



**BEYAZ ÇİKOLATADA ERİME  
ÖZELLİKLERİNİN REOMETRE İLE  
BELİRLENMESİ**

**Emel YÜCEL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Murat TAŞAN  
İkinci Danışman: Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK**

**2020**

**T.C.**  
**TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BEYAZ ÇİKOLATADA ERİME ÖZELLİKLERİNİN REOMETRE İLE  
BELİRLENMESİ**

**Emel YÜCEL**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Murat TAŞAN**  
**İkinci Danışman: Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK**

**TEKİRDAĞ-2020**

**Her hakkı saklıdır.**



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde eksiksiz biçimde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Emel YÜCEL

Prof. Dr. Murat TAŞAN ve Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK danışmanlığında, Emel YÜCEL tarafından hazırlanan “Beyaz Çikolatada Erime Özelliklerinin Reometre ile Belirlenmesi”başlıklı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından 13.05.2020 tarihinde Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Murat TAŞAN

*İmza:*

Üye : Prof. Dr. Ümit GEÇGEL

*İmza:*

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ömer Said TOKER

*İmza:*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç.Dr.Bahar UYMAZ  
EnstitüMüdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BEYAZ ÇİKOLATADA ERİME ÖZELLİKLERİNİN REOMETRE İLE BELİRLENMESİ

**Emel YÜCEL**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. MuratTAŞAN

İkinci Danışman: Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK

Çikolata üretimi süresince kakao yağının kristalleşme mekanizmasının tam olarak anlaşılması, istenilen kalitede çikolata üretimi için bilinmesi gereken önemli konulardan biridir. Kakao yağının polimorfik kompozisyonundaki değişimler, kristal kararlılığını ve kristallerin diğer formlara dönüşme eğilimini önemli derecede etkilemektedir. Katı fazdaki çikolataların içerdiği kristal çeşidi tespiti DSC kullanılarak kısmen yapılmakta olup net sonuçlar alınamamaktadır. Bu çalışmada piyasadan alınan beyaz çikolataların reometre temelli metot kullanılarak ve erime derecesi farklılıklarından yararlanılarak kristal çeşitlerinin tespitinin yapılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan üç farklı markaya ait beyaz çikolatalar yerel marketlerden temin edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda (37°C, 50°C) eritilip farklı depolama koşullarında (25°C, 4°C, -18°C) tekrar katı faza getirilen beyaz çikolata örnekleri ve hiç eritme uygulanmamış beyaz çikolata örnekleri (kontrol) katı halde sıcaklık tarama testi ile reolojik analizlere tabii tutulmuştur. Reometrede dik kuvvetin etkisiyle (normal force) prob aralığının (gap) ilk düşmeye başladığı noktanın (onset) tespiti ile çikolata erime sıcaklığının bulunması amaçlanmıştır. Beyaz çikolataların ilk erimeye başladığı nokta olarak kabul edilen değerlerin bulunmasında reometrenin software programı kullanılmış ve reometre prob aralığının ilk düştüğü nokta eğimlerin kesiştirilmesi ile tespit edilmiştir. Katı halde beyaz çikolataların hangi tip kristallere sahip olduğu hiçbir reolojik yöntemle bu zamana kadar belirlenememiştir. Bu çalışma ile piyasadan alınan farklı marka beyaz çikolata örneklerinin ana yapısını oluşturan kristal çeşitlerinin reometre ile tespiti sağlanmıştır. Sonuç olarak piyasadan alınan tüm örneklerin 32°C civarında eridiği saptanmış ve böylece örneklerin sıkışma kuvvetine dayanmasını sağlayan ana yapının form kristalleriyle sağlandığı anlaşılmıştır. Fakat 50°C'de eritilip katılaştırılan örneklerin 28°C civarında eridiği ve böylece form IV kristalleri içerdiği, 37°C'de eritilip de katılaştırılan örneklerin ise 24°C civarında eridiği ve form III kristaline sahip oldukları tahmin edilmiştir. Beyaz çikolatanın istenilenden daha erken erimeye başladığı ve böylece erime kalitesinin düştüğü görülmüştür. Böylece beyaz çikolatanın depolama sürecinde erimesi ve tekrar katılaşmasının olası kakao yağı kristal çeşidine etkisi gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, beyaz çikolata örneklerinde, kristal çeşidinde olası farklılıkların yağ asidi bileşiminden kaynaklı olup olmadığı da incelenmiştir. Beyaz çikolata örneklerinde palmitik asit, stearik asit ve oleik asitin baskın olduğu veya yağ asit bileşimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür ( $P > 0,05$ ).

**Anahtar Kelimeler:** Beyaz çikolata, reoloji, kakao yağı, polimorfik form, yağ asidi bileşimi, erime

2020, 53 sayfa

## ABSTRACT

MSc.Thesis

### DETERMINATION OF MELTING PROPERTIES OF WHITE CHOCOLATE BY RHEOLOGICAL METHOD

**Emel YÜCEL**

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Murat TAŞAN

Second Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim PALABIYIK

Crystallization mechanism of cocoa butter should be fully understood and known for the necessary the production of chocolate in good quality. Changes in the polymorphic composition of cocoa butter significantly affect the stability of crystals and their conversion into other forms. Determination of the crystal type contained in solid phase chocolates is made partially by using DSC, however, no clear results can be obtained. In this study, it is aimed to determine the crystal types of white chocolates by using rheometer based methods considering melting temperature differences. White chocolates from three different brands used in this study were obtained from local markets. Samples, melted at different temperatures (37°C, 50°C) and brought back to solid phase under different storage conditions (25°C, 4°C, -18°C), were subjected to oscillatory rheological analysis by temperature sweep test. It is aimed to find the white chocolate melting temperature by determining the onset where the gap started to drop with the effect of the normal force in the rheometer. Software of the rheometer was used to find the values accepted as the point where the white chocolate started to melt. This point was determined by the intersection of the slopes. Until now, it has not been possible to determine what type of crystals chocolate has in solid form by any rheological method. As a result, it was found that all the samples taken from the market melted around 32°C and thus, the main structure that provided the samples to withstand the compression force came from form V crystals. However, it was observed that the samples, which were melted at 50°C, melted around 28°C and thus contained form IV crystals. It was determined that the samples, which were melted at 37°C, melted around 24°C and had a form III crystal. It has been observed that the chocolate started to melt earlier than desired and thus the melting quality decreased. Thus, the effect of melting and solidification of chocolate on the possible cocoa butter crystal variety was observed. At the same time, the fatty acid composition in the white chocolate samples was examined by gas chromatography, and it was examined whether the possible differences in the crystal variety were due to the fatty acid composition. It was observed that palmitic acid, stearic acid and oleic acid were dominant in white chocolate samples and there was no statistically significant difference between the fatty acid compositions of the samples ( $P > 0.05$ ).

**Keywords:** White chocolate, rheology, cocoa butter, polymorphic form, fatty acid composition, melting

2020, 53 pages

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
<b>DETERMINATION OF MELTING PROPERTIES OF WHITE CHOCOLATE BY RHEOLOGICAL METHOD .....</b>	<b>ii</b>
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	v
ŞEKİL DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>3</b>
2.1. Kristal Çeşitlerinin Belirlenmesinde DSC, NMR ve XRD .....	4
2.2. Reolojinin Gıdalardaki Önemi.....	8
2.3. Kristal Çeşitlerinin Önemi .....	10
2.4. Kakao Yağının Kristalizasyonu ve Polimorfizm .....	11
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>15</b>
3.1. Materyal .....	15
3.2. Yöntem .....	16
3.2.1. Eritme ve Dondurma İşlem Koşulları.....	16
3.2.2. Yağ Asitlerinin Belirlenmesi .....	16
3.2.3. Reometre ile Erime Özelliklerinin Belirlenmesi .....	17
3.2.4. Onset Değerinin Belirlenmesi.....	17
3.2.5. Beyaz Çikolata Örneklerinin Erime Profili ve Fotoğraflı Gösterimi .....	18
3.3. Beyaz Çikolata Örneklerinde Yağ Çiçeklenmesinin (Fat Bloom) Gözlenmesi .....	19
3.4. İstatistiksel Analizi .....	19
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>21</b>
4.1. Beyaz Çikolata Örneklerinin Erime Özellikleri .....	21
4.2. 37°C'de Eritilen Beyaz Çikolata Örneklerinin Erime Özellikleri .....	23
4.3. 50°C'de Eritilen Beyaz Çikolata Örneklerinin Erime Özellikleri .....	27
4.4. Beyaz Çikolata Örneklerinin Yağ Asiti Bileşimleri .....	31
4.5. Beyaz Çikolata Örneklerinde Yağ Çiçeklenmesinin (Fat Bloom) Gözlenmesi .....	32
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>36</b>

<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	<b>39</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>45</b>





## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Polimorfik kakao yağı formları (Talbot, 1994) ve XRD cihazındaki kısa boşlukları <sup>a</sup> (Larsson, 1994).....	14
Çizelge 3.1. Beyaz çikolata örneklerine ait içerik bilgileri .....	16
Çizelge 4.1. Beyaz çikolata örneklerin onset değerleri .....	22
Çizelge 4.2. 37°C’de eritilip farklı sıcaklıklarda bekletilen beyaz çikolata örneklerinin onset değerleri.....	26
Çizelge 4.3. 50°C’de eritilip farklı sıcaklıklarda bekletilen beyaz çikolata örneklerinin onset değerleri.....	30
Çizelge 4.4. Beyaz çikolata örneklerinin yağ asiti bileşiminde belirlenen başlıca yağ asitleri (%) .....	31

## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Çikolata temperleme işleminde sıcaklık aşamaları (Afoakwa ve Paterson, 2010) ..	15
Şekil 3.1. Eğim değişiminin başlangıç noktasının bulunması .....	18
Şekil 3.2. Beyaz çikolata örneğinin erime profili ile çeşitli sıcaklıklarda reometre prob aralığının düşüşünü ve örneğin eridiğini gösteren fotoğraflar.....	20
Şekil 4.1. Beyaz çikolata örneklerinin (kontrol) erime profilleri .....	21
Şekil 4.2. 37°C’de eritilip 4°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri .....	23
Şekil 4.3. 37°C’de eritilip 25°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri .....	24
Şekil 4.4. 37°C’de eritilip -18°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri.....	25
Şekil 4.5. 50°C’de eritilip 4°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri .....	27
Şekil 4.6. 50°C’de eritilip 25°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri .....	28
Şekil 4.7. 50°C’de eritilip -18°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri.....	29
Şekil 4.8. 37°C’de eritilip 25°C’de 72 saat bekletilen beyaz çikolata örneklerinin görüntüsü	36

## SİMGELER VE KISALTMALAR

- ATR : Zayıflatılmış toplam yansıma  
CMA : Çikolata Üreticileri Birliği  
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre  
g : Gram  
GC : Gaz Kromatografisi  
ICA : Uluslararası Şekerleme Birliği  
KOH : Potasyum hidroksit  
mg : Miligram  
ml : Mililitre  
MRI : Manyetik Rezonans Görüntüleme  
NMR : Nükleer manyetik rezonans  
nm : Nanometre  
N<sub>2</sub> : Azot gazı  
Sn : Saniye  
SFC :Katı yağ içeriği  
Tonset : Başlangıç sıcaklığı  
Tpeak : Tepe sıcaklığı  
Tend : Son sıcaklık  
°C : Santigrat Derece  
% : Yüzde  
XRD : X-Işını Kırınım yöntemi  
µm : Mikrometre

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın konusunun belirlenmesinde ve hazırlanma sürecinin her aşamasında değerli bilgilerini ve zamanını benden esirgemeyerek her fırsatta çalıőmamla yakından ilgilenen, fikirleriyle yol gosteren danışman hocalarım Prof. Dr. Murat TAŞAN'a ve Doç. Dr. İbrahim PALABIYIK'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca özellikle laboratuvardaki çalıőmalarım sırasında bana destek olan ve bilgilerini paylaőan tüm Gıda Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca elinden gelen her türlü desteği veren aileme teşekkür ederim.

Nisan, 2020

Emel YÜCEL  
Gıda Mühendisi

## 1. GİRİŞ

Kakao ve çikolata ürünleri (tebliğ no:2017/29) tebliğine (Türk Gıda Kodeksi, 2017) göre, çikolata kakao ürünleri ile şekerlerden elde edilen en az %18 kakao yağı ve en az %14 yağsız kakao kuru maddesi içeren toplam kakao kurumaddesi içeriği en az %35 olan ürün olarak tanımlanmıştır. Beyaz çikolata ise, kakao yağı, süt veya süt ürünleri ile şekerlerden elde edilen, bileşiminde en az %20 kakao yağı ve en az %14 süt kuru maddesi bulunan ve süt yağı içeriği en az %3,5 olan ürün olarak tanımlanmaktadır. Beyaz çikolata süt veya süt tozu, kakao yağı ve şekerin, isteğe bağlı olarak ilave edilen vanilya ve tatlandırıcıların harmanlanmasıyla üretilen üründür. Beyaz çikolata, kakao materyallerini içermemekte olup(kakao yağı hariç)çikolata lezzetine sahip değildir. Kakao likörünün eksikliğinden kaynaklı olarak beyaz çikolata tamamen kremi ve tatlıdır (Koca, 2011). Bitter çikolata, içeriğinde en çok kakao kuru maddesi bulunduran çikolata çeşididir. Çikolatada kakao kuru madde miktarı arttıkça, çikolatanın da kalitesi artmaktadır. Kakao ve çikolata ürünleri (tebliğ no:2017/29) tebliğinde (Türk Gıda Kodeksi, 2017), bol sütlü çikolata bileşimi toplam kakao kuru maddesi en az %20, süt kuru maddesi en az %20, yağsız kakao kuru maddesi en az %2,5, süt yağı en az %5, toplam yağ (kakao yağı ve süt yağı) en az %25 oranlarında içerecek şekilde tanımlanmaktadır.

Reoloji, bir maddenin akma ve deformasyonunun davranışını inceleyen bilim dalıdır(Keshani, Chuah ve Russly, 2012). Reolojik özellikler madde strese maruz kaldığında, maddenin akışı veya gösterdiği deformasyon ile belirlenmektedir. Reoloji ürün geliştirme, proses yönteminin optimize edilmesi ve son ürün kalitesi açısından gıda maddeleri için oldukça önemlidir. Erimiş çikolata, sürekli bir faz olarak kakao yağı içinde dağılmış yağsız parçacıklardan (sükroz, kakao, süt) oluşan yoğun bir süspansiyondur. Çikolatanın reolojik özelliklerinin belirlenmesi, iyi tanımlanmış dokuya sahip yüksek kaliteli ürünler elde etmek için üretim sürecinde büyük önem taşımaktadır(Sökmen ve Güneş, 2006).

Kakao yağı altı farklı polimorfik yapıya sahiptir. Form I ( $\gamma$ ) düşük sıcaklıklarda hızlı soğutma ile oluşmakta olup kararlı değildir. Hızla form II ( $\alpha$ )'ye dönüşürken, form III ( $\beta'_2$ ) ve form IV ( $\beta'_1$ )'e dönüşmesi daha yavaş olmaktadır. Form IV ( $\beta'_1$ ) genelde iyi temperlenmemiş veya yetersiz temperlenmiş çikolatanın soğutulması sonucunda oluşmaktadır. Bu kolaylıkla form V ( $\beta_2$ )'e dönüşmektedir. Form V ( $\beta_2$ ) ve form VI ( $\beta_1$ ) kakao yağının en kararlı halidir. İyi temperlenme yapılmış bir çikolatanın form V ( $\beta_2$ ) kristal formundan oluşması beklenir ve

form V ( $\beta_2$ ) ikolatanın istenilen kristal yapısıdır. Erime noktası ağız içi sıcaklığına yakındır. Form V ( $\beta_2$ ) içeren çikolata rafta katı halde durur, ağıza alınınca erir, yeterince yoğundur ve kalıplarda yapışma problemi oluşturmamaktadır. Ayrıca form V ( $\beta_2$ ) parlak görünümde çikolata oluşmasını sağlamaktadır (Talbot, 1994).

Çikolata üzerindeki beyaz renk oluşumlarının bir sebebinin kakao yağının yüzeyde kristalleşmesi olduğubilinmektedir. Böylece fazla sıcakta kalmış veya uygun yerde depolanmamış olduğu anlaşılmaktadır. Kakao yağının çikolata yüzeyine sızması ve yüzeyde donarak mat renkli lekeler oluşturması çikolatada yağ çiçeklenmesi (fat bloom) olarak bilinmektedir (Schenk ve Peschar, 2004). Çikolata üretiminde en çok karşılaşılan sorunlardan biri kakao yağının ortam koşullarından dolayı bir kısmının yüzeye çıkması diğerk bir ifade ile yağ çiçeklenmesi (yağ kusması, fat bloom) olarak tanımlanan olayın oluşmasıdır. Bu durum kakao yağının içerdiği farklı kristal formlarının bilhassa sıcaklığa karşı gösterdiği dirençlerin farklı olmasından kaynaklandığı bilinmektedir. Uygun muhafaza şartları sağlanmadığı takdirde çikolatada yağ çiçeklenmesi bu sektördeki en büyük sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Literatürde kakao yağının ve çikolata ürünlerinin özelliklerinin incelenmesi, kakao yağı kristal yapısı ve kristal yapıdaki değıişimlerin engellenmesi ile yağ çiçeklenmesinin engellenmesine yönelik çeşitli çalışmalar yer almaktadır (Dinçel, 2015).

Çikolata üretimi süresince kakao yağının kristallenme mekanizmasının anlaşılması, arzu edilen kalitede çikolata üretimi için bilinmesi gereken konulardan biridir. Kakao yağının polimorfik bileşimindeki değıişmeler, kristal kararlılığını ve kristallerin diğerk formlara dönüşme eğilimini önemli derecede etkilemektedir. Bu nedenle, kakao yağının bileşimindeki değıişikliklerin ve kristalizasyon dönüşümlerinin izlenebilirliği, çikolata üretiminin kontrolü için önemli avantajdır (Talbot, 1994).

Gıdalardaki yağların polimorfizmini karakterize etmek için başlıca X-ışını kırınımı (XRD) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi metotlar kullanılmıştır. DSC, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak faz geçişleriyle ilişkili sıcaklık ve ısı akışını belirleyen bir termal analiz cihazıdır (Le Reverend, Fryer, Coles ve Bakalis, 2010). DSC cihazının erimeyi ölçme yönteminin gizli ısı ölçümüne dayanmasından dolayı belirlenen erime profillerinin doğrudan kristal çeşidiyle ilişkilendirilmesi zordur. Çünkü aynı aralık başka bileşenlerin

erimesini tespit etmek için de kullanılabilir. DSC'den alınan verilere göre, pik genişlikleri arasında fark olması yağ içeriğinin değiştiğinin göstergesidir.

Bu araştırmada, reometre temelli yeni bir metot kullanılarak farklı marka beyaz çikolata örneklerinde kristal çeşitlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada beyaz çikolata örneklerinin farklı derecelerde eritilerek belirlisıcaklık koşullarında eşit sürede bekletilerek tekrar katı faza getirilip oluşacak kristal çeşitlerini reometre cihazıyla belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylece beyaz çikolatanın depolama sürecinde erimesi ve katılaşmasının kristalleşmeye ve kristal çeşidine etkisinin gözlemlenmesi hedeflenmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Dünyada, çikolatanın reolojisi ile ilgili 1950'li yıllardan bu yana çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Ülkemizde köklü çikolata fabrikaları bulunmasına rağmen, çikolatanın reolojisi ile ilgili istenilen düzeylerde çalışmalar bulunmamaktadır. Bu nedenle ülkemizde çikolata reolojisi konularında yapılan çalışmaların önemli olduğu düşünülmektedir (Sökmen ve Yazıcıoğlu, 2005).

1973 yılından bu yana, Uluslararası Şekerleme Birliği (ICA), erimiş çikolatanın reolojik ölçümlerinin eş merkezli silindirik (bob ve cup geometri) rotasyonel viskometreler kullanılarak alınabileceğini ve parametrelerin hesaplanmasının Casson denklemini kullanarak gerçekleştirilebileceğini kabul etmiştir. 2000 yılında, ICA, 5 dakika süren 5 dakikalık bir ön kesme işleminden sonra kesme hızındaki yukarı ve aşağı eğrileri kullanarak 2 ile 50 s<sup>-1</sup> arasındaki kesme hızlarında gerilim ve viskozite ölçümünü önermiştir (Gonçalves ve Lannes 2010).

Erimiş çikolatanın akışı belirgin bir verim stresi ile Newtoncu değildir ve Bingham, Herschel-Bulkley ve Casson modelleri de dahil olmak üzere bir dizi matematiksel model ile tanımlanabilmektedir. Uluslararası Kakao, Çikolata ve Şekerleme Ofisi (IOCCC), Ulusal Şekerleme Birliği (NCA) ve Şekerleme Üretim Birliği (CMA), çukurların eş merkezli silindirik dönme viskozimetreleri kullanarak 5–60 s<sup>-1</sup> kesme hızında reolojik ölçümünü kabul etmiştir ve reolojik parametrelerin hesaplanması için Casson denklemini kullanılmıştır (Sökmen ve Güneş, 2006).

Reolojik özellikler ile kesme derecesi ve tavlama süresi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için geleneksel reolojik tekniklerin uygulanabilirliği değerlendirilmiş ve çikolatanın kalitesi büyük ölçüde uygun tavlamaya bağlı olduğu belirtilmiştir. Temperleme sırasında, çikolata kesmeye maruz kaldıkça kristaller oluşmaktadır. Görünür viskozite, Arrhenius denklemini izlenmiştir ve kristal yapıların oluşumundan kaynaklanan görünür viskozitede bir artış izlenmiştir (Briggs ve Wang, 2004).

Afoakwa, Paterson, Fowler ve Ryan (2008) çalışmasında, parçacık boyutu dağılımı ve katı madde profiline göre siyah çikolatanın erime özellikleri, doku ve reolojisi arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Reolojik ölçümler, verim stresi ve görünür viskozitenin aynı eğilimi izlediğini ve yüksek anlamlılık katsayısı ile güçlü bir lineer korelasyona sahip olduğunu gösterir, bu da bu reolojik parametrelerin herhangi birinin üretim sırasında çikolatanın reolojik davranışını tahmin edebileceği anlamını taşımaktadır. Yeni ürün geliştirme ve proses amaçlarında erime süresini tahmin etmede faydalı olabilecek temel bileşen analizi kullanılarak reolojik ve dokusal özellikler arasında bir korelasyon önermişlerdir.

Lesitin ve poligliserol polirisinoleat (PGPR), çikolata ürünlerinin imalatında kullanılan yaygın emülgatörlerdir. Lesitin ve PGPR karışımlarının erimiş bitter ve sütlü çikolatanın akış özellikleri üzerindeki etkileri rotasyonel reometri ile belirlenmiştir. Koyu ve sütlü çikolata için sırasıyla 200 ve 150 s<sup>-1</sup>'de 6 dakika önceden kesildikten sonra logaritmik bir doğrultuda kesme hızı 10 dakika içinde 0.1 s<sup>-1</sup>'e düşürülmüştür ve daha sonra 0.1 s<sup>-1</sup>'de sabit tutulmuştur. Kesme gerilimi, kesme hızı ve süresinin bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Akış eğrileri şekilleri ürün bileşimine bağlı olarak farklı olduğundan Herschel-Bulkley veya Casson gibi bir matematiksel model tatmin edici olmadığı öne sürülmüştür (Schantz ve Rohm, 2005). Reolojinin çikolatanın akış özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmesinde çok önemli bir özellik olduğu görülmekte olup, çikolataların reolojik özelliklerinin incelendiği ve anlaşılmasına çalışıldığı için çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Gonçalves ve Lannes, 2010).

## **2.1. Kristal Çeşitlerinin Belirlenmesinde DSC, NMR ve XRD**

DSC, şekerleme yağları, kakao yağının erime ve kristalleşme davranışını araştırmak için kullanılan bir cihazdır. Çikolatanın duyu özellikleri temel olarak kakao yağının kristal yapısı ve polimorfizmi tarafından kontrol edilmektedir. Beyaz çikolata örneklerinin erime davranışı, Glicerina, Balestra, Rosa ve Romani (2013) tarafından bildirilen yöntemlere göre



DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) (TA Q20, TA Instruments, New Castle, ABD) kullanılarak belirlenmiştir (Toker, Konar, Pirouzian, Oba, Polat, Palabiyik ve Sagdic, 2018).

DSC, numunenin kantitatif kalorimetrik ölçümleri için mevcut en yaygın kullanılan termal analiz tekniğidir. DSC eğrisi, kontrollü bir sıcaklığa maruz kaldığında numuneye ve referansa oranı ısı akışındaki farktan elde edilmektedir (Ghoshal ve Bhattacharyya, 2008).

DSC örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salınan enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Eğer örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla örnekte faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir. DSC, kontrollü bir atmosfer ortamında sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak malzemedeki geçişleri ölçer (Anonim, 2017).

Afoakwa, Paterson, Fowler ve Ryan (2008) çalışmalarında çikolatanın katı bileşenlerini (şeker, kakao, bazı süt bileşenleri) ve sürekli fazını (kakao yağı, süt yağı ve emülsifiye ajanları) oluşturan partiküllerin çikolatanın erime profilleri üzerine etkilerini karakterize etmek için DSC kullanmıştır. Yapılan çalışmada yağ ve lesitin içeriğine göre boyut dağılımı ve erime profillerinde değişiklik gözlenmiştir. Çalışmada çikolata erime profilleri için çalışılan aralık 15 ve 50°C olarak kabul edilmiştir. Ancak bu aralık, DSC ile çikolatada kristal çeşidinin belirlenmesi dışında çok daha farklı amaçla başka bileşenlerin erimesinin tespiti için kullanılabilir. Diğer bir ifade ile, DSC cihazının erimeyi ölçme yönteminin gizli ısı ölçümüne dayanmasından dolayı tespit edilen erime profillerinin direk kristal çeşidiyle ilişkilendirilmesi zordur.

Çeşitli kakao yağlarından üretilen bitter çikolataların erime özellikleri eklenen yağ ve lesitin içeriğine göre farklılık göstermiştir. DSC'den elde edilen pik genişliklerindeki farklılıklarda gözlenmiştir. DSC'den alınan verilere göre pik genişliklerindeki farklar değişen yağ içeriğinin, mikro düzeydeki erime özelliklerinde değişikliğe yol açtığını göstermektedir (Afoakwa vd., 2009).

Başlangıç sıcaklığı (Tonset), tepe sıcaklığı (Tpeak), son sıcaklık (Tend) ve numunelerin ( $\Delta H$ ) tamamen eritilmesi için gerekli enerji parametreleri elde edilen termogramlar kullanılarak hesaplanmıştır. Bitter çikolatalar için sırasıyla Tonset, Tpeak ve

Tend değerlerinin sırasıyla 15,47-16,34°C, 19,72-21,24°C ve 32,61-35,14°C arasında olduğu bulunmuştur (Toker vd., 2018).

Oba, Toker, Palabıyık, Konar, Göktaş, Çukurve Sağdıç(2017) yaptıkları çalışmada,formülasyonda sükroz yerine tatlandırıcı olarak ayrı ayrı izomaltın ve maltitolun kullanıldığı çikolataların temper indeks değerlerini 5,2 ile 5,8 CTU arasında bulmuşlardır. Geleneksel temperlenmişizomalt içeren bitter çikolatanın temper indeks değerini 5,3 CTU bulmuşlardır. Bilindiği gibi, temper indeks değeri çikolatanın temperleme derecesi hakkında bilgi verir. 4 ila 7 CTU arasında değişen temper indeks değeri, iyi temperlenmiş çikolata üretimi olduğunu göstermektedir. Buna rağmen izomalt içeren bitter çikolata için Tonset, Tpeak ve Tend değerleri 13,90-14,60°C, 19,39-19,89°C ile 28,66-29,99°C arasında bulunmuştur. Diğer taraftan maltitol içeren çikolata için Tonset, Tpeak ve Tend değerleri sırasıyla 14,31-14,60°C, 19,39-19,66°C ve 28,25-29,88°C arasında bulunmuştur. Sonuç olarak tatlandırıcı tipi, bitter çikolata örneklerinin erime özelliklerini önemli ölçüde değiştirmemiştir. Ancak bu çalışmalarda tespit edilen19-20°C civarındaki Tpeak değerlerinin çok düşük olması sebebiyle, DSC cihazının çikolatadaki kristal çeşidinin tespitinde yetersiz kaldığıgörülmektedir.

Fernandes,Müller ve Sandoval (2013) yaptıkları bir çalışmada bitter çikolata örneklerinin farklı kakao bileşiminin termal, yapısal ve reolojik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır.Termal davranış diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)ile değerlendirilmiştir. Çikolata işleme sırasında, bileşimi ve kakao yağının kristalizasyonu yüksek kaliteli bir ürün elde etmede önemli bir rol oynar. Bu çalışmada kullanılan malzemelerin izotermal kristalleştirme kinetiklerinin, geleneksel izotermal kalorimetrik teknikleri kullanmak için çok yavaş olduğu bulunmuştur. Bir DSC'de, kristalleştirme sırasında oluşan ısı zamanın bir fonksiyonu olarak izlenebildiğinde izotermal mod kullanılır. Numunelerin kristalizasyonu çok yavaş olduğunda, geleneksel izotermal kinetikler DSC'nin çözünürlüğünün ötesindedir.

Çikolatanın içindeki yağların kristalleşme ve erime kinetiğinin modellenmesine yönelik çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Kakao yağının olası kristal yapılarını basitleştirerek, sistemde mevcut fazları modellemek için bir dizi diferansiyel denklem geliştirilmiştir.Model için kinetik ve termodinamik parametreler DSC deneylerinden elde edilmiştir ve sıcaklık profilleri elde etmek için ısı transfer denklemine bağlanılmıştır.Çikolatadaki kristal yapıları

ölçmek için XRD kullanılan bir yöntemde geliştirilmiştir (Le Reverend, Fryer ve Bakalis, 2009).

Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen, 1895'te X-ışınlarını keşfetmiştir. Yaklaşık 0,001 ila 10 nm dalga boyuna sahip yüksek enerjili elektromanyetik radyasyondur. Bununla birlikte, malzemelerin yapısını incelemek için kullanılan X-ışınlarının 0,05 ila 0,25 nm arasındadır bir aralığa sahip dalga boyları vardır(Ghoshal ve Bhattacharyya, 2008).

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar(Ghoshal ve Bhattacharyya, 2008).

XRD kullanılarak çikolatadaki kristal polimorfizm üzerine sınırlı sayıda çalışma vardır. XRD kullanmanın ana zorluğu, sinyalin sadece küçük bir kısmının kristalize yağlara atfedilebilmesidir. Çünkü XRD,  $\beta$  kristallerle örtüşen ve güçlü tepeler gösteren şekerden gelen sinyali yağlardan alır. Bu soruna, şekerin camlaştırılması veya katı-sıvı ekstraksiyon tekniği ile giderilmesi gibi bazı geçici çözümler yayınlanmıştır. Bitter çikolatadaki kakao yağının form V( $\beta_2$ ) ve form VI ( $\beta_1$ ) formlarını ayırt etmek için XRD yöntemi geliştirilmiş ve uygulanmıştır (Le Reverend vd., 2010).

Nükleer manyetik rezonans (NMR) sinyali ilk önce iki kişi tarafından başarıyla gözlemlenmiştir. Bunlar 1946'da F. Bloch ve E. M. Purcell liderliğindeki birbirinden bağımsız araştırma gruplarıdır. NMR cihazı çikolata içerisinde kullanılan yağların SFC % (katı yağ içeriği) değerinin tespit edilmesini sağlamaktadır (Krug, Kastenmüller, Stücker, Rist, Skurk, Sailer, ve Frank, 2012). SFC çikolatanın sertlik, yumuşaklık ve erime davranışı gibi fiziksel özelliklerinden sorumlu önemli bir faktördür (Li ve Liu, 2019).

Hartel (2001) kristalleşmenin kontrolünün tekstür, erime özellikleri ve diğer kalite özellikleri için kritik olduğunu belirtmiştir.Çikolataların erime profilleri, darbeli nükleer manyetik rezonans (NMR) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılarak çalışılmıştır (Afoakwa vd., 2009).

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi daha önce çikolatada kullanılmıştır. Diğer analitik tekniklerle birleştiğinde (X-ışını, DSC), NMR yaygın olarak kakao yağının kristalizasyon davranışını incelemek için araştırmada kullanılmıştır. Bu NMR ölçümlerinin çoğu, sıvı ve katı yağlar arasındaki çapraz translaksasyon sürelerindeki (T2 değerleri) farka dayanmaktadır (Full, Reddy, Dimick ve Ziegler, 1996).

Götz, Balzer ve Hinrichs (2005) Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) model sistemleri ve reometre kullanarak çikolatanın yapısını ve akış davranışlarını karakterize etmişlerdir. NMR akış fonksiyonları ve rotasyonel / kapiler reometri arasındaki korelasyona dayanarak, bir otomasyon kontrol işleminin kullanılmasına izin vermek için önemli olan NMR gevşeme deneyleri vasıtasıyla çikolata kütlelerinin karakteristik viskozitelerini belirlemek mümkün olmuştur. NMR kullanarak viskozitelerin ölçümü için tek ön koşul, bir önceki kalibrasyon zamanıdır. NMR öz-difüzyon deneyleri, emülgatörlerin çikolata kütlelerinin yapısı ve akış davranışı üzerindeki etkisini karakterize etmek için kullanılabilir.

## **2.2. Reolojinin Gıdalardaki Önemi**

Çikolata, sürekli bir faz olarak kakao yağı içinde dağılmış yağsız parçacıklardan (şeker ve kakao katıları ve süt tozu parçacıklarından) oluşan bir süspansiyon olarak tanımlanabilir (Gonçalves ve Lannes, 2010). Çikolata, tüketim sırasında insan beyninin zevk merkezlerini harekete geçiren bir gıdadır. Parçacık büyüklüğü dağılımı ve bileşen bileşimi, reolojik davranışını ve duyuşsal algıyı şekillendirmede önemli rol oynamaktadır (Afoakwa, Paterson ve Fowler, 2007). Reoloji, bir maddenin akma ve deformasyon özelliklerini inceleyen bir bilim dalıdır (Schramm ve Turner, 1998). Reolojik özellikler, çikolata üretiminde iyi tekstüre sahip yüksek kaliteli ürünlerin üretilmesinde önemlidir. Aynı zamanda bir ürünün üretim aşamasındaki reolojik ölçümleri kalite kontrolünde son derece önemli ve yararlı olabileceği düşünülmektedir. Gıdaların dokusu işleme sırasında meydana gelen yapısal değişikliklere bağlıdır (Gonçalves ve Lannes, 2010). Çikolata reolojisi geniş bir şekilde incelenmiştir ve çikolata dokusunun ve stabilitesinin, belirli kristallerin varlığından kuvvetle etkilendiği bilinmektedir (Acar ve Rais-Rohani, 2009).

Gıdaların reolojik özellikleri formülasyon hazırlanmasında ve üretimin her aşamasında önemli bir fiziksel özelliktir. Erimiş çikolata, yalnızca dağınık parçacıkları değil, aynı zamanda çikolata soğutma ve katılma sırasında oluşan yağ kristallerini içeren parçacık özelliklerinden kuvvetli bir şekilde etkilenen özelliklere sahip bir süspansiyondur. Sıcaklık, çikolatanın reolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çikolatanın akış özellikleri önemlidir, çünkü ürünün kalite kontrolü için bir zorunluluktur (Gonçalves ve Lannes, 2010). Çikolatanın akış özelliklerini ölçmenin başlıca nedeni, formülasyonu ve prosesi farklı uygulamalara göre ayarlayabilmektir (De Graef vd., 2011).

Reolojik olarak sıvı çikolata, geleneksel olarak bir akma gerilimi ve plastik viskozite ile karakterize edilir. Akma gerilimi, akışı başlatmak için gereken enerji miktarıdır, akışın devamını sağlamak için gereken enerji ise plastik viskozite ile ifade edilir. Sıvı çikolatanın akış davranışı, işleme (inceltme, konveyör, temperleme, konçlama) ve formülasyondan (partikül büyüklüğü dağılımı, yağ miktarı, emülgatörlerin miktarı ve tipi) etkilenir (De Graef vd., 2011).

Viskozite çikolata bileşimi, üretim prosesi ve partikül büyüklüğü dağılımı ile son derece yakından ilişkilidir. Viskozite çok düşükse, sonuçta çikolatanın kaplanmış şeker üzerindeki ağırlığı da çok düşük olacaktır (Afoakwa vd., 2009).

Yüksek viskoziteye sahip çikolatalar ağızda hamur kıvamı bırakmaktadır. Çok yüksek olduğunda, kabarcıklar oluşabilir ve çikolata kalıplı tablettan çıkmayan köpük oluşabilir. Aynı zamanda, ağızdaki bir çikolatanın tadı da viskoziteden etkilenir (Beckett, 2009). Algılanan tat, viskozite ve eriyik oranıyla ilişkili olarak temas sırasına ve hızına bağlıdır. Buzdolabında veya sıcak bir odada saklanan çikolatalar farklı tatlar sundukları görülmüştür (Gonçalves ve Lannes, 2010).

Eritilmiş çikolata Newtonian olmayan bir sıvı gibi hareket ettiği söylenebilir. Newtonian olmayan akışkan, kayma hızına göre viskozitesi değişen erimiş çikolata gibi sıvılardır. Eritilmiş çikolata akma gerilimi ile ideal olmayan plastik bir davranış göstermektedir (Afoakwa vd., 2007). Üretim hacminin oldukça fazla olmasına karşın, tutarlı ve yüksek kaliteye ulaşabilmek için çikolata üretimi esnasında sürekli olarak kalite kontrol önemli bir yere sahip olduğu görülmüştür. Çikolatanın işleme özelliklerini etkilemelerinden dolayı akma noktası, viskozite gibi reolojik özellikler ise üretim açısından bilhassa oldukça önemlidir.

Hatta farklı türdeki çikolataların ağızda bıraktıkları his de reolojik ölçümler ile tahmin edilebilmiştir (Glicerina, Balestra, Dalla Rosa ve Romani, 2013).

### 2.3. Kristal Çeşitlerinin Önemi

Çikolatanın ana bileşenlerini kakao, şeker, yağ ve süt bazlı bileşenler oluşturmaktadır. Yapıyı oluştururken oluşturdukları düzen ürün performansının bir o kadar başarılı olmasını sağlamaktadır. Günümüzde bilinen altı temel kristal çeşidi ve farklı dizilimleri bulunmaktadır (Anonim, 2017).

Çikolata, sıvıdan katıya tatmin edici şekilde işlenmeden önce, temperlenmelidir. Bu, son üründe en stabil katı kakao yağı formunu indüklemek için gerekli olan kontrollü kristalizasyon tekniğidir (Talbot, 1994).

Kristalizasyon istenen kalitede çikolata elde edebilmek için çok önemli bir olaydır. Kristalizasyon prosesi, trigliseritlerin özel bir poliformik yapıya kristalize olmasını, bu kristallerin kümelenmesini ve üç boyutlu ağ yapısı oluşana kadar bu kristallerin birleşmesini içerir. Yağın kristalizasyonu çok kompleks bir olaydır ve çikolatanın mikroyapısal ve fiziksel özelliklerini belirleyen proses şartlarından önemli derecede etkilenir. Çikolata gibi yağ bazlı ürünlerin sürülebilirliği, ağız hissi ve tekstür gibi duyuşsal ve mekanik özellikleri yağ kristal ağının oluşturduğu yapıya bağlıdır (Toker, 2016).

Kristal yapının şekline göre yağın kıvamı değişmektedir. Yağ için bu değişimlere bazı örnekler verilir ise; trigliseritlerde belirlenen altı çeşit kristal yapı vardır ve her kristal yapının kendine has bir erime noktası vardır. Trigliseritlerin hemen hepsi aynı yağ asidi dağılımından oluşmuş ise yağın kristal yapısı daha homojen olduğu görülür. Uzun zincirli yağ asitleri daha kuvvetli kristal yapı oluşturur. Çift bağ sayısı arttıkça düz zincir yapı bozulduğundan kristal yapının zayıfladığı görülür (Talbot, 1994).

Yavaş soğutulan yağlarda ise kristal yapı büyük ve dağılımları homojen olmadığından kumlu bir yapıya sahiptir. Yağlarda kristal miktarı yağ asidinin zincir uzunluğuna, doymunluk derecesine, doymamış yağlarda çift bağdaki atomların dizilişine ve yağdaki diğer maddelerin cins ve miktarına göre değiştiği söylenebilir (Anonim, 2017).

Kakao yağı, her biri farklı bir termodinamik kararlılık ve erime noktasına sahip altı farklı kristal veya polimorfik formda bulunabilir. Form V( $\beta_2$ ) formu, iyi duyuşsal özellikler,

kararlı mikro yapı ve yağ göçünün geciktirilmesiyle ilişkili istenen polimorfur. Kararlı form  $V(\beta_2)$  formunu elde etmek için üretim sırasında geleneksel ön kristalizasyon prosedürü, çikolatanın karıştırma ile iyi tanımlanmış bir sıcaklık programına tabi tutulmasını içerir. Hangi ön kristalizasyon tekniğinin uygulandığına bakılmaksızın, form  $V(\beta_2)$  kristalleri için doğru miktarlarda kararlı kristal çekirdek oluşması çikolata ürününün raf ömrü için çok önemlidir (Svanberg, Ahrne, Loren ve Windhab, 2013).

Kararlı çikolata kütlesi, kararlı kristal form  $V(\beta_2)$  formunda kakao yağının kristal çekirdeklerini oluşturmak amacıyla kalıplamadan önce temperlenmiş olan kütledir. Bu şekilde oluşturulan kristaller, çikolatanın yeterli şekilde kalıplanmasını ve katılaşmasını sağlar, diğer bir ifadeyle, optimum fiziksel ve duyuşsal özelliklere ulaşılmasını sağlamaktadır (Pajin, Dokic, Zaric, Soronja-Simovic, Loncarevic, Nikolic, 2012).

Kararsız formlar, form I ( $\gamma$ ) (erime noktası 16-18°C) ve form II( $\alpha$ ) (22-24°C) yavaşça form III ( $\beta'_2$ ) (24-26°C) ve form IV ( $\beta'_1$ )'e (26-28°C) dönüşür, hepsi daha az kararlı polimorflara sahiptir, ancak optimal olarak daha kararlı formda form  $V(\beta_2)$  (erime noktası 32-34°C) olduğu bilinmektedir. Optimal temperlenmiş çikolatanın içinde en çok arzu edilen ve bulunan bir  $\beta$  polimorfu olan form  $V(\beta_2)$ , parlak bir görünüm sağlar. En kararlı olan form VI ( $\beta_1$ )'nin üretilmesi zordur, 34-36°C'de erir. Polimorfik değişiklikler, kristal formlarının ve sıcaklığın nispi stabilitelere bağlı olarak çikolatanın genel görünümü, görünümü veya istenmeyen yağ çiçeği oluşumu olarak görülebilir (Afoakwa vd., 2009).

#### **2.4. Kakao Yağının Kristalizasyonu ve Polimorfizm**

Kakao yağı, nispeten basit bir yağ asidi bileşim sahibidir. Çikolata işleme, yağ fazının kristalizasyonu ve polimorfik davranışı ile güçlü bir şekilde bağlantılı olduğu görülmüştür (Talbot, 1994). Yağ kristalizasyonu, çikolata mikro yapısını ve fiziksel özelliklerini belirleyen işlem koşullarından etkilenen karmaşık bir süreçtir. Kristalleşme kontrolünün tekstür, erime ve reolojik özellikleri için kritik olduğunu belirtilmiştir (Afoakwa vd., 2009).

Kakao yağının erime ve kristallenme özellikleri onu değerli bir hale getirmiştir. Yağ kristallenmesi, çoklu kristal formlarının bir arada olması ve sıcaklık değişimiyle bir kristal formunun diğer bir kristal formuna dönüşmesidir. Bir molekülün farklı kristallenebilme özelliği polimorfizm olarak adlandırılmıştır. Çikolata üretiminde polimorfizm oldukça

önemli bir konudur (Kaya, 2012). Kakao yağı, polimorfik formda trigliserit bileşiminin bir fonksiyonu olarak kristalleşmektedir.

Kakao yağı, çikolata ürünlerinin kalitesi üzerine en etkili ve kilit bileşen olarak göze çarpmakta olup oldukça önemli fiziksel özellikler katmaktadır. Kakao yağının kendine özgün trigliserid yapısı ve yağ asidi kompozisyonu ile kristalizasyon ve termodinamik stabilite ile ilgili fiziko-kimyasal özellikleri çikolata ürünlerinin üretiminde büyük önem taşımaktadır. Yüksek poliformik özellik sergileyen kakao yağının trigliserid kompozisyonuna ve erime noktalarına bağlı olarak oluşan farklı moleküler düzendeki kristal formlar çikolata üretiminde anahtar rol üstlenmektedir. Kakao yağı, trigliserit bileşiminin bir fonksiyonu olarak kristalleşebilir (Glicerina vd., 2013).

Kakao çekirdeklerinin temel bileşeni yağ olduğu ifade edilebilir. Yağ içeriği ve kabuk oranı ile çekirdek ağırlığı değerleri kakao çekirdeklerinin önemli fiziksel karakteristiklerini göstermektedir. Kakao nibi %55 yağdan oluşmaktadır. Yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini yapısını oluşturan yağ asitleri ve trigliserid içeriği belirlemektedir. Trigliseridler yağların özellikle kristalizasyon moleküllerindeki yerleşim yerleri yağların teknolojik özellikleri üzerine önemli etkilerde bulunmaktadır(Çetinkalp, 2017).

Çikolata ana bileşenlerinden kakao yağı içerdiği trigliserid yapısı ile çikolatanın birçok karakteristik özelliklerine (tekstür, vizkozite, erime derecesi vb.) doğrudan etki göstermektedir. Kakao yağı trigliseridleri 1,3-pozisyonunda doymuş yağ asitlerine, 1,2-pozisyonunda oleik aside sahiptir. Yağ asiti bileşiminde %35 oleik asit, %34 stearik asit, %26 palmitik asit bulunur. Kakao yağının simetrik trigliserid içeriği polimorfik davranışlar, kristalizasyon, katı yağ profili, erime derecesi ve benzeri fiziksel özellikler de başlıca sorumlu ve belirleyici en önemli faktördür. Yağ içeriği ve yağ asidi bileşimleri kakao orijini ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir(Kaya, 2012).

Çikolata üretimi süresince kakao yağının kristallenme mekanizmasının tam olarak anlaşılması, istenilen kalitede çikolata üretimi için bilinmesi gereken konulardan biridir. Kakao yağının polimorfik kompozisyonundaki değişimler, kristal kararlılığını ve kristallerin diğer formlara dönüşme eğilimini önemli derecede etkiler. Bu nedenle, kakao yağının kompozisyonundaki değişikliklerin ve kristalizasyon dönüşümlerinin takip edilebilirliği, çikolata üretiminin kontrolü için son derece önemli bir avantajdır (Kaya, 2012).



Çikolata tekstürü ve renk stabilitesi spesifik kristallerin varlığından güçlü bir şekilde etkilendiği görülmüştür. Kakao yağı sıvı yağın nasıl katılaşacağı üzerine etkili olan yağ asidi kompozisyonu ile trigliserid bileşiminin fonksiyonu gibi farklı polimorfik formda kristalize olabilir(Gabriele vd., 2008).

Trigliseridlerin her biri kendine has erime noktalarına sahiptir. Yanı sıra polar lipidler, steroller ve tokoferolleride içerir ve bunların her biri yetiştirme şartları ve orijinine bağlıdır. Basit trigliserid kompozisyonuna sahip çikolatada erime sıcaklık aralığı 23-37°C'dir. Yağ kristali formu iyi temperlenmiş olan form V( $\beta_2$ ), çikolata üretiminde baskın ve istenilen yağ kristali formudur(Talbot, 1994).

Kakao yağı ilavesi çikolatanın tekstür özelliklerini düzenleyici etki göstermekte ve çikolatada kumsu yapının oluşumunu ve çiçeklenmeyi engellemektedir. Yağ içeriğindeki artışın damak tadı ve ağızda erime özelliklerini artırdığı saptanmıştır. Bunun yanı sıra kakao yağının acı tattan sorumlu bileşenleri kapladığı ve çikolatanın acı tadını azalttığı belirtilmiştir. Kakao yağının en büyük özelliği oda sıcaklığında katı, vücut sıcaklığında ise sıvı formda olmasıdır. Kakao yağının, çikolata aroması, ağızda dağılma, ısırma, dış görünüş gibi fiziksel ve duysal özellikler ile raf ömrü, depolama koşulları, üretim prosesleri üzerine de etkili olduğu belirtilmiştir (Yılmaz ve Ögütçü, 2012).

Kakao yağı başlıca linoleik, oleik, palmitik ve stearik asitlerin gliserolle oluşturdukları trigliseritlerden oluşan polimorfik bir yağdır. Kakao yağı çikolatanın sertlik ve kırılma, ağızda hızlı ve tam erimesi, parlaklık ve raf ömrü gibi karakteristik özelliklerini belirlemektedir (Demirel, 2016).

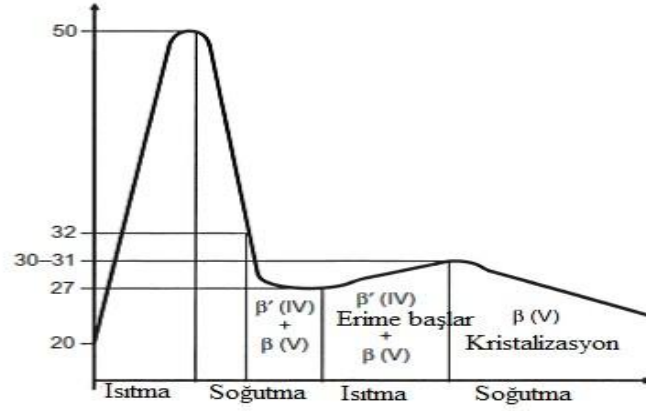
Kakao yağı için genellikle altı farklı polimorfik form tanımlanmıştır (Talbot, 1994). Çizelge 2.1'de bu polimorfik formların erime sıcaklığını ve XRD cihazındaki geniş açılı yansımalarını (kısa boşluklar) göstermektedir. Kakao yağı, işlem koşulu, zaman ve saklama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak farklı formlarda kristalize olur (Baichoo, 2007).

Çizelge 2.1. Polimorfik kakao yağı formları (Talbot, 1994) ve XRD cihazındaki kısa boşlukları<sup>a</sup> (Larsson, 1994).

Kristal çeşidi	°C	F	Kısa boşluklar (Å)
form I ( $\gamma$ )	-5-5	61-67	387 (m), 4,17 (s)
form II ( $\alpha$ )	17-22	70-72	4,20 (vs)
form III ( $\beta'_2$ )	25,5	78	3,87 (vw), 4,20 (vs)
form IV ( $\beta'_1$ )	27-29	81-84	3,75 (m), 3,88 (w), 4,13 (s), 4,32 (s)
form V ( $\beta_2$ )	30-35	93-95	3,65 (s), 3,73 (s), 3,87 (w), 3,98 (s), 4,22 (w), 4,58 (vs), 5,13 (w), 5,38 (m)
form VI ( $\beta_1$ )	36	97	3,67(s), 3,84(m), 4,01(w), 4,21(vw), 4,53(vs), 5,09(vw), 5,37(m)

<sup>a</sup>Göreceli yoğunluk çok zayıf (vw), zayıf (w), orta (m), güçlü (s), çok güçlü (vs)

Polimorfizm, bir molekülün birtakım kristalleşme, farklı kristal paketleme konfigürasyonlarıdır. Kristalleşme, çikolata yapımında kritik bir adımdır. Özellikle kakao yağının faz davranışı hakkında detaylı bilgi, üretim süreçlerini optimize etmek ve ürün kalitesini korumak için çok önemlidir (Schenk ve Peschar, 2004). Yağın polimorfik değişikliklere uğrama kabiliyeti, temel olarak ürün tekstürü ve görünümü üzerindeki etkisinden dolayı önemlidir. Kakao yağının daha yüksek erime formlarına depolanması sırasında polimorfik yeniden katılaşma, bir şekerleme ürününün pürüzsüz parlak görünümünü tahrip edebilir (Manning ve Dimick, 1985). Şekil 2.1.'de çikolata temperleme işleminde sıcaklık aşamaları (Afoakwa ve Paterson, 2010) gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Çikolata temperleme işleminde sıcaklık aşamaları (Afoakwa ve Paterson, 2010)

Kakao yağının farklı kristal durumları kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve tipik olarak altı farklı polimorf olarak var olduğu bildirilmiştir. Bu farklı polimorflar; form I( $\gamma$ ) en kararsız polimorftur ve erime noktası  $14^{\circ}\text{C}$  civarındadır. Form II( $\alpha$ ) yaklaşık  $20^{\circ}\text{C}$ 'de erimektedir. Form III ( $\beta'_2$ ), form II ( $\alpha$ ) ve form IV ( $\beta'_1$ )'ün bir karışımı olduğu düşünülen bir polimorftur ve yaklaşık  $22^{\circ}\text{C}$ 'de erimektedir. Form IV ( $\beta'_1$ ) yaklaşık  $24^{\circ}\text{C}$ 'de erimektedir. Form V( $\beta_2$ ) yaklaşık  $30^{\circ}\text{C}$ 'de erimektedir (Le Reverend vd., 2010). Form V ( $\beta_2$ ) formu iyi temperlenmiş çikolatada parlak görünüm vermek, iyi kırılabilirlik ve yapı vermek ve yağ göçü direncini arttırmak için en fazla istenen formdur. Temperlenmemiş çikolata yumuşaktır ve düzgün bir şekilde kalıplanamaz. Görünüş ve istenmeyen yağ göçü formasyon oranı, polimorfik formların nisbi stabilitesi ve sıcaklığına bağlıdır. Çikolata için kabul edilebilir polimorfik form çok önemlidir ve aynı zamanda çikolatanın renk, sertlik, işleme, nihai ürün ve raf ömrü gibi özelliklerini etkilemektedir (Anonim, 2017).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan üç farklı markaya ait beyaz çikolatalar yerel marketlerden temin edilmiştir. Beyaz çikolata çeşitleri yaygın olarak bulunan markalardan seçilmiş olup beyaz çikolatalar ambalajlı şekilde temin edilmiştir. Çikolata numuneleri ulusal ve uluslararası firmaların Türkiye'de ürettiği örneklerden alınmıştır. Çalışma üç tekerrürlü olarak

yürütülmüştür. Çizelge 3.1.'de beyaz çikolata örneklerinin bazı etiket içerik bilgileri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Beyaz çikolata örneklerine ait içerik bilgileri

<b>Beyaz çikolata örneklerinin marka kodları</b>		
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Şeker	Şeker	Şeker
Kakao yağı	Kakao yağı	Kakao yağı (min %20)
Tam yağlı süttozu	Tam yağlı süttozu	Süt yağı
Yağsız süttozu	Yağsız süttozu	Yağsız süttozu
Doğal aroma verici (vanilin)	Aroma verici	Aroma verici
Emülgatörler (ayçiçek lesitini, poligliserol polirisinolat)	Emülgatör (soya lesitini)	Emülgatör (soya lesitini) ve Peyniraltı suyu tozu (süt içerir)
%32 toplam yağ	%36 toplam yağ	%28 toplam yağ

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Eritme ve Dondurma İşlem Koşulları

Eritme deneyi kapsamında tüm beyaz çikolata örnekleri 37°C ve 50°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta etüvde 12 saat süre ile bekletilmiştir. 37°C vücut sıcaklığı ve 50°C tüm kristal hafızanın silindiği sıcaklık olarak düşünüldüğü için bu iki değer baz alınmıştır. Buradaki amaç çikolatada temperin bozulmasını sağlamaktır. Etüvden çıkarıldıktan sonra en çok karşılaşılan sıcaklıklar olan oda sıcaklığı, buzdolabı sıcaklığı ve dondurucu bölme sıcaklık koşullarında (25°C, 4°C, -18°C) 72 saat bekletilerek tekrar katı faza getirilmiştir. Süre sonunda katı hale geçen beyaz çikolata örnekleri reometre temelli geliştirilen metot ile eritme deneylerine tabi tutulmuştur.

### 3.2.2. Yağ Asitlerinin Belirlenmesi

Çikolata yağ ekstraksiyonu için, 3 g çikolata örneği alınarak 12 ml su ve çözücü olarak 15 ml metanol ilave edildi. 2 dakika vorteks ile homojenize edildi. 7,5 ml kloroform

ilave edildi. 5000 rpm 4 °C’de 10 dk santifüj ile fay ayrımı gerçekleştirilerek alt faz alındı (Paquot, 2013).

Yağ asitlerinin GC-FID ile tanımlanabilmeleri için, serbest yağ asidi hallerinden uçucu türevleri haline getirilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle yağ ekstraktları transesterifikasyon işlemi ile metil esterlerine çevrilmiştir. Türevlendirme işlemi için, 100 mg yağ ekstraktı 10 ml hekzanda tamamen çözünene kadar oda sıcaklığında vortekslenmiştir. Sonra çözeltinin üzerine 0,5 ml 2 N KOH (ve MeOH) ilave edilerek ve 30 sn boyunca vorteks cihazı ile karıştırılmıştır. Üst faz berraklaşana kadar karanlıkta 1-2 saat bekletilmiştir. Bekleme sonrasında oluşan ikili fazdan; üst faz (hekzan) ayrılarak GC vialine aktarılmıştır (Paquot, 2013).

Yağ asitlerinin uçucu türevlerinin analizi, SHIMADZU 2010 Gaz Kromatografisi (GC) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz için gaz kromatografisi cihazı alev iyonizasyon detektörü (FID) ile birlikte kullanılmıştır. Yağ asitlerinin analizinde, TR-CN100 (0,25mmx100mx0,2mm) kapiler kolon kullanılmıştır. İnlet sıcaklığı 250°C’ye ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanılarak, akış hızı (He) 30 ml/dk olarak belirlenmiştir. Fırın sıcaklık programı 100°C’den başlayarak 240°C’ye 3°C/dk hızla çıkarılmış, 10 dk 240°C’de bekletilmek üzere toplam 60 dk olarak uygulanmıştır (Paquot, 2013).

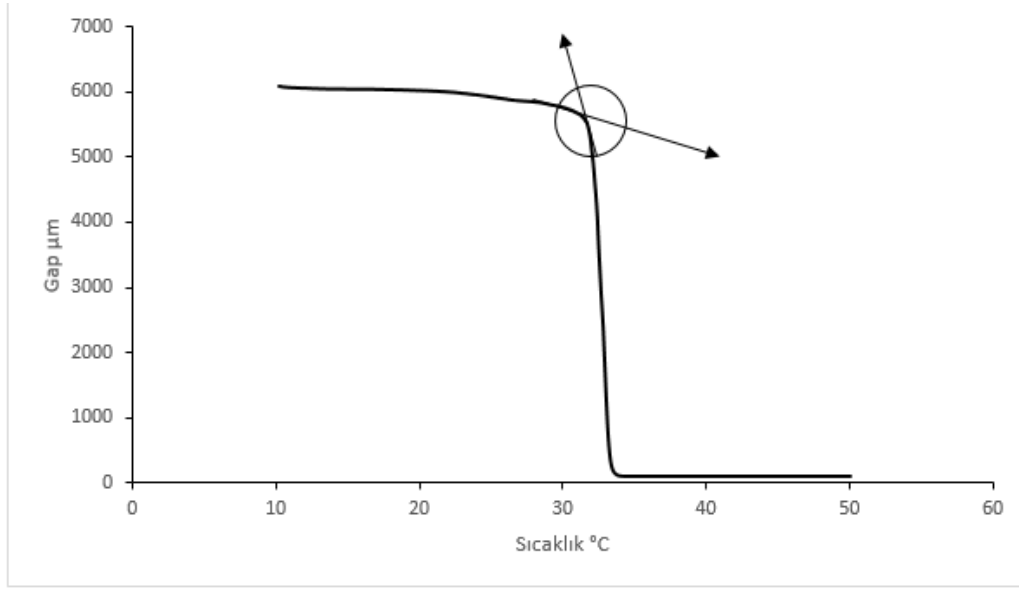
### **3.2.3. Reometre ile Erime Özelliklerinin Belirlenmesi**

Dinamik kayma reolojik analizi 2g beyaz çikolata örneklerine paralel plaka konfigürasyonunda (koni çapı 40 mm) 10 rad/s frekansta, 50 N normal güçte, 0,1 gerilme kuvvetinde (strain) 10-50°C arasında sıcaklık tarama testi (Toker vd., 2018) ile yapılmıştır. Katı beyaz çikolata örnekleri probun altına 5000 µm gap’de konularak ve sıcaklık artışıyla gap’deki azalma software tarafından grafikte çizilerek çikolatanın erime sıcaklığı tespit edilerek içerdiği kristal çeşidinin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Reolojik özellikleri ve erime profilini incelemek için reometre (DHR-2, Discovery Hybrid Rheometer-2, TA Instruments, New Castle, DE, ABD) kullanılmıştır.

### **3.2.4. Onset Değerinin Belirlenmesi**

Beyaz çikolata örneklerinin erime noktasının tespitinde reometrenin software programı ile hesaplanabilen onset değerinin gözlemlenen erimenin tespit edildiği sıcaklıkla birebir

örtüştüğü belirlenmiştir. Bu yüzden onset değerleri tüm çalışma boyunca reometre prob aralığının ilk keskin düştüğü nokta eğimlerin kesişimi ile tespit edilmiş ve bu değer beyaz çikolata örneklerinin ilk erimeye başladığı nokta olarak kabul edilmiştir. Şekil 3.1.'de eğim değişiminin başlangıç noktasının bulunması gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Eğim değişiminin başlangıç noktasının bulunması

### 3.2.5. Beyaz Çikolata Örneklerinin Erime Profili ve Fotoğraflı Gösterimi

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi beyaz çikolata örneği reometrede probun altına konulmuştur. Sıcaklık artışı ve örneğin erimesiyle reometre prob aralığındaki azalma izlenmiştir. Sıcaklık tarama testi ile çikolata sıcaklığı dakikada 1°C'lik artışla 10°C'den 50°C'ye getirilmiştir.

Beyaz çikolata örneğinin erime profili ve çeşitli sıcaklıklarda reometre prob aralığının düşüşü izlendiğinde Şekil 3.2'de yer alan Fotoğraf-1'de 27,2°C olup, örnekte hafif bir erime gözlemlenmiştir. Fotoğraf-2, 31,6°C'ye aittir ve örneğin erime derecesi görülmektedir. Fotoğraf-3, 32,4°C olup çikolatanın erimesi izlenmiştir. Fotoğraf-4 ve Fotoğraf-5 sırasıyla 32,55°C ve 41,55°C'de çekilmiş görüntülerdir. Sonuç olarak, beyaz çikolata örneğinin erimesi tamamlanmıştır.

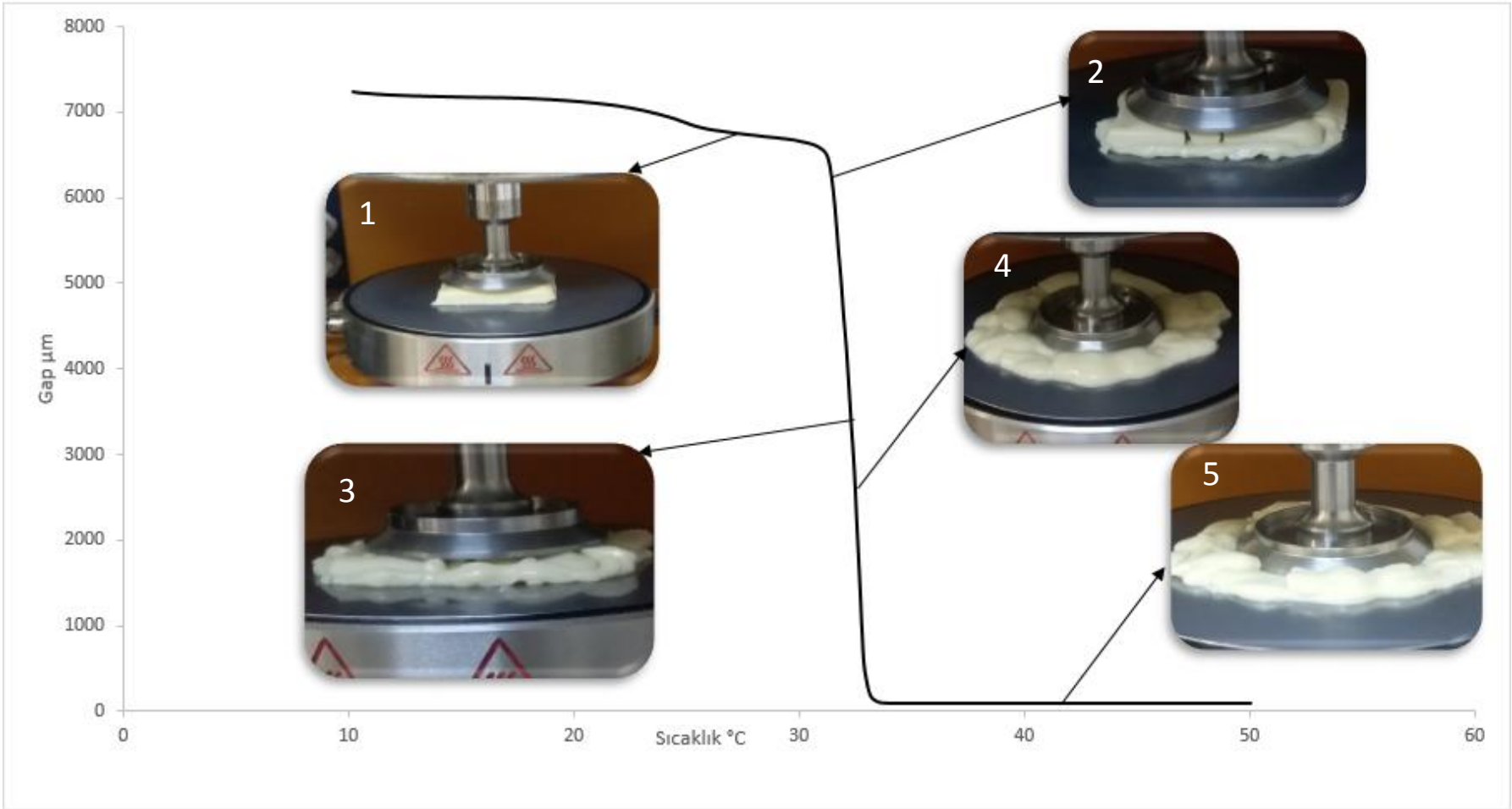
### **3.3. Beyaz ikolata örneklerinde Yağ ieklenmesinin (Fat Bloom) Gözlenmesi**

Beyaz ikolata örneklerinde, 12 saat süre ile yapılan eritme işlemlerinin(37°C ve 50°C)ardından farklı sıcaklıklarda (4°C, 25°C ve-18°C)72 saat süre ile bekletilmenin sonunda yağ çiçeklenmesi (fat bloom)gözlemleri yapılmıştır. Beyaz ikolata örneklerinin görüntüleri fotoğraf ile alınmıştır.

ikolatalarda yağ çiçeklenmesi (fat bloom) uzun depolama sürecinde görülebilmektedir.

### **3.4. İstatistiksel Analizi**

Üç tekerrürlü olarak yapılan deneyler JMP (15.0, ABD) programı kullanılarak örnekler arasındaki farklılıklar ANOVA istatistiksel analiziyle değerlendirilmiş ve Tukey HSD oklu karşılaştırma yöntemi kullanılmıştır.



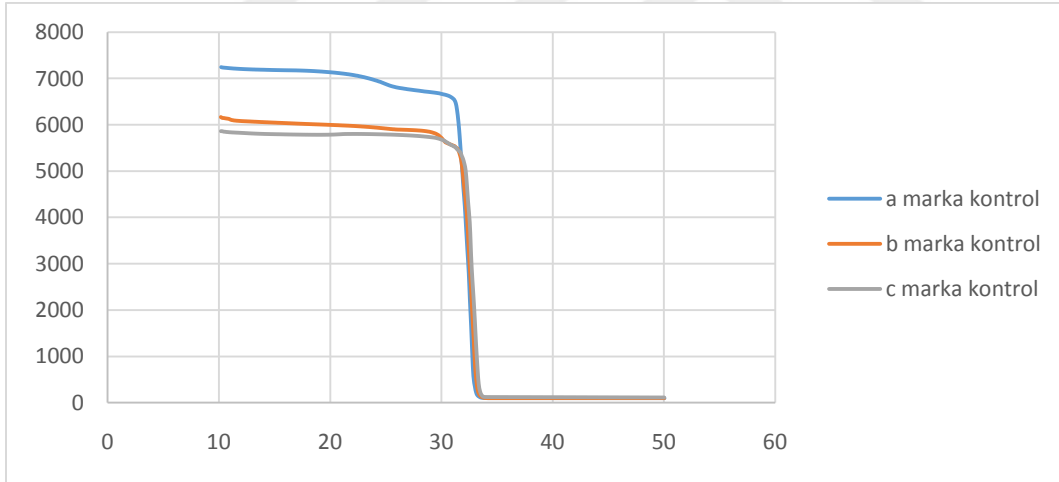
Şekil 3.2. Beyaz çikolata örneğinin erime profili ile çeşitli sıcaklıklarda reometre prob aralığının düşüşünü ve örneğin eridiğini gösteren fotoğraflar



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Beyaz Çikolata Örneklerinin Erime Özellikleri

Şekil 4.1.'de beyaz çikolata örneklerinin (kontrol) erime profilleri verilmiştir. Beyaz çikolata örnekleri (kontrol) herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan reometre prob aralığına koyulmuş ve sıcaklık tarama testine tabi tutulmuştur (Şekil 4.1). Buna göre, beyaz çikolata örneklerinin (kontrol) yerleştirildiği reometre prob aralığının (gap), sıcaklık artırımıyla en dik düştüğü noktanın 32°C civarına denk geldiği görülmektedir. Aralık (gap) başlangıç noktalarının farklı olması reometre probunun altına yerleştirilen beyaz çikolata örneklerinin kalınlıklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. 10°C ve 30°C arasında gap düşüşünün oldukça sınırlı olduğu görülmüştür. A örneğine ait gap grafiğinde 25°C civarındaki hafif düşüşün reometre prob aralığına kalın konan örneğin kırılmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Beyaz çikolata örneklerinin (kontrol) erime profilleri

Tüm bunlardan anlaşıldığı üzere, beyaz çikolata örneklerindeki ana yapıyı ve sertliği oluşturan kristallerin tam erime sıcaklık noktasının 32°C civarında olduğu görülmüştür. Form  $V(\beta_2)$  kristallerinin ana erime noktasının 32°C olduğu bilindiğine (Descamps ve Kegelaers, 2009) ve bu çalışmada incelenen beyaz çikolata örneklerinde temperleme işleminin iyi yapılabildiği ve sahip olduğu kristal çeşidinin yüksek ihtimalle form  $V(\beta_2)$  olması tahmin edildiğine göre, yeni

geliştirilen reometre temelli bu metodun kristal çeşidini tespit etmede başarılı olduğu ifade edilebilir. Beyaz çikolata örneklerin onset değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Beyaz çikolata örneklerin onset değerleri

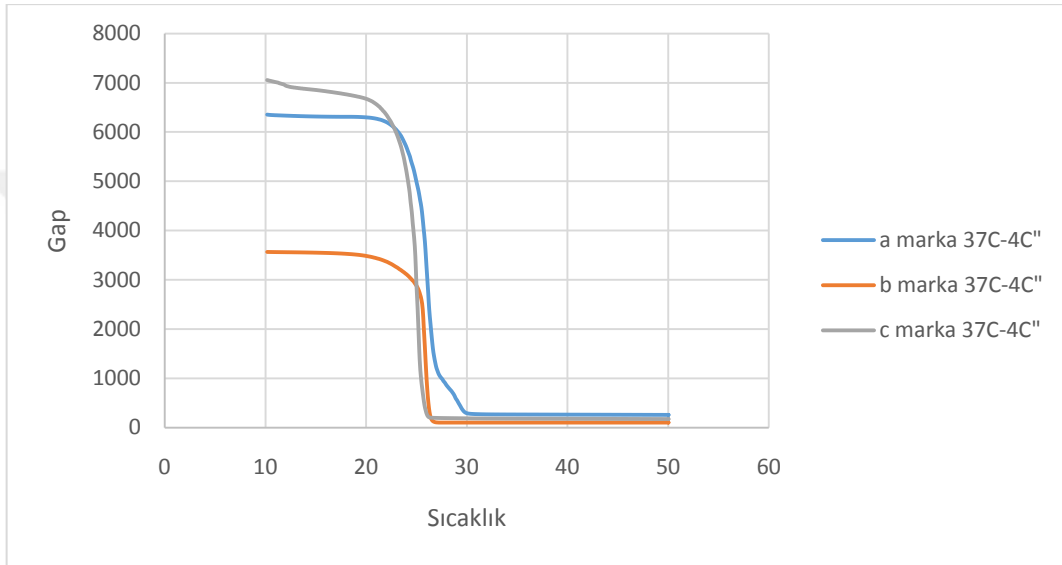
Beyaz Çikolata Örneği	Onset değerleri
A marka	32,6±0,0 <sup>A*</sup>
B marka	32,7±0,0 <sup>A</sup>
C marka	32,3±0,0 <sup>A</sup>

\*<sup>A</sup>Üstsel farklı harfler istatistiksel olarak markalar arasında farklılığı göstermektedir (P<0,05).

Onset değerlerinin erimenin başladığı noktanın belirlenmesinde önemli olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere, tüm örneklerin onset değerlerinin 32,3 ila 32,7°C arasında değiştiği belirlenmiş ve değerler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmemiştir (P>0,05). FormV( $\beta_2$ ) kristallerinin ana erime noktasının 32°C olduğubildiğine ve kaliteli üretim yaptığı bilinen firmalardan satın alınan çikolataların iyi temperlendiği düşünüldüğüne (Afoakwa vd., 2008) göre, metodun ve onset değerlerinin erime başlangıcını belirlemede başarılı olduğu ifade edilebilir.

#### 4.2. 37°C'de Eritilen Beyaz Çikolata Örneklerinin Erime Özellikleri

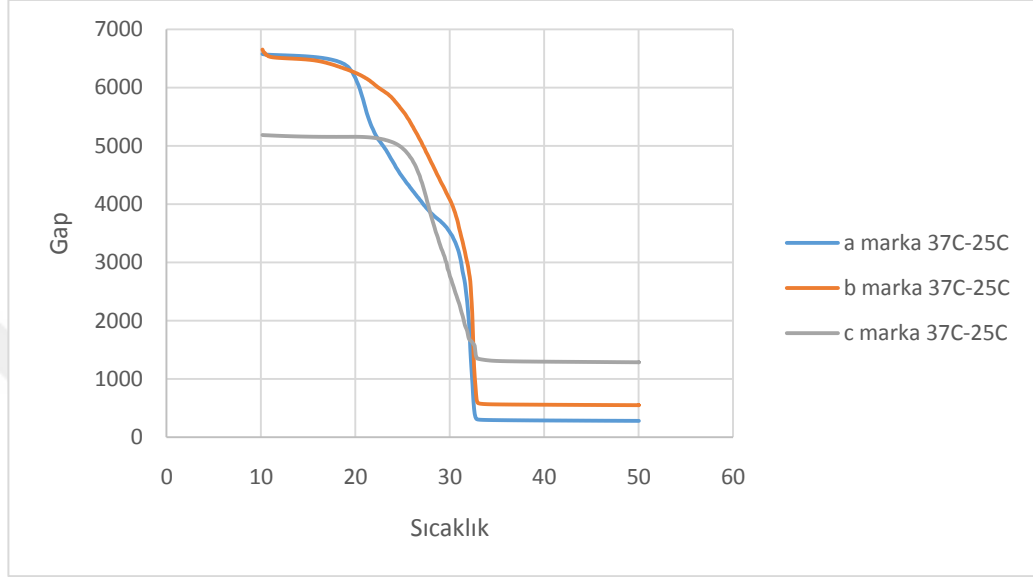
Şekil 4.2.'de, 37°C'de 12 saat süre ile bekletilip eritilen, ardından 4°C'de 72 saat süre ile bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri verilmiştir. Beyaz çikolata örnekleri 72 saatin sonunda reometre prob aralığına koyulmuş ve sıcaklık tarama osilasyon testine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.2. 37°C'de eritilip 4°C'de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri

Beyaz çikolata örneklerinin yerleştirildiği reometre prob aralığının sıcaklık artırımıyla en dik düştüğü noktanın 25°C civarına denk geldiği görülmektedir (Şekil 4.2). Boşluk (gap) başlangıç noktaları 3500 ila 7000 µm arasında değişmiş ve bunların değişkenlik göstermesi reometre prob aralığına yerleştirilen beyaz çikolata örneklerinin kalınlıklarının farklı olmasından kaynaklanmıştır. 10°C ve 22°C aralığında reometre prob aralık düşüşünün oldukça az olduğu görülmüştür. Form III( $\beta'_2$ ) kristallerinin ana erime noktasının 26°C olduğu bilindiğine (Talbot, 1994)göre,çalışılan beyaz çikolata örneklerini 37°C'de erittikten sonra temper işlemi uygulamadan 4°C'de 72 saat beklettiğimizdeörneklerin ana yapısını form III( $\beta'_2$ ) kristallerinin oluşturduğu görülmüştür. Marangoni ve McGauley'nin (2003) kakao yağında yaptığı araştırma bulunan sonucu desteklemektedir. Çünkü kakao yağı 0-20°C'ler arasında statik olarak kristalize ettiklerinde yalnızca  $\beta'$ (form III-IV) kristallerinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Şekil 4.3'te 37°C'de 12 saat süre ile bekletilip eritilen, ardından 25°C'de 72 saat süre ile bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri verilmiştir. Beyaz çikolata örnekleri 72 saatin sonunda reometre prob aralığına koyulmuş ve sıcaklık tarama osilasyon testine tabi tutulmuştur.

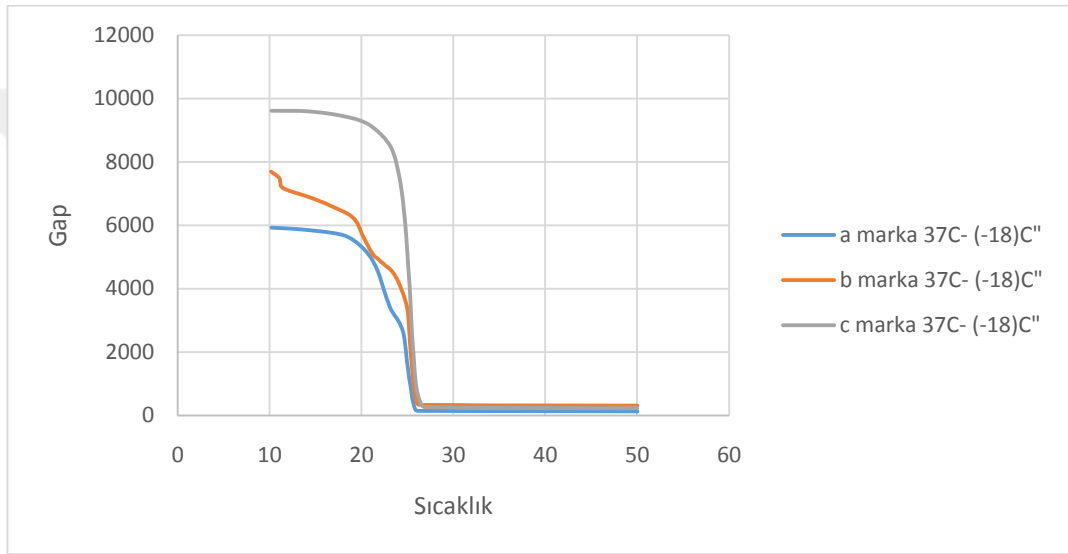


Şekil 4.3. 37°C'de eritilip 25°C'de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri

Şekil 4.3.'te, 10°C ve 20°C aralığında reometre prob aralığında çok az düşüş olduğu görülmektedir. Beyaz çikolata örneklerinin yerleştirildiği reometre prob aralığının sıcaklık artırımıyla en dik düştüğü noktanın 25°C civarına denk geldiği görülmektedir. Ancak Şekil 4.3'te görüldüğü üzere, örneklerin erimesi 20°C ve 32°C gibi geniş sıcaklık aralığı boyunca devam etmiş ve erimenin bitiş noktası 32°C'ye denk gelmiştir. Bu durum, 37°C'de erittikten sonra tekrar temperleme işlemi uygulamadan 25°C'de 72 saat beklettiğimiz örneklerde tek tip değil birkaç çeşit kristal çeşidinin özellikle form III( $\beta'_2$ ), form IV( $\beta'_1$ ) ve form V( $\beta_2$ )'in oluşumunu tetiklediğini göstermektedir. Marangoni ve McGauley (2003) bulunan sonucu destekler nitelikte kakao yağını 20-26°C'ler arasında statik olarak kristalize ettiklerinde yalnızca  $\beta'$  (form III-IV) ve  $\beta$  (form V-VI) kristallerinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Ancak 25-26°C'de statik koşullarda kristalize ettiklerinde 30 dakika içinde tüm kristallerin  $\beta$  formuna döndüğünü tespit etmişlerdir. Bu sonuç, bulduğumuz sonuçlarla çelişse de bu araştırmada beyaz çikolata çalışıldığı için diğer bileşenlerin etkisiyle  $\beta'$  formunun kalabileceği düşünülmektedir. Bir diğer ihtimal de tam erilmemiş örneklerde kristal hafıza (crystal memory) durumunun oluşabileceği ve bunun da kristalizasyonu etkilediği literatürde

tespit edilmiştir (Van Langevelde, Van Malssen, Peschar ve Schenk, 2001). 37°C’de kristal formlarının tam erimelediği bir çalışmada teyit edilmiştir (Marangoni ve McGauley, 2003).

Şekil 4.4’te 37°C’de 12 saat süre ile bekletilip eritilen, ardından -18°C’de 72 saat süre ile bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri verilmiştir. Beyaz çikolata örnekleri 72 saatin sonunda reometre prob aralığına koyulmuş ve sıcaklık tarama osilasyon testine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.4. 37°C’de eritilip -18°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri

Şekil 4.4.’e bakıldığında, 10°C ve 20°C aralığında reometre prob aralığı (gap) değerinde hafif düşüş gözlenmesine rağmen özellikle A ve B örneklerinde olmak üzere gap değerinin sıcaklık artırımla düştüğü aralık 20 ila 25°C arasına denk geldiği görülmektedir. Bu da form II ( $\alpha$ ) ve form III ( $\beta'_2$ ) kristal çeşitlerinin varlığını göstermektedir. C örneğinde ise diğer örneklerden farklı olarak dik düşüşün sadece 25°C civarına denk geldiği görülmüştür. Bu da C örneğinde çoğunlukla form III ( $\beta'_2$ ) kristal çeşidinin ana yapıyı oluşturduğunu göstermektedir. Örneklerin içerik bilgilerine (Çizelge 3.1) bakıldığında sadece C örneğinde süt yağının ve peyniraltı suyu tozunun bulunmasının kristal çeşidinde farklılığa sebep olduğu düşünülmektedir. Marangoni ve McGauley (2003), saf kakao yağında -15 ila -20°C’ler arasındaki kristalizasyon sonucunda yalnızca  $\gamma$  (form I) ve  $\alpha$  (form II) formlarına rastlamıştır. C örneğinde form III ( $\beta'_2$ ) kristal çeşidi oluşumunun hem kristal hafıza hem de bileşiminde

bulunan oluşturan emülsifiye ajanı, süt yağı, peyniraltı suyu tozu ve şeker vb. gibi bileşenlerin ortak etkisinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

37°C’de 12 saat süre ile bekletilip eritilen, ardından sırasıyla 4°C, 25°C ve -18°C’de 72 saat süre ile bekletilen beyaz şokolata örneklerinin onset değerleri Çizelge 4.2.’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 37°C’de eritilip farklı sıcaklıklarda bekletilen beyaz şokolata örneklerinin onset değerleri

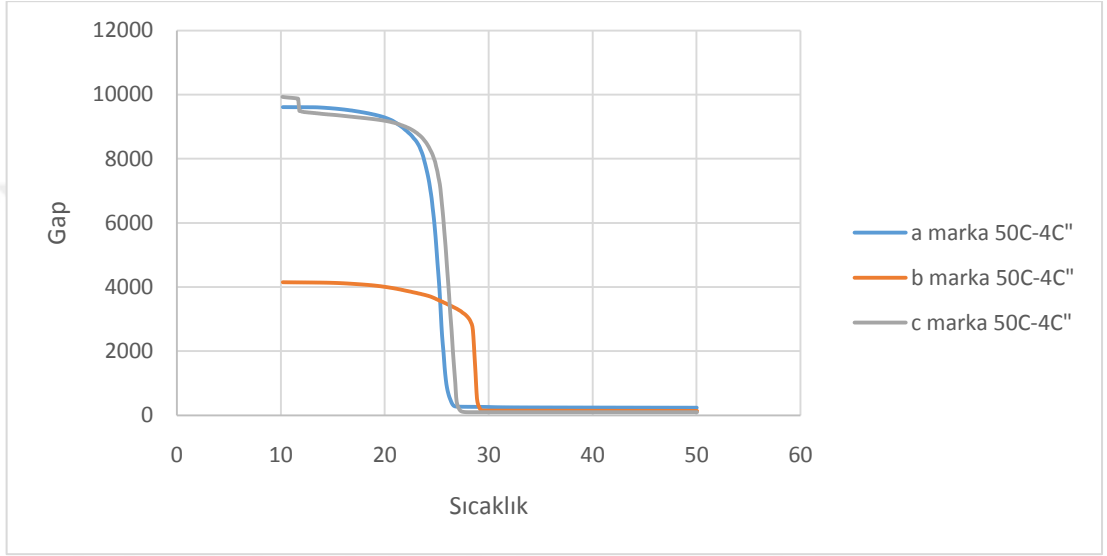
Beyaz Çikolata Örneği	4°C	25°C	-18°C
A marka	25,4±0,0 <sup>Aa</sup>	25,1±0,0 <sup>Bb</sup>	24,8±0,0 <sup>Cc</sup>
B marka	25,7±0,0 <sup>Aa</sup>	25,4±0,0 <sup>Bb</sup>	25,0±0,0 <sup>Cc</sup>
C marka	25,4±0,0 <sup>Aa</sup>	25,0±0,0 <sup>Bb</sup>	24,7±0,0 <sup>Cc</sup>

\*<sup>Aa</sup>Küçük harfler farklı sıcaklık dereceleri uygulamaları arasındaki farklılığı (P<0,05), büyük harfler ise aynı uygulamada markalar arasındaki farklılığı göstermektedir (P<0,05).

Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere, üç farklı markaya ait beyaz şokolata örneklerinin onset değerleri onset değerlerinin 24,7 ila 25,7°C arasında olduğu belirlenmiş olup, aynı uygulamada markalar arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark (P>0,005) bulunmamıştır. Buna karşılık ise, farklı sıcaklık derecelerinde bekletilme ile elde edilen onset değerleri arasında farklılık istatistiksel açıdan önemli (P<0,05) bulunmuştur. Bununla birlikte, bu fark beyaz şokolata örneklerin sahip olduğu kristal çeşitlerinin birbirinden farklı olduğunun göstergesi olacak kadar büyük düzeylerde değildir. Genel olarak reometre ile tespit edilen erime sıcaklıklarına baktığımızda ve form III( $\beta'_2$ ) kristallerinin ana erime noktasının 26°C olduğu bilindiğine göre (Afoakwa vd., 2009),bu uygulamalardan sonra çalışılan beyaz şokolata örneklerinin sahip olduğu kristal çeşidinin form III( $\beta'_2$ ) olduğu ve onset değerlerinin erime başlangıcını belirlemede başarılı olduğu gözlenmiştir. Onset değerlerinin, şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’te gösterilen erime profillerinden erimenin başladığı noktanın tespitinde önemli olduğu anlaşılmaktadır.

### 4.3. 50°C'de Eritilen Beyaz Çikolata Örneklerinin Erime Özellikleri

Şekil 4.5'te 50°C'de 12 saat süre ile bekletilip eritilen, ardından 4°C'de 72 saat süre ile bekletilen beyaz çikolata örneklerin erime profilleri verilmiştir. Beyaz çikolata örnekleri 72 saatin sonunda reometre prob aralığına koyulmuş ve sıcaklık tarama osilasyon testine tabi tutulmuştur.

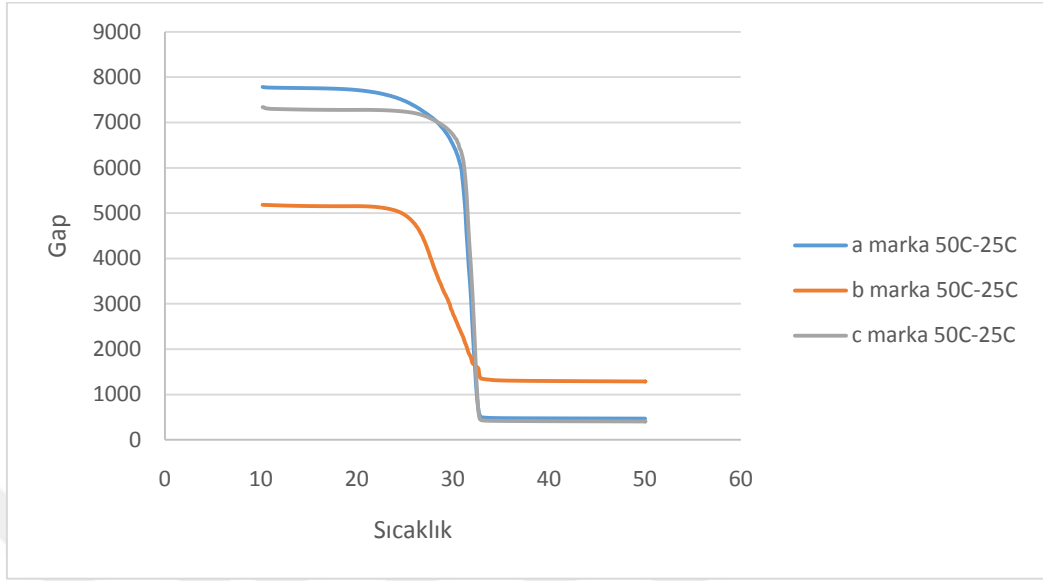


Şekil 4.5. 50°C'de eritilip 4°C'de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri

Beyaz çikolata örneklerinin yerleştirildiği reometre prob aralığının sıcaklık artırımıyla en dik düştüğü noktanın 26°C civarına denk geldiği Şekil 4.5'te görülmektedir. A ve C örneğine göre B örneğinin biraz daha geç eridiği (28-29°C) gözlenmiştir. Bu da B örneği içeriğinin diğer örneklere göre daha farklı olmasından kaynaklanabilir. B örneğinde emülgatör olarak soya lesitini kullanılırken C örneğinde peyniraltı suyu tozu, A örneğinin içeriğinde ise ayçiçek lesitini kullanılmıştır. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere, 50°C'de eritilen ve temperleme işlemi uygulanmadan 4°C'de 72 saat süre ile bekletilen örneklerde  $\beta'$  (form III ve form IV) kristal çeşitleri oluşumunun tetiklendiği görülmüştür. Bu sonuç yine, Marangoni ve McGauley'in (2003) 0 ila 20°C'ler arasında statik olarak kristalize edilen kakao yağında yalnızca  $\beta'$  kristallerinin oluştuğunu bulmasıyla desteklenmektedir.

Şekil 4.6'de 50°C'de 12 saat süre ile bekletilip eritilen, ardından 25°C'de 72 saat süre ile bekletilen beyaz çikolata örneklerin erime profilleri verilmektedir. Beyaz çikolata örnekleri

72 saatin sonunda reometre prob aralığına koyulmuş ve sıcaklık tarama osilasyon testine tabi tutulmuştur.

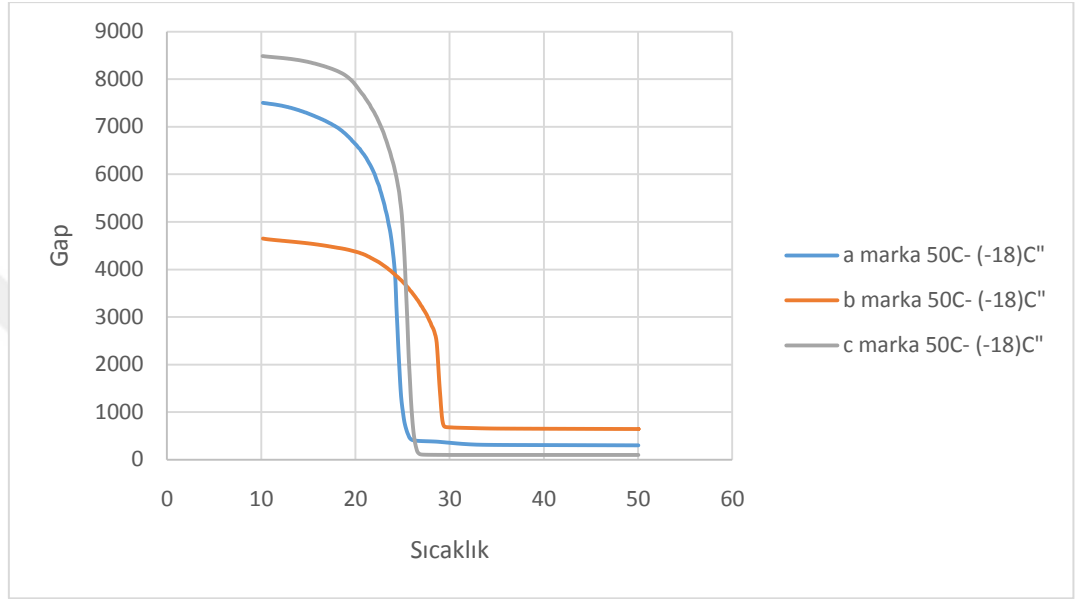


Şekil 4.6. 50°C’de eritilip 25°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri

Beyaz çikolata örneklerinden A ve C örneklerinin yerleştirildiği reometre prob aralığının (gap) sıcaklık artırımıyla en dik düştüğü noktanın 32°C’ye denk geldiği Şekil 4.6’da görülmektedir. Bu durum, beyaz çikolata örneklerinde istenilen kristal çeşidi olan form  $V(\beta_2)$ ’in çoğunlukla oluştuğunu göstermektedir. B örneğinde ise gap’ın düşüş eğiminin daha küçük olduğu görülmüştür ve ilk düşüş noktasının daha düşük sıcaklıkta (25°C’de) başladığı görülmüştür. Ancak erimenin bitişi A ve C örneğinde olduğu gibi 32°C olarak tespit edilmiştir. Form  $IV(\beta'_1)$  kristallerinin ana erime noktası 28°C civarındadır (Descamps ve Kegelaers, 2009). Böylece B örneğinin sahip olduğu kristal çeşitlerinin de form  $IV(\beta'_1)$  ve form  $V(\beta_2)$  olduğu düşünülmektedir. A ve C örneğindeki sonuç, Marangoni ve McGauley’in (2003) kakao yağını 25-26°C’de statik koşullarda kristalize ettikten 30 dakika sonra bulunduğu sonuçla örtüşmektedir ve tüm kristallerin istenen form olan form  $V(\beta_2)$ ’e dönüştüğü gözlenmiştir. Bu sonuç, erimiş bazı çikolataların 25 ila 26°C’ler arasında en az 72 saat süre ile katılaşmaya bırakılırsa temperlendikten sonraki gibi istenen form ve tekstüre tekrar geleceğini göstermektedir. Diğer taraftan bir markaya beyaz çikolata örneğinde bu durumun gerçekleşmemesi ise içerik bileşiminin de çok etkili olduğunu düşündürmektedir. İçerik bileşiminin etkisinin ileriki araştırmalarda bu metotla çalışılması hangi içerik bileşenlerinin temperleme işlemine gerek kalmadan yine istenen kristal çeşidine dönüşümü sağlayacağı önemli araştırma sorusu olarak görülmektedir.



Şekil 4.7’de 50°C’de 12 saat süre ile bekletilip eritilen, ardından -18°C’de 72 saat süre ile bekletilen örneklerin erime profilleri verilmektedir. Beyaz çikolata örnekleri 72 saat sonunda reometre prob aralığına koyulmuş ve sıcaklık tarama osilasyon testine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.7. 50°C’de eritilip -18°C’de bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profilleri

Diğer belirlenen durumlardan farklı olarak, beyaz çikolata örneklerinin yerleştirildiği reometre prob aralığının 10°C’den başlayarak düştüğü ve sıcaklık artırımıyla en dik düştüğü noktanın 25°C civarına denk geldiği görülmektedir (Şekil 4.7). Ancak B örneği yine diğer örneklerden farklı olarak biraz daha yüksek sıcaklıkta (29°C) erimeyi tamamlamıştır. Bu açıdan A ve C örneklerinde form I( $\gamma$ ), form II( $\alpha$ ) ve form III( $\beta'_2$ ), B örneğinde ise ek olarak form IV( $\beta'_1$ )’ünde oluştuğu söylenebilir. Marangoni ve McGauley (2003), saf kakao yağında -15 ila -20°C’ler arasındaki kristalizasyon sonucunda yalnızca  $\gamma$  (form I) ve  $\alpha$  (form II) formlarına rastlamıştı. Bulduğumuz form III( $\beta'_2$ ) ve form IV( $\beta'_1$ ) kristal çeşidi oluşumunun beyaz çikolatayı oluşturan diğer bileşenlerin ortak etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

37°C’de 12 saat bekletildikten sonra -18°C’de 72 saat bekletilen örneklere göre farklı kristal çeşidinin oluşması, 37°C’de tüm kristallerin ermediğini düşündürmektedir. Kakao yağının karakteristik fiziksel özellikleri, yağ asitlerinin trigliseritlerdeki düzenine bağlıdır. Kakao yağının, 2 pozisyonunda doymamış yağ asidine, 1 ve 3 pozisyonunda doymuş

yağasitlerine sahip yüksek bir simetrik mono doymamış trigliserit içeriği vardır. Bu trigliseritler, 2-oleoil-1-palmitoil-3-stearoilgliserol (POS), 2-oleoil-1,3-distearoilgliserol (SOS) ve 2-oleoil-1,3-dipalmitoilgliseroldür (POP) ve kakao yağının erime davranışı, bu çoğunluk trigliseritlerin (POS, SOS, POP) erime noktalarıyla ilişkilidir (Presset, Coquerel ve Rodriguez, 2009). SOS'un erime noktası da 43°C'dir. Bu yüzden 37°C ve 50°C'lerde eriyen örneklerin kristal çeşitlerinin farklı olması beklenebilir. Bu olay kristal hafıza olarak da literatürde nitelendirilmiştir (Presset, Coquerel ve Rodriguez, 2009).

50°C'de 12 saat süre ile bekletilip eritilen, ardından sırasıyla 4°C, 25°C ve -18°C'de 72 saat süre ile bekletilen beyaz çikolata örneklerinin onset değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. 50°C'de eritilip farklı sıcaklıklarda bekletilen beyaz çikolata örneklerinin onset değerleri.

<b>Beyaz Çikolata Örneği</b>	<b>4°C</b>	<b>25°C</b>	<b>-18°C</b>
A marka	26,8±0,0 <sup>Aab</sup>	28,9±0,0 <sup>Aa</sup>	25,0±0,0 <sup>Bb</sup>
B marka	28,5±0,0 <sup>Aab</sup>	27,8±0,0 <sup>Aa</sup>	28,4±0,0 <sup>Bb</sup>
C marka	26,8±0,0 <sup>Aab</sup>	27,8±0,0 <sup>Aa</sup>	25,3±0,0 <sup>Bb</sup>

<sup>\*\*Aa</sup> Küçük harfler farklı sıcaklık dereceleri uygulamaları arasındaki farklılığı (P<0,05), büyük harfler ise aynı uygulamada markalar arasındaki farklılığı göstermektedir (P>0,005).

Sonuçlar, onset değerlerinin erimenin başladığı noktanın tespitinde önemli olduğu göstermektedir. Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere, tüm örneklerin onset değerlerinin 25,0-28,9 değerleri arasında olduğu belirlenmiş ve beyaz çikolata markalarına ait onset değerlerinin arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmemiştir (P>0,005). Buna karşılık ise, farklı sıcaklık derecelerinde bekletilme ile elde edilen onset değerleri arasında farklılık istatistiki açıdan önemli (P<0,05) bulunmuştur. Bu sonuç da beyaz çikolata örneklerinin sahip olduğu kristal çeşidinin form IV( $\beta'$ ) olduğunu ve onset değerlerinin erime başlangıcını belirlemede başarılı olduğunu göstermektedir. Bunun yanında, 50°C'de tamamıyla eritilip bekletilme sonunda oluşan kristal çeşitleri, 37°C'de eritilip bekletilme sonunda oluşan kristal çeşitlerine göre daha stabil kristal formuna kaydığı ifade edilebilir.

#### 4.4. Beyaz Çikolata Örneklerinin Yağ Asiti Bileşimleri

Çizelge 4.4.'te beyaz çikolata örneklerinin yağ asiti bileşimlerinde belirlenen başlıca yağ asitleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Beyaz çikolata örneklerinin yağ asiti bileşiminde belirlenen başlıca yağ asitleri (%)

<b>Beyaz Çikolata Örneği</b>	<b>Palmitik asit C<sub>16:0</sub></b>	<b>Stearik asit C<sub>18:0</sub></b>	<b>Oleik asit C<sub>18:1</sub></b>
A marka	31,5±1,6 <sup>A</sup>	27,7±1,5 <sup>A</sup>	32,7±1,0 <sup>A</sup>
B marka	31,0±2,1 <sup>A</sup>	29,3±4,6 <sup>A</sup>	32,2±2,4 <sup>A</sup>
C marka	28,3±5,9 <sup>A</sup>	30,2±2,4 <sup>A</sup>	32,5±4,4 <sup>A</sup>

<sup>\*\*Aa</sup>Büyük harfler aynı uygulamada markalar arasındaki farklılığı göstermektedir (P>0,005).

Çizelge 4.4'te beyaz çikolata örneklerinin yağ asiti bileşiminde belirlenen başlıca yağ asitleri oranlarına JMP (15.0, ABD) programı kullanılarak ANOVA istatistiksel analiziyle değerlendirilmiştir. Sonuç olarak beyaz çikolata örneklerinin yağ asidi bileşiminde önemli oranlarda bulunan palmitik asit (C<sub>16:0</sub>), stearik asit (C<sub>18:0</sub>) ve oleik asit (C<sub>18:1</sub>) arasında istatistiksel olarak önemli bir fark görülmemiştir (P>0,05). Yağ asiti bileşimlerinin benzer olması, başka bir ifade ile markalara ait bu değerlerin aralarında anlamlı bir fark olmaması erime sıcaklıklarının benzer olduğunu gösterir niteliktedir.

Çikolatadaki yağ oranının reolojik özellikler üzerine büyük oranda etkisi bulunmaktadır. Çikolata üretiminde her zaman istenilen reolojik özellikleri sağlayacak en düşük yağ oranı amaçlanmaktadır (Tepe, Daferera, Sokmen, Sokmen ve Polissiou, 2005). Yağ asidi bileşiminin %95'ten fazlasının palmitik, stearik ve oleik asitlerinin oluşturduğu kakao yağının diğer yağlara nispeten çok basit bir yağ asidi bileşimine sahip olup, buna bağlı olarak da trigliserid çeşitliği görülmemektedir. Kakao yağının trigliserid yapısının yaklaşık %80'i tekli doymamış, %3'ü doymuş, %1'i üçlü doymamış ve geri kalan oran da ikili doymamış trigliseridlerden oluşturmaktadır (Talbot, 2012). Dolayısıyla büyük oranda palmitik asit, stearik asit ve oleik asit içeren trigliserid çeşitlerinin %79-89 gibi önemli bir oranı simetrik trigliseridlerden oluşmaktadır. Bu trigliseridler 1,3-distearoyl-2-oleoyl-gliserol (SOS), 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-gliserol (POP) ve 1(3)-palmitoyl-3(1)-stearoyl-2-monoolein (POS)

olmak üzere ağırlıklı üç çeşittir (Ray, Huang ve Tsuji, 2012). Daha düşük miktarlarda bulunan diğer trigliserid yapılar ise palmitik-linoleik-palmitik (PLP), palmitik-oleik-oleik (POO), palmitik-linoleik-stearik (PLS) ve stearik-oleik-oleik (SOO) olarak ifade edilmektedir (Preset, Coquerel ve Rodriguez, 2009).

Kakao yağının fiziksel davranışını büyük çoğunlukla POP, SOS ve POS olmak üzere üç temel trigliserid belirlemekle birlikte, digliserid ve üçlü doymuş gliseridler gibi iz miktarda bulunan diğer gliseridler de erime ve kristalizasyon davranışı üzerinde etkili olabilmektedir (Preset vd., 2009). Çikolata ürünlerinin önemli fiziksel ve fonksiyonel özellikleri kristalleşme sırasında kurucu lipidi tarafından oluşturulan kristal ağ tarafından belirlenmektedir. Yağ kristalizasyonu, çikolata mikro yapısını ve fiziksel özelliklerini belirleyen işleme koşullarından etkilenen karmaşık bir işlemdir (Afoakwa vd., 2007).

#### **4.5. Beyaz Çikolata Örneklerinde Yağ Çiçeklenmesinin (Fat Bloom) Gözlenmesi**

Çalışmada kullanılan farklı markalara ait beyaz çikolata örneklerinde yağ çiçeklenmesinin (fat bloom) oluşup oluşmayacağını gözlemek ve değerlendirmek amacıyla, 12 saat süre ile yapılan eritme işlemleri (37°C ve 50°C) ardından farklı sıcaklıklarda 72 saat süre ile bekletilen beyaz çikolata örneklerinin görüntüleri fotoğraf ile alınmıştır.

37°C ve 50°C'de eritme işlemi sonrası 4°C'de ve -18°C'de 72 saat bekletilen beyaz çikolata örneklerinin yüzeylerinde yağ çiçeklenmesi gözlemlenmemiştir. Kontrol grubunu oluşturan beyaz çikolata örnekleri de herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan 4°C, -18°C ve 25°C'de 72 saat süre ile bekletilmiş olup söz konusu koşullarda yağ çiçeklenmesi gözlemlenmemiştir. Buna karşın, 25°C'de 72 saat bekletilen beyaz çikolata örneklerinin yüzeylerinde yağ çiçeklenmesi gözlemlenmiştir.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9.'da 37°C ve 50°C'de eritme işlemi sonrası 25°C'de 72 saat bekletilen beyaz çikolata örneklerinin yüzeyinde oluşan yağ çiçeklenme durumu görülebilmektedir. A ve C markalara ait beyaz çikolata örneklerinde yağ çiçeklenmesi daha yoğun ve sık dağılım gösterirken B marka beyaz çikolata örneğinde daha seyrek ve diğer örneklere kıyasla yoğunluğu daha az olduğu gözlemlenmiştir. Yağ çiçeklenmesi farklı sıcaklık koşulları içerisinde sadece 25°C'deki koşullarda gözlemlenmiştir. Bu beyaz çikolata örneklerinin reometre temelli metot ile erime profili incelendiğinde (Şekil 4.6) form V ( $\beta_2$ ) kristalin çeşidinin olduğu gözlemlenmiştir. B markasına ait beyaz çikolata örneğinde yağ

çiçeklenmesinin daha yüzeysel olduğu görülmüştür. Şekil 4.6'da görülebilen erime profiline göre form V kristal çeşidinin yanında form IV kristal çeşidinin de bulunmasının nispeten daha az yağ çiçeklenmesine yol açtığı ifade edilebilir.

Beyaz çikolata örneklerinin 4°C'de 72 saat bekletilme koşullarında form V( $\beta_2$ ) kristaline rastlanmamıştır. B örneğinde kristal çeşitleri belirlenirken, diğer örneklerden (A ve C) farklı olarak form IV ( $\beta_1$ ) kristal çeşidinin oluşmuş olması da yağ çiçeklenmesi için yeterli ortam sağlamaya yetmediği ifade edilebilir. -18°C'de 72 saat süre ile bekletilen beyaz çikolata örneklerinin erime profillerine (Şekil 4.7) bakıldığında form I, II, III kristal çeşitleri ve bunun yanında B markaya ait örnekte ek olarak form IV kristal çeşitleri oluşmuştur. İlave olarak, yağ çiçeklenmesinin görülmemesinde triaçilgliserollerin -18°C'de erimeyerek faz ayrımıyla yağın beyaz çikolata örneklerinin yüzeyinde birikmesinin önüne geçmesi neden olarak gösterilebilir.

Yağ kusması endüstriyel çikolata üretiminde en önemli kalite kusurlarından biridir (Dinçel, 2015). Çikolatada yağ çiçeklenmesi, kakao yağının çikolata yüzeyine difüze olması ve yüzeyde donarak mat renkli lekeler oluşturması olarak tanımlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda çikolata çiçeklenmesi depolama sürecinde meydana gelen faz ayrılması ve polimorfik değişim teorileri ile açıklanmıştır. Faz ayrımı teorisinin temelinde yüksek ve düşük erime noktasına sahip triaçilgliserollerden (TAG) oluşan kakao yağında, yüksek erime noktasına sahip fraksiyonun ayrılması ile çikolata çiçeklenmesinin meydana geldiği vurgulanmıştır. Polimorfik değişim teorisine göre kakao yağı kristallerinin stabil formdan kararsız forma dönüşmesi sonucu çikolata çiçeklenmesinin meydana geldiği belirtilmiştir (Yılmaz ve Öğütçü, 2012). Polimorfik değişim teorisine göre kakao yağı kristallerinin stabil formdan kararsız forma dönüşmesi sonucu çikolata yağ çiçeklenmesinin meydana gelmektedir. Çikolata yağ çiçeklenmesi yalnızca kötü bir görüntü oluşturmamakta, ayrıca damakta hoş olmayan bir his uyandırmaktadır (Afoakwavyd., 2008).

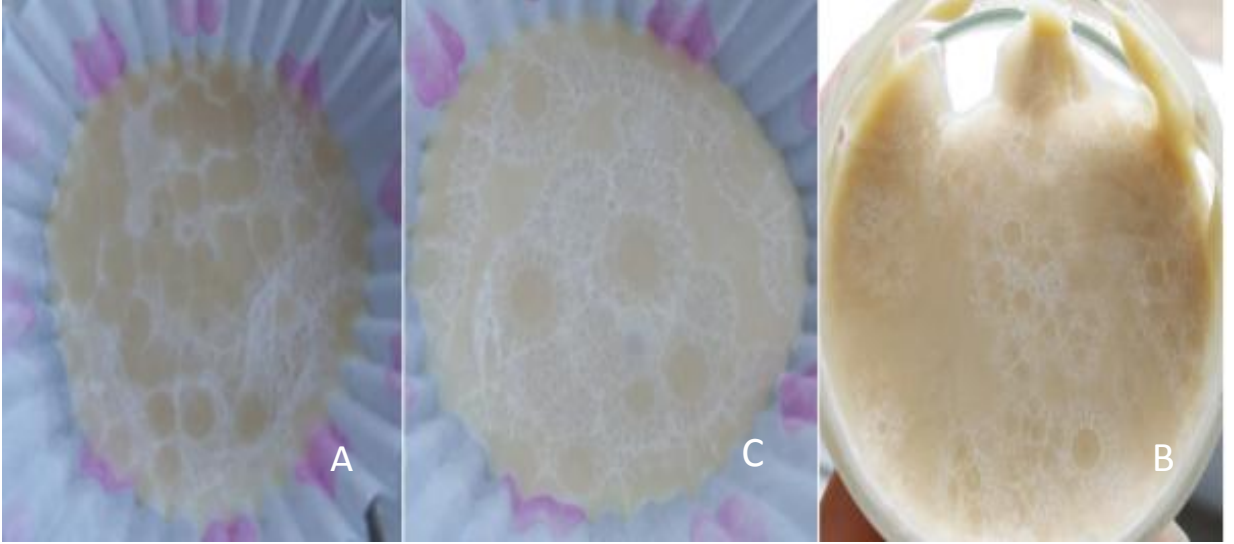
Kristalizasyon çikolata üretiminde kritik bir aşamadır. Uygun olmayan ve yetersiz kristalizasyon çikolatada yağ çiçeklenmesine (fat bloom) neden olmaktadır. Çikolatada yağ çiçeklenmesi çikolata endüstrisi için hala büyük bir sorun teşkil etmektedir (Schenk ve Peschar, 2004). Çikolatada yağ çiçeklenmesi, az ya da çok beyaz bir görünüme yol açmaktadır ve yüzeyin ilk parlaklığının kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca, çiçeklenme, donuk griden mermer bir görünüme ve ayrıca küçük bireysel beyaz noktalardan çikolatadaki büyük beyaz noktalara kadar farklı görünlere sahip olabilmektedir. Yanlış işleme koşulları,

kompozisyon ve sıcaklık gibi birçok faktörden de kaynaklanabilmektedir (Lonchamp ve Hartel, 2004).

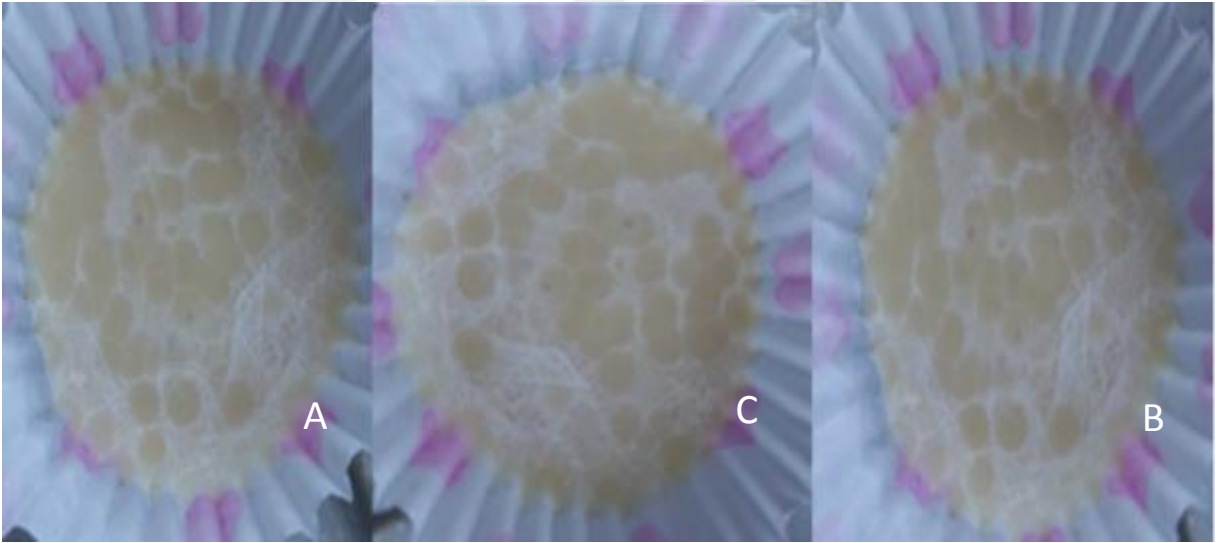
Dış yüzeyi beyazlamış bir çikolata birçok tüketici tarafından “bozulmuş ürün” olarak algılanmaktadır. Ancak beyazlama problemi kesinlikle mikrobiyolojik bir bozulma olarak kabul edilmez. Temperleme sırasında doğru sıcaklık değerleri ile çalışılmadığında yağ kristalleri işlem bitiminde kararlı bir yapı oluşturamaz. Ürün paketlenildikten sonra kristal oluşumu devam etmektedir. Bu son ürün üzerinde beyaz bir yapı oluşturur. Temperlemeden sonra, uygun sıcaklıklarda muhafaza edilmeyen çikolatalarda da aynı sorunla karşılaşılabilir. İyi temperlenmiş bir çikolata 20°C’den yüksek bir sıcaklıkta bir süre kaldıktan sonra soğuk bir ortamda bekletilirse, sıcakta ürün içinden yüzeye çıkan kakao yağı kristalleri soğuyarak yüzeyde beyaz renkli bir tabaka oluşturur. Tüketiciler tarafından küf gibi algılanan bu beyaz görüntünün sebebi yüzeye çıkan ve tekrar kristallenen kakao yağıdır (Dereli, 2011).

Çikolatada yağ çiçeklenmesinin oluşma hızı, bileşime, temper indeks değerine, depolama sıcaklığı ile süresine bağlılık göstermektedir (Şekeroğlu, 2014). Eğer çikolata temperlenmezse katılma sırasında birçok kristal tipi ortaya çıkar. Bu çeşitli kristaller stabil değildir ve 16-35°C arasında değişiklik gösteren erime noktalarına sahiptir. Temperlenmemiş çikolatada bulunan çeşitli kristallerin değişik erime noktaları olması ve kristallerin stabil olmaması nedeniyle hızlı eriyen yapı oluşmaktadır (Talbot, 2012). Yağ kusmasını, uygun olmayan depolama sıcaklığı ve yetersiz temperleme tetiklemektedir. Çikolatada yağ kusmasını engelleyen en önemli yol, uygun temperleme ve depolama şartlarıdır (Toker, 2016). Gülbay (2007) çalışmasında, depolama şartlarının çikolatanın yüzeyinde oluşan yağ kusmasını engellemede önemli bir parametre olduğunu gözlemleyerek 18°C yerine 28°C’de saklanılan çikolatada yağ kusmasına bağlı raf ömrünün 8 aydan 5 aya düştüğünü belirlemiştir. Aynı çalışmada, çikolata üretimi esnasında yavaş soğutulan örneklerin hızlı soğutulanlara oranlara yağ migrasyonuna karşı daha dayanıklı olduğu ve çikolatada kabuk kalınlığının (krema dolgulu pirinç patlaklı çikolata ürünü) yağ migrasyonuna geciktirmede önemli etkisi olduğu belirlenmiştir





Şekil 4.8. 50°C’de eritilip 25°C’de 72 saat bekletilen beyaz çikolata örneklerinin görüntüsü



Şekil 4.8. 37°C’de eritilip 25°C’de 72 saat bekletilen beyaz çikolata örneklerinin görüntüsü

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada materyal olarak kullanılan üç farklı marka beyaz çikolata örneklerine sıcaklık tarama testi uygulandığında 32°C civarında reometre prob aralığının düştüğü, böylece



çikolataların erimeye başladığı gözlemlenmiştir. Buda tüm örneklerde istenen kristal çeşidi olan form V( $\beta_2$ )'in ana yapıyı oluşturduğunu göstermektedir. Tüm örnekler farklı koşullarda (37°C ve 50°C) eritilip farklı sıcaklık koşullarında (4°C, 25°C, -18°C)72 saat süre ile bekletildiklerinde kristal çeşitlerinin stabil olmayan erken eriyen kristal çeşitlerine döndüğü görülmüştür. Sadece 50°C'de eritildikten sonra 25°C'de 72 saat bekletilen A ve B marka örneklerin form V( $\beta_2$ )'ten oluştuğu gözlenmiştir.

37°C'de eritilip -18°C'de bekletilen çikolata örneklerinde form II ve form III oluşurken, 50°C'de eriyip -18°C'de aynı sürede bekletilen çikolata örneklerinde form I, form II, form III ve form IV oluştuğu görülmüştür. Buradan 37°C'de eritilen çikolata örneklerinde tam olarak erimenin sağlanamadığı anlaşılmış ve bu durumun oluşmasında kristal hafıza durumunun etkisinin olabileceği ve bununda kristalizasyonu önemli derecede etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, yine 37°C'de eritilen ve 25°C koşullarında beklettiğimiz örneklerde reometre temelli yeni geliştirilen metot ile erime profili incelendiğinde form V'in yanında form IV'ün görülmeside kristal hafıza durumunun etkisini gösterdiğinin bir kanıtı olabilir.

Onset değerleri reometrenin software programı kullanılarak reometre prob aralığının ilk düştüğü nokta ile tespit edilmiş ve bu değer beyaz çikolata örneklerinin ilk erimeye başladığı nokta olarak kabul edilmiştir. Onset değerleri birbirleri arasında istatistiksel olarak karşılaştırıldığında çalışılan farklı marka beyaz çikolata örnekleri arasında anlamlı bir fark görülmemiştir ( $P>0,05$ ). Fakat farklı sıcaklıkta bekletme koşulları (4°C, 25°C, -18°C) arasında anlamlı bir fark görülmüştür ( $P<0,05$ ). Buna karşın, bu farklılık kristal çeşitleri arası farklılığı gösterebilecek kadar anlamlı büyüklükte değildir. Bu çalışma sonucu elde edilen verilere bakılarak onset değerlerinin erime başlangıcını belirlemede başarılı bir yaklaşım olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada yağ çiçeklenmesini gözlemlemek için sıcaklık ve nem kontrollü etüvde üç farklı sıcaklık döngüsünde (4°C, 25°C, -18°C) takip edilmiştir. 37°C ve 50°C'lerde eritilen ve 4°C ve -18°C'deki koşullarda bekletilen beyaz çikolata örneklerinin yüzeylerinde yağ çiçeklenmesi gözlenmemiş olup, buna karşın 25°C'de yağ çiçeklenmesi gözlemlenmiştir. Çikolata üzerinde renk değişiklikleri ve koyudan açık renge değin farklılıklar görüldüğünde, kakao ve yağın yüzeyde kristalleştiği bilinmelidir ve fazla sıcakta kalmış, uygun yerde depolanmamış olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklık değişimine uğramış, yüzeysel olarak erimiş ve yumuşamış çikolataların düşük sıcaklıklarda saklanması yağ çiçeklenmesini hızlandırmaktadır. Form V( $\beta_2$ ) kristallerinin eridiğinde kararlı  $\beta_6$  kristallerine dönüşmesini

önleyerek tekrar form V( $\beta_2$ ) kristallerinin oluşmasını sağlaması konusunda henüz bir çözüm bulunamamıştır. Beyaz çikolata örneklerinin 4°C ve -18°C koşullarında aynı süre bekletilmesine ve aynı eritme işlemleri uygulanmasına rağmen yağ çiçeklenmesi gözlenmemiştir. Bunun yanı sıra kristal çeşitlerinin oluşumunu incelediğimiz tüm parametreler göz önüne alındığında temper yapısının bozulduğu durumlarda kristal çeşitleri tespit edilirken sadece 25°C koşullarında form V kristali gözlenmiştir. Yağ çiçeklenmesinde sadece 25°C koşullarında görülmesi, yağ çiçeklenmesinin sadece form V kristallerinin belirlendiği koşullarda oluştuğunu göstermiştir.

Çalışılan beyaz çikolata örneklerinin yağ asidi bileşimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmemesi ( $P>0,05$ ) erime sıcaklıklarının benzer olduğunu gösterir niteliktedir. Aynı yağ asidi bileşimine sahip farklı marka örneklerin reometre temelli yöntemle erime sıcaklıklarının aynı bulunması yeni geliştirilen metodun başarılı olduğunu göstermektedir. Elde ettiğimiz sonuçlara göre, yağ asidi bileşimlerinin benzer çıkması ve hiçbir önışleme tabii tutulmamış beyaz çikolata örneklerinde reometre temelli metot ile belirlenen kristal çeşitlerinde markalar arası benzer olması, yaptığımız çalışmada sonuçların birbirini kanıtlar nitelikte olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlara göre, farklı markalara ait beyaz çikolata örneklerinde kristal çeşitlerinin belirlenmesinde reometre temelli metodun son derece etkili olduğu görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda çikolata formülasyonu sistematik olarak değiştirilerek içeriklerin hangi kristal çeşitlerini tetiklediğini bu çalışmada kullanılan reometre temelli metot ile tespiti yapılabilir. Reometre cihazında ısı, peltier sisteminde tek taraflı olarak tabandan verilmektedir. Bunun sonucu olarak numunede sıcaklık profilinin homojen olamayacağı tahmin edilmektedir. Ancak ileriki çalışmalarda numune kalınlığı da bir parametre olarak reometre temelli bu metotla incelenebilir ve ısı geçiş hızının erime grafiği üzerine etkisi incelenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Acar, E., ve Rais-Rohani, M. (2009). Ensemble of metamodels with optimized weightfactors. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, 37(3), 279-294.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A. ve Fowler, M. (2007). Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate—a review. *Trends in Food Science and Technology*, 18(6), 290-298.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M. ve Ryan, A. (2008). Flavor formation and character in cocoa and chocolate: a critical review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 48(9), 840-857.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M. ve Vieira, J. (2009). Influence of tempering and fat crystallization behaviours on microstructural and melting properties in dark chocolate systems. *Food Research International*, 42(1), 200-209.
- Afoakwa, E. O., Alistair, P., Mark, F. ve Angela, R. (2009). Matrix effects on flavour volatiles release in dark chocolates varying in particle size distribution and fat content using GC-mass spectrometry and GC-olfactometry. *Food Chemistry*, 113(1), 208-215.
- Afoakwa, E. O. ve Paterson, A. (2010). Cocoa fermentation: Chocolate flavor quality. In *Encyclopedia of biotechnology in agriculture and food* (pp. 171-173). CRC Press.
- Anonim, (2017). Diferansiyel Taramalı Kalorimetre. Erişim adresi <https://merlab.metu.edu.tr/tr/diferansiyel-taramali-kalorimetre-dsc>
- Baichoo, N. (2007). *The effect of rapid cooling on the fat phase of chocolate* (Doctoral dissertation) the University of Nottingham).
- Beckett, S. T. (2009). Chocolate flow properties. *Industrial chocolate manufacture and use*, (3rd ed) (224-246). Blackwell Publishing Ltd, ABD.
- Briggs, J. L. ve Wang, T. (2004). Influence of shearing and time on the rheological properties of milk chocolate during tempering. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(2), 117-121.

- Çetinkalp, Ş. (2017). Soru 1-Trigliserit nedir? Normal fizyolojideki yeri nedir? *Turk Kardiyol Dern Ars*, 45(1), 1-63.
- De Graef, V., Depypere, F., Minnaert, M. ve Dewettinck, K. (2011). Chocolate yield stress as measured by oscillatory rheology. *Food Research International*, 44(9), 2660-2665.
- Dereli, C. (2011). *Bir çikolata üretim tesisinde kalite yönetim sisteminin kurulması*. (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Descamps, P. ve Kegelaers, Y. (2009). Method to pre-crystallize real chocolate in the form of stable beta v polymorphic crystals. U.S. Patent Application No. 12/296,522.
- Dinçel, E. (2015). *Kakao Yağı Enkapsülasyonunun Çikolatada Yağ Kusmasına Etkisinin İncelenmesi*. Diss. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Aydın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Demirel, M. (2016). Kakao ve Çikolata Teknolojisi. 17 Haziran 2016, Erişim adresi [www.foodelphi.com](http://www.foodelphi.com) › tag › cokolata ciceklenmesi.
- Fernandes, V. A., Müller, A. J. ve Sandoval, A. J. (2013). Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions. *Journal of Food Engineering*, 116(1), 97-108.
- Full, N. A., Reddy, S. Y., Dimick, P. S. ve Ziegler, G. R. (1996). Physical and sensory properties of milk chocolate formulated with anhydrous milk fat fractions. *Journal of Food Science*, 61(5), 1068-1073.
- Gabriele, D., Migliori, M., Baldino, N. ve De Cindio, B. (2008). Influence of fat content on chocolate rheology. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1027, No. 1, pp. 1265-1267). American Institute of Physics.
- Ghoshal, T. ve Bhattacharyya, R. (2008). State Level Carbon Dioxide Emissions of India: 1980-2000. *Arthaniti-Journal of Economic Theory and Practice*, 7(1-2), 41-73.
- Glicerina, V., Balestra, F., Dalla Rosa, M. ve Romani, S. (2013). Rheological, textural and calorimetric modifications of dark chocolate during process. *Journal of Food Engineering*, 119(1), 173-179.

- Gonçaves, E. V. ve Lannes, S. C. D. S. (2010). Chocolate rheology. *Food Science and Technology*, 30(4), 845-851.
- Götz, J., Balzer, H. ve Hinrichs, R. (2005). Characterisation of the structure and flow behaviour of model chocolate systems by means of NMR and rheology. *Applied Rheology*, 15(2), 98-111.
- Gülbay, S. (2007). *The effects of storage and process conditions on fat bloom formation in chocolate*. (Yüksek Lisans Tezi), Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- Hartel, R. W. (2001). *Crystallization in foods*. Aspen Publishers.
- Kaya, T. (2012). The short term performance of initial public offerings in Istanbul stock exchange: 2010-2011 application. *Journal of Business, Economics*, 1(1) 64-76
- Keshani, S., Chuah, L. A. ve Russly, A. R. (2012). Effect of temperature and concentration on rheological properties pomelo juice concentrates. *International Food Research Journal*, 19(2) 553-562
- Koca, S. (2011) *Bitter çikolatanın fizikokimyasal özellikleri üzerine konçlama şartlarının etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Krug, S., Kastenmüller, G., Stückler, F., Rist, M. J., Skurk, T., Sailer, M. ve Frank, T. (2012). The dynamic range of the human metabolome revealed by challenges. *The FASEB Journal*, 26(6), 2607-2619.
- Larsson, K. (1994). *Lipids: molecular organization, physical functions and technical applications* (Vol. 5). Oily Press, Sweden.
- Le Reverend, B. J. D., Fryer, P. J. ve Bakalis, S. (2009). Modelling crystallization and melting kinetics of cocoa butter in chocolate and application to confectionery manufacturing. *Soft Matter*, 5(4), 891-902.
- Le Reverend, B. J., Fryer, P. J., Coles, S. ve Bakalis, S. (2010). A method to qualify and quantify the crystalline state of cocoa butter in industrial chocolate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(3), 239-246.

- Li, L., ve Liu, G. (2019). Corn oil-based oleogels with different gelation mechanisms as novel cocoa butter alternatives in dark chocolate. *Journal of Food Engineering*, 216(1) 114-122.
- Lonchamp, P. ve Hartel, R. W. (2004). Fat bloom in chocolate and compound coatings. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(4), 241-274.
- Manning, D. M. ve Dimick, P. S. (1985). Crystal morphology of cocoa butter. *Food Structure*, 4(2), 9-12.
- Marangoni, A. G. ve McGauley, S. E. (2003). Relationship between crystallization behavior and structure in cocoa butter. *Crystal Growth and Design*, 3(1), 95-108.
- Oba, S., Toker, O. S., Palabiyik, İ., Konar, N., Goktas, H., Cukur, Y. Ve Sagdic, O. (2017). Rheological and melting properties of sucrose-free dark chocolate. *International journal of food properties*, 20(sup2), 2096-2106.
- Pajin, B., Dokic, L., Zaric, D., Soronja-Simovic, D., Loncarevic, I., Nikolic, I., 2012 Crystallization and rheological properties of soya milk chocolate produced in a ball mill. *Journal of Food Engineering*, 114(1) 70-74.
- Paquot, C. (2013). *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives*. Elsevier France.
- Presset, M., Coquerel, Y. ve Rodriguez, J. (2009). Microwave-assisted wolff rearrangement of cyclic 2-diazo-1, 3-diketones: an eco-compatible route to  $\alpha$ -carbonylated cycloalkanones. *The Journal of organic chemistry*, 74(1), 415-418.
- Schramm, D. N. ve Turner, M. S. (1998). Big-bang nucleosynthesis enters the precision era. *Reviews of Modern Physics*, 70(1), 303.
- Schantz, B.ve Rohm, H. (2005). Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate. *LWT-Food science and technology*, 38(1), 41-45.
- Schenk, H. ve Peschar, R. (2004). Understanding the structure of chocolate. *Radiation physics and chemistry*, 71(3-4), 829-835.
- Sökmen, A. ve Yazıcıoğlu, İ. (2005). Thomas modeli kapsamında yöneticilerin çatışma yönetimi stilleri ve tekstil işletmelerinde bir alan araştırması. *Gazi Üniversitesi Ticaret ve Turizm Eğitim Fakültesi Dergisi* 1, 1-19.

- Sökmen, A. ve Güneş, G. (2006). Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate. *LWT-food Science and Technology*, 39(10), 1053-1058.
- Svanberg, L., Ahrne, L., Loren, N. ve Windhab, E. (2013). Impact of pre-crystallization process on structure and product properties in dark chocolate. *Journal of food engineering*, 114(1), 90-98.
- Şekeroğlu, G. (2014). *Investigation of fat bloom mechanism in dark chocolate*. (Doktora Tezi), Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- Talbot, G. (1994). Chocolate temper. In *Industrial chocolate manufacture and use* (pp. 156-166). Springer, Boston, MA USA.
- Talbot, G. (2012). Chocolate and cocoa butter-Structure and composition. In *Cocoa butter and related compounds* (pp. 1-33). AOCS Press, USA.
- Taylor, J. E., Van Damme, I., Johns, M. L., Routh, A. F. ve Wilson, D. I. (2009). Shear rheology of molten crumb chocolate. *Journal of food science*, 74(2), E55-E61.
- Tepe, B., Daferera, D., Sokmen, A., Sokmen, M., ve Polissiou, M. (2005). Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and various extracts of *Salvia tomentosa* Miller (Lamiaceae). *Food chemistry*, 90(3), 333-340.
- Toker, Ö. S. (2016). *Çikolata kaplama formülasyonunda kullanılan bitkisel yağ tipi ve içeriğinin optimizasyonu*. (Doktora Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Toker, O. S., Konar, N., Pirouzian, H. R., Oba, S., Polat, D. G., Palabıyık, I. ve Sağdıç, O. (2018). Developing functional white chocolate by incorporating different forms of EPA and DHA-Effects on product quality. *LWT*, 87, 177-185.
- Torres-Moreno, M., Torrecasana, E., Salas-Salvadó, J., ve Blanch, C. (2015). Nutritional composition and fatty acids profile in cocoa beans and chocolates with different geographical origin and processing conditions. *Food chemistry*, 166, 125-132.
- Türk Gıda Kodeksi (2017). Kakao ve Çikolata tebliği (tebliğ no:2017-29). Türk Gıda Kodeksi, Resmi Gazete, sayı: 30229, Ankara.

Van Langevelde, A., Van Malssen, K., Peschar, R. ve Schenk, H. (2001). Effect of temperature on recrystallization behavior of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(9), 919-925.

Voda, M. A. ve Van Duynhoven, J. (2009). Characterization of food emulsions by PFG NMR. *Trends in Food Science and Technology*, 20(11-12), 533-543.

Yılmaz, E. ve Ögütçü, M. (2012). Çikolatada bileşen etkileşimleri ve kaliteye etkileri. 26 Temmuz 2012, Erişim adresi [www.dunyagida.com.tr](http://www.dunyagida.com.tr).

Wichchukit, S., McCarthy, M. J. ve McCarthy, K. L. (2005). Flow behavior of milk chocolate melt and the application to coating flow. *Journal of food science*, 70(3), E165-E171.





## ÖZGEÇMİŞ

1995 yılında Tekirdağ'da doğdu. Lise öğrenimini 2012 yılında Tuğlacılar Anadolu Lisesinde, üniversite lisans öğrenimini 2017 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümündetamamladı. Yüksek lisans öğrenimine 2017 yılı güz döneminde Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim dalında başladı. 8. Mekanize Piyade Tugay Komutanlığında Gıda Mühendisi olarak çalışmaktadır.

