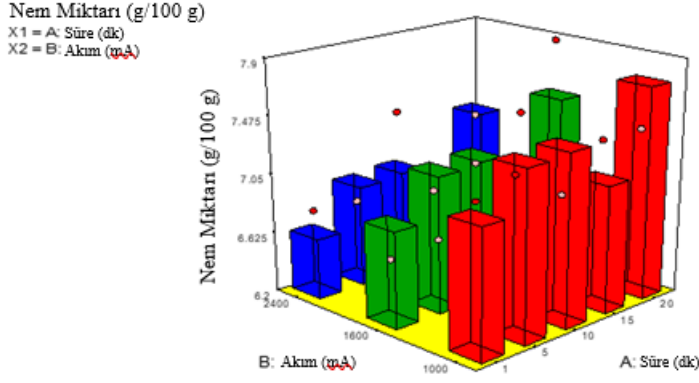


Şekil 3.1. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurları sertliği üzerinde US akım ve süresinin etkisi (Kırmızı, yeşil ve mavi sütunlar sırasıyla 1000, 1600 ve 2400 mA akımda sonokristalizasyona maruz bırakılan örnekleri temsil etmektedir)

Şekil 3.1 baz alındığında, akım değeri sabit tutulduğu takdirde, süre arttıkça sertliğin arttığı ve süre sabit tutulduğu takdirde, akım arttıkça sertliğin arttığı söylenebilir. Sertlikteki bu değişimler, US indüklü kavite etkisi ile ilişkilendirilebilir. Ultrasonik ses dalgaları bir ortamda ilerlerken çeşitli fiziksel etkilere yol açabilmektedir. Bu etkiler arasında kavite olgusu, gaz kabarcıklarının oluşumu ve çökmesinin yanı sıra mikroakışların veya çarpışmaların oluşumuna yol açtığından dolayı en önemlisidir. Gaz kabarcıklarına ilişkin kısım katı çekirdeklenmesini teşvik ederken, mikroakışlar veya çarpışmalar, arayüzeyde ısı ve kütle transferi proseslerini geliştirebilir. Dahası, halihazırda oluşmuş kristaller ardışık akustik şok dalgalarına maruz bırakıldığı takdirde parçalanabilir. Tüm bu olgular, son ürünlerdeki kristal boyut dağılımını ve kristal morfolojisini etkilemektedir (Baillon, Espitalier, Cogne, Peczalski ve Louisnard, 2014).

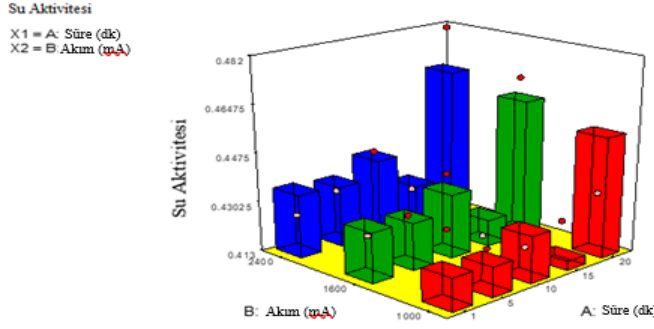
Ultrasonik dalgalar bir sıvı içerisinde ilerlerken, akustik kavitasyon adı verilen bir olgu meydana gelebilir. Akustik kavitasyon, sıkışma ve genleşme fazları sırasında sıvıda kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve patlayarak çökmesine karşılık gelmektedir. Harzali, Baillon, Louisnard, Espitalier ve Mgaidi (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, bir hava kabarcığının akustik kavitasyonu simüle edilmiş ve kabarcık çapının gelişimi, kabarcık etrafındaki ivmelenme ve kabarcık merkezindeki basınç gösterilmiştir. Bu simülasyon sonucunda belirli bir çökme anında, kabarcıkta çok yüksek bir sıcaklığın yanı sıra çok yüksek bir basınç (yaklaşık 1 GPa) ile çökme sonrası sıvı çevresinde şiddetli bir ivmelenme olduğu gözlenmiştir. Yine de US'un kristalizasyon üzerindeki etkisine ilişkin uygun mekanizmalar hala net değildir. Bununla birlikte bazı teorik mekanizmalar öne sürülmüştür; (i) Kabarcık çökmesi sonucu sıcaklık ve basınç gradyanları ve buna eşlik eden şok dalgalarının yarattığı aşırı ısıtılma, (ii) ardından meydana gelen hızlı yerel soğuma hızlarının aşırı doyumluğun artırılmasında önemli bir rol oynaması, (iii) lokalize basınç artışlarının kristalizasyon sıcaklığını düşürmesi ve (iv) kavitasyon olgusunun, çekirdeklenme ile ilgili uyarım enerjisi bariyerlerinin aşılmasını sağlaması (Mullin, 2001; De Castro ve Priego-Capote, 2007). Özetle, toffee tipi yumuşak şekerleme hamurlarının US prosesine maruz bırakılması sonucu, ürün içerisinde meydana gelen kavitasyon ve diğer fiziksel etkiler sayesinde çekirdeklenmeyi tetiklediği söylenebilir.

Bununla birlikte, daha uzun sürelerde yüksek güçlü US prosesine maruziyet, ürün sertliğini arttırmıştır. Bu etki, artan güç ve sürelerde daha fazla oluşan kavitasyon kabarcıklarının daha şiddetli patlaması sonucu daha fazla lokalize sıcaklık ve basınç gradyanlarının oluşumu ile büyük kristallerin parçalanması ve küçük ama daha yüksek sayıda kristal oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca bu lokalize sıcaklık ve basınç gradyanları, daha yüksek bir süper-doygunluk koşulu oluşturabilir. Oubani, Abbas, Srour ve Romagnoli (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, sonokristalizasyon işlem parametrelerinin partikül boyutu üzerindeki etkisi incelenmiş ve daha yüksek US güç girişi ve daha uzun sürelerin daha fazla nükleasyon noktası ve daha küçük partikül boyutu ile sonuçlandığı bildirilmiştir. Benzer şekilde, sonikasyon süresinin artırılması ile kristal üretim hızının arttığı ve ortalama kristal boyutunun küçüldüğü belirtilmiştir (Jamshidi, Rossi, Saffari, Gavriilidis ve Mazzei, 2016).



Şekil 3.2. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının nem değeri üzerinde US akım ve süresinin etkisi (Kırmızı, yeşil ve mavi sütunlar sırasıyla 1000, 1600 ve 2400 mA akımda sonokristalizasyona maruz bırakılan örnekleri temsil etmektedir)

Konvansiyonel toffee tipi yumuşak şekerleme üretiminde uygulanan kristalizasyon işlemi sonundaki ürün nem miktarı 6.65 ± 0.15 g/100 g olarak bulunmuştur. US destekli kristalizasyon ile üretilen toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin nem miktarları ise dar bir aralıkta (6.28-7.98) değişkenlik göstermiştir (Çizelge 3.1). Sonokristalizasyon uygulamasındaki süre ve akım değerlerinin şekerleme örneklerinin nem miktarı üzerindeki etkisi Şekil 4.2'dedir. Genel olarak, US uygulamasının örneklerin nem miktarı üzerinde ihmal edilebilir etkilere yol açtığı söylenebilir. Ayrıca çalışmada elde edilen nem miktarı sonuçları, Hartel vd. (2018) tarafından son ürün için 6.0-12.0 g/100 g olarak belirtilen nem miktarı aralığına uygundur. Nem miktarı, şekerleme ürünlerinin tekstürel özellikleri ve raf ömrü stabilitesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Şekerleme ürünlerinin nem miktarındaki farklılıklar, kristalizasyon, yapışkanlık, ransidite, yapı problemleri gibi kalite problemlerine yol açabilmekte olup, ürünlerin fiziksel özelliklerini etkilemektedir (Burey vd., 2009; Da Silva vd., 2016). Dolayısıyla elde edilen bu sonuçlar ürün kalitesi açısından olumlu olarak belirtilebilir.



Şekil 3.3. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının su aktivitesi üzerinde US akım ve süresinin etkisi (Kırmızı, yeşil ve mavi sütunlar sırasıyla 1000, 1600 ve 2400 mA akımda sonokristalizasyona maruz bırakılan örnekleri temsil etmektedir)

Konvansiyonel toffee tipi yumuşak şekerleme üretiminde uygulanan kristalizasyon işlemi sonundaki ürün su aktivitesi 0.495 ± 0.008 olarak belirlenmiştir. US destekli kristalizasyon ile üretilen toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin su aktivitesi değerleri ise 0.414-0.482 arasında değişiklik göstermiştir (Çizelge 3.1). Ayrıca sonokristalizasyon uygulamasındaki süre ve akım değerlerinin şekerleme örneklerinin su aktivitesi değerleri üzerindeki etkisi Şekil 3.3'dedir. Çiğnenebilir şekerlemelerin su aktivitesi düzeylerinin 0.45-0.60 aralığında olduğu belirtilmiştir (Ergun, Lietha ve Hartel, 2010). Şekil 3.3'de de görülebildiği gibi, düşük güç ve sürelerde US uygulanan toffee şekerleme hamurları, kontrol örneğine kıyasla daha düşük su aktivitesi değerlerine sahip olmuşlardır. Aksine, US güç ve süresinin artırılması ile kontrol örneğine yakın değerler elde edilmiştir. Nem miktarındaki değişimler ihmal edildiğinden, elde edilen sertlik sonuçları ile su aktivitesi değerleri karşılaştırıldığında, artan US güç ve süresi ile artan su aktivitesi değerlerinin daha yüksek bir sertliğe yol açtığı görülebilmektedir.

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), bir materyalin camsı halden elastik hale geçtiği sıcaklık aralığı olarak tanımlanabilir. Amorf camsı bir materyal yüksek bir iç viskozite ve düşük iç hareketliliğe sahipken, elastik halde daha sıvı benzeridir (Wang, 2017). US destekli kristalizasyon ile üretilen toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin T_g değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Ayrıca konvansiyonel toffee tipi şekerleme üretiminde uygulanan kristalizasyon işlemi sonundaki ürün T_g değeri 35.12°C olarak bulunmuştur. Genel itibarıyla, US uygulamasının toffee şekerleme hamurlarının T_g değerlerinde bir farklılık yaratmadığı belirtilebilir. Bu durumda, US uygulamasının toffee tipi şekerleme hamurun şeker bileşiminde herhangi bir degradasyona yol açmadığı da belirtilebilir.

3.1.2. Sonokristalizasyonun toffee tipi yumuşak şekerlemelerin duyuşal özellikleri üzerine etkisi

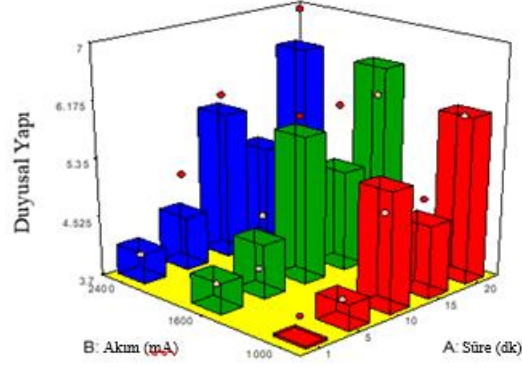
Duyusal değerlendirme, gıda bileşiminde yeni bileşenlerin ve proseste farklı teknoloji ve tekniklerin kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi ile son ürün tüketici tarafından beğenisini değerlendirmek için kritik öneme sahiptir (Sarabandi, Jafari, Mahoonak ve Mohammadi, 2019). Alternatif ve yenilikçi proses geliştirme çalışmalarında, yalnızca bu yaklaşımların maliyet, verimlilik gibi değişkenler açısından avantajlar sağlama potansiyeli dikkate alınmamalı, aynı zamanda geliştirilen yöntemin son ürün duyuşal özelliklerine etkileri de göz önünde tutulmalıdır (Di Monaco, Miele, Cabisidan ve Cavella, 2018). Bu zorunluluk, özellikle haz almak için tüketilen gıdalar için daha kritik öneme sahiptir. Bu gıdaların başlıcası da şekerlemelerdir. Toffee tipi çiğnenebilir yumuşak şekerleme örneklerinde sonokristalizasyon kullanımı sonrası farklı bekleme süre ve sıcaklığına bağlı olarak bazı duyuşal (yapı, genel tekstür ve sertlik) özelliklere ait eğitimli panelistler tarafından gerçekleştirilen değerlendirme sonuçları Çizelge 3.2'de yer almaktadır. Ayrıca US akım ve süresinin duyuşal yapı, genel tekstür ve sertlik üzerine etkisi sırasıyla Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının duyuşal özellikleri

Run	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Akım (mA)	Yapı (İç)	Genel Tekstür	Sertlik
1	60	20	1000	6.00±0.00	6.00±0.00	6.00±0.00
2	60	20	1600	6.00±0.00	6.00±0.00	6.00±0.00
3	60	5	1000	4.00±0.00	4.00±0.00	4.00±0.00
4	60	15	1000	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
5	60	1	2400	4.00±0.00	4.00±0.00	4.00±0.00
6	60	5	1600	4.00±0.00	4.00±0.00	4.00±0.00
7	60	10	1000	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
8	60	1	1600	4.00±0.00	4.00±0.00	4.00±0.00
9	60	5	2400	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
10	60	15	2400	4.00±0.00	4.00±0.00	4.00±0.00
11	60	10	2400	6.00±0.00	6.00±0.00	6.00±0.00
12	60	1	1000	4.00±0.00	4.00±0.00	4.00±0.00
13	60	20	2400	7.00±0.00	7.00±0.00	7.00±0.00
14	60	10	1600	6.00±0.00	6.00±0.00	6.00±0.00
15	60	15	1600	6.00±0.00	6.00±0.00	6.00±0.00
Order				ME	ME	ME
R²				0.7679	0.7679	0.7679
Adjusted-R²				0.5937	0.5937	0.5937
Predicted- R²				0.1839	0.1839	0.1839
Adeq Precision				6.078	6.078	6.078

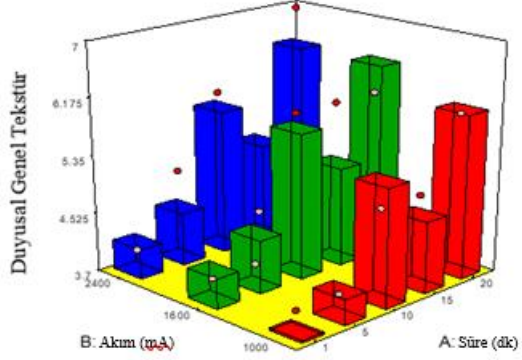
*Significant. P<0.05. Ortalama ± Standart Sapma, ME: Main Effects

Duyusal Yapı
X1 = A: Süre (dk)
X2 = B: Akım (mA)



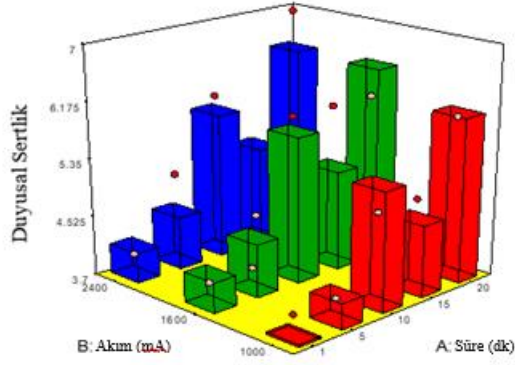
Şekil 3.4. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının yapı özelliklerinin duyusal değerlendirilmesi üzerinde US akım ve süresinin etkisi (Kırmızı, yeşil ve mavi sütunlar sırasıyla 1000, 1600 ve 2400 mA akımda sonokristalizasyona maruz bırakılan örnekleri temsil etmektedir)

Duyusal Genel Tekstür
X1 = A: Süre (dk)
X2 = B: Akım (mA)



Şekil 3.5. 60°C'de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının genel tekstür özelliklerinin duyusal değerlendirilmesi üzerinde US akım ve süresinin etkisi (Kırmızı, yeşil ve mavi sütunlar sırasıyla 1000, 1600 ve 2400 mA akımda sonokristalizasyona maruz bırakılan örnekleri temsil etmektedir)

Duyusal Sertlik
X1 = A: Süre (dk)
X2 = B: Akım (mA)



Şekil 3.6. 60°C’de sonokristalizasyon uygulanan toffee şekerleme hamurlarının sertlik özelliklerinin duyuşal değeriendirilmesi üzerinde US akım ve süresinin etkisi (Kırmızı, yeşil ve mavi sütunlar sırasıyla 1000, 1600 ve 2400 mA akımda sonokristalizasyona maruz bırakılan örnekleri temsil etmektedir)

Örneklerin özellikle görsel (görünüm ve renk) ile koku özellikleri, tüm eğitimli panelistler tarafından en yüksek düzeyde (7.00) puanlandığından dolayı Çizelge 3.2’de yer almamıştır. Şekil 3.4’de verilen duyuşal yapı sonuçları dikkate alındığında, ultrasonik güç girişindeki bir artışla, yani akım ve sürenin artırılması ile örneklerin duyuşal yapı özelliklerinin geliştiğı söylenebilir. Bunun muhtemel sebebi, artan ultrasonik güç girişiyle ortamda daha fazla kavitasyonun oluşması sonucu daha fazla ve küçük yapıda homojen kristalizasyonun meydana gelmesidir. Buna uygun olarak, artan güç girişiyle duyuşal genel tekstür ve sertlik parametreleri de gelişmiştir. US akım ve süresindeki bir artış, ortamda daha fazla kavitasyon kabarcığı oluşumunu indükleyecektir. Yüksek US güç girişiyle oluşan bu kabarcıkların daha şiddetli patlaması sonucu kabarcık etrafında ciddi mikroakışlar meydana gelecek ve daha yüksek lokalize sıcaklık ve basınç gradyanları oluşacaktır. Nihayetinde daha fazla noktada süpersaturasyon meydana gelecek ve dolayısıyla daha homojen bir kristallenme gerçekleşecektir. Ayrıca oluşan büyük kristaller ortama giren US enerjisi ile kırılacak ve küçük ama çok sayıda kristalin oluşumu tetiklenecektir. Sonuç olarak, uzun sürelerde (20 dakika) ve yüksek güçte (1600 ve 2400 mA) daha fazla nükleasyon noktası oluşumu ile daha homojen ve küçük boyutlu kristal oluşumunun tetiklenmesi sayesinde duyuşal parametreleri geliştirilmiş örneklerin eldesi mümkün olmuştur.

Endüstriyel üretim sırasında toffee tipi şekerleme hamurunun bir önceki proses basamağı olan çekme işlemi sonrası ortalama sıcaklık değeri (60°C) dikkate alınarak uygulanan sonokristalizasyon sonucu elde edilen ve yapısal özellikler ile ilgili eğitimli panelist değeriendirmeleri yanı sıra tekstür analizi sonucu belirlenen ve kristalizasyon düzeyi ile ilişkili olan sertlik değeriinin üzerinde US akım değeri ve uygulama süresinin etkileşimleri,

Şekil 3.7’de verilmiştir. Optimizasyon, konvansiyonel üretim ile elde edilen şekerleme hamuru sertlik özelliği (Hedef: 785 g) baz alınarak gerçekleştirilmiş olup, duyuşal yapı ve genel tekstür yanıtları ise maksimize edilmiştir. Bu aşama için elde edilen optimum değerler, sırasıyla 0.826028 ve 0.783844 desirability değerleri ile 1600 ve 2400 mA akımda 20 dakika süreli sonokristalizasyon olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, bir sonraki aşama olan toffee hamurlarında kristal gelişiminin optimizasyonu için kullanılacak şekerleme hamurlarının üretiminde uygulanacak US gücü ve süresi 2400 ve 1600 mA akımda 20 dakika olarak belirlenmiştir.



Design-Expert® Software

Sertlik (g)

● Design Points

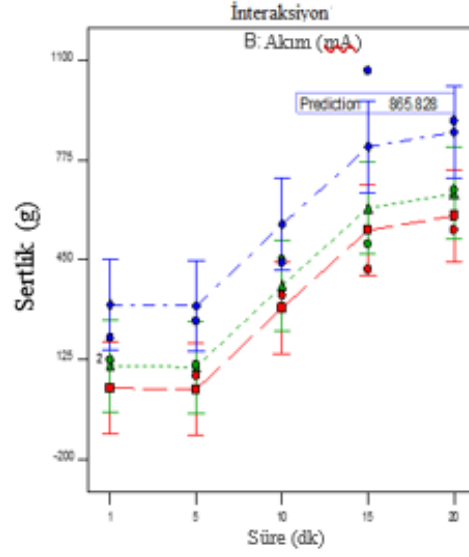
■ B1 1000

▲ B2 1600

◆ B3 2400

X1 = A: Süre (dk)

X2 = B: Akım (mA)



Design-Expert® Software

Duyusal Yapı

● Design Points

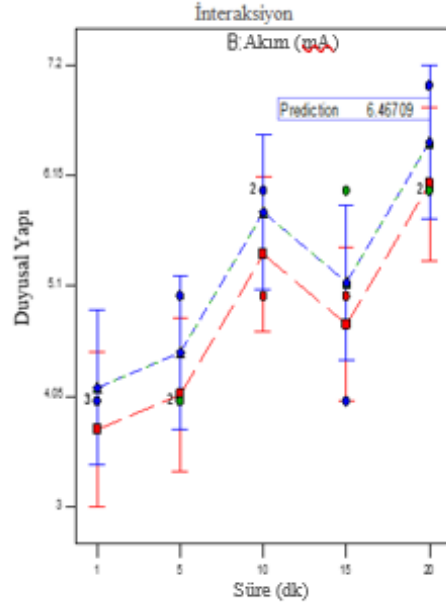
■ B1 1000

▲ B2 1600

◆ B3 2400

X1 = A: Süre (dk)

X2 = B: Akım (mA)



Design-Expert® Software

Duyusal Genel

Tekstür

● Design Points

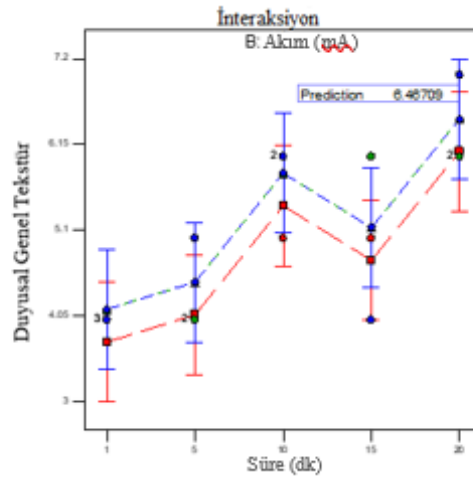
■ B1 1000

▲ B2 1600

◆ B3 2400

X1 = A: Süre (dk)

X2 = B: Akım (mA)



Şekil 3.7. Optimizasyon yanıt özelliklerinin etkileşimi

3.2. Kristal Gelişimi için Soğutma Prosesinin Optimizasyonu

Optimum toffee tipi yumuşak şekerleme sonokristalizasyon koşulları, 20 dk süre, 60°C sıcaklık ve 352 ve 528 W güç olarak belirlenmiştir. Bu aşamada ise, sonokristalizasyon sonrası toffee şekerleme prosesi koşullarının son ürün başlıca kalite özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, 352 ve 528 W (1600 ve 2400 mA) güçlerinde, 60°C'de 20 dk, %100 genlik ile 40 kHz'de sonokristalizasyon uygulanan örnekler, 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 dk süre ile 60, 65 ve 70°C'de bekletildikten sonra ekstrüdere beslenerek toffee şekerleme örnekleri hazırlanmıştır. Kontrol örneği olarak konvansiyonel yöntemle hazırlanan ekstrüder sonrası toffee şekerleme kullanılmış olup bu aşamadaki toplam örnek sayısı 37'dir. Elde edilen örneklerde kalite karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Nem miktarı ve su aktivitesi

Sakaroz kristalizasyon davranışı ile şekerleme ürünlerinin başlıca kalite özellikleri arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır (Gabarra ve Hartel, 1998). Örneğin, bu davranışın kontrolü ve modifikasyonu, çeşitli nişasta hidolizat şuruplarının ürün bileşimlerinde kullanımlarının başlıca nedenleri arasında yer almaktadır. Ayrıca son ürün fiziko-kimyasal özellikleri de sakaroz kristalizasyonu ile ilişkilidir. Bunların başında ise nem miktarı gelmektedir. Bütün şekerleme ürünlerinde nem miktarındaki değişiklikler, son ürün kalite özelliklerinde etki sahibidir (Spanenberg vd., 2019). Tüm gıda maddeleri için nem, tekstürel özellikler üzerinde belirleyici olup, sert şekerleme gibi bazı ürünlerde ise düşük düzeylerdeki değişim dahi dikkat çekici farklılıklara neden olabilir (Figiel ve Tajner-Czopek, 2006; Spanenberg vd., 2019). Çünkü şekerlemelerin nem düzeyindeki değişimler kristalizasyon, yapışkanlık, ransiditenin gelişimi ve hızlanması, yapı uygunsuzlukları, çiğnenebilirlik farklılıkları, sertlik, şekil verme sorunları, tekstürel üretim hataları gibi kalite sorunları ile karşılaşılmasına neden olabilir (Burey vd., 2009; Figiel ve Tajner-Czopek, 2006). Yüksek nem içeriği, şekerlemede internal moleküler hareketliliğe neden olabilir (Ergun vd., 2010). Ayrıca, su, bir plastikleştirici gibi rol oynayabilir. Ürünün nem içeriğinin azalması ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarında disosiyasyon ve jelatin zincirlerinin çapraz bağlanması ile sonuçlanan jelatin ve su molekülleri arasında yeni hidrojen bağlarının oluşumu gözlenebilir (Amjadi, Ghorbani, Hamishehkar ve Roufergarnejad, 2018). Nem miktarı şekerleme için büyük öneme sahip aroma bileşenlerinin salınımı ve algılanması üzerinde de etkilidir. Polar bileşikler, suda daha çok çözünür olmaları nedeniyle daha düşük düzeyde yapıda tutulur ve yapıdan daha kolay difüze olur. Düşük molekülü sakkaritler gibi çözünen

maddelerin varlığı, bu polar maddelerin salınımı ve difüzyonu üzerinde çözücü özelliğine sahip serbest su miktarında değişime neden olmalarından dolayı etkilenir (Pizzoni, Compagnone, Natale, D'Alessandor ve Pittia, 2015).

Bu çalışmada kontrol toffee örneklerinin nem miktarı 6.65 g/100 g olarak belirlenmiştir. Sonokristalizasyon uygulanan ve farklı koşullarda kristalizasyon süreci tamamlanan örneklerin nem miktarları ise, 6.14-6.685 g/100 g gibi dar bir aralıkta değişim göstermiştir (Çizelge 3.3). Dolayısı ile sonokristalizasyonun, toffee şekerleme ürünlerinin nem miktarı üzerindeki etkileri ihmal edilebilir düzeyde olarak tanımlanabilir. Nem miktarının son ürün kalite özellikleri üzerindeki etkisi dikkate alındığında bu olumlu bir sonuçtur. Ayrıca diğer özellikler ile kristalizasyon yöntemi arasındaki ilişkinin incelenmesi için de avantaj sağlamaktadır. Örneğin, tekstürel özelliklerdeki değişimin nem miktarı etkisinin ihmal edilerek incelenmesi mümkün olmuştur.

Çizelge 3.3. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin nem miktarı ve su aktivitesi değerleri

Örnek	Akım (mA)	Kristalizasyon Sıcaklığı (°C)	Kristalizasyon Süresi (dk)	Nem Miktarı (g/100 g)	Su Aktivitesi
1.1.1	1600	60	0	6.25±0.05 ^{ghijk}	0.524±0.002 ^{bcd}
1.1.2	1600	60	2	6.32±0.01 ^{efghi}	0.515±0.007 ^{cdef}
1.1.3	1600	60	4	6.44±0.04 ^{cdef}	0.514±0.002 ^{cdefg}
1.1.4	1600	60	6	6.14±0.04 ^{jk}	0.505±0.001 ^{fghij}
1.1.5	1600	60	8	6.27±0.03 ^{ghijk}	0.503±0.003 ^{fghij}
1.1.6	1600	60	10	6.50±0.05 ^{bcd}	0.507±0.03 ^{efghi}
1.2.1	1600	65	0	6.25±0.05 ^{ghijk}	0.524±0.002 ^{bcd}
1.2.2	1600	65	2	6.45±0.05 ^{cdef}	0.533±0.002 ^{ab}
1.2.3	1600	65	4	6.50±0.09 ^{bcd}	0.538±0.005 ^a
1.2.4	1600	65	6	6.64±0.04 ^b	0.526±0.005 ^{abc}
1.2.5	1600	65	8	6.39±0.08 ^{cdefg}	0.514±0.004 ^{cdefg}
1.2.6	1600	65	10	6.40±0.02 ^{cdefg}	0.512±0.001 ^{defgh}
1.3.1	1600	70	0	6.25±0.05 ^{ghijk}	0.524±0.002 ^{bcd}
1.3.2	1600	70	2	6.31±0.01 ^{efghi}	0.467±0.008 ^o
1.3.3	1600	70	4	6.19±0.02 ^{ijk}	0.504±0.001 ^{fghij}
1.3.4	1600	70	6	6.38±0.03 ^{defgh}	0.504±0.004 ^{fghij}
1.3.5	1600	70	8	6.13±0.07 ^k	0.477±0.001 ^{mno}
1.3.6	1600	70	10	6.26±0.04 ^{ghijk}	0.473±0.003 ^{mno}
2.1.1	2400	60	0	6.25±0.05 ^{ghijk}	0.524±0.002 ^{bcd}
2.1.2	2400	60	2	6.23±0.02 ^{hijk}	0.512±0.011 ^{defgh}
2.1.3	2400	60	4	6.32±0.02 ^{efghi}	0.507±0.001 ^{efghi}
2.1.4	2400	60	6	6.25±0.05 ^{ghijk}	0.501±0.002 ^{hijk}
2.1.5	2400	60	8	6.30±0.01 ^{fghij}	0.511±0.006 ^{efgh}
2.1.6	2400	60	10	6.35±0.05 ^{defgh}	0.504±0.004 ^{fghij}

Çizelge 3.3. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin nem miktarı ve su aktivitesi değerleri (Devamı)

2.2.1	2400	65	0	6.25±0.05 ^{ghijk}	0.524±0.002 ^{bcd}
2.2.2	2400	65	2	6.22±0.02 ^{hijk}	0.513±0.001 ^{cdefgh}
2.2.3	2400	65	4	6.55±0.05 ^{bc}	0.502±0.008 ^{ghij}
2.2.4	2400	65	6	6.38±0.08 ^{defgh}	0.511±0.004 ^{efgh}
2.2.5	2400	65	8	6.31±0.00 ^{efghi}	0.519±0.002 ^{cde}
2.2.6	2400	65	10	6.38±0.03 ^{defgh}	0.502±0.003 ^{ghij}
2.3.1	2400	70	0	6.25±0.05 ^{ghijk}	0.524±0.002 ^{bcd}
2.3.2	2400	70	2	6.31±0.01 ^{efghi}	0.489±0.001 ^{klm}
2.3.3	2400	70	4	6.39±0.01 ^{cdefg}	0.498±0.002 ^{ijk}
2.3.4	2400	70	6	6.47±0.02 ^{cde}	0.493±0.001 ^{jkl}
2.3.5	2400	70	8	6.45±0.05 ^{cdef}	0.484±0.001 ^{lmn}
2.3.6	2400	70	10	6.85±0.01 ^a	0.489±0.003 ^{klm}
Kontrol (ES)				6.65±0.15 ^b	0.495±0.008 ^{ijkl}

*Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (P<0.05)

Şekerleme teknolojisinde bir diğer önemli fiziko-kimyasal parametre ise su aktivitesidir. Su aktivitesi, gıda bileşiminde kullanılabilir su olup, gıdaların mikrobiyal stabilite ve raf ömrünü değerlendirmek için kullanılır (Mardani vd., 2019). Özellikle küçük molekül ağırlığına sahip olan sakkaritler olmak üzere tatlandırıcılar, duyu özellikler yanı sıra hidrokolloid matriksinin tekstürel özellikleri, sulu fazın viskozitesi ve su aktivitesi üzerinde önemli etkiye sahiptirler (Pizzoni vd., 2015). Su aktivitesindeki artış, aşırı kristalizasyon göstergesi olarak kabul edilebilir (Ergun vd., 2010). Çünkü gıda bileşimindeki serbest veya kullanılabilir su yüksek olursa, bu su yapıdan hızlıca ayrılarak şeker kristalizasyonuna öncülük edebilmektedir. Aşırı kristalizasyon ise şekerlemelerde sertleşmeye neden olabilir (Mardani vd., 2019). Bu çalışmada endüstriyel sistem ve konvansiyonel kristalizasyon tekniği ile hazırlanan toffee şekerleme örneklerinin su aktivitesi değerleri 0.495 olarak belirlenmiştir. Farklı sonokristalizasyon uygulanan toffee örnekleri için ise bu değer 0.467-0.538 aralığında değişim göstermiştir (Çizelge 3.3). 70°C’de kristal gelişimine bırakılan örneklere farklı sürede muhafaza uygulanması, genel olarak su aktivitesi değerlerinde düşüşe neden olmuştur. Ancak farklı sonokristalizasyon güç uygulamaları ile son ürün su aktiviteleri arasında bir ilişki belirlenmemiştir.

Su aktivitesi değerini düşürme etkisine sahip olan bir bileşen jelly tipi şekerlemelerde jel matriksini destekler ve jelatin zincirleri arasındaki interaksyonun gelişimine katkı sunar. Bu durumda jelin sertliğinde artış ve dolayısıyla çiğnenebilirlik değerinde yükselme ile karşılaşılabılır (Amjadi vd., 2018). Su aktivitesi aroma bileşenlerinin diffüzivitesini düşürerek aroma salınımı üzerinde etkili olur. Ancak, bu etkileşim için kullanılan şeker şurubunun

kimyasal özellikleri dikkate alınmalıdır. Çünkü farklı şeker şurupları için su aktivitesi dekstroz eşdeğeri ile birlikte düşüş gösterir (Lubberts ve Guichard, 2003). Dolayısı ile bu çalışma sonucunda tespit edilen su aktivitesi değerlerinin kontrol örneği ile benzer düzeye sahip olması için şeker şuruplarında gerçekleştirilecek minör değişimler yeterli olabilir. Ayrıca, tüm örnekler dikkate alındığında su aktivitesindeki değişimin kontrol örneğine göre ± 0.0867 olması, ihmal edilebilir bir etki olarak kabul edilebilir.

3.2.2. **Tekstür Profil Analizi (TPA)**

Şekerlemeler, ağız içindeki davranış değerlendirmesi ve algısında tekstürel özelliklerin büyük önem taşıdığı gıda maddelerindedir (De Mars ve Ziegler, 2001). Bu nedenle tekstürel özellikler başlıca kalite göstergeleri arasında yer almakta olup, tüketicilerin ürün kabul ve tercihi üzerinde etkilidirler (Da Silva vd., 2016). Şekerlemelerde tekstür çeşitli bileşen ve yapısal öğelerin makroskopik ve mikroskopik düzeyde etkileşimlerinin bir sonucudur (Periche vd., 2014). Gerçekleştirilen TPA ile toffee tipi yumuşak çiğnenebilir şekerleme örneklerinin başlıca tekstürel özellikleri (sertlik, elastikiyet, koheziflik, sakızimsılık, çiğnenebilirlik ve geri kazanım) ve bu özelliklerin kristalizasyon koşulları ile ilişkisi çalışma kapsamında incelenmiş olup, örneklere ait bulgular Çizelge 3.4'de yer almaktadır.

Bu çalışma sonucunda, farklı sonokristalizasyon koşullarının koheziflik dışındaki TPA parametreleri üzerinde önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir ($P < 0.05$). Şekerlemelerde sertlik artışı, kristalizasyon ve camsı geçiş veya jelatin jel ağı oluşumu kaynaklı olabilir (Mardani vd., 2019). Çalışma sonucunda kristalizasyon koşul ve yönteminin de bu kritik tekstür parametresi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.8). Özellikle yüksek güç kullanılarak uygulanan sonokristalizasyon sonrası elde edilen toffee tipi yumuşak çiğnenebilir şekerleme örneklerinin daha düşük güç uygulananlara göre daha yüksek sertliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Bu etkinin olası nedenleri arasında daha yüksek düzeyde kristalizasyon gerçekleşmesi ve/veya kristal morfolojisi ve paketlenmesi üzerindeki etki belirtilebilir. Ayrıca, 1600 mA sonokristalizasyon uygulaması sonrası kristal gelişimi için farklı sıcaklıklarda bekletilen örneklerde genel olarak sertlik değerinde artış gerçekleşirken, 2400 mA ile gerçekleştirilen işlem sonrasında ise bu değişimin zıt yönlü olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.4). Dolayısı ile kontrol örneği (1021.1 g) ile benzer sertlik özelliğine sahip toffee şekerleme elde edilmesi için hem US destekli kristalizasyon koşullarının hem de bu işlem sonrası kristal gelişimi için şartların (süre ve sıcaklık) dikkate alınması gerektiği tespit edilmiştir. Çiğnenebilir şekerde yüksek sertlik, ürün çiğnenebilirliği ve tekstürünü de olumsuz etkiler (Da Silva vd., 2016). Bu nedenle istenmeyen bir

özelliğidir. Ancak, şekerlemelerde düşük sertlik ve kolay penetrasyon, zayıf jel yapısının göstergelerindedir (Cappa vd., 2015). Dolayısıyla optimum koşullarda kristalizasyon gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca jelleşme ajanının konsantrasyonunun artırılması, pH'nın düşürülmesi, düşük DE değerine sahip glikoz şurubu kullanımı veya düşük DE değerleri glikoz şurubu kullanımında sakaroz/glikoz şurubu oranının azaltılması gibi yöntemler kullanılarak enstrümental sertlik modifiye edilebilir (De Mars ve Ziegler, 2001). Örneğin 40 DE mısır şurubunda düşük molekül ağırlığına sahip şekerlerin (örneğin glukoz) düzeyi oldukça fazla olup, bu durum şekerlemenin düşük camsı geçiş sıcaklığı değerine ve yapışkanlığa yatkınlığına sebep olabilir (Spanenberg vd., 2019). Yüksek maltozlu mısır şurupları kullanımı da daha sert ve aynı zamanda artmış yapışkanlığa sahip ürünlerle sonuçlanabilmektedir (Nowakowski ve Hartel, 2002). Düşük molekül ağırlığına sahip karbonhidratlar düşük camsı geçiş sıcaklığı değerlerine sahipken, yüksek moleküler ağırlığına sahip olanlarda ise daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı değerleri söz konusudur (Spanenberg vd., 2019). Eğer camsı geçiş sıcaklığı çok yüksek ise şekerleme sertliği artar ve kırılabilirlik gösterir (Ergun vd., 2010). Dolayısı ile sonokristalizasyon destekli toffee tipi yumuşak şekerlemede sertlik özelliğinin modifikasyonunda, proses süresinin verimlilik artışı için kısaltılması halinde, ürün bileşimindeki bazı değişikliklerden yararlanılması da mümkündür.

Çizelge 3.4. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin tekstür özellikleri

Örnek	Akım (mA)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sertlik (g)	Elastikiyet (mm)	Koheziflik
1.1.1	1600	60	0	567.8±7.5 ^{klm}	0.528±0.012 ^c	0.301±0.01 ^a
1.1.2	1600	60	2	584.6±19.9 ^{klm}	0.546±0.061 ^{bc}	0.274±0.03 ^a
1.1.3	1600	60	4	538.1±33.5 ^{lm}	0.591±0.060 ^{abc}	0.307±0.04 ^a
1.1.4	1600	60	6	676.2±79.1 ^{ijkl}	0.632±0.038 ^{abc}	0.346±0.02 ^a
1.1.5	1600	60	8	672.7±53.5 ^{ijkl}	0.540±0.025 ^{bc}	0.289±0.03 ^a
1.1.6	1600	60	10	709.4±49.4 ^{ijkl}	0.551±0.013 ^{bc}	0.279±0.00 ^a
1.2.1	1600	65	0	567.8±7.5 ^{klm}	0.528±0.012 ^c	0.301±0.01 ^a
1.2.2	1600	65	2	512.8±13.0 ^{lm}	0.554±0.024 ^{bc}	0.301±0.03 ^a
1.2.3	1600	65	4	448.3±11.7 ^m	0.581±0.070 ^{abc}	0.250±0.01 ^a
1.2.4	1600	65	6	455.7±32.1 ^m	0.616±0.040 ^{abc}	0.328±0.02 ^a
1.2.5	1600	65	8	676.6±17.9 ^{ijkl}	0.589±0.016 ^{abc}	0.302±0.03 ^a
1.2.6	1600	65	10	657.9±59.0 ^{ijkl}	0.513±0.009 ^c	0.261±0.01 ^a
1.3.1	1600	70	0	567.8±7.5 ^{klm}	0.528±0.012 ^c	0.301±0.01 ^a
1.3.2	1600	70	2	752.7±96.1 ^{hijk}	0.594±0.040 ^{abc}	0.223±0.02 ^a
1.3.3	1600	70	4	793.4±88.4 ^{ghij}	0.562±0.024 ^{abc}	0.259±0.00 ^a
1.3.4	1600	70	6	620.2±79.1 ^{klm}	0.511±0.033 ^c	0.252±0.00 ^a
1.3.5	1600	70	8	690.0±36.1 ^{ijkl}	0.578±0.041 ^{abc}	0.286±0.01 ^a
1.3.6	1600	70	10	843.7±22.4 ^{fghi}	0.624±0.102 ^{abc}	0.294±0.04 ^a
2.1.1	2400	60	0	1057.7±51.6 ^{cde}	0.616±0.045 ^{abc}	0.354±0.03 ^a

Çizelge 3.4. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin tekstür özellikleri (Devamı)

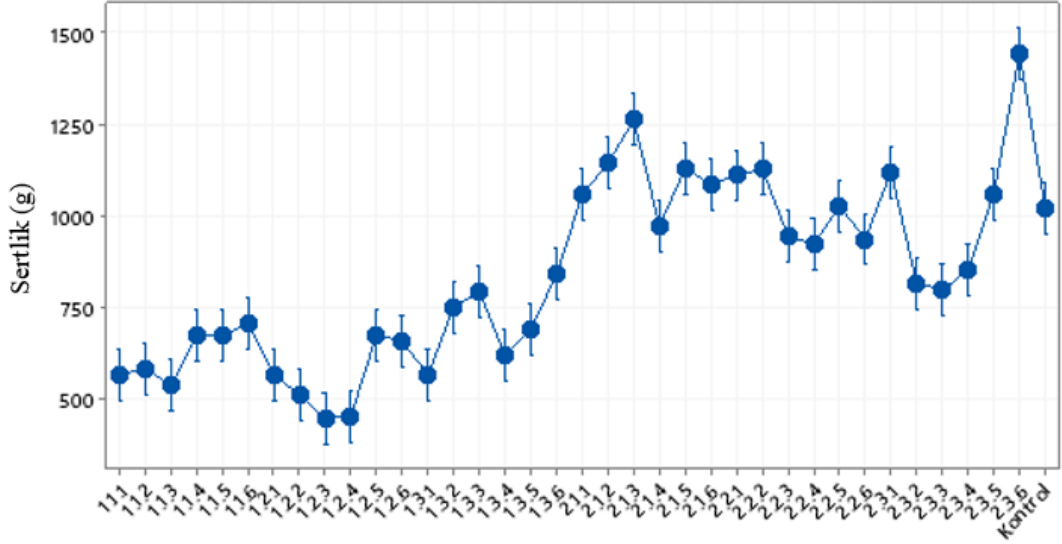
2.1.2	2400	60	2	1144.5±134.8 ^{bc}	0.763±0.108 ^{ab}	0.350±0.03 ^a
2.1.3	2400	60	4	1262.3±58.4 ^{ab}	0.691±0.069 ^{ac}	0.291±0.01 ^a
2.1.4	2400	60	6	973.5±15.3 ^{cdefg}	0.703±0.128 ^{abc}	0.326±0.03 ^a
2.1.5	2400	60	8	1130.5±82.4 ^{bcd}	0.608±0.024 ^{abc}	0.280±0.02 ^a
2.1.6	2400	60	10	1086.6±48.9 ^{bcd}	0.581±0.008 ^{abc}	0.239±0.01 ^a
2.2.1	2400	65	0	1110.5±86.2 ^{bcd}	0.570±0.047 ^{abc}	0.257±0.01 ^a
2.2.2	2400	65	2	1128.7±54.5 ^{bcd}	0.790±0.176 ^a	0.422±0.29 ^a
2.2.3	2400	65	4	943.4±66.5 ^{defgh}	0.699±0.112 ^{abc}	0.388±0.20 ^a
2.2.4	2400	65	6	924.0±56.3 ^{efgh}	0.648±0.045 ^{abc}	0.299±0.05 ^a
2.2.5	2400	65	8	1027.5±49.0 ^{cdef}	0.613±0.070 ^{abc}	0.263±0.03 ^a
2.2.6	2400	65	10	937.2±69.8 ^{defgh}	0.599±0.189 ^{abc}	0.352±0.17 ^a
2.3.1	2400	70	0	1110.5±86.2 ^{bcd}	0.570±0.047 ^{abc}	0.257±0.01 ^a
2.3.2	2400	70	2	817.8±35.8 ^{ghij}	0.562±0.029 ^{abc}	0.286±0.01 ^a
2.3.3	2400	70	4	798.2±45.8 ^{ghij}	0.610±0.078 ^{abc}	0.290±0.02 ^a
2.3.4	2400	70	6	852.2±51.6 ^{fghi}	0.610±0.068 ^{abc}	0.290±0.02 ^a
2.3.5	2400	70	8	1060.4±113.8 ^{cde}	0.599±0.065 ^{abc}	0.246±0.01 ^a
2.3.6	2400	70	10	1442.6±85.8 ^a	0.589±0.084 ^{abc}	0.296±0.01 ^a
Kontrol (ES)				1021.1±42.1 ^{cdef}	0.621±0.048 ^{abc}	0.231±0.01 ^a

*Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (P<0.05)

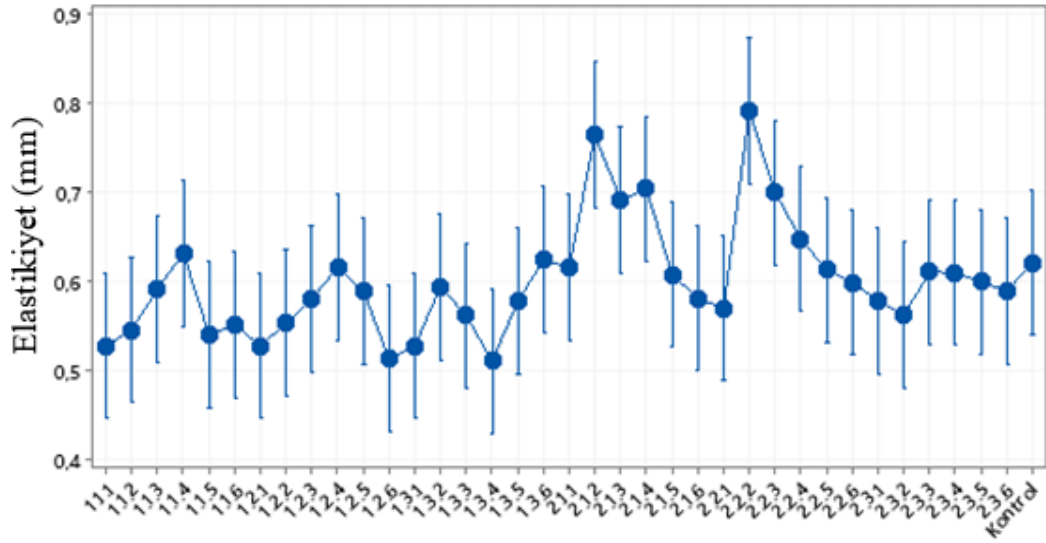
Kontrol örneği için 0.621 mm elastikiyet değeri belirlenmiş olup, çalışma kapsamında farklı koşullarda hazırlanan örneklerin ise bu tekstürel özelliklerinin 0.511-0.790 mm aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 3.4). Çalışma kapsamındaki değişkenlerin örneklerin elastikiyet değeri üzerinde önemli etkiye sahip oldukları belirlenmekle birlikte (P<0.05), süre ve sıcaklık değişimi ile bu özellik arasında ilişki tespit edilememiştir (Şekil 3.9). Bir maddenin kırılmadan önce iç bağlarının kuvvetini ifade eden koheziflik, dişler arasında sıkıştırılma derecesidir. Koheziflik, diğer TPA parametreleri ile korelasyon göstermeyen bir parametre olup, iç bağların sağlamlılığının göstergesidir (Mardani vd., 2019).

Farklı kristalizasyon koşullarına sahip örneklerin koheziflik değerleri arasında önemli farklılık tespit edilememiştir. Kontrol örneği için 0.231 olan bu değer, farklı koşullarda hazırlanmış örnekler için 0.246-0.422 aralığında (Çizelge 3.4) olmakla birlikte farklılığın önem taşımadığı görülmektedir (P>0.05). Önemli farklılık belirlenmemesi, jelatin çapraz bağlanmaları üzerinde sonokristalizasyonunun etkisinin sınırlı olması ile ilişkilendirilebilir. Çünkü jelatin molekülleri arasındaki çapraz bağların redüksiyonu, şekerleme koheziflik değerlerinde düşüşe neden olabilir (Amjadi vd., 2018). Ancak ileri çalışmalar ile bu parametreyi etkileyen diğer faktörlerin toffee şekerlemelerde incelenmesi yararlı olabilir.

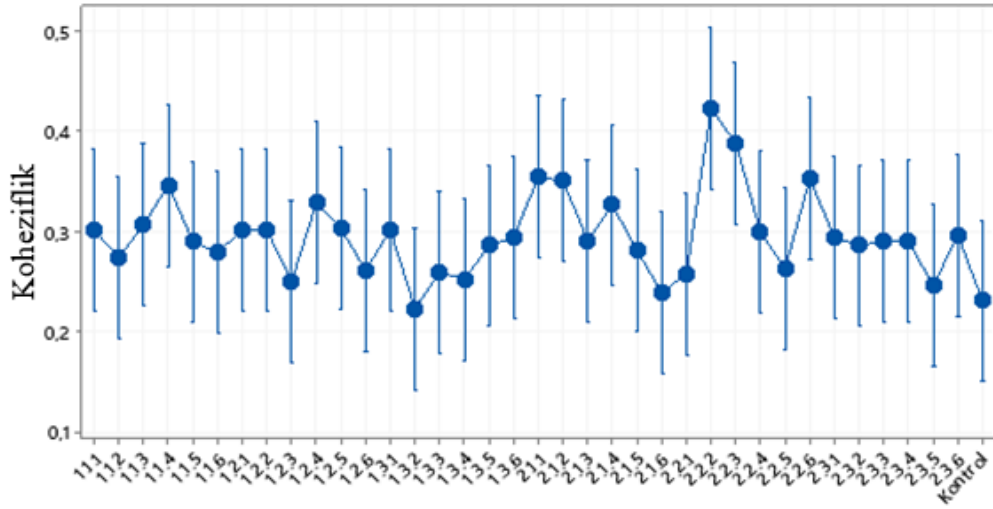
Örneğin şeker şuruplarının jelleştirilmesi sonucu elde edilen yarı-katı matrikslerde kohezif iş üzerinde briks değerinin de etkili olduğu bildirilmiştir (Molina-Rubio, Casas-Alencaster ve Martinez-Padilla, 2010). Çünkü farklılık önemli olmamakla birlikte koheziflikte kontrol örneğine göre artış gerçekleşmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.8. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin sertlik değerleri



Şekil 3.9. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin elastikiyet değerleri



Şekil 3.10. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin koheziflik değerleri

Sakızımsılık, yarı-katı gıdalarda incelenen bir tekstür parametresidir (Nateghi vd., 2012). Periche vd. (2014), ürün formülasyonundaki jelatine meydana gelen değişimlerin sertlik ve sakızımsılık gibi tekstürel parametreler üzerinde en önemli etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca şekerlerin ve kombinasyonlarının da bu mekanik özellikleri etkilediklerini ifade etmişlerdir. Bu çalışmada kristalizasyon yöntem ve koşullarının da sakızımsılık üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Sertlik özelliği ile benzer olarak yüksek güç kullanılarak uygulanan sonokristalizasyon sonrası elde edilen toffee tipi yumuşak çiğnenebilir şekerleme örneklerinin daha düşük güç uygulananlara göre daha yüksek sakızımsılığa sahip oldukları, ayrıca 1600 mA sonokristalizasyon uygulaması sonrası kristal gelişimi için farklı sıcaklıklarda 6 dakika ve üzeri süre ile bekletilen örneklerde genel olarak sakızımsılık değerinde artış gerçekleşirken, 2400 mA ile gerçekleştirilen işlem sonrasında ise 2 dakikadan fazla bekletmenin düşüşe neden olduğu belirlenmiştir ($P < 0.05$) (Çizelge 3.4). Ayrıca dikkat çekici bir sonuç olarak, 2400 mA'lık sonokristalizasyon uygulanan ve 70°C'de 4-8 dakika süre bekletilerek kristalizasyonu tamamlanan örneklerin kontrol örneğine (235.6 g) yakın sakızımsılık değerine sahip oldukları görülmektedir (Şekil 3.11).

Çizelge 3.4. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin tekstür özellikleri (Devamı)

Örnek	Akım (mA)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Sakızımsılık (g)	Çiğnenebilirlik (g.mm)	Geri Kazanım
1.1.1	1600	60	0	163.2± 8.30 ^{cd}	86.3±6.36 ^b	0.036±0.000 ^{efgh}
1.1.2	1600	60	2	160.3±22.85 ^{cd}	87.5±16.2 ^b	0.033±0.002 ^h
1.1.3	1600	60	4	164.0±14.1 ^{cd}	97.5±17.6 ^b	0.035±0.001 ^{fgh}
1.1.4	1600	60	6	234.7±39.1 ^{abcd}	149.3±33.1 ^b	0.035±0.001 ^{fgh}
1.1.5	1600	60	8	194.1±14.1 ^{bcd}	104.7±3.17 ^b	0.035±0.001 ^{fgh}

Çizelge 3.4. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin tekstür özellikleri (Devamı)

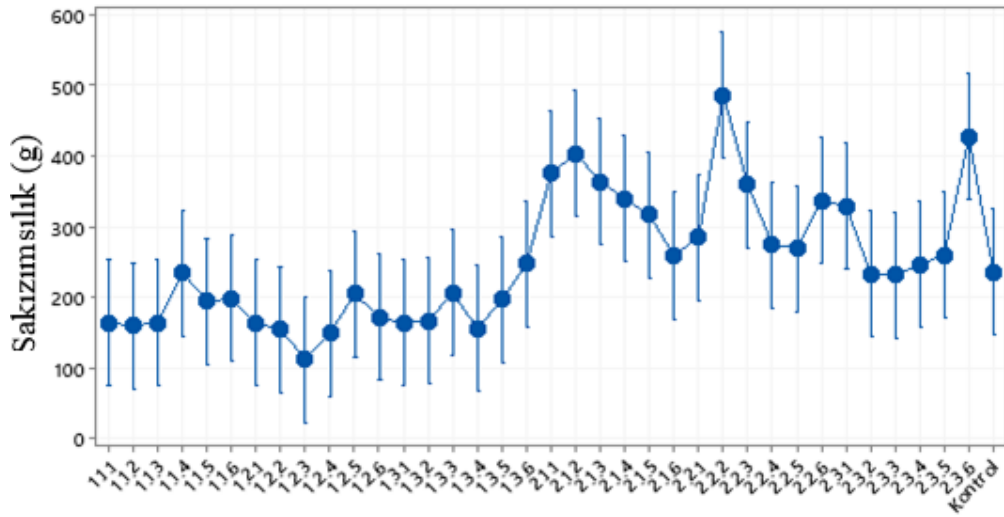
1.1.6	1600	60	10	198.0±13.2 ^{bcd}	109.0±5.95 ^b	0.033±0.001 ^h
1.2.1	1600	65	0	163.2±8.30 ^{cd}	86.3±6.36 ^b	0.036±0.000 ^{efgh}
1.2.2	1600	65	2	154.0±11.2 ^{cd}	85.4±8.63 ^b	0.042±0.001 ^{abcde}
1.2.3	1600	65	4	112.1±9.04 ^d	64.9±7.31 ^b	0.034±0.001 ^{gh}
1.2.4	1600	65	6	149.6±15.3 ^{cd}	91.8±7.40 ^b	0.045±0.000 ^{abc}
1.2.5	1600	65	8	204.6±22.2 ^{bcd}	120.3±10.8	0.044±0.002 ^{abcd}
1.2.6	1600	65	10	172.0±14.1 ^{cd}	88.4±8.48 ^b	0.041±0.001 ^{bcddefg}
1.3.1	1600	70	0	163.2±8.30 ^{cd}	86.3±6.36 ^b	0.036±0.000 ^{efgh}
1.3.2	1600	70	2	167.0±11.0 ^{cd}	99.1±8.28 ^b	0.037±0.003 ^{defgh}
1.3.3	1600	70	4	205.7±21.4 ^{bcd}	115.7±14.8 ^b	0.047±0.001 ^{ab}
1.3.4	1600	70	6	155.9±18.2 ^{cd}	80.0±14.6 ^b	0.043±0.001 ^{abcde}
1.3.5	1600	70	8	196.9±5.52 ^{bcd}	113.9±11.0 ^b	0.042±0.002 ^{bcddef}
1.3.6	1600	70	10	247.8±37.3 ^{abcd}	157.1±50.8 ^{ab}	0.041±0.001 ^{bcddef}
2.1.1	2400	60	0	374.9±46.2 ^{abc}	231.9±42.6 ^{ab}	0.042±0.002 ^{bcddef}
2.1.2	2400	60	2	403.2±78.1 ^{abc}	311.6±93.6 ^{ab}	0.044±0.007 ^{abcd}
2.1.3	2400	60	4	363.1±103.6 ^{abcd}	254.2±92.3 ^{ab}	0.038±0.004 ^{cdefgh}
2.1.4	2400	60	6	339.5±29.9 ^{abcd}	216.4±112.0 ^{ab}	0.042±0.004 ^{abcde}
2.1.5	2400	60	8	316.0±5.61 ^{abcd}	192.0±10.9 ^{ab}	0.044±0.001 ^{abcd}
2.1.6	2400	60	10	258.8±2.36 ^{abcd}	150.3±3.37 ^b	0.041±0.001 ^{bcddefg}
2.2.1	2400	65	0	285.1±5.17 ^{abcd}	162.3±11.0 ^{ab}	0.035±0.002 ^{fgh}
2.2.2	2400	65	2	486.0±354.1 ^a	425.4±400.4 ^a	0.040±0.004 ^{bcddefg}
2.2.3	2400	65	4	359.2±166.0 ^{abcd}	263.0±165.0 ^{ab}	0.044±0.002 ^{abcd}
2.2.4	2400	65	6	274.6±28.8 ^{abcd}	177.5±17.9 ^{ab}	0.041±0.006 ^{bcddefg}
2.2.5	2400	65	8	269.2±18.6 ^{abcd}	165.6±28.1 ^{ab}	0.042±0.000 ^{bcddef}
2.2.6	2400	65	10	336.1±185.2 ^{abcd}	223.6±191.0 ^{ab}	0.041±0.003 ^{bcddefg}
2.3.1	2400	70	0	328.8±5.17 ^{abcd}	162.3±11.0 ^{ab}	0.035±0.002 ^{efgh}
2.3.2	2400	70	2	233.5±15.8 ^{abcd}	131.3±13.2 ^b	0.047±0.001 ^{ab}
2.3.3	2400	70	4	231.2±5.91 ^{bcd}	141.3±20.8 ^b	0.046±0.001 ^{ab}
2.3.4	2400	70	6	246.8±16.3 ^{abcd}	151.3±25.7 ^b	0.044±0.002 ^{abcd}
2.3.5	2400	70	8	259.7±26.1 ^{abcd}	155.8±23.8 ^{ab}	0.041±0.002 ^{bcddefg}
2.3.6	2400	70	10	426.4±11.9 ^{ab}	251.1±36.6 ^{ab}	0.050±0.003 ^a
Kontrol (ES)				235.6±22.6 ^{abcd}	147.4±25.4 ^b	0.031±0.001 ^h

*Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (P<0.05)

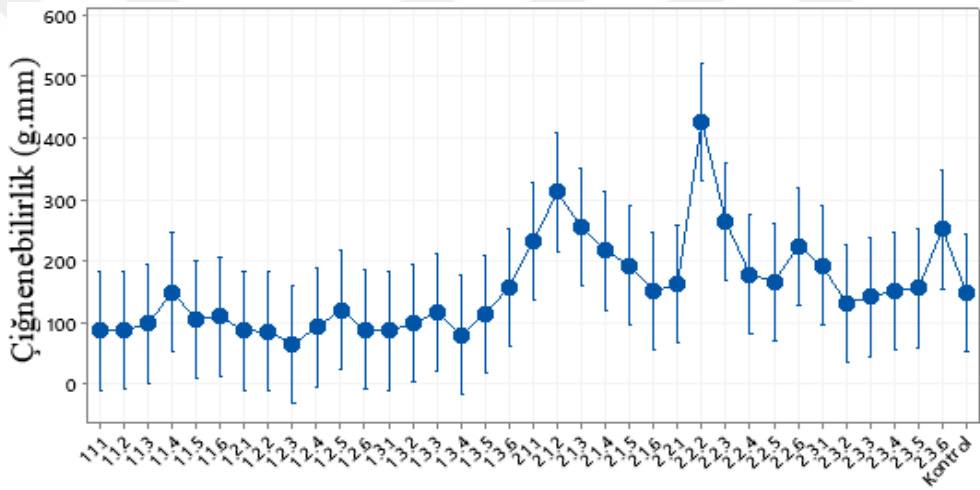
Delgado ve Banon (2018), katı bir matriks ile karşı karşıya olduğunda çignenebilirlik değerinin sakızımsılık değerine göre bazı şekerlemelerin tanımlanmasında daha kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir. Şekerlemelerde tekstürel özellikler üzerinde başlıca etkiye sahip olan, bileşimde yer alan biyopolimerlerin etkisi sonucu oluşan jel yapı ve ağdır (Marfil vd., 2012). Yumuşak şekerlemeler sulu ortamda oluşturulmuş bir biyopolimer jel sistemi olarak tanımlanabilir. Bu sisteme şekerlerin ilavesi ve bu maddelerin varlığı, katı maddelerin oluşturduğu yapıda değişiklikler görülmesine neden olabilmektedir (Burey vd., 2009). Bu yapının oluşturulması için kullanılan jelatin, eşsiz fonksiyonel özellikleri nedeni ile

şekerlemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Jelatin yaygın kullanıma sahip bir jelleşme ajanı olup, bir protein olması nedeni ile polisakkarit olan diğer hidrokolloidlerden farklılık göstermektedir (Altan Kamer vd., 2019). Jelatin başlıca teknolojik fonksiyonları jelleşme, kalınlaştırma, stabilizasyon, tekstür düzenleme ve emülsifikasyon olarak belirtilebilir (Cebi vd., 2019). Ancak bileşimdeki şekerlerin varlık ve konsantrasyonları bu fonksiyonlar üzerinde etkilidir. Çünkü şekerlerin jelatin jel konfigürasyonunun stabilizasyonuna etkisi vardır. Sakaroz, jelatin çözünürlüğü ve son üründe kararlılığını desteklemektedir. Sakaroz/glikoz şurubu karışımları jelatin ile sürekli sıvı faz oluşturmaktadırlar (Sadahira, Rodrigues, Akhtar, Murray ve Netto, 2018). Şekerlemelerin TPA analizinde elde edilen çiğnenebilirlik değerleri, sıkıştırma kuvveti ve mastikasyon için gerekli enerji ile ilişkili olup, sıkı jellerde/jel yapılarda bu parametreler artış gösterir. Altan Kamer vd. (2019), sorbitol ve sakaroz ilavesinin jelleşme, tekstür, termal ve reolojik özellikleri olumlu etkilediklerini, şeker veya poliollerin eklenmesinin proteinler arasında bağlanma bölgesi artışı ve üç boyutlu yapının oluşumunda gelişimi sağladığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada kontrol örneği için çiğnenebilirlik değeri 147.4 g.mm iken, farklı kristalizasyon koşullarında hazırlanan örnekler ise 64.9-425.4 g.mm çiğnenebilirlik değerine sahip olmuşlardır (Çizelge 3.4). Ayrıca hem sonokristalizasyon koşullarının hem de daha sonra uygulanan bekletme sırasındaki sıcaklık ve sürenin çiğnenebilirlik için dikkate alınması gerektiği belirlenmiştir (Şekil 3.12). Sakızimsılık özelliğinde olduğu gibi, 2400 mA'lik sonokristalizasyon uygulanan ve 70°C'de 4-8 dakika süre bekletilerek kristalizasyonu tamamlanan örneklerin kontrol örneğine yakın değerlere sahip oldukları görülmüştür.

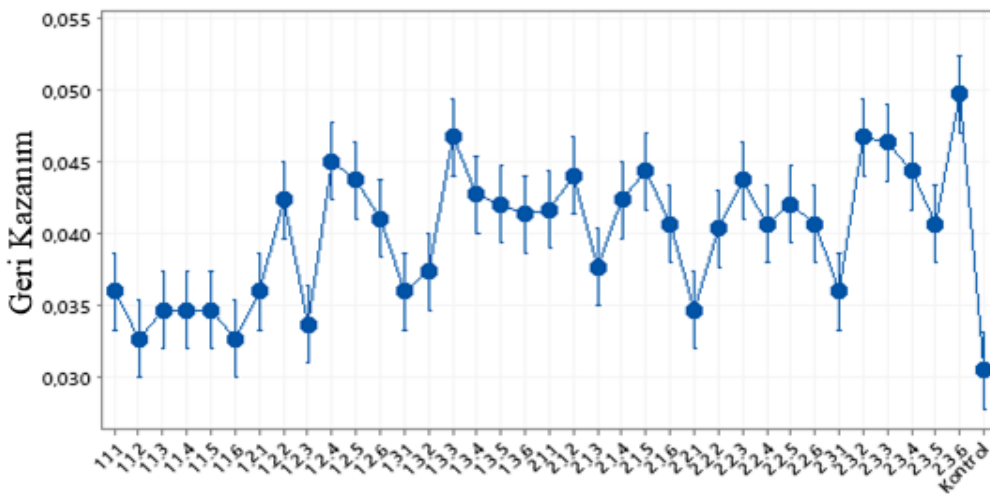
Sakaroz varlığında protein-protein etkileşimi güçlenir. Bu durum ise protein agregasyonlarının gözlenmesine neden olabilmektedir (Sadahira vd., 2018). Yakın tarihli başka bir çalışmada da sakaroz ve sorbitol düzeylerinin artışı ile birlikte daha fazla suyla etkileşim, jelatin zincirlerinin birleşmesini geliştirmesine bağlı olarak daha fazla bağlantı bölgeleri oluşturması ile sonuçlanmıştır (Altan Kamer vd., 2019). Oakenfull ve Scott (1986), şeker ve poliollerin kolajenin katlanmalarının stabilizasyonu ile sonuçlanan tercihli polipeptit hidrasyonuna neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu ise jel ağını genişleterek sıklığı arttırmaktadır. Ancak her koşulda sakarozun kristalizasyon davranışı bu etkileşimler için dikkate alınmalıdır. Geri kazanım değerlerinde (0.033-0.050) ise sonokristalizasyon uygulamasının, konvansiyonel yöntemle göre (0.031) artışa neden olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.11. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin sakızımsılık değerleri



Şekil 3.12. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin çiğnenebilirlik değerleri



Şekil 3.13. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin geri kazanım değerleri

3.2.3. Duyusal özellikler

Toffee tipi çiğnenebilir yumuşak şekerleme örneklerinde sonokristalizasyon kullanımı sonrası farklı bekleme süre ve sıcaklığına bağlı olarak bazı duysal (yapı, genel tekstür ve sertlik) özelliklere ait eğitimli panelistler tarafından gerçekleştirilen değerlendirme sonuçları Çizelge 3.5’de yer almaktadır.

Örneklerin özellikle görsel (görünüm ve renk) ile koku özellikleri, tüm eğitimli panelistler tarafından, kontrol örneği ile benzer olarak en yüksek düzeyde (7.00) puanlandığından dolayı Çizelge 3.5’de gösterilmemiştir. Bu sonuç kolorimetrik renk analizleriyle de genel olarak uyum göstermekte olup, dar bir aralıkta değişim gösteren CIE-Lab değerlerindeki değişimlerin, panelistler tarafından tolere edilebilir buldukları, 3.00 üzeri ΔE değerleri söz konusu olsa da farklılıkların görünüm beğeni düzeyini olumsuz etkilemediğini ortaya koymaktadır. Ayrıca gerek sonokristalizasyon sırasında ve gerekse de daha sonra 60-70°C’de 0-10 dk’lık kristal gelişiminde özellikle bileşimde yer alan protein, şekerler ve yağ fazlarında, istenmeyen aromaya neden olacak bir reaksiyon ve bu reaksiyona ait ürünlerin panelistler tarafından algılanmadığı tespit edilmiştir.

Gıda maddelerinin tüketici kabul ve beğeni düzeyleri üzerinde önemli etkiye sahip olduğu için tekstür algısı bazı gıdalarda yüksek ve kritik öneme sahiptir (Figiel ve Tajner-Czopek, 2006). Özellikle katı ve yarı-katı gıda maddeleri için bu durum geçerlidir. Önceki çalışmalarda jel sertliğindeki artışın aroma algısını azalttığı vurgulanmıştır (De Mars ve Ziegler, 2001). Ayrıca viskoelastik jel yapısındaki şekerlemelerde sertlik artışı, uçucu bileşenleri matriks içerisinde daha çok tutan, onların kütle taşınımını engelleyen veya zorlaştıran bir üç boyutlu yapının ortaya çıkmasına neden olur (Pizzoni vd., 2015). Saint-Eve vd. (2011) tarafından %15 jelatin içeren sert şekerlemelerde duysal sıklık parametresinde artış ile birlikte aroma ve lezzet şiddetinde düşüş tespit edilmiştir. Jelatin jel ağları, şeker ilavesi sonucu jelatin zincirlerinin kendiliğinden çekilmesi ve şeker fazından itilmesiyle güçlenir. Morfolojideki bu değişimler, mekanik özellikleri ve duysal özellikleri etkilemektedir (Burey vd., 2009). Ayrıca gıda jellerinin çoğu fonksiyonel özellikleri, bu jellerin deformasyon karakteristikleri ile ilişkilidir (Davidovich-Pinhas, Gravelle, Barbut ve Marangoni, 2015). Ancak bu çalışmada genel tekstür ve sertlik özellikleri farklı beğeni düzeylerine sahip olsalar da örneklerin aroma beğenileri arasında farklılık söz konusu olmamıştır. Ayrıca, kontrol örneğine (6.67) göre toffee tipi şekerleme örnekleri daha düşük iç yapı beğenisine (4.00-6.33) sahip olmalarına rağmen bu farklılığın önemli düzeyde olmadığı, bu sonuç üzerinde yüksek standart sapmanın

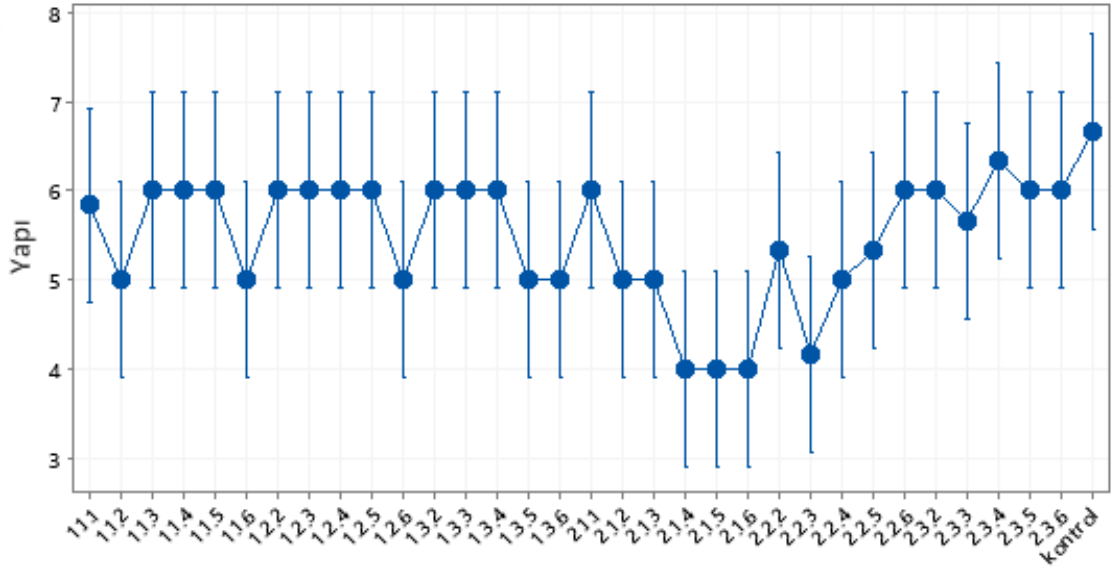
etkisinin bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.14). İç yapı kristalizasyona bağlı olarak şekerleme kesit alanındaki gözeneklerin değerlendirilmesi ile incelenen bir özellik olup, bu alanda deneyim sahibi eğitilmiş panelistler tarafından gerçekleştirilmelidir. Gözenek büyüklükleri ve homojenliği bu değerlendirmede önem taşımaktadır.

Çizelge 3.5. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin duyu özellikleri

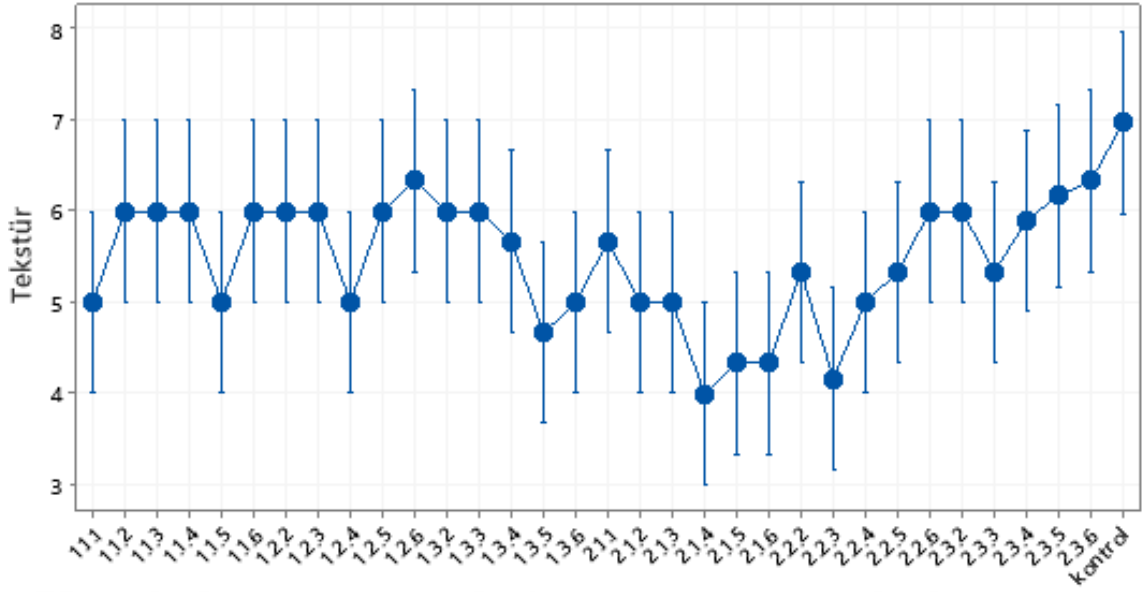
Örnek	Akım (mA)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Yapı (İç)	Genel Tekstür	Sertlik
1.1.1	1600	60	0	5.83±1.26 ^a	5.00±0.50 ^{ab}	6.03±0.06 ^{ab}
1.1.2	1600	60	2	5.00±1.00 ^a	6.00±1.00 ^{ab}	4.97±0.06 ^{ab}
1.1.3	1600	60	4	6.00±1.00 ^a	6.00±1.00 ^{ab}	6.00±1.00 ^{ab}
1.1.4	1600	60	6	6.00±0.00 ^a	6.00±0.00 ^{ab}	6.00±0.00 ^{ab}
1.1.5	1600	60	8	6.00±1.00 ^a	5.00±0.00 ^{ab}	6.00±1.00 ^{ab}
1.1.6	1600	60	10	5.00±1.00 ^a	6.00±0.00 ^{ab}	4.03±0.15 ^b
1.2.1	1600	65	0	5.83±1.26 ^a	5.00±0.50 ^{ab}	6.03±0.06 ^{ab}
1.2.2	1600	65	2	6.00±1.00 ^a	6.00±1.00 ^{ab}	5.97±0.06 ^{ab}
1.2.3	1600	65	4	6.00±1.00 ^a	6.00±1.00 ^{ab}	6.00±0.50 ^{ab}
1.2.4	1600	65	6	6.00±1.00 ^a	5.00±1.00 ^{ab}	4.10±0.10 ^b
1.2.5	1600	65	8	6.00±1.00 ^a	6.00±0.50 ^{ab}	6.00±0.10 ^{ab}
1.2.6	1600	65	10	5.00±1.00 ^a	6.33±0.58 ^{ab}	4.10±0.10 ^b
1.3.1	1600	70	0	5.83±1.26 ^a	5.00±0.50 ^{ab}	6.03±0.06 ^{ab}
1.3.2	1600	70	2	6.00±1.00 ^a	6.00±1.00 ^{ab}	6.00±0.50 ^{ab}
1.3.3	1600	70	4	6.00±1.00 ^a	6.00±1.00 ^{ab}	6.00±1.00 ^{ab}
1.3.4	1600	70	6	6.00±1.00 ^a	5.67±1.16 ^{ab}	5.67±1.16 ^{ab}
1.3.5	1600	70	8	5.00±1.00 ^a	4.67±1.16 ^{ab}	4.67±1.16 ^b
1.3.6	1600	70	10	5.00±1.00 ^a	5.00±1.00 ^{ab}	5.00±1.00 ^{ab}
2.1.1	2400	60	0	6.00±1.00 ^a	5.67±1.16 ^{ab}	5.67±1.16 ^{ab}
2.1.2	2400	60	2	5.00±1.00 ^a	5.00±1.00 ^{ab}	4.80±0.27 ^{ab}
2.1.3	2400	60	4	5.00±1.00 ^a	5.00±1.00 ^{ab}	4.97±0.06 ^{ab}
2.1.4	2400	60	6	4.00±1.00 ^a	4.00±1.00 ^b	4.30±0.30 ^b
2.1.5	2400	60	8	4.00±1.00 ^a	4.33±1.16 ^{ab}	4.30±0.36 ^b
2.1.6	2400	60	10	4.00±1.00 ^a	4.33±1.16 ^{ab}	3.75±0.35 ^b
2.2.1	2400	65	0	6.00±1.00 ^a	5.67±1.16 ^{ab}	5.67±1.16 ^{ab}
2.2.2	2400	65	2	5.33±1.53 ^a	5.33±0.58 ^{ab}	4.67±0.58 ^b
2.2.3	2400	65	4	4.17±0.76 ^a	4.17±0.76 ^b	4.97±0.15 ^{ab}
2.2.4	2400	65	6	5.00±0.00 ^a	5.00±0.00 ^{ab}	5.00±0.00 ^{ab}
2.2.5	2400	65	8	5.83±1.26 ^a	5.33±1.53 ^{ab}	5.33±1.53 ^{ab}
2.2.6	2400	65	10	6.00±1.00 ^a	6.00±1.00 ^{ab}	6.00±1.00 ^{ab}
2.3.1	2400	70	0	6.00±1.00 ^a	5.67±1.16 ^{ab}	5.67±1.16 ^{ab}
2.3.2	2400	70	2	6.00±1.00 ^a	6.00±1.00 ^{ab}	6.00±0.50 ^{ab}
2.3.3	2400	70	4	5.67±0.58 ^a	5.33±0.58 ^{ab}	6.10±0.66 ^{ab}
2.3.4	2400	70	6	6.33±0.58 ^a	5.90±0.10 ^{ab}	6.10±0.56 ^{ab}
2.3.5	2400	70	8	6.00±1.00 ^a	6.17±0.29 ^{ab}	6.10±0.46 ^{ab}
2.3.6	2400	70	10	6.00±1.00 ^a	6.33±0.58 ^{ab}	6.00±0.20 ^{ab}
Kontrol (ES)				6.67±0.58 ^a	6.97±0.06 ^a	6.93±0.06 ^a

*Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (P<0.05)

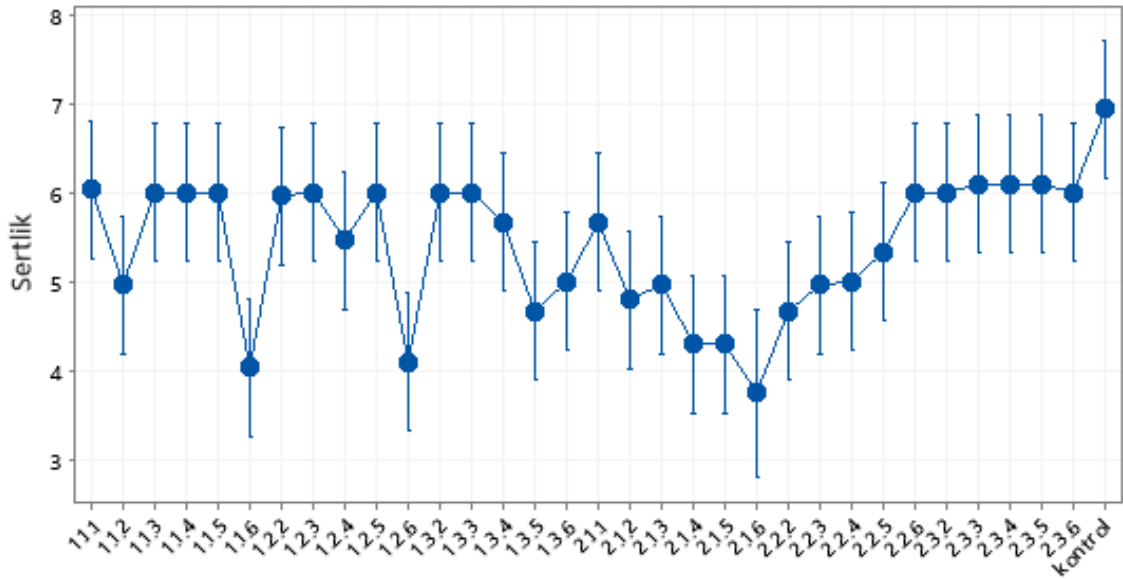
Özellikle çiğnenebilirlik ve aroma salınımı, tekstür ile birlikte değerlendirildiğinde, yalnızca tekstür ve sertlik esas alınandan farklı ürünlerin daha fazla beğenilmesine neden olabilir. Jelleştirme ajanlarının ve şekerlerin konsantrasyonu, jel yapıdaki ürünlerin tekstürel özellikleri, çiğneme veya mastikasyon sırasında aromatik bileşiklerin salınımını etkiler (Deleris vd., 2011; Boland, Delahunty ve Van Ruth, 2006; Pizzoni vd., 2015; Lubberts ve Guichard, 2003). Bu çalışmada dikkat çekici bir sonuç olarak duysal genel tekstür beğenisi ile sertlik beğenisi sonuçlarının, TPA analizleri ile uyumluluk taşıdığı belirlenmiştir. 2400 mA'lık sonokristalizasyon uygulaması sonrası 70°C'de bekletilen örnekler, kontrol örneklerine göre daha yakın beğeni düzeylerine sahiptirler (Şekil 3.15 ve 3.16).



Şekil 3.14. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin duysal yapı özelliği değerlendirmesine etkileri



Şekil 3.15. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin duyuusal tekstür özelliği değerlendirmesine etkileri



Şekil 3.16. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin duyuusal sertlik özelliği değerlendirmesine etkileri

3.2.4. Renk

Şekerleme örneklerinin renk özelliklerini dolayısıyla genel görsel niteliklerini belirlemek amacıyla kolorimetrik yöntemle L^* , a^* , b^* , kroma (C^*) ve hue açısı (h°) değerleri belirlenmiştir (Çizelge 3.6). Ayrıca, son ürün olarak tanımlanabilecek şekerleme örneği olan ekstrüder sonrası toffeeeye ait renk özellikleri ile renk farklılıklarını belirlemek amacıyla ΔE değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.6).

Şekerlemelerin duyuşsal algısını etkileyen en önemli parametrelerden birisi renk ve görsel özellikleridir (Viaene ve Januszevska, 1999). Objelerin görsel karakteristikleri ile ilgili bilgi sağlayan parametreler arasında renk, parlaklık ve transparanlık yer almakta olup, bunlar görünüşün oluşturduğu algıyı genel olarak belirlemektedirler. Renk ile ilgili uygun bilgi, bilgisayarlı görüntü sistemleri ve renk-imaj analizleri gibi modern teknoloji ve metodlar ile sağlanabilmekte olup, kullanılan modellemelere verilebilecek başlıca örnekler Hunter-L*a*b* ve CIE-L*a*b*'dır (Afoakwa, Paterson, Fowler ve Vieira, 2008). Bu çalışmada da örneklere ait renk özellikler CIE-L*a*b* ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.6. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin renk özellikleri

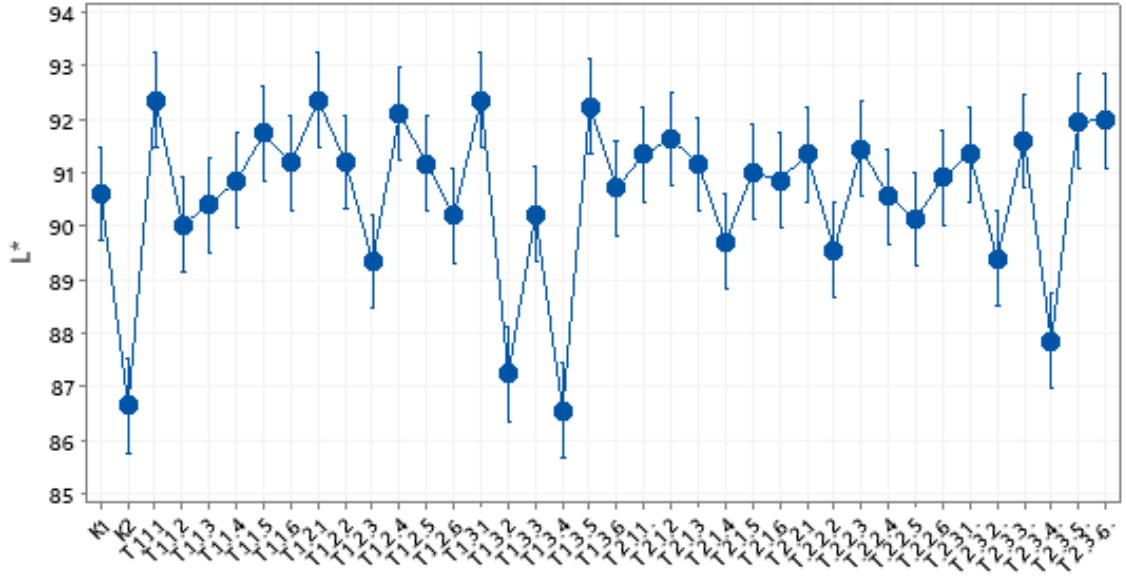
Örnek	Akım (mA)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	L*	a*	b*
1.1.1	1600	60	0	92.34±0.41 ^a	-1.91±0.03 ^{lm}	8.07±0.05 ^{cde}
1.1.2	1600	60	2	90.00±0.32 ^{abcde}	-1.49±0.06 ^{k^{lm}}	8.09±0.12 ^{cde}
1.1.3	1600	60	4	90.38±0.72 ^{abcd}	-1.40±0.04 ^{ijk}	7.93±0.13 ^{cdefg}
1.1.4	1600	60	6	90.83±0.45 ^{abcd}	-1.29±0.07 ^{fghijk}	8.04±0.13 ^{cdef}
1.1.5	1600	60	8	91.71±0.67 ^{abcd}	-1.32±0.04 ^{ghijk}	8.02±0.23 ^{cdef}
1.1.6	1600	60	10	91.16±0.97 ^{abcd}	-1.44±0.07 ^{jk}	8.48±0.21 ^c
1.2.1	1600	65	0	92.34±0.41 ^a	-1.91±0.03 ^{lm}	8.07±0.05 ^{cde}
1.2.2	1600	65	2	91.18±0.88 ^{abcd}	-1.14±0.06 ^{defgh}	6.88±0.19 ^{ijklmn}
1.2.3	1600	65	4	89.32±1.88 ^{def}	-1.12±0.13 ^{defg}	6.56±0.28 ^{klmno}
1.2.4	1600	65	6	92.08±0.57 ^{ab}	-1.25±0.04 ^{efghij}	6.72±0.08 ^{ijklmno}
1.2.5	1600	65	8	91.15±0.05 ^{abcd}	-1.34±0.03 ^{hijk}	7.15±0.11 ^{ghijkl}
1.2.6	1600	65	10	90.18±0.06 ^{abcde}	-1.37±0.06 ^{ijk}	7.11±0.38 ^{hijklm}
1.3.1	1600	70	0	92.34±0.41 ^a	-1.91±0.03 ^{lm}	8.07±0.05 ^{cde}
1.3.2	1600	70	2	87.22±0.80 ^{fg}	-1.11±0.01 ^{def}	6.04±0.03 ^{op}
1.3.3	1600	70	4	90.20±0.95 ^{abcde}	-0.83±0.01 ^{ab}	5.47±0.13 ^p
1.3.4	1600	70	6	86.54±0.45 ^g	-1.21±0.04 ^{efghi}	6.42±0.23 ^{lmno}
1.3.5	1600	70	8	92.21±0.14 ^a	-1.23±0.04 ^{efghi}	6.11±0.19 ^{nop}
1.3.6	1600	70	10	90.69±0.55 ^{abcd}	-1.33±0.01 ^{hijk}	6.41±0.06 ^{lmno}
2.1.1	2400	60	0	91.32±0.98 ^{abcd}	-1.88±0.05 ^{lm}	7.26±0.15 ^{fghijk}
2.1.2	2400	60	2	91.61±0.52 ^{abcd}	-1.41±0.04 ^{ijk}	6.84±0.25 ^{ijklmn}
2.1.3	2400	60	4	91.13±1.55 ^{abcd}	-1.38±0.03 ^{ijk}	6.55±0.21 ^{klmno}
2.1.4	2400	60	6	89.69±0.83 ^{bcdef}	-1.91±0.16 ^{lm}	9.99±0.52 ^b
2.1.5	2400	60	8	90.99±0.06 ^{abcd}	-2.35±0.19 ⁿ	11.46±0.84 ^a
2.1.6	2400	60	10	90.83±0.21 ^{abcd}	-2.17±0.04 ⁿ	10.27±0.22 ^b
2.2.1	2400	65	0	91.32±0.98 ^{abcd}	-1.88±0.05 ^{lm}	7.26±0.15 ^{fghijk}
2.2.2	2400	65	2	89.54±1.19 ^{cdef}	-1.77±0.06 ^{lm}	7.81±0.23 ^{cdefgh}
2.2.3	2400	65	4	91.42±0.27 ^{abcd}	-1.93±0.01 ^m	8.24±0.09 ^{cd}
2.2.4	2400	65	6	90.54±0.53 ^{abcd}	-1.85±0.03 ^{lm}	7.91±0.06 ^{cdefg}
2.2.5	2400	65	8	90.11±1.01 ^{abcde}	-1.75±0.03 ^{lm}	6.98±0.25 ^{ijklm}
2.2.6	2400	65	10	90.88±0.35 ^{abcd}	-1.71±0.06 ^l	6.97±0.27 ^{ijklm}
2.3.1	2400	70	0	91.32±0.98 ^{abcd}	-1.88±0.05 ^{lm}	7.26±0.15 ^{fghijk}
2.3.2	2400	70	2	89.37±0.82 ^{def}	-0.69±0.09 ^{ab}	7.11±0.26 ^{hijklm}

Çizelge 3.62. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin renk özellikleri (Devamı)

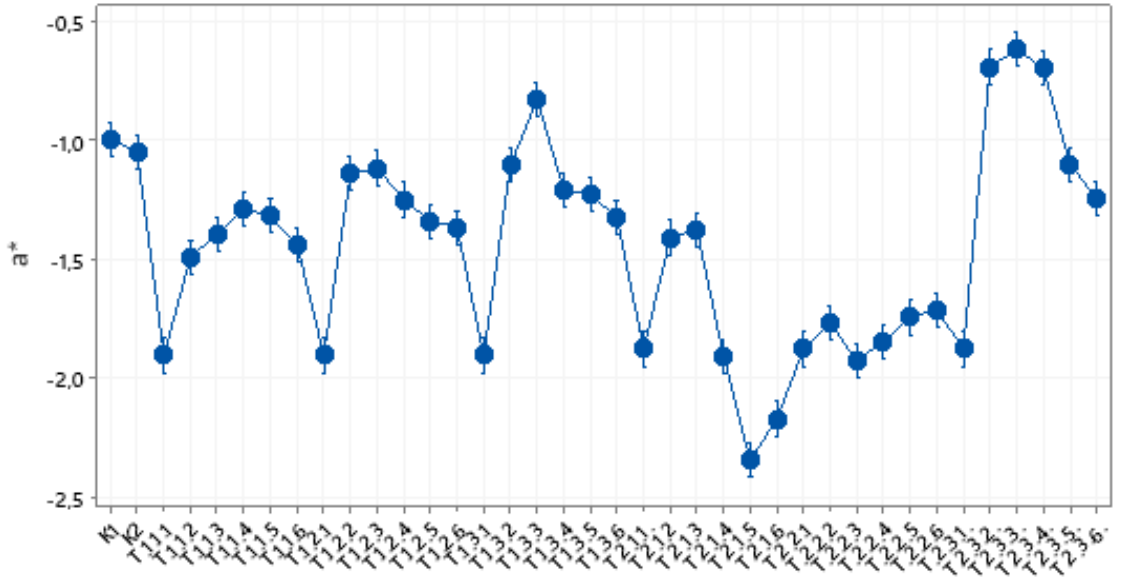
2.3.3	2400	70	4	91.57±0.32 ^{abcd}	-0.62±0.02 ^a	7.04±0.18 ^{ghijklm}
2.3.4	2400	70	6	87.84±0.35 ^{efg}	-0.70±0.04 ^{ab}	7.31±0.26 ^{efghijk}
2.3.5	2400	70	8	91.93±0.13 ^{abc}	-1.10±0.06 ^{def}	7.54±0.19 ^{defghi}
2.3.6	2400	70	10	91.96±0.33 ^{abc}	-1.25±0.02 ^{efghij}	7.43±0.18 ^{efghij}
Kontrol (ES)				86.63±0.54 ^g	-1.05±0.08 ^{de}	7.38±0.17 ^{efghij}

*Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (P<0.05)

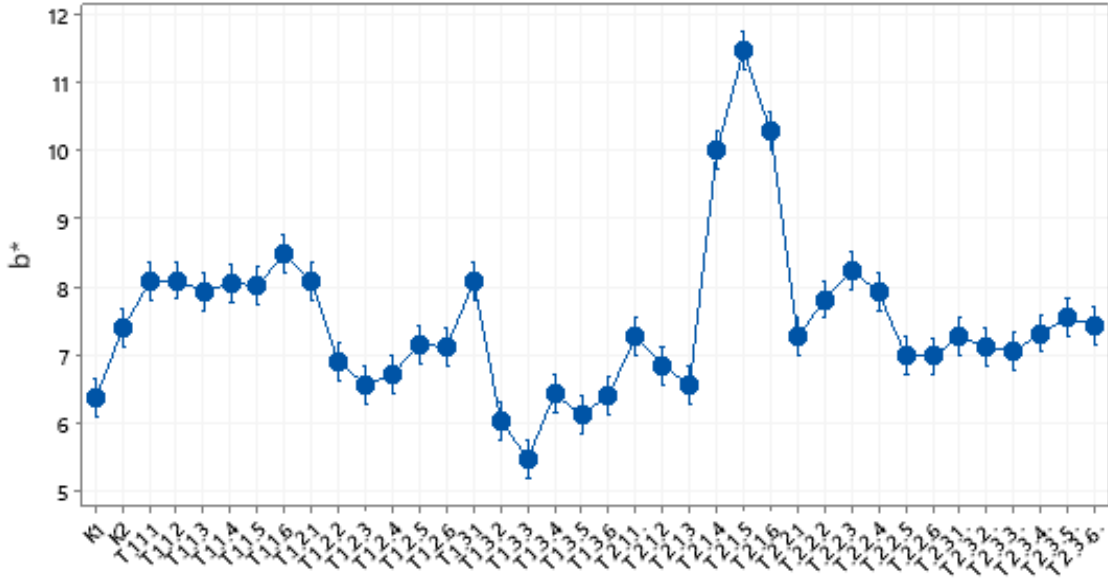
Rengin tüketiciler üzerindeki etkisi yalnızca görsel olmayıp ayrıca çeşidi, kalitesi ve tazeliği ile ilişkilendirilmektedir (Wu vd., 2012). Şekerleme örneklerinin başlıca renk özellikleri (L*, a*, b*, kroma ve hue açısı) ve bu özelliklerin çalışma kapsamındaki değişkenlerle ilişkileri incelendiğinde, L*, a* ve b* değerleri üzerinde çalışmada kullanılan değişkenlerin önemli etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir. Genel olarak sonokristalizasyon uygulamasının daha parlak (L*) yüzeye sahip şekerlemeler ile sonuçlandığı tespit edilmiştir (P<0.05). Ancak sonokristalizasyon sonrası bekleme süre ve sıcaklık düzeyinin bu parametre üzerindeki etkisi ilişkilendirilmemiştir. a* değerlerindeki değişim incelendiğinde ise, bekleme süre ve sıcaklığının etkisinin, sonokristalizasyonda uygulanan güce bağlı olarak farklı yönde etkiye neden olduğu belirlenmiştir. Genel olarak daha düşük güç kullanılarak gerçekleştirilen sonokristalizasyon uygulaması sonrası a* değerleri süreye bağlı düşüş göstermekte iken, yüksek güç uygulanan örneklerde ise süre artışı ile birlikte düşüş gerçekleşmiştir (P<0.05). b* değerlerinin konvansiyonel üretim yönteminde ekstrüder sonrası artış gösterdiği belirlenmiştir (P<0.05). Özellikle 60°C’de farklı sürelerde bekletilen ve 2400 mA’lik sonokristalizasyon uygulaması ile hazırlanan şekerlemelerin süre ile birlikte b* değerinin arttığı yani sarı bölgede renk artışı gerçekleştiği görülmektedir (P<0.05). L*, a* ve b* değerlerinin değişimleri, sırasıyla Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19’de yer almaktadır.



Şekil 3.17. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin L* değerleri



Şekil 3.18. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin a* değerleri



Şekil 3.19. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerinin b* değerleri

ΔE değeri, gıda maddelerinde gözle görülebilir renk farklılığını belirlemek amacıyla sıklıkla kullanılan bir parametredir. Özellikle raf ömrü çalışmalarında sıklıkla kullanılan bu parametreye ait değer 3.0'ün üzerinde olması halinde, karşılaştırılan örnekler arasında gözle algılanabilir renk farklılığı bulunduğu kabul edilmektedir (Periche vd., 2015). Bu çalışmada farklı sonokristalizasyon koşulları sonrası kristalizasyonu gerçekleştirilen örnekler arasındaki renk farklılıkları, ekstrüder sonrası kontrol örneği ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Genel olarak kontrol örneği ile >3.0 ΔE değeri söz konusudur. Ancak bu farklılığın özellikle L* değerlerindeki artış ile ilişkili olduğu belirtilebilir. Dolayısıyla bu renk farkının olumsuz bir sonuç olarak değerlendirilmemesi gerekmektedir. Ayrıca hue açısı değerlerinin de yükselmesi daha doygun renge sahip toffee tipi yumuşak şekerleme elde edildiğini ortaya koymaktadır. C* ve h° değerlerinin değişimleri, sırasıyla Şekil 3.20 ve 3.21'de verilmiştir.

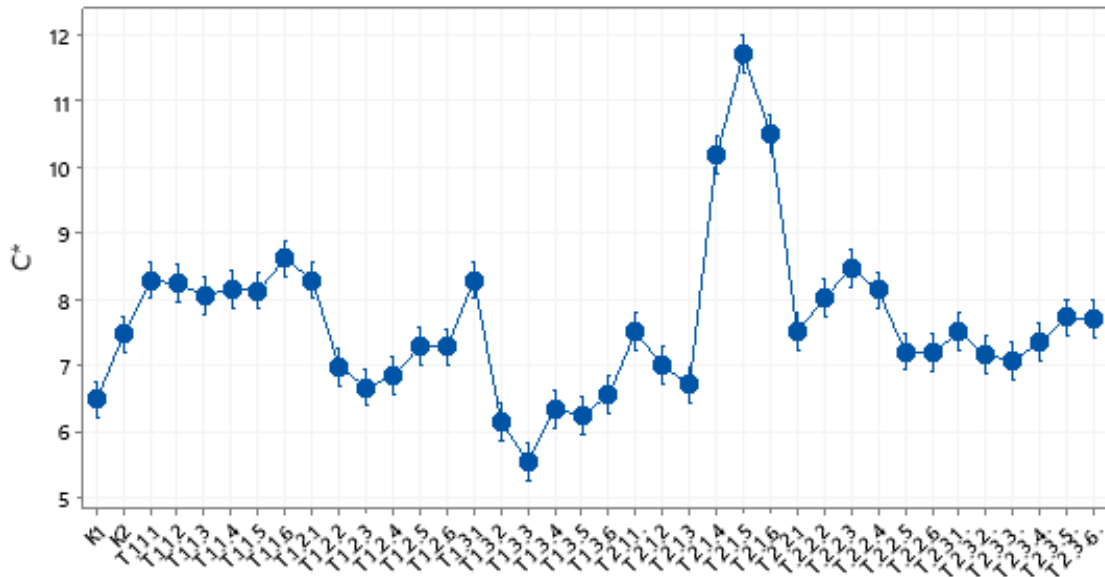
Çizelge 3.6. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi şekerleme örneklerinin renk özellikleri (Devamı)

Örnek	Akım (mA)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	C*	h°	ΔE
1.1.1	1600	60	0	8.29±0.06 ^{cde}	103.29±0.10 ^{bc}	5.81
1.1.2	1600	60	2	8.23±0.13 ^{cdef}	100.79±0.82 ^{efghij}	3.48
1.1.3	1600	60	4	8.06±0.14 ^{cdefgh}	100.00±0.29 ^{ijkl}	3.81
1.1.4	1600	60	6	8.14±0.14 ^{cdefg}	99.13±0.28 ^{lm}	4.26
1.1.5	1600	60	8	8.13±0.23 ^{cdefg}	99.37±0.27 ^{lm}	5.13
1.1.6	1600	60	10	8.61±0.22 ^c	99.67±0.39 ^{klm}	4.68
1.2.1	1600	65	0	8.29±0.06 ^{cde}	103.29±0.10 ^{bc}	5.81
1.2.2	1600	65	2	6.97±0.19 ^{ijklmnop}	99.40±0.17 ^{lm}	4.58
1.2.3	1600	65	4	6.66±0.29 ^{lmnopq}	99.65±0.95 ^{lm}	2.82
1.2.4	1600	65	6	6.83±0.08 ^{klmnopq}	100.55±0.20 ^{ijk}	5.50

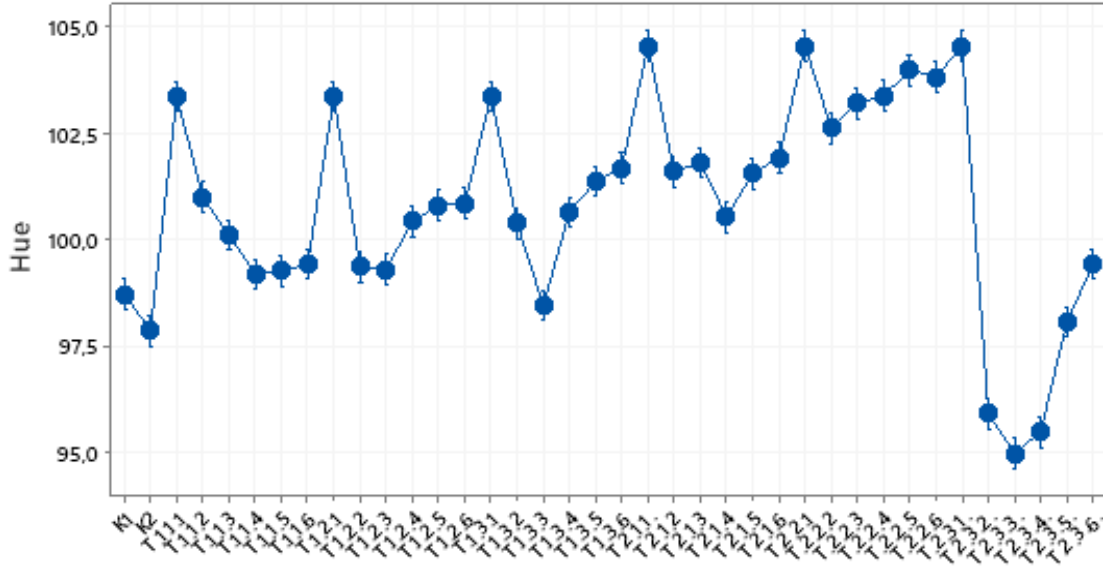
Çizelge 3.6. Farklı sonokristalizasyon koşullarında hazırlanan toffee tipi şekerleme örneklerinin renk özellikleri (Devamı)

1.2.5	1600	65	8	7.28±0.10 ^{hijklmn}	100.61±0.38 ^{ghij}	4.53
1.2.6	1600	65	10	7.27±0.36 ^{hijklmn}	100.85±0.13 ^{fghij}	3.57
1.3.1	1600	70	0	8.29±0.06 ^{cde}	103.29±0.10 ^{bc}	5.81
1.3.2	1600	70	2	6.14±0.04 ^{qp}	100.37±0.02 ^{ijk}	1.47
1.3.3	1600	70	4	5.53±0.12 ^f	98.62±0.27 ^{mn}	4.06
1.3.4	1600	70	6	6.34±0.13 ^{opqr}	100.97±0.55 ^{hij}	0.98
1.3.5	1600	70	8	6.23±0.19 ^{pqr}	101.37±0.18 ^{efghi}	5.73
1.3.6	1600	70	10	6.55±0.06 ^{mnpq}	101.70±0.06 ^{defg}	4.19
2.1.1	2400	60	0	7.50±0.15 ^{efghijk}	104.53±0.27 ^a	4.77
2.1.2	2400	60	2	6.99±0.25 ^{klmnop}	101.64±0.31 ^{efgh}	5.03
2.1.3	2400	60	4	6.69±0.22 ^{klmnopq}	101.88±0.16 ^{def}	4.59
2.1.4	2400	60	6	10.18±0.51 ^b	100.84±1.03 ^{ij}	4.11
2.1.5	2400	60	8	11.72±0.88 ^a	101.55±0.07 ^{efgh}	6.11
2.1.6	2400	60	10	10.50±0.22 ^b	101.95±0.05 ^{de}	5.23
2.2.1	2400	65	0	7.50±0.15 ^{efghijk}	104.53±0.27 ^a	4.77
2.2.2	2400	65	2	8.01±0.23 ^{cdefghi}	102.76±0.42 ^{cd}	3.03
2.2.3	2400	65	4	8.47±0.10 ^{cd}	103.20±0.08 ^{bc}	4.95
2.2.4	2400	65	6	8.13±0.06 ^{cdefg}	103.30±0.12 ^{bc}	4.02
2.2.5	2400	65	8	7.20±0.25 ^{ijklmn}	104.04±0.32 ^{ab}	3.57
2.2.6	2400	65	10	7.18±0.27 ^{ijklmn}	103.79±0.18 ^{ab}	4.33
2.3.1	2400	70	0	7.50±0.15 ^{efghijk}	104.53±0.27 ^a	4.77
2.3.2	2400	70	2	7.15±0.26 ^{ijklmn}	95.56±0.88 ^o	2.78
2.3.3	2400	70	4	7.06±0.17 ^{ijklmno}	95.00±0.09 ^o	4.97
2.3.4	2400	70	6	7.35±0.25 ^{ghijklm}	95.45±0.33 ^o	1.26
2.3.5	2400	70	8	7.72±0.34 ^{defghij}	98.20±0.26 ⁿ	5.31
2.3.6	2400	70	10	7.70±0.11 ^{defghij}	99.31±0.15 ^{klm}	5.33
Kontrol (ES)				7.46±0.17 ^{fghijkl}	98.09±0.49 ⁿ	0.00

*Aynı sütundaki farklı harfler, örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (P<0.05)



Şekil 3.20. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin kroma (C*) değerleri

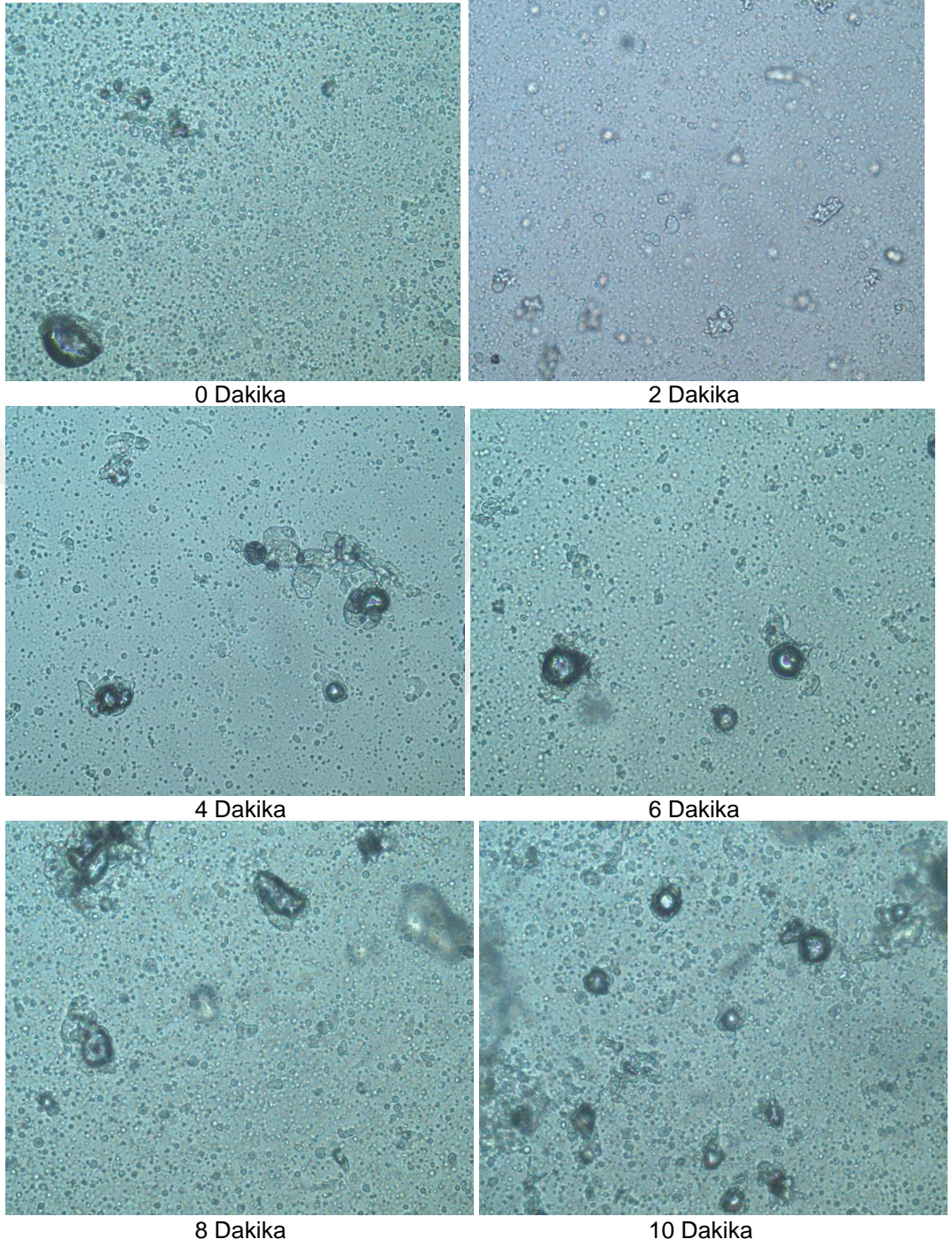


Şekil 3.21. Farklı soğutma koşullarında hazırlanan örneklerin hue açısı (h°) değerleri

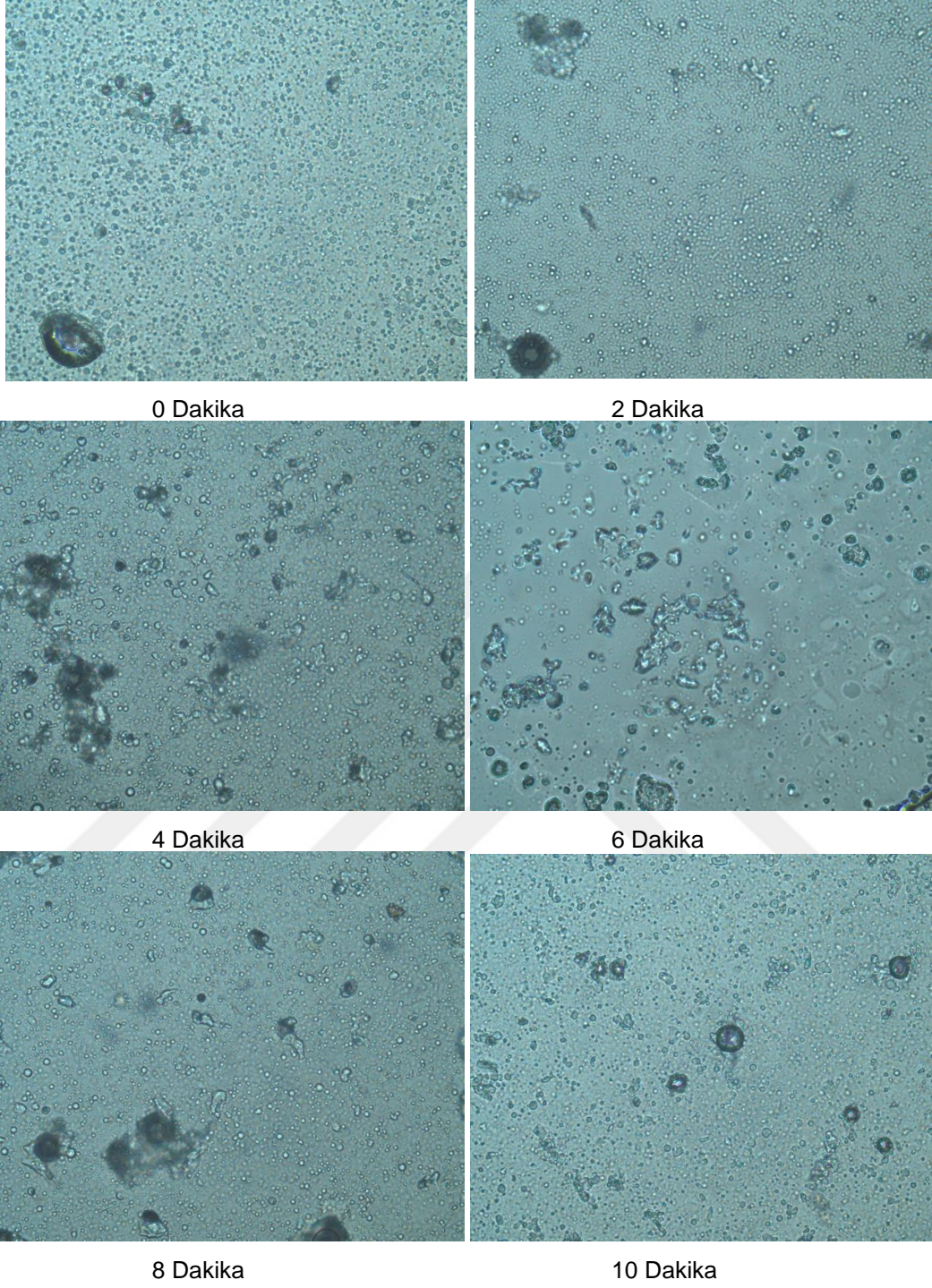
3.2.5. Mikroyapı

Şekerleme ürünleri için mikroyapı, çeşitli karakteristik özellikler hakkında önemli bilgiler sağlayabilmektedir. Mikroyapı özelliklerinin incelenmesinde, çeşitli mikroskopik yöntemler kullanılabilir. Işık mikroskopları göreceli olarak daha büyük yapıları (>2-3 μm) incelemek için kullanılabilir. Şekerleme örneğinin bileşiminde bulunan spesifik bileşenler (örneğin proteinler) kontrastı arttıran boya ile boyandığında ışık mikroskopunun çözünürlüğü artar. Konfokal taramalı lazer mikroskopisinin kullanılması ile ise çözünürlük hala optik mikroskopi aralığında olmasına rağmen, yapının üç boyutlu bir görünümü incelenebilir. Şekerleme jel yapısının daha detaylı incelenmesi için ise elektron mikroskop sistemleri gereklidir. Ayrıca şekerlemelerin moleküler özelliklerinin atomik kuvvet mikroskopu ile incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmada, polarize ışık mikroskopu kullanılarak farklı koşullarda kristalizasyon süreci tamamlanan ve son ürüne dönüştürülen örneklerin mikroyapıları incelenmiştir. Örneklerden alınan kesitler ile gerçekleştirilen mikroyapı incelemesi sonucunda (Şekil 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 ve 3.27), kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklık koşulu ve bu sıcaklıkta bekleme süresinin, sakaroz kristali sayısı, boyutu ve bu kristallerin paketlenmesi üzerinde etkili oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca kristalizasyonun indüklenmesi ve nüklei oluşumu aşamasında kullanılan sonokristalizasyon şartlarının, kristal gelişimi üzerinde etkili olduğu da belirlenmiştir. Özellikle göreceli olarak yüksek enerjili sonokristalizasyon uygulaması sonrası >65°C sıcaklıkta >6 dakika kristalizasyon amaçlı bekleme sonrası üretimin son aşamasına geçilmesinin, kristal sayı ve

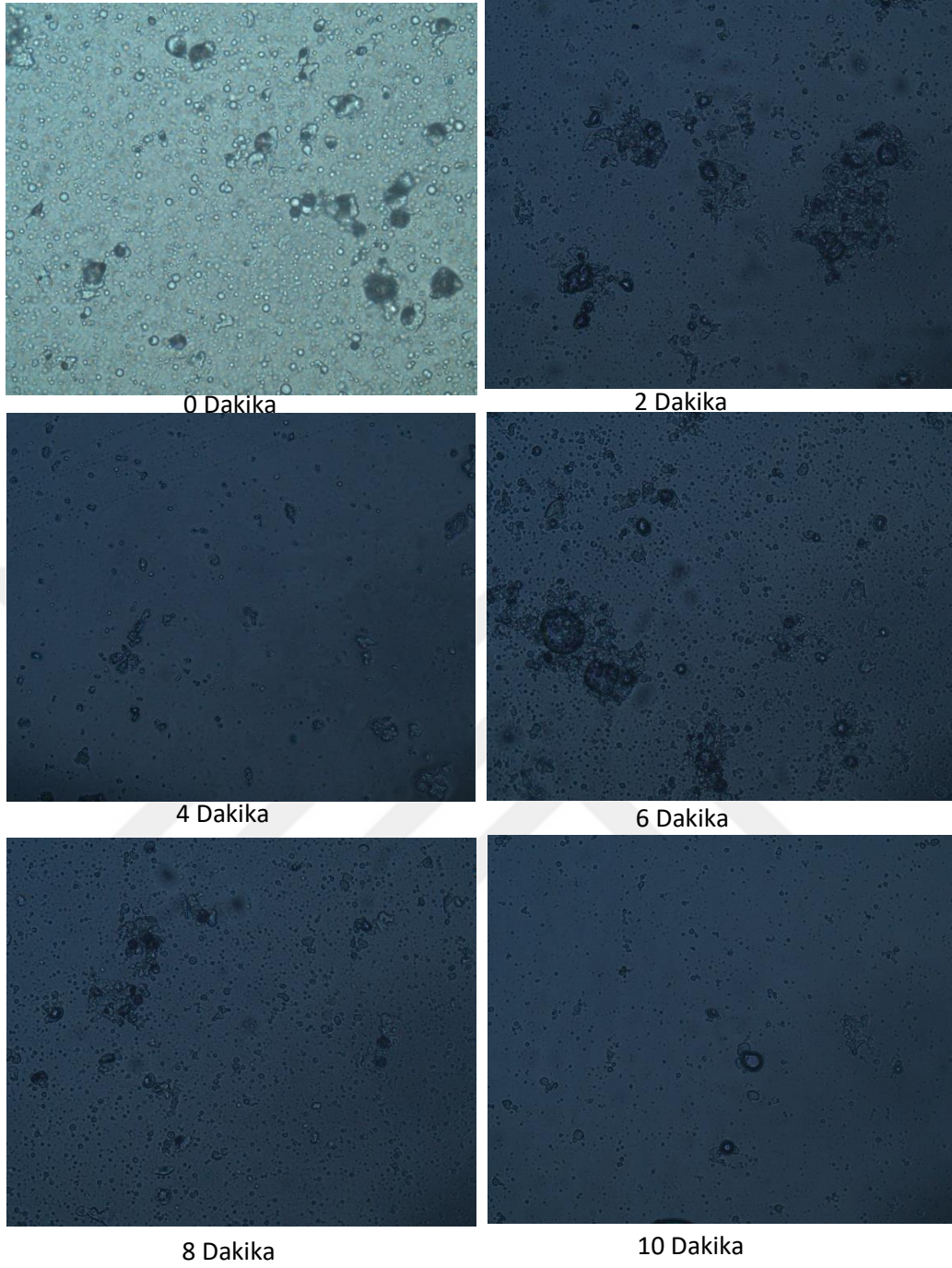
morfolojisi ile paketlenmesi için konvansiyonel ürün ile benzer özelliklere sahip toffee tipi yumuşak çignenebilir şekerleme üretiminde kullanılabileceği ifade edilebilir.



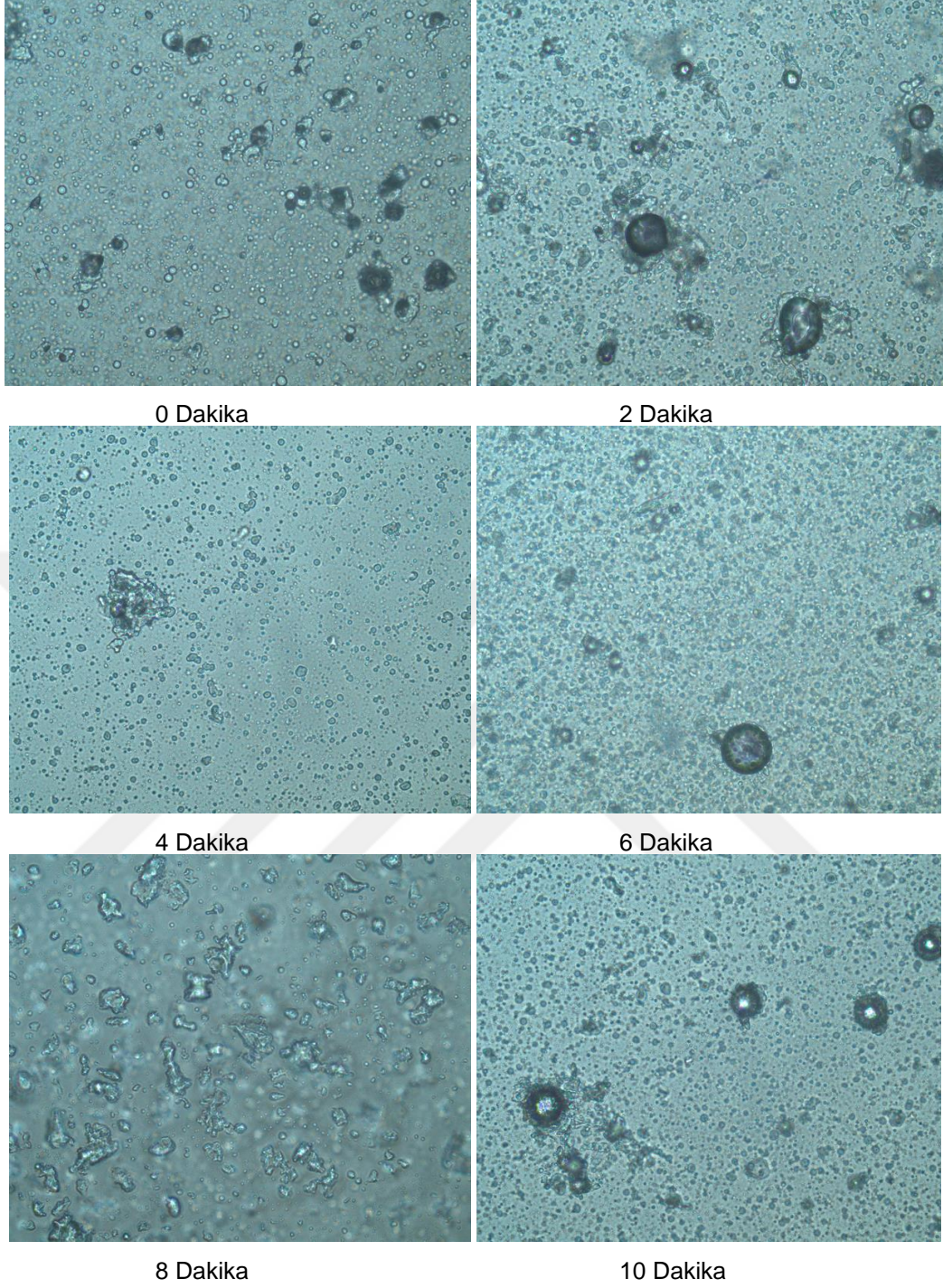
Şekil 3.22. 1600 mA'lık sonokristalizasyon sonrası 60°C'de farklı sürelerde kristalizasyonunu gerçekleştiren örneklerin mikroyapıları



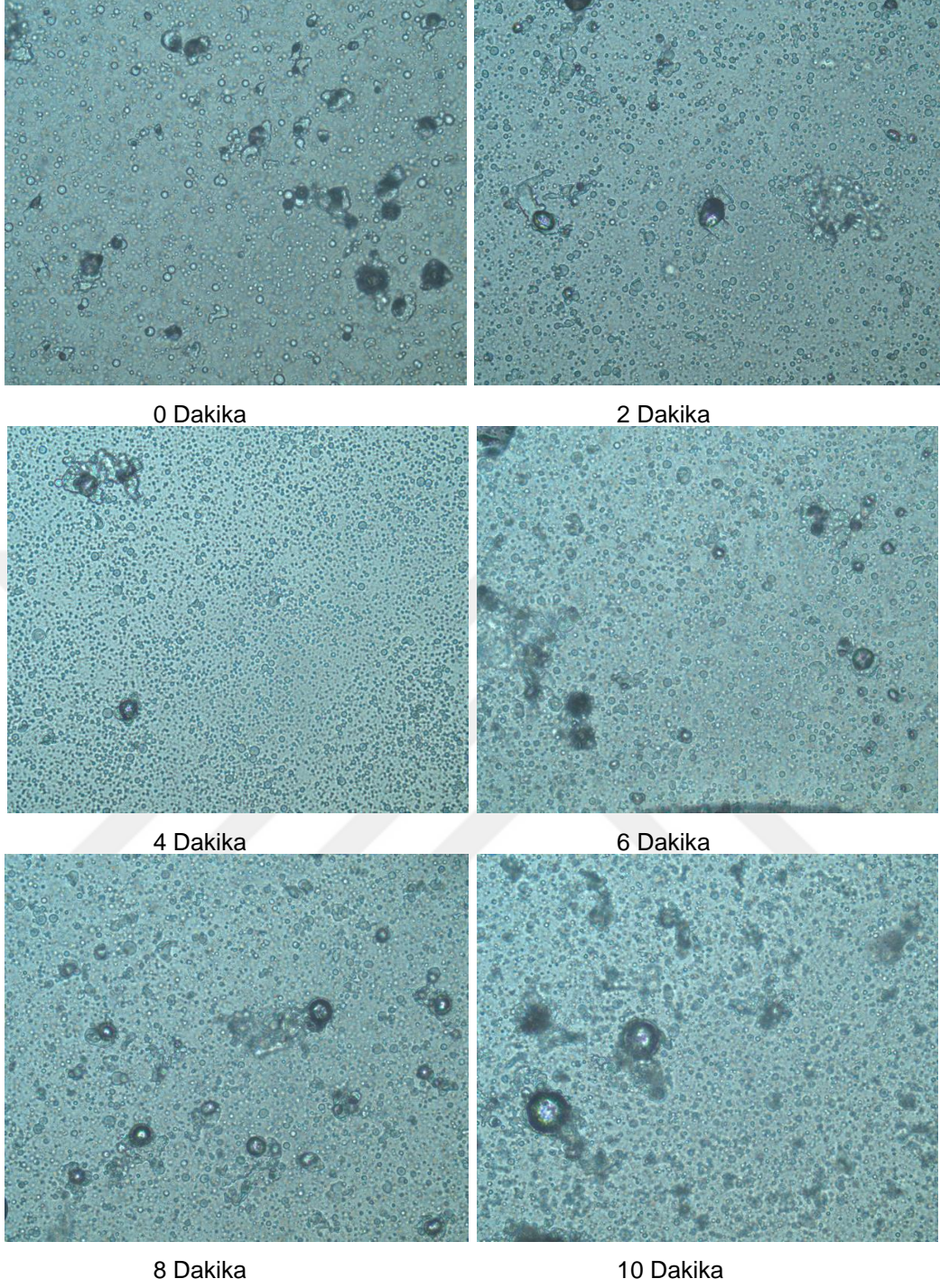
Şekil 3.23. 1600 mA'lık sonokristalizasyon sonrası 65°C'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları



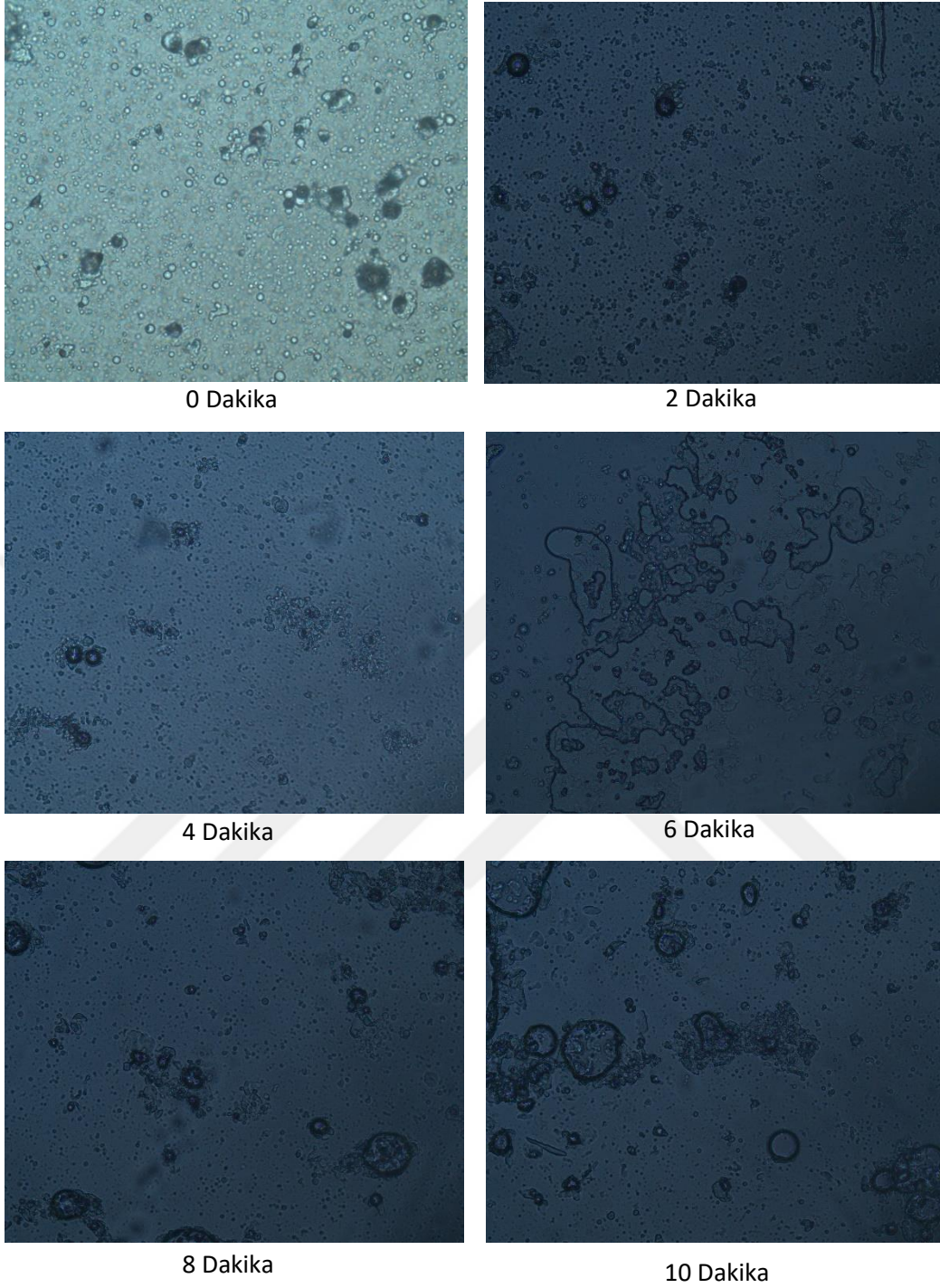
Şekil 3.24. 1600 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 70°C'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları



Şekil 3.25. 2400 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 60°C'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları



Şekil 3.26. 2400 mA'lik sonokristalizasyon sonrası 65°C'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları



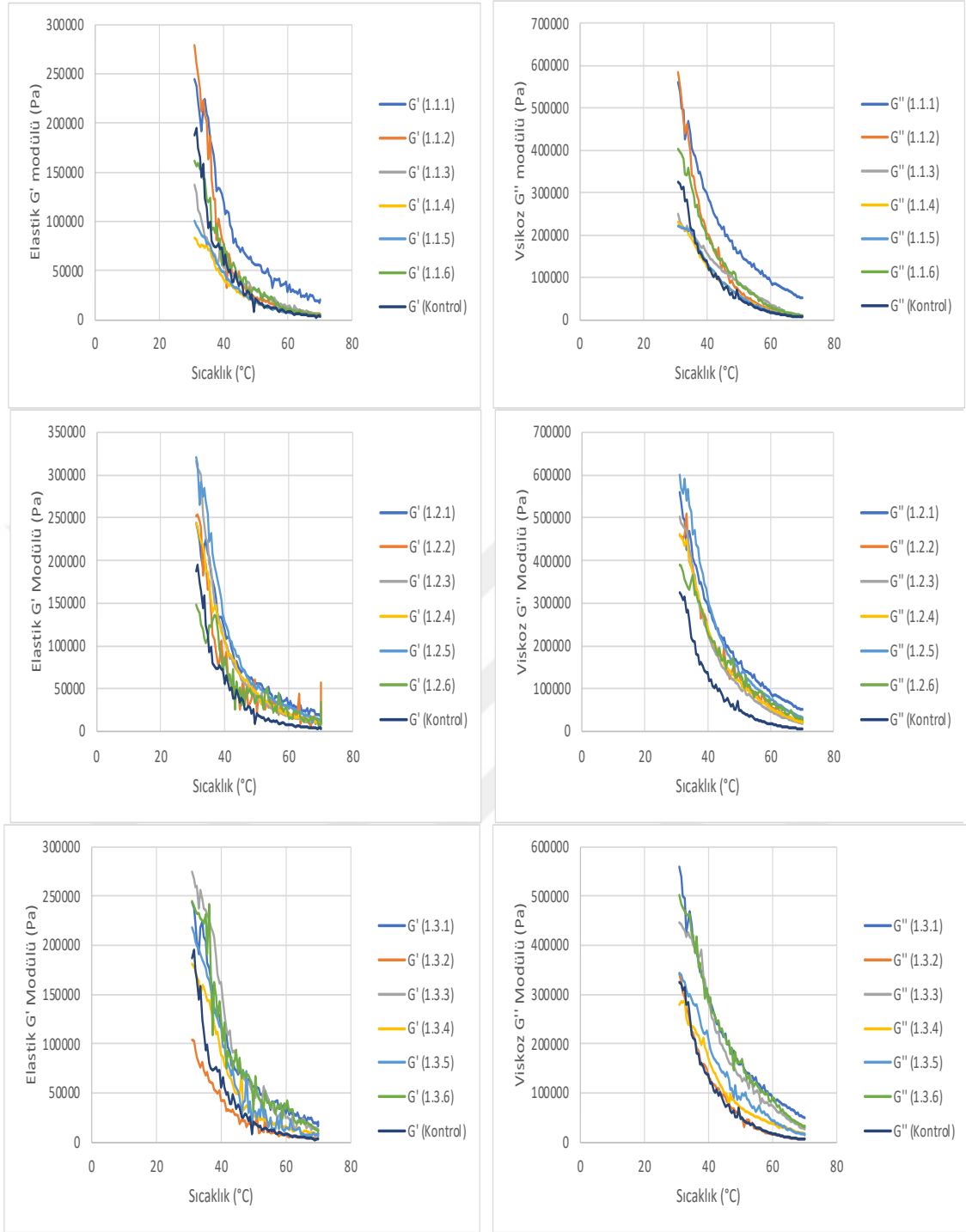
Şekil 3.27. 2400 mA'lık sonokristalizasyon sonrası 70°C'de farklı sürelerde kristalizasyonu gerçekleşen örneklerin mikroyapıları

3.2.6. Viskoelastik özellikler

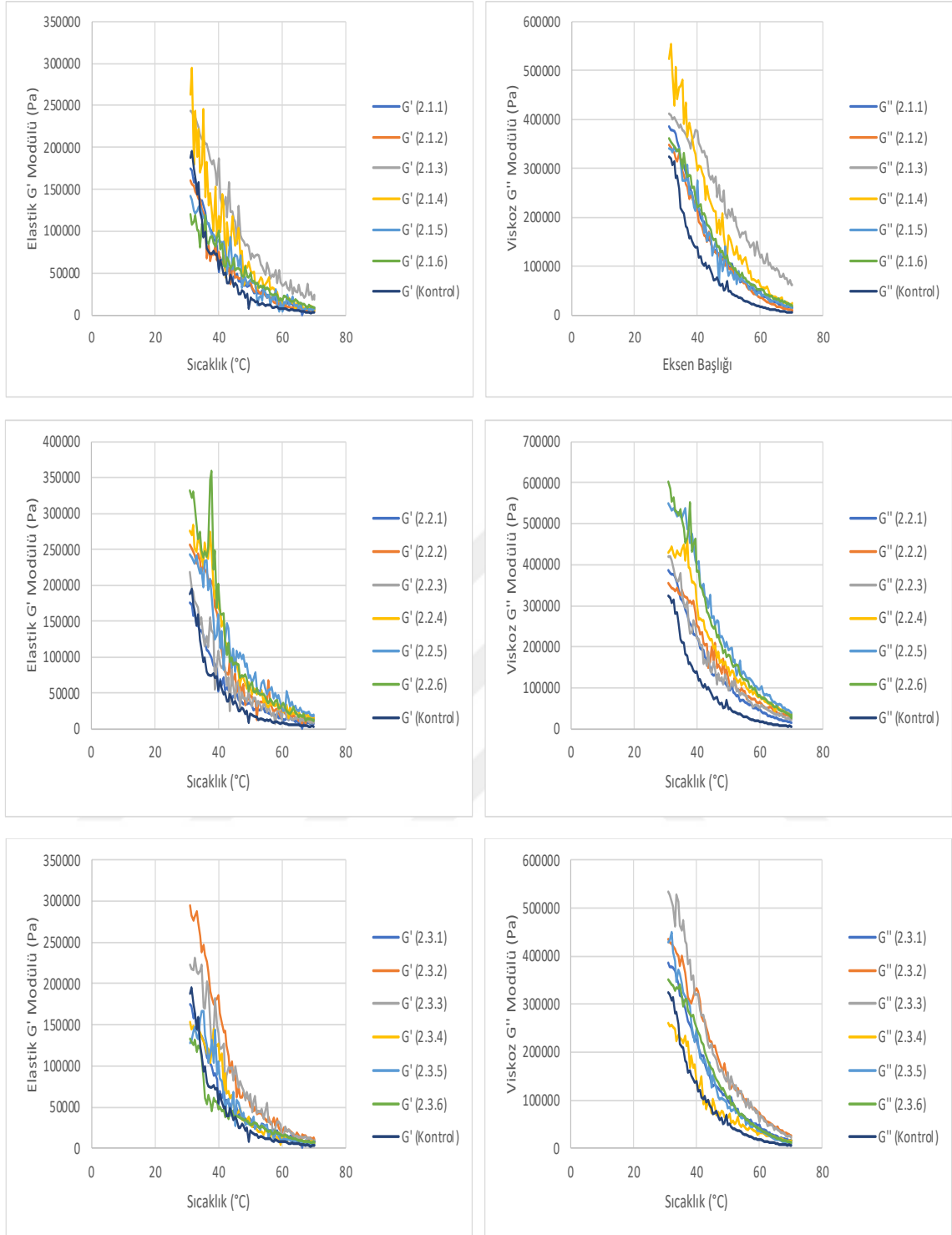
Salımlı reometreler kullanılarak şekerleme jelleri için daha temel mekanik özellikler, örneğin depo (G') (elastik, katı benzeri) ve kayıp (G'') (viskoz, sıvı benzeri) modülleri tayin edilebilir. Proses sırasında önemli bir aşama, jelyondur. Jelleşme noktasının belirlenmesi için zamana bağlı osilasyon testinde kullanılan tekniklerden biri, depo (G') ve kayıp (G'')

modüllerinin çapraz yer değiştirmesidir (cross-over). Sıvı kısımda viskoz özellikler baskın, yani $G'' > G'$ ise depolanan enerjiden daha fazlası harcanmıştır. Katı kısımda elastik özellikler baskın, yani $G' > G''$ ise harcanan enerjiden daha fazlası depolanmıştır. Jeller viskoelastik karaktere sahip olduklarından dolayı dinamik testler, bu maddelerin jelasyon ve erime özelliklerinin karakterizasyonu için uygunluk taşımaktadır (Burey vd., 2009). Bazen viskozite artışı jelleşme olarak anlaşılırken, aslında örneğin deformasyonu kaynaklı bir değişim ile karşı karşıya kalınır. Bir materyalin, doğrusal viskoelastik bölgesinin ötesinde gerildiğinde ve kalıcı deformasyona uğramaya başladığındaki akma gerilimi (yield stress) veya gerilimi, jellerin yapısal bütünlüklerinin bir göstergesidir. Şeker tip ve konsantrasyonunun en önemli etkilerinden birisi, jelatinizasyon sıcaklığı (T_{gel}) artışının meydana gelmesidir (Burey vd., 2009). Ayrıca şekerlerin jelatin jel konfigürasyonunun stabilizasyonuna etkisi vardır. Jelatin jellerinde zincir asosiyasyonu, şeker varlığında artış gösterir (Marfil vd., 2012). Sakaroz, jelatin çözünürlüğünü ve son üründe kararlılığını destekler. Çünkü sakaroz/glikoz şurubu karışımları, jelatin ile sürekli sıvı faz oluşturmaktadır (Burey vd., 2009). Özellikle $G'-G''$ çapraz yer değiştirmesi, viskoelastik geçiş ve uzun süreli stabilitesinin incelenmesinde gösterge niteliği taşıyabilmektedir (Siegwein, 2010). Ayrıca yüksek frekanslar polimer disosiyasyonunu indükleyebilir ve jel yapıdaki materyalin bir sıvı gibi davranmasına neden olabilir (Gigli, Garnier ve Piazza, 2009).

Sıcaklık tarama testleri sayesinde, genellikle 1 Hz olmak üzere sabit bir frekansta, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bir örneğe ait G' ve G'' değerleri elde edilebilmektedir. Bu test, ısıtılmış bir dispersiyonun soğutulması sırasında jel oluşumunu, nişastanın jelatinizasyonunu ve proteinlerin, özellikle de jelatinin jel oluşumu gibi faz geçişlerini incelemek için kullanışlıdır (Rao, 2007). Çalışmada üretilen toffee örneklerinde esas jelleşme ve stabilizasyon ajanı jelatin olduğundan ve tüm örneklerde sabit miktarlarda katıldığından, bu sıcaklık tarama testi ile US indüklü kristalizasyonun örneklerin viskoelastik karakteristiklerine bir etki edip etmediğini tespit etmek mümkün olabilir. Ayrıca sıcaklık tarama testi ile toffee örneklerinin insan ağız içi sıcaklığında davranışları ve eriyebilirlikleri hakkında bilgi sağlanabilir. Farklı koşullarda kristalize edilen toffee tipi yumuşak şekerleme örneklerinin sıcaklık taraması sonuçları, Şekil 3.28 ve 3.29'da verilmiştir. Ancak bu çalışmada tüm örnekler için $G'-G''$ çapraz yer değiştirmesi belirlenememiştir.



Şekil 3.28. 1600 mA'lık sonokristalizasyon sonrası 60-70 $^{\circ}\text{C}$ 'de 0-10 dakika süreli kristalizasyonun elastik ve viskoz modüllerine etkileri



Şekil 3.29. 2400 mA'lık sonokristalizasyon sonrası 60-70°C'de 0-10 dakika süreli kristalizasyonun elastik ve viskoz modüllerine etkileri

Jelatin konsantrasyonu şekerleme reolojik özelliklerini etkileyebilmekte, bu durum aroma bileşiklerinin özellikle aroma molekülleri ve proteinler arasındaki interaksyonlarından dolayı salınımlarında farklılıklar ortaya çıkmasına neden olabilmektedir (Saint-Eve vd., 2011). Salınımlı gerilim kayması, bir gıdanın elastik ve viskoz davranışları arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için kullanılabilir (Siegwein, 2010). G' değerinin G'' değerinden büyük

olması jel benzeri davranış ortaya çıkarır. Habilla, Sim, Aziah ve Cheng (2011) psyllium kavuz tozu veya konjak glukomannan içeren jelly şekerlemelerin reolojik ve tekstürel özelliklerini incelemiş ve jelly benzeri şekerlemelerde lif kaynağı olan psyllium ilavesi ile yüksek G' ve dolayısıyla daha elastik yapı sağlandığını bildirmiştir. Ayrıca gummy şekerlemelerde dolgu maddesi ve matriks arasında güçlü bağlanma ile, yapıda gerilim ve gerinim artışı gösterdiği belirlenmiştir (De Mars ve Ziegler, 2001). Yüksek katı madde içeriklerinde, katı konsantrasyonunun düşük bir oranda artışı, reolojik özellikleri belirgin düzeyde modifiye edebilir, örneğin bağıl viskozitenin belirli bir oranda artışı olasıdır (Hahn vd., 2015). Toffee tipi yumuşak şekerlemeler için jelatin konsantrasyonu ve özelliklerinin modifikasyonu ile viskoelastik özelliklerin değiştirilmesi mümkün olabilir.

Sonuç olarak, toffee örneklerinin yüksek sıcaklıklarda sıvılaşması, Şekil 3.28 ve 3.29'da net bir şekilde gösterilmiştir. 1 Hz frekansta sıcaklığa karşı G' ve G'' grafikleri, incelenen tüm sıcaklık aralığı boyunca örneklerin viskoz modülünün elastik modüle baskın geldiğini ve sıcaklığa bağımlı olduklarını göstermiştir. Çalışmada, US kavitasyon ile kısmi kristalize bir ürün olan toffee tipi yumuşak şekerlemelerde kristalizasyonun tetiklenebildiği ve bu kristalizasyon olgusunun, reometre aracılığıyla toffee gibi sıvı ve akışkan karaktere sahip olmayan ürünlerde de, viskoelastik karakteristikler üzerine etkisinin incelenebileceği ortaya konulmuştur. Dahası, US işlem parametrelerine bakılmaksızın, US ile kristalize edilen toffee örneklerinin G' ve G'' değerleri, kontrol örneğine göre daha yüksek olduğundan, US destekli kristalizasyonun daha stabil bir yapı ve dolayısıyla ağız içi sıcaklığına daha uzun süre dayanarak aroma salınımı geliştirilmiş ürünlerin elde edilmesini sağlayabileceği söylenebilir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yumuşak çiğnenebilir şekerleme kategorisinde olan toffee tipi şekerlemenin karakteristik özelliklerine sahip olması için bileşiminde bulunan sakarozun kısmi kristalizasyona uğraması gerekmektedir. Mevcut koşullarda kontrollü bir prosesten ziyade, deneyim ve kuruluş içi proses bilgisine dayalı olarak, çekme (pulling) işlemi sonrası ve ekstrüder aşaması öncesi uzun süreli (120-180 dk) arasında değişkenlik gösterebilen ortam koşullarında bekletilerek bu kristalizasyon gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntem, kalite, tekrarlanabilirlik ve standardizasyon problemlerine neden olabilmekte, ayrıca kapasite kullanım oranını etkilemektedir. Dolayısıyla yenilikçi yaklaşımlar ile olgunlaştırma olarak tanımlanan bu proses aşaması için kontrollü ve etkin yöntemler geliştirme ihtiyacı bulunmaktadır. Tez çalışması ile alternatif ve yenilikçi bir yöntem olarak US-destekli kristalizasyon olarak da tanımlanabilecek sonokristalizasyonun toffee tipi yumuşak çiğnenebilir şekerlemede kullanım potansiyeli ortaya koyulmuştur.

Çalışmanın ön hazırlık aşamasında, US destekli kristalizasyon için geliştirilen sistem kurulmuş ve validasyonu tamamlanmıştır. Toffee tipi şekerlemelerin prensipte bir doymuş şeker çözeltisi olduğu dikkate alınarak, geliştirilen sonokristalizasyon sistemi ile ilk olarak doymuş sakaroz şurubu sonikasyona tabi tutulmuş ve kristalizasyon indüklenip indüklenmediği izlenmiştir. Ardından, toffee tipi şekerleme hamurlarında US destekli kristalizasyon için akım [1000 mA (220 Watt), 1600 mA (352 Watt) ve 2400 mA (528 Watt)] ve sürenin (1, 5, 10, 15 ve 20 dk) etkisi belirlenmiş ve optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, artan US gücü ve süresi ile, muhtemelen daha fazla kavitasyon olgusunun gerçekleşmesi nedeniyle daha yüksek sertliğe ve daha iyi duyuşal özelliklere sahip örneklerin elde edilmesi ile sonuçlanmıştır. Bu bağlamda, ilgili aşamadaki optimum parametreler, sırasıyla 0.783844 ve 0.826028 desirability değeri ile 60°C’de 20 dakika boyunca 352 veya 528 W güç olarak belirlenmiştir. Daha sonra ise bu optimum parametreler kullanılarak kristalizasyonu başlatılan toffee tipi şekerleme hamurları, kristalizasyonu tamamlayabilmeleri için farklı sıcaklık (60, 65 ve 70°C) ve sürelerde (0, 2, 4, 6, 8 ve 10 dk) bekletilmiş ve optimum kristal gelişim koşulları belirlenmiştir. Nihayetinde, 20 dakika süreli 528 W (2400 mA) güç uygulaması sonrası elde edilen örneklerin 70°C’de 8 dakikalık kristal gelişimi amaçlı bekletilmesi ile çalışma hedeflerine ulaşılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, şekerleme endüstrisinde sonokristalizasyonun, kısmi ve tamamen sakaroz kristalizasyonu gereken farklı ürün gruplarında kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Gerçekleştirilecek ileri çalışmalar ile, sonokristalizasyon olgusunun mekanizmalarının detaylı olarak incelenmesinde ve sonokristalizasyon parametreleri ile ürün bileşenleri ve stabilitesi arasındaki etkileşimlerin belirlenmesinde yarar vardır. Ayrıca, endüstriyel uygulamalar için sürekli-kristalizasyon sistemlerinin geliştirilmesi, proses verimliliği ve yaygın etki için önem taşımaktadır. Endüstriyel uygulamalar için geliştirilecek sistemlerde kullanılacak dönüştürücü materyali, çapı, tipi, konfigürasyonu ve pozisyonunun yanı sıra US uygulama gücü, süresi ve frekansı kristal oluşum homojenliği ve oluşan kristallerin boyutu açısından son derece önemli olacaktır. Ek olarak, büyük ölçekli üretimlerde meydana gelebilecek sıcaklık dalgalanmaları, geniş bir kristal boyut dağılımı ile sonuçlanacağından, hassas sıcaklık kontrolü de önem taşımaktadır. Büyük ölçekli üretim için US sistemi tasarlanırken, kabarcık dinamiklerinin ve basınç alanı dağılımının anlaşılması açısından kavitasyon reaksiyonlarının modellenmesi yardımcı olabilir. Özellikle büyük ölçekli üretimlerde kavitasyonel aktivite dağılımı oldukça önemli bir problemdir ve eğer sistem uygun bir şekilde tasarlanmazsa genel verimliliği olumsuz yönde etkileyen ölü noktalar oluşabilir. Bu nedenle, yapısı gereği homojen olmayan ve dönüştürücülerin tasarımı ve lokasyonu ile yakından ilişkili olan kavitasyonel aktivitenin karakterize edilmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir. Maksimum verimliliğin elde edilebilmesi amacıyla, söz konusu uygulama için gerekli minimum aktivasyon enerjilerinin üzerinde homojen kavitasyonel aktivite sağlayan bir tasarım oldukça önemli olacaktır. Son olarak, US enerjisi için iletim yolunu oluşturacak materyale akustik enerjinin verimli bir şekilde bağlanması ve US dalga yayılımını engellemeyecek ve US enerjisini absorbe etmeyecek bir materyal seçilmesi, proses verimliliği açısından faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adewuyi, Y. G. (2001). Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 40, 4681-4715.
- Afoakwa, E. O., Peterson, A., Fowler, M. and Vieira, J. (2008). Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. *Journal of Food Engineering*, 87, 181-190.
- Ahmed, J., Ramaswamy, H. S. and Pandey, P. K. (2006). Dynamic rheological and thermal characteristics of caramels. *LWT*, 39, 216-224.
- Altan Kamer, D. D., Palabiyik, I., Işık, N. O., Akyuz, F., Demirci, A. S. and Gumus, T. (2019). Effect of confectionery solutes on the rheological properties of fish (*Oncorhynchus mykiss*) gelatin. *LWT*, 101, 499-505.
- Amjadi, S., Ghorbani, M., Hamishehkar, H. and Roufegarinejad, L. (2018). Improvements in the stability of betanin by liposomal nanocarriers: Its application in gummy candy as a food model. *Food Chemistry*, 256, 156-162.
- Anonim, 2022. *Trademap ITC database*. Erişim adresi: <http://www.trademap.org>. (Erişim tarihi: 10 Aralık 2022).
- Arends, B. J., Blindt, R. A., Janssen, J. and Patrick M. (2001). *Crystallization process using ultrasound*. U.S. Patent No. 6630185B2.
- Arvanitoyannis, I. S., Kotsanopoulos, K. V. and Savva, A. G. (2017). Use of ultrasounds in the food industry-Methods and effects on quality, safety and organoleptic characteristics of foods: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57, 109-128.
- Awad, T. S., Moharram, H. A., Shaltout, O. E., Asker, D. and Yousef, M. M. (2012). Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. *Food Research International*, 48, 410-427.
- Aydın, M. (2019). *Doğal bitki ekstraktlarının yumuşak jöle tipi şekerlemede fizikokimyasal ve duyuşal özellikler üzerine etkileri* (Yüksek Lisans Tezi). Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Baillon, F., Espitalier, F., Cogne, C., Peczalski, R. and Louisnard, O. (2014). Crystallization and freezing processes assisted by power ultrasound. *In Power ultrasonics: applications of high-intensity ultrasound* (1st ed.) (845-874). Woodhead Publishing.
- Band, R. K. and Pandit, A. B. (2007). Sonocrystallization: Effect on lactose recovery and crystal habit. *Sonochemistry*, *14*, 143-152.
- Ben-Yoseph, E. and Hartel, R. W. (2006). Computer simulation of sugar crystallization in confectionery production. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *7*, 225-232.
- Boland, A. B., Delahunty, C. M. and van Ruth, S. M. (2006). Influence of the texture of gelatin gels and pectin gels on strawberry flavour release and perception. *Food Chemistry*, *96*, 452-460.
- Burey, P., Bhandari, B. R., Rutgers, R. P. G., Halley, P. J. and Torley, P. J. (2009). Confectionery gels: a review on formulation, rheological and structural aspects. *International Journal of Food Properties*, *12*, 176-210.
- Cappa, C., Lavelli, V. and Mariotti, M. (2015). Fruit candies enriched with grape skin powders: physicochemical properties. *LWT – Food Science and Technology*, *62*, 569-575.
- Carcel Carrión, J. A., García Pérez, J. V., Benedito Fort, J. J. and Mulet Pons, A. (2012). Food process innovation through new technologies: use of ultrasound. *Journal of Food Engineering*, *110*, 200-207.
- Cebi, N., Dogan, C. E., Mese, A. E., Ozdemir, D., Arıcı, M. and Sagdic, O. (2019). A rapid ATR-FTIR spectroscopic method for classification of gelatin gummy candies in relation to the gelation source. *Food Chemistry*, *277*, 373-381.
- Charoux, C. M. G., Diha, K. S., O'Donnell, C. P., Cardoni, A. and Tiwari, B. K. (2017). Applications of airborne ultrasonic technology in the food industry. *Journal of Food Engineering*, *208*, 28-36.
- Chemat, F., Huma, Z. E. and Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, *18*, 813-835.
- Chen, D. (2012). Applications of ultrasound in water and wastewater treatment. *In Handbook on application of ultrasound: sonochemistry for sustainability* (1st ed.) (373-399). CRC Press.

- Davidovich-Pinhas, M., Gravelle, A. J., Barbut, S. and Marangoni, A. G. (2015). Temperature effects on the gelatin of ethylcellulose oleogels. *Food Hydrocolloids*, 46, 76-83.
- Da Silva, L. B., Queiroz, M. B., Fadini, A. L., Da Fonseca, R. C. C., Germer, S. P. M. and Efraim, P. (2016). Chewy candy as a model system to study the influence of polyols and fruit pulp (açai) on texture and sensorial properties. *LWT – Food Science and Technology*, 65, 268-274.
- De Castro, M. D. L. and Priego-Capote, F. (2007). Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 717-724.
- Déléris, I, Saint-Eve, A., Dakowski, F., Sémon, E., Le Quéré, J. L., Guillemin, H. and Souchon, I. (2011). The dynamics of aroma release during consumption of candies of different structures, and relationship with temporal perception. *Food Chemistry*, 127, 1615-1624.
- Delgado, A. E. and Sun, D. W. (2011). Ultrasound-assisted freezing. *In Ultrasound technologies for food and bioprocessing* (1st ed.) (495-509). Springer.
- Delgado, P. and Banon, S. (2018). Effect of replacing starch by inulin on the physicochemical, texture and sensory characteristics of gummy jellies. *CyTA – Journal of Food*, 16, 1-10.
- De Mars, L. L. and Ziegler, G. R. (2001). Texture and structure of gelatin/pectin-based gummy confections. *Food Hydrocolloids*, 15, 643-653.
- Deora, N. S., Misra, N. N., Deswal, A., Mishra, H. N., Cullen, P. J. and Tiwari, B. K. (2013). Ultrasound for improved crystallization in food processing. *Food Engineering Reviews*, 5, 36-44.
- Destailats, H., Hoffman, M. R. and Wallace, H. C. (2003). Sonochemical degradation of pollutants. *In Chemical degradation methods for wastes and pollutants: Environmental and industrial applications* (1st ed.). Marcel Dekker.
- Dhonsi, D. and Stapley, A. G. F. (2006). The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. *Journal of Food Engineering*, 77, 936-942.
- Di Monaco, R., Miele, N. A., Cabisidan, E. K. ve Cavella, S. (2018). Strategies to reduce sugars in food. *Current Opinion in Food Science*, 19, 92-97.

- Dolatowski, Z. J., Stadnik, J. and Stasiak, D. (2007). Applications of ultrasound in food technology. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 6, 88-99.
- Ergun, R., Lietha, R. and Hartel, R. W. (2010). Moisture and shelf life in sugar confections. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 162-192.
- Figiel, A. and Tajner-Czopek, A. (2006). The effect of candy moisture content on texture. *Journal of Foodservice*, 17, 189-195.
- Gabarra, P. and Hartel, R. W. (1998). Corn syrup solids and their saccharide fractions affect crystallization of amorphous sucrose. *Journal of Food Science*, 63, 523-528.
- Gallego-Juárez, J. A. (2017). Basic principles of ultrasound. In *Ultrasound in food processing: Recent advances* (1st ed.) (4-24). Wiley-Blackwell.
- Gallo, M., Ferrara, L. and Naviglio, D. (2018). Application of ultrasound in food science and technology: a perspective. *Foods*, 7, 164.
- Gigli, J., Garnier, C. and Piazza, L. (2009). Rheological behaviour of low-methoxyl pectin gels over an extended frequency window. *Food Hydrocolloids*, 23, 1406-1412.
- Gogate, P. R. and Pandit, A. B. (2014). Design and scale-up of sonochemical reactors for food processing and other applications. In *Power ultrasonic: applications of high-intensity ultrasound* (1st ed.) (726-755). Woodhead Publishing.
- Gok, S., Toker, O. S., Palabiyik, I. and Konar, N. (2020). Usage possibility of mannitol and soluble wheat fiber in low calorie gummy candies. *LWT*, 128, 109531.
- Gunes, R., Palabiyik, I., Konar, N. and Toker, O. S. (2022). Soft confectionery products: Quality parameters, interactions with processing and ingredients. *Food Chemistry*, 385, 132785.
- Güneş, R., Palabiyik, İ. ve Kurultay, Ş. (2018). Şekerleme teknolojisinde fonksiyonel ürün üretimi. *Gıda*, 43, 984-1001.
- Habilla, C., Sim, S. Y., Aziah, N. and Cheng, L. H. (2011). The properties of Jelly candy made of acid-thinned starch supplemented with konjac glucomannan or psyllium husk powder. *International Food Research Journal*, 18, 213-219.

- Hahn, C., Nöbel, S., Maisch, R., Rösingh, W., Weiss, J. and Hinrichs, J. (2015). Adjusting rheological properties of concentrated microgels suspensions by particle size distribution. *Food Hydrocolloids*, 49, 183-191.
- Hartel, R. W., Elbe, J. H. and Hofberger R. (2018). Caramel, fudge and toffee. *In Confectionery science and technology* (1st ed.) (270-299). Springer International Publishing.
- Harzali, H., Baillon, F., Louisnard, O., Espitalier, F. and Mgaidi, A. (2012). Sonocrystallization of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ with variation of solution heights. *Chemical Engineering Journal*, 195, 332-338.
- Haupler, M., Peyronel, F., Neeson, I., Weiss, J. and Marangoni, A. G. (2014). *In situ* ultrasonic characterisation of cocoa butter using a chirp. *Food and Bioprocess Technology*, 7, 3186-3196.
- Hickling, R. (1965). Nucleation of freezing by cavity collapse and its relation to cavitation damage. *Nature*, 206, 915-917.
- Higaki, K., Ueno, S., Koyano, T. and Sato, K. (2001). Effects of ultrasonic irradiation on crystallization behavior of tripalmitoylglycerol and cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 513-518.
- Jamshidi, R., Rossi, D., Saffari, N., Gavriilidis, A. and Mazzei, L. (2016). Investigation of the effect of ultrasound parameters on continuous sonocrystallization in a millifluidic device. *Crystal Growth & Design*, 16, 4607-4619.
- Karınca, M. (2011). *Vitamin ve mineraller ile zenginleştirilmiş yumuşak şekerleme (Jelly) üretiminin optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi), Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Kentish, S. and Ashokkumar, M. (2011). The physical and chemical effects of ultrasound. *In Ultrasound technologies for food and bioprocessing* (1st ed.) (1-12). Springer.
- Konar, N. (2019). *Özel gıdalar teknolojisi dersi, şekerleme teknolojisi ders notu*. Siirt Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 1-59.
- Kuppa, R. and Moholkar, V. S. (2010). Physical features of ultrasound-enhanced heterogeneous permanganate oxidation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 123-131.

- Langevin, P. (1920a). French Patent No. 502913.
- Langevin, P. (1920b). French Patent No. 505703.
- Langevin, P. (1924). French Patent No. 575435.
- Leighton, T. G. (1994). *The acoustic bubble* (1st ed.). London: Academic Press.
- Lubberts, S. and Guichard, E. (2003). The effects of sugars and pectin on flavour release from a fruit pastille model system. *Food Chemistry*, 81, 269-273.
- Mardani, M., Yeganehzad, S., Ptichkina, N., Kodatsky, Y., Kliukina, O., Nepovninnykh, N. and Naji-Tabasi, S. (2019). Study on foaming, rheological and thermal properties of gelatin-free marshmallow. *Food Hydrocolloids*, 93, 335-341.
- Marfil, P. H. M., Anhe, A. C. B. M. and Telis, V. R. N. (2012). Texture and microstructure of gelatin/corn starch-based gummy confections. *Food Biophysics*, 7, 236-243.
- Martini, S., Suzuki, A. H. and Hartel, R. W. (2008). Effect of high intensity ultrasound on crystallization behavior of anhydrous milk fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85, 621-628.
- McCausland, L. J. and Cains, P. W. (2004). Power ultrasound – a means to promote and control crystallization in biotechnology. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 2, 3-10.
- McClements, D. J. (1995). Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends in Food Science and Technology*, 6, 293-299.
- Mendenhall, H. and Hartel, R. W. (2016). Protein content affects caramel processing and properties. *Journal of Food Engineering*, 186, 58-68.
- Molina-Rubio, M. P., Casas-Alencaster, N. B. and Martinez-Padilla, L. P. (2010). Effect of formulation and processing conditions on the rheological and textural properties of a semi-liquid syrup model. *Food Research International*, 43, 678-682.
- Mullin, J. W. (2001). *Crystallization* (4th ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Nateghi, L., Roohinejad, S., Totosa, A., Mirhosseini, H., Shuhaimi, M., Meimandipour, A., Omidzadeh, A. and Manap, M. Y. A. (2012). Optimization of textural properties and formulation of reduced fat Cheddar cheese containing fat replacers. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 10, 46-54.

- Negi, P. S. and Rastogi, N. K. (2019). Application of ultrasonic in food processing. *In Non-thermal processing of foods* (1st ed.) (145-173). CRC Press.
- Nowakowski, C. M. and Hartel, R. W. (2002). Moisture sorption of amorphous sugar products. *Journal of Food Science*, 67, 1419-1425.
- Oakenfull, D. and Scott, A. (1986). Stabilization of gelatin gels by sugars and polyols. *Food Hydrocolloids*, 1, 163-175.
- Otero, L., Martino, M., Zaritsky, N., Solas, M. and Sanz, P. D. (2000). Preservation of microstructure in peach and mango during high-pressure shift freezing. *Journal of Food Science*, 65, 466-470.
- Oubani, H., Abbas, A., Srour, M. and Romagnoli, J. A. (2010). Effects of operating conditions on particle size in sonocrystallization. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5, 599-608.
- Ozuna, C., Paniagua-Martínez, I., Castaño-Tostado, E., Ozimek, L. and Amaya-Llano, S. L. (2015). Innovative applications of high-intensity ultrasound in the development of functional food ingredients: Production of protein hydrolysates and bioactive peptides. *Food Research International*, 77, 685-696.
- Önal, H. E. (2020). *Porphyridium cruentum mikroalg türü biyomasının yumuşak şekerlemelerde doğal renklendirici olarak kullanım olanaklarının araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), Siirt Üniversitesi, Siirt.
- Pang, Y. L., Abdullah, A. Z. and Bhatia, S. (2011). Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination*, 277, 1-14.
- Patist, A. and Bates, D. (2008). Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 147-154.
- Periche, A., Heredia, A., Escriche, I., Andrés, A. and Castelló, M. L. (2015). Potential use of isomaltulose to produce healthier marshmallows. *LWT – Food Science and Technology*, 62, 605-615.

- Periche, A., Heredia, A., Escriche, I., Andrés, A. and Castelló, M. L. (2014). Optical, mechanical and sensorial properties of based-isomaltulose gummy confectinos. *Food Bioscience*, 7, 37-44.
- Pingret, D., Fabiano-Tixier, A. S. and Chemat, F. (2013). Degradation during application of ultrasound in food processing: A review. *Food Control*, 31, 593-606.
- Pirouzian, H. R., Konar, R., Palabiyik, I., Oba, S. and Toker, O. S. (2020). Pre-crystallization process in chocolate: Mechanism, importance and novel aspects. *Food Chemistry*, 321, 126718.
- Pizzoni, D., Compagnone, D., Natale, C. D., D'Alessandro, N. D. and Pittia, P. (2015). Evaluation of aroma release of gummy candies added with strawberry flavours by gas-chromatography/mass spectrometry and gas sensors arrays. *Journal of Food Engineering*, 167, 77-86.
- Prasad, R. and Dalvi, S. V. (2020). Sonocrystallization: Monitoring and controlling crystallization using ultrasound. *Chemical Engineering Science*, 115911.
- Rao, M. A. (2007). Measurement of flow and viscoelastic properties. In *Rheology of fluid and semisolid foods* (2nd ed.) (59-150). Springer.
- Rodriguez, G., Riera, E., Gallego-Juarez, J. A., Acosta, V. M., Pinto, A., Martinez, I. and Blanco, A. (2010). Experimental study of defoaming by air-borne power ultrasonic technology. *Physics Procedia*, 3, 135-139.
- Rosales, E. (2014). *Ultrasonic application as a potential alternative to tempering in dark chocolate* (PhD Thesis). University of Illinois, Urbana, USA.
- Ruecroft, G., Hipkiss, D., Lv, T., Maxted, N. and Cains, P. W. (2005). Sonocrystallization: the use of ultrasound for improved industrial crystallization. *Organic Process Research & Development*, 9, 923-932.
- Sadahira, M. S., Rogrigues, M. I., Akhtar, M., Murray, B. S. and Netto, F. M. (2018). Influence of pH on foaming and rheological properties of aerated high sugar system with egg white protein and hydroxypropylmethylcellulose. *LWT – Food Science and Technology*, 89, 350-357.

- Saint-Eve, A., Deleris, I., Panouille, M., Dakowski, F., Cordelle, S., Schlich, P. and Souchon, I. (2011). How texture influences aroma and taste perception over time in candies. *Chemosensory Perception*, 4, 32-41.
- Sander, J. R. G., Zeiger, P. W. and Suslick, K. S. (2014). Sonocrystallization and sonofragmentation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 2908-2915.
- Santos, H. M., Lodeiro, C. and Capelo-Martinez, J. L. (2009). The power of ultrasound. In *Ultrasound in chemistry: analytical applications* (1st ed.) (pp. 1-16). Wiley-VCH.
- Sarabandi, K., Jafari, S., M., Mahoonak, A. S. and Mohammadi, A. (2019). Application of gum Arabic and maltodextrin for encapsulation of eggplant peel extract as a natural antioxidant and color source. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 59-68.
- Schmidt, C., Bornmann, R., Schuldt, S., Schneider, Y. ve Rohm, H. (2018). Thermo-mechanical properties of soft candy: application of time-temperature superposition to mimic response at high deformation rates. *Food Biophysics*, 13, 11-17.
- Siegwein, A. M. (2010). *The effects of soy protein isolate addition on the physico-chemical properties of gummy confections* (Master Thesis). The Ohio State University, USA.
- Sigfusson, H., Ziegler, G. R. and Coupland, J. N. (2004). Ultrasonic monitoring of food freezing. *Journal of Food Engineering*, 62, 263-269.
- Šmídová, I., Čopíková, J., Maryška, M. and Coimbra, M. A. (2011). Crystals in hard candies. *Czech Journal of Food Sciences*, 21, 185-191.
- Soria, A. C. and Villamiel, M. (2010). Effect of ultrasound on technological properties and bioactivity of food: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 21, 323-331.
- Spanemberg, F. E. M., Korzenowski, A. L. and Sellito, M. A. (2019). Effects of sugar composition on shelf life of hard candy: Optimization study using D-optimal mixture design of experiments. *Journal of Food Process Engineering*, 42, e13213.
- Suslick, K. S. (1988). *Ultrasound: Its chemical, biological and physical effects*. New York: Wiley-VCH.
- Suzuki, A. H., Lee, J., Padilla, S. G. and Martini, S. (2010). Altering functional properties of fats using power ultrasound. *Journal of Food Science*, 75, E208-E214.

- Svanberg, L., Ahrne, L., Loren, N. and Windhah, E. (2011). Effect of pre-crystallization process and solid particle on microstructure in chocolate model systems. *Food Research International*, 44, 1339-1350.
- Tau, T. and Gunasekaran, S. (2016). Thermorheological evaluation of gelation of gelatin with sugar substitutes. *LWT – Food Science and Technology*, 69, 570-578.
- Ueno, S., Ristic, R. I., Higaki, K. and Sato, K. (2003). *In situ* studies of ultrasound-simulated fat crystallization using synchrotron radiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 49247-4935.
- Vajnhandl, S. and Marechal, A. M. L. (2005). Ultrasound in textile dyeing and the decolourization/mineralization of textile dyes. *Dyes Pigments*, 65, 89-101.
- Viaene, J. and Japuszewska, R. (1999). Quality function deployment in the chocolate industry. *Food Quality and Preference*, 10, 377-385.
- Wagh, A., Birkin, P. and Martini, S. (2016). High-intensity ultrasound to improve physical and functional properties of lipids. *Annual Reviews of Food Science and Technology*, 7, 23-41.
- Wang, M (2017). *Thermal behavior characterization of a sugar-based model system and commercial confections across the stages of sugar cooking* (Master Thesis). University of Illinois, Urbana, USA.
- Wood, R. M. and Loomis, A. I. (1927). The physical and biological effects of high-frequency sound waves of great intensity. *Philosophical Magazine*, 4, 416-436.
- Wu, T. Y., Guo, N., Teh, C. Y. and Hay, J. X. W. (2012). Theory and Fundamentals of ultrasound. *Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation*, 5-12.
- Ye, Y., Wagh, A. and Martini, S. (2011). Using high intensity ultrasound as a tool to change the functional properties of interesterified soybean oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 10712-10722.
- Yusof, N. S. M., Babgi, B., Alghamdi, Y., Aksu, M., Madhavan, J. and Ashokkumar, M. (2016). Physical and chemical effects of acoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 568-576.

Zamanipoor, M. H., Dincer, T. D., Zisu, B. and Javasena, V. (2013). Nucleation and growth rates of lactose as affected by ultrasound in aqueous solutions. *Dairy Science & Technology*, 93, 595-604.

Zhou, L., Zhang, J., Xing, L. and Zhang, W. (2021). Applications and effects of ultrasound assisted emulsification in the production of food emulsions: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 110, 493-512.

