

**SERT ŞEKERLEMELERDE KONTROLSÜZ İNVERSİYON
VE SOĞUK ERİME PROBLEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI
VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ**

**RESEARCH OF UNCONTROLLED INVERSION AND COLD
MELTING PROBLEMS OF HARD CANDIES AND
PROPOSALS FOR SOLUTIONS**

KEREM İLASLAN

Prof. Dr. İSMAİL HAKKI BOYACI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak
hazırlanmıştır.

2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

KEREM İLASLAN'ın hazırladığı “**Sert Şekerlemelerde Kontrolsüz İncersiyon Ve Soğuk Erime Problemlerinin Araştırılması ve Çözüm Önerileri**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hamit Köksel

Başkan

.....

Prof. Dr. İsmail Hakkı Boyacı

Danışman

.....

Prof. Dr. Selman Türker

Üye

.....

Doç. Dr. Ali Topcu

Üye

.....

Yrd. Doç. Dr. Neşe Başaran Akgül

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

--- / --- / 2014

KEREM İLASLAN

ÖZET

SERT ŞEKERLEMELERDE KONTROLSÜZ İNVERSİYON VE SOĞUK ERİME PROBLEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ

Kerem İLASLAN

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI

Ağustos 2014, 84 sayfa

Bu çalışmada sıcak ve nemli atmosfer koşullarında depolanan ve satılan sert şekerlemelerin karşılaştığı kontrolsüz inversiyon ve soğuk erime problemlerinin giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sert şekerlemelerin ve bileşenlerinin termal özellikleri diferansiyel tarama kalorimetresi ile belirlenmiştir. Farklı formülasyonlardaki sert şekerlerin iklimlendirme kabininde hızlandırılmış raf ömrü testleri yapılmıştır. Sert şekerlemelerin farklı bağıl neme sahip atmosferdeki davranışlarını görebilmek için nem adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemelerin difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Yurt içi ve yurt dışı piyasalardan farklı markalarda sert şekerlemeler temin edilerek HPLC ile sert şekerlemelerin glukoz, fruktoz ve sakkaroz içerikleri belirlenmiştir. Sert şekerlemelerin karbonhidrat içeriğinin belirlenmesi amacıyla Raman spektroskopisi ve kemometrik yöntemlerden kısmi en küçük kareler (PLS) tekniği kullanılarak hızlı bir yöntem geliştirilmiştir. Sert şekerlemelerde kullanılan tamponların inversiyon üzerine etkisi Raman spektroskopisiyle incelenmiştir. Raman spektroskopisiyle geliştirilen yöntem ve HPLC kullanılarak sert şekerlemelerde oluşan inversiyon problemlerinin nedenleri

araştırılmıştır. Yapılan alışmalar doğrultusunda kontrolsüz inversiyon ve soğuk erime problemlerinden arındırılmış ürün geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sert şekerleme, soğuk erime, inversiyon, camsı geçiş sıcaklığı, Raman spektroskopisi, kemometri

ABSTRACT

RESEARCH OF UNCONTROLLED INVERSION AND COLD MELTING PROBLEMS OF HARD CANDIES AND PROPOSALS FOR SOLUTIONS

Kerem İLASLAN

Master of Science, Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI

August 2014, 84 pages

In this study, it was aimed to solve the uncontrolled inversion and cold melting problems of hard candies that were stored and sold under hot and humid conditions. For this purpose the thermal properties of hard candies and their ingredients were determined by differential scanning calorimeter. Accelerated shelf life tests were applied to different formulated hard candies in a climate chamber. The diffusion coefficient of different formulated hard candies were calculated according to the obtained data. Different brands of hard candies from domestic and foreign markets were obtained and their glucose, fructose and sucrose contents were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). A rapid method was developed to determine the carbohydrate content of hard candies by Raman spectroscopy and a chemometric method, partial least square. The effects of buffers, that were used in hard candies, on inversion were investigated by Raman spectroscopy. The reasons of the inversion problems that occurs in hard candies were searched by using the developed technique of Raman spectroscopy and HPLC. Based on the results of the study , the product with a best formula was developed.

Keywords: Hard candy, cold melting, inversion, glass transition temperature, Raman spectroscopy, chemometry

TEŞEKKÜR

Tezimin yazım aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarına yön veren, bilimsel katkıları, önerileri ve desteğiyle yardımlarını esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı Boyacı'ya,

Tezimin yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile ilgili kısımlarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ali Topcu' ya,

Tezimin diferansiyel taramalı kalorimetre ve fiziksel analiz ile ilgili kısımlarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç . Dr. F. Ceyda D. Şeker'e,

Çalışmalarımda destek ve tavsiyeleriyle bana yön veren Sayın Yrd. Doç. Dr. Neşe Başaran Akgül'e,

Çalışmalarım sırasında yardımlarını, tecrübelerini ve desteklerini esirgemeyen H.Ü. Gıda Mühendisliği Bölümü'ne ve laboratuvardaki değerli arkadaşlarıma,

SAN-TEZ programı kapsamında maddi destek sağlayan T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na (Proje No: 01597.STZ.2012-2),

SAN-TEZ projesinde çalışmalarına yaptıkları maddi ve manevi katkılarından dolayı Durukan Şekerleme San. ve Tic. A.Ş.'ye,

Ömür boyunca sevgilerini ve desteklerini eksik etmeyen çok değerli anneme, babama ve kardeşlerime,

teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Sert Şekerlemeler	3
2.2. Sert Şekerleme Üretimi	5
2.3. Sert Şekerlemelerin Hammaddeleri ve Katkı Maddeleri	7
2.3.1. Glukoz	7
2.3.2. Fruktoz	8
2.3.3. Sakkaroz	8
2.3.4. Dekstroz Eşdeğerliliği (DE)	10
2.3.5. Dekstrinler, Maltodekstrinler ve Kurutulmuş Glukoz Şurubu	11
2.3.6. Glukoz ve Maltoz Şurubu	12
2.3.7. Organik Asitler	12
2.3.7.1. Sitrik Asit	12
2.3.7.2. Malik Asit	13
2.3.7.3. Laktik Asit	13
2.3.8. Aroma Maddeleri	14
2.4. İnversiyon	14
2.5. Termal Özellikler	15
2.6. Şekerlerin Nem Absorbsiyon Özellikleri	17
2.7. Sert Şekerlemelerde Kalite Parametreleri ve Karşılaşılan Problemler	18
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Materyal	21
3.2. Metot	21
3.2.1. Sert Şekerleme Örneklerinin Hazırlanması	22

3.2.2. Sert Şekerleme Örneklerinin İçerikleri	23
3.2.3. DSC Analizleri	23
3.2.4. Fiziksel Analizler.....	24
3.2.5. HPLC Analizleri	25
3.2.6. Raman Spektrometresi Ölçüm Düzenegi	26
3.2.7. Raman Spektrumlarına Uygulanan Veri Analizleri.....	26
3.2.8. Karbonhidrat İçeriğinin Belirlenmesi	27
3.2.9. İnversiyon	27
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI.....	29
4.1. Sert Şekerlemelerin Termal Özellikleri	31
4.1.1. DSC Analizleri	31
4.1.2. Glukoz ve Sakkarozun DSC Analizleri	31
4.1.3. Glukoz ve Sakkarozun Çeşitli Karışımlarının DSC Analizleri.....	34
4.1.4. Glukoz Şurubunun DSC Analizleri.....	35
4.1.5. Sert Şekerleme Örneklerinin DSC Analizleri	36
4.2. Sert Şekerlemelerin Fiziksel Analizleri.....	38
4.2.1. İklimlendirme Kabini Analizleri.....	38
4.2.2. Sert Şekerlemelerin Kesit Analizleri	42
4.2.3. Sert Şekerlemelerin Nem Alma Hızlarının Belirlenmesi	43
4.2.3.1. Sert Şekerlemelerin Nem Adsorbsiyon İzotermleri	43
4.2.3.2. Sert Şekerlemelerin Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması	45
4.3. HPLC ile Şeker Analizi	52
4.4. Raman Spektroskopisiyle Şekerlerin Karbonhidrat İçeriğinin Belirlenmesi....	54
4.4.1. Saf Suda ve Tamponda Çözülmüş Sert Şekerlemelerin Farklı Zamanlardaki Raman Spektrumları	54
4.4.2. Glukoz, Fruktoz ve Sakkarozun Raman Spektrumları.....	56
4.4.3. Glukoz, Fruktoz ve Sakkarozun Kalibrasyon Eğrilerinin Çıkarılması	59
4.5. Sert Şekerlemelerde Oluşan İnversiyonun Takip Edilmesi	66
4.5.1. Sitrik Asidin Sıcaklıkla Sakkarozun İnversiyonu Üzerine Etkisinin İncelenmesi	66
4.5.2. Sert Şekerlemelerde Oluşan İnversiyonun Raman Spektroskopisi ve HPLC ile Analizi	69
4.6. Problemlerinden Arındırılmış Ürünlerin Elde Edilmesi	73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	75

KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ	84

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Doygun tuz çözeltileri ve su aktivite değerleri	24
Çizelge 4.1. Sakkaroz ve glukozun farklı oranlardaki karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları	34
Çizelge 4.2. Kurutulmuş glukoz şurubunun camsı geçiş sıcaklıkları	36
Çizelge 4.3. Sert şekerlemelerin sakkaroz ve glukoz şurubu içerikleri	37
(% katı madde) ile camsı geçiş sıcaklıkları	37
Çizelge 4.4. Sert şekerlemelerin sakkaroz ve glukoz şurubu içerikleri (% katı madde)	38
Çizelge 4.5. Sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu, maltoz şurubu ve sitrik asit içerikleri (% katı madde)	41
Çizelge 4.6. Sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu ve maltoz şurubu içerikleri (% katı madde)	46
Çizelge 4.7. Sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu ve maltodekstrin içerikleri (% katı madde)	51
Çizelge 4.8. Yurt dışından (1, 2 ve 3 numaralı örnekler) ve yurt içinden (4, 5, 6, 7 ve 8 numaralı örnekler) temin edilen sert şekerleme örneklerinin glukoz, fruktoz ve sakkaroz içerikleri (% katı madde)	53

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. Sert şekerleme üretiminin aşamaları	6
Şekil 2.2. Sakkarozun moleküler yapısı ve sakkaroz molekülünün oluşumu	9
Şekil 2.3. Sakkarozun inversiyonu	15
Şekil 3.1. Pişirme makinasının şematik gösterimi.....	22
Şekil 4.1. Glukozun erime sıcaklığı	32
Şekil 4.2. Glukozun camsı geçiş sıcaklığı	32
Şekil 4.3. Sakkarozun erime sıcaklığı.....	33
Şekil 4.4. Sakkarozun camsı geçiş sıcaklığı.....	33
Şekil 4.5. Farklı oranlardaki şeker karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları	34
Şekil 4.6. Kurutulmuş glukoz şurubunun camsı geçiş sıcaklıkları.....	35
Şekil 4.7. Sert şekerleme örneğinin camsı geçiş sıcaklığı (Örnek no:1).....	37
Şekil 4.8. Düşük ve yüksek sakkaroz oranlı normal ambalajlı sert şekerlemelerin zamana karşılık nem alma miktarları	39
Şekil 4.9. Düşük ve yüksek sakkaroz oranlı vakumla hermetik olarak ambalajlanan sert şekerlemelerin zamana karşılık nem alma miktarları.....	39
Şekil 4.10. Sekizli olarak hermetik kapatılan, normal olarak ambalajlanan sert şekerlemelerin zamana karşılık nem alma miktarı.....	40
Şekil 4.11. 9-14 numaralı ambalajsız sert şekerleme örneklerinin zamana karşılık nem alma miktarları	41
Şekil 4.12. Sert şekerlemelerin kesit alanları.....	42
Şekil 4.13. Sert şekerlemenin nem adsorbsiyon izotermi	44
Şekil 4.14. 0,65 a _w 'de dengeye gelmiş farklı sakkaroz içerikli sert şekerlemelerin birim kuru madde başına adsorbladığı nem miktarları.....	45
Şekil 4.15. Ambalajsız sert şekerlemelerin birim zamana karşılık birim kuru madde başına absorbladığı nem miktarı	47
Şekil 4.16. Sert şekerlemenin birim zamana karşılık nem alma hızları.....	48
Şekil 4.17. Gerçek örnekler ve modelin birim zamana karşılık nem alma grafiği..	49
Şekil 4.18. Glukoz ve maltoz şurubu içeren sert şekerleme örneklerinin içerdiği % sakkaroz miktarına karşılık difüzyon katsayıları	50
Şekil 4.19. Sert şekerlemelerdeki kütlece % maltodekstrin oranlarına karşılık difüzyon katsayıları.....	51

Şekil 4.20. Glukoz, fruktoz ve sakkarozun HPLC grafiği	53
Şekil 4.21. Saf suda çözülmüş sert şekerlemelerin farklı zamanlardaki Raman spektrumları (offset uygulanmış)	55
Şekil 4.22. Fosfat tamponunda çözülmüş sert şekerlemelerin farklı zamanlardaki Raman spektrumları (offset uygulanmış).....	55
Şekil 4.23. Glukozun Raman spektrumu	57
Şekil 4.24. Fruktozun Raman spektrumu	58
Şekil 4.25. Sakkarozun Raman spektrumu	58
Şekil 4.26. Glukoz örneklerinin ön işlemden sonraki Raman spektrumları (a) ham spektrum, (b) temel hat, (c) birinci türev, (d) ikinci türev, (e) normalizasyon, (f) düzleştirme ve (g) ortalama merkez.....	62
Şekil 4.27. PLS kalibrasyon modelindeki LV sayısı ile RMSECV değerleri arasındaki korelasyon (a) glukoz, (b) fruktoz ve (c) sakkaroz	63
Şekil 4.28. Şekerlerin kalibrasyon eğrileri. Kalibrasyon datasıyla çizilen eğriler: (a) glukoz, (b) fruktoz ve (c) sakkaroz. Validasyon datasıyla çizilen eğriler: (d) glukoz, (e) fruktoz ve (f) sakkaroz.....	65
Şekil 4.29. Isıtılmamış saf sulu ve tamponlu örneklerin Raman spektrumu.....	66
Şekil 4.30. Farklı sürelerde ısıtılmış saf sulu çözeltilerin Raman Spektrumları.....	67
Şekil 4.31. Farklı sürelerde ısıtılmış tamponlu çözeltilerin Raman Spektrumları ..	68
Şekil 4.32. Fruktozun kalibrasyon eğrileri. Kalibrasyon datasıyla çizilen (a) ve validasyon datasıyla çizilen (b).....	71
Şekil 4.33. Desikatörde tutulan ve iklimlendirme kabiniinde inversiyona uğramış örneklerin fruktoz içeriklerinin Raman spektrometresi analizleri sonucu	72
Şekil 4.34. Desikatörde tutulan ve iklimlendirme kabiniinde inversiyona uğramış örneklerin fruktoz içeriklerinin HPLC analizleri sonucu	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

e	Euler sayısı, 2,718
°C	Derece Santigrat
π	Pi sayısı, 3,14
¹² C	12 bağıl atom kütleli karbon izotopu
¹³ C	13 bağıl atom kütleli karbon izotopu
[α]D ²⁰	20 °C'deki spesifik rotasyon

Kısaltmalar

a _w	Su aktivitesi
CCD	Yüklenme iliştilirilmiş araç (charge coupled device)
cp	Isı kapasitesi
DE	Dekstroz eşdeğerliliği
DP	Polimerizasyon derecesi
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
FAO	Gıda ve Tarım Organizasyonu
GRAS	Genellikle emniyetli kabul edilen
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IR	İnfrared
LV	Gizli değişken
mm Hg	Milimetre civa
mol	12 g ¹² C elementindeki atom sayısı, 6,02214199x10 ²³
Pa s	Pascal saniye
PLS	Kısmi en küçük kareler
RH	Relatif nemlilik
RMSECV	Çapraz validasyonun hata kareler ortalamasının karekökü
RMSEP	Tahminin hata kareler ortalamasının karekökü
R ²	Belirleme katsayısı
SIRA	Stabil izotop oran analizi

Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TCA	Trikarboksilik asit
UDP-Glc	Üridin difosfat D-glukoz
WHO	Dünya Sağlık Organizasyonu

1. GİRİŞ

Sert şekerlemeler temelde soğutulmuş sıvı formunda ve aşırı doymuş şeker çözeltileridir. Sert şekerlemeler katı olarak görünse de sıvıların süper soğutulmasıyla oluşan kristal olmayan amorf halidir. Diğer bir ifadeyle sert şekerlemeler yüksek viskoziteli sıvılar olarak da tanımlanmaktadır. Lolipoplar, baston şekerler, pastiller, yumuşak dolgulu şekerler, lamine şekerler gibi ürünler sert şekerlemelere örnek olarak verilebilmektedir. Sert şekerlemelerin hammaddesi genel olarak mısır şurubu, sakkaroz ve diğer şekerlerden oluşmaktadır. Ayrıca renklendiriciler, aromalar ve çeşitli organik asitler de içerebilmektedirler [1, 2].

Camsı yapı çözeltilerin erime sıcaklığının altında soğutulmasıyla oluşmaktadır. Camsı yapının kristal yapıdan farkı amorf (düzensiz) katı yapıda olmasıdır. Kristallerde moleküller düzenli haldeyken camsı yapıda düzensiz sıvı faz düzensiz katı faza dönüşmektedir [3]. Camsı yapıdaki sert şekerlemeler diğer camsı maddeler gibi camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) altında çok düşük moleküler hareketlilik göstermektedirler. Bu nedenle bu tip ürünlerde kristalizasyon ve dekompozisyon gibi fiziksel ve kimyasal değişimlerin hızı düşük seviyelerde olmaktadır. Düşük bozulma hızlarına rağmen çok uzun raf ömrü koşullarında bu gibi değişimler göz ardı edilemeyecek seviyelere gelmektedir. Özellikle difüzyon kontrollü sistemlerde reaktivite doğrudan moleküler mobilitenin hızı ile ilgilidir [4]. Sert şekerlemelerde sıcak ve nemli atmosfer koşullarında moleküler mobilitenin hızı artarak inversiyon ve kristallenme gibi istenmeyen değişimler meydana gelmektedir.

Şekerleme endüstrisi tüketicilerin artan talepleri doğrultusunda hızlı bir gelişme göstermektedir. Buna bağlı olarak şekerleme ürünlerinin raf ömrü süresince kalitesinin ve stabilitesinin korunmasının garanti edilmesi gerekmektedir [5]. Dünyanın her bölgesinde yaygın olarak tüketilen şekerleme ürünlerinden sert şekerlemeler, özellikle sıcaklığın ve bağıl nemin yüksek olduğu bölgelerde soğuk erime problemleriyle karşılaşmaktadır. Soğuk erime sonucu sert şekerlemeler yapışkan bir hal alarak tüketilemez bir hale gelmektedir. Bunun yanında sert şekerlemeler sahip olduğu yüksek sakkaroz içeriği nedeniyle sıcaklığın ve nemin etkisiyle inversiyona uğramaktadır. İversiyon sonucu oluşan invert şekerin higroskopikliği fazla olduğu için sert şekerlemeler hızlı bir şekilde nem

absorblayarak tekstürel özelliklerini kaybetmektedir. Bu nedenle sert şekerlemelerde oluşan inversiyonun azaltılması sert şekerlemelerin daha stabil bir yapıya kavuşmasını sağlamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sert Şekerlemeler

Dünyada şekerli ve çikolatalı mamullerin toplam üretimi yaklaşık 11,2 milyon ton olup, toplam üretimin yaklaşık %45'i az sayıda firma tarafından gerçekleştirilmektedir. Dünyada kişi başına düşen ortalama şekerleme tüketimi 5 kg olup, Almanya, İngiltere, İsviçre, Belçika ve Rusya'da 6-8 kg; Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Avustralya ve diğer Avrupa ülkelerinde 4-6 kg; Japonya ve Türkiye'de ise 2 kg'dır. En büyük şekerli ürün ihracatçılarının Avrupa'da olduğu ve dünya ihracatının yaklaşık %50'sinin Avrupa ülkelerinden yapıldığı görülmektedir. Avrupa'yı ABD, Asya, Güney ve Kuzey Amerika ülkeleri izlemektedir [6].

Tatlı ürünler endüstrisi üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; unlu tatlılar, çikolatalı tatlılar ve şekerlemelerdir. Unlu tatlılar, doğal olarak un ile yapılan ve pişirilerek üretilen ürünlerdir. Çikolatalı tatlılar, çikolata içeriğine sahip ürünlerdir. Geri kalan tatlı ürünleri ise şekerlemeler oluşturmaktadır. Şekerleme üretimi 19. yüzyılda gelişimine başlayıp günümüzde uluslararası bir sektör haline gelmiştir. Sert şekerlemeler, sakızlar, jöle şekerlemeler, meyan şekerlemeleri, havalandırılmış şekerlemeler, yumuşak şekerlemeler gibi ürünler şekerleme sektöründe üretilen bazı ürünlerdir. Şekerlemeler uzun raf ömürleri ve kontrollü olmayan sıcaklıktaki depolanabilirliği ile avantaj sağlamaktadır. Genel olarak şekerlemelerdeki kavramlar su aktivitesi (a_w), nicel özellikler, çözünürlük ve şekerlerin oranları olarak sıralanabilmektedir. Sert şekerlemelerin üretimindeki en önemli nokta ise camsı formdaki şekerin oluşturulmasıdır [7].

Şekerleme ürünlerinden biri de sert şekerlemelerdir [8]. Sert şekerlemelerde erime, camsı geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları ürünün stabilitesi açısından önemli bir yere sahiptir. Erime sırasında katı ve sıvı sabit sıcaklık ve basınçta termodinamik olarak denge halindedir. Erime sırasında kristal yapıdaki katı aldığı ısı enerjisiyle düzensizleşerek sıvı haline dönüşmektedir [9]. Amorf maddeler, viskoziteleri 10^8 Pa s'nin altında yumuşak ve yapışkan bir yapıda olmaktadır. Amorf maddelerin viskoziteleri eşik değere (10^{12} Pa s) ulaştığında ise amorf maddeler camsı geçiş göstermektedirler. Camsı geçiş sıcaklığının (T_g 'nin) altında maddeler katı formdayken, üzerinde maddenin viskozitesi hızlı bir şekilde düşmektedir. Camsı geçiş maddelerin nem içeriğine, soğutma ve olgunlaştırma gibi üretim koşullarına bağlıdır [10].

Camsı geçiş noktasının altında sert Şekerlemeler görünüm olarak katı, aşırı soğutulmuş ve kristal olmayan sıvılardır. Sert Şekerlemeler sakkaroz, glukoz, fruktoz ve glukoz veya maltoz Şurubundan oluşan camsı yapıdaki amorf ürünlerdir [11]. Diğer bir değişle genel olarak mısır Şurubu ve sakkaroz karıŐımının pişirilerek suyunun uzaklaŐtırılması ile kuru madde oranının %96 civarına çıkarıldığı ürünlerdir. Bazen tatlılığı artırmak için invert Şeker de katılabilmektedir [12, 11]. İnvirt Şeker içerisinde glukoz ve fruktoz bulunan ve kristal formdaki sakkarozun indirgenmesiyle oluşan bir üründür [13, 1]. Fruktoz genellikle sert Şekerleme formülasyonunda bulunmayıp üretim prosesi süresince sakkarozun inversiyonu sonucu oluşmaktadır [11]. Sert Şekerlemeler barındırdığı basit Şekerlerin ve oligosakkaritlerin yanında zengin uçucu ve uçucu olmayan tat bileşenleri de içermektedir [14]. Sert Şekerlemelerdeki suyun buharlaŐtırılmasından sonra organik asitler (sitrik, laktik, malik ve tartarik asit) ve asitlerin tamponlanmış formları meyve aromasını ve ekşiliği artırmak için kullanılmaktadır [11]. Sert Şekerlemelerdeki tat ve görüntü özelliklerini geliştirmek için aroma ve boya maddelerinin kullanılması önemli bir yere sahiptir [15].

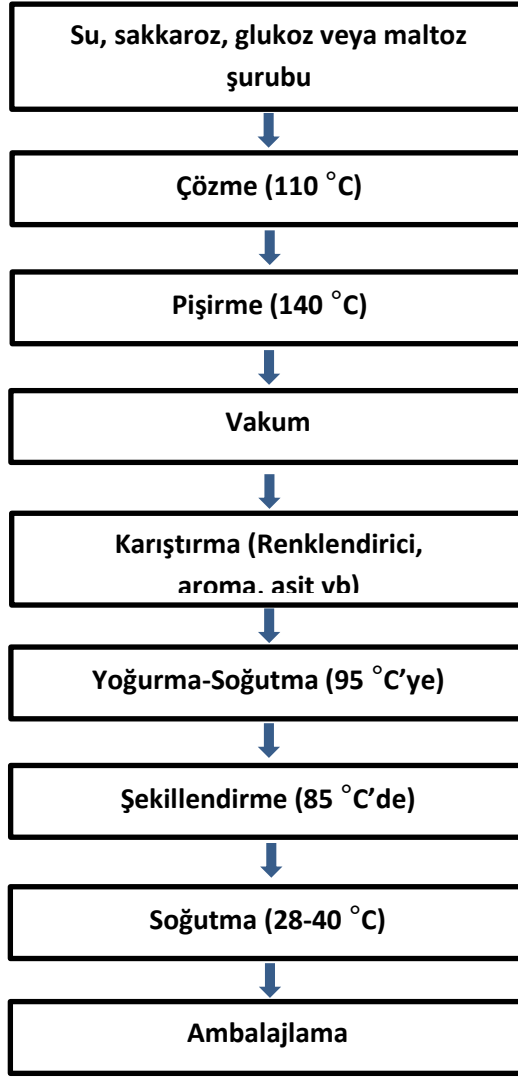
Sert Şekerlemelerin ambalajlama özellikleri sebebiyle nakliyesi, depolanması ve sunumu kolay olmaktadır. Bununla beraber uygun ambalaj malzemesi kullanılarak ürünler çekici bir hale gelmektedir. Düşük a_w sebebiyle sert Şekerlemelerin koruyucu maddelere ihtiyaı yoktur. Bazı üreticiler tüketicisi sağlığını düŐünerek sert Şekerlemelere vitamin ve kanser riskini azaltan izoflavonlar gibi katkılar eklemektedirler. Sert Şekerleme gibi düşük nem seviyesine sahip ürünlerde nem seviyesi ürünün tekstür özelliklerini önemli lde etkilemektedir [8].

Kaynatılarak üretilen sert Şekerlemeler, düşük nem seviyesindeki ürünlerdir. Ürünün T_g 'si arttığıca stabilitesi de artmaktadır. Bir plastikleştirici olan nem, sistemin viskozitesini ve camsı geçiş noktasını azaltmaktadır. Son ürünün nem içeriği pişirme sıcaklığına bağlıdır. Formülasyonda sakkarozun ve glukoz Şurubunun oranı önemli bir parametredir. Higroskopik zellik gösteren son ürün yapıŐkanlaŐarak daha kısa raf ömrüne sahip olmaktadır. Glukoz Şurubu oranının artırılması glukozu ve yüksek molekül ağırlıklı glukoz oligomerlerini de artırmaktadır. Glukoz oranının artırılması ürünü daha higroskopik yapmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı maddelerin artırılması ise sıvı formda viskoziteyi artırmaktadır. Sert Şekerlemelerde yaşanan viskozite ve higroskopiklik problemleri

glukoz şurubunun kullanılmasını kısıtlamaktadır. Geleneksel, asit parçalanması ile elde edilmiş farklı glukoz eşdeğerliliğine (DE) sahip glukoz şuruplarında bu iki problemden birinin var olması kaçınılmazdır. Kaynatılmış sert şekerlemeler çoğunlukla 70:30 ile 45:55 oranları arasında sakkaroz-glukoz şurubu ile hazırlanmaktadır. Genel olarak ise, 60:40 ve 50:50 sakkaroz-glukoz şurubu oranları tercih edilmektedir. Şekerlemelerdeki glukoz ve yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin yerine yüksek maltoz şurubu kullanılmasıyla bu kısıtlamalar azaltılabilmektedir [7].

2.2. Sert Şekerleme Üretimi

Şekerleme endüstrisi el ile üretimden tamamen otomatikleşmiş üretim hatlarına dönüşmektedir. Şekerleme üretimi dinamik, zamanla değişen ve kompleks fizikokimyasal prosesler içeren bir süreçtir. Vakum derecesi, buhar basıncı, şeker hamurunun sıcaklığı ve nemi üretim kalitesini doğrudan etkileyen parametrelerdir [16]. Sert şekerlemelerin üretimi ve depolanması sırasında oluşan kristalizasyon istenmeyen bir durumdur ve kristal çekirdeklerinin varlığında oluşmaktadır. Uzun raf ömrünün sağlanması için suyun minimum seviyede tutulması gerekmektedir. Son ürünlerdeki nem içeriği pişirme sıcaklığına (140 °C'den fazla), vakum basıncına ve sakkaroz ile mısır şurubunun oranına bağlıdır. Sert şekerlemelerde nem içeriği kütleye %1.5 ile %5 arasında olabilmekle beraber ürün kalitesi ve üretim açısından büyük öneme sahiptir. Yüksek nem içeriği soğutma etkinliğini artırmaktadır ancak ambalajlama ve depolama sırasında sorun oluşturan yapışkanlığı da artırmaktadır [2]. Sert şekerlemelerde kristalizasyon ve yapışkanlık raf ömrünü azaltan önemli sorunlardandır. Kristalizasyonu azaltmak için krem tartar gibi asidik maddeler ilave edilmekte ancak fazla miktardaki inversiyon yapışkanlık sorununa neden olmaktadır. Düşük miktardaki inversiyon ise üründe kristallenmeyi ve yapışkanlığı engelleyerek ürüne parlak renk ve güzel tat vermektedir [17]. Sert şekerleme üretiminin temel aşamaları Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Sert şekerleme üretiminin aşamaları

Sert şekerleme üretiminin ilk aşamasında genel olarak toz şeker, mısır şurubu ve su buhar ısıtılmalı tankta şekerlerin çözünebilmesi için ısıtılmaktadır. Genellikle maltodekstrin, tampon gibi maddelerde katılabilmektedir. Oluşan çözelti vakumlu yığın pişiriciye gönderilmekte ve burada belirli bir süre kaynatılarak suyu uzaklaştırılmaktadır. Böylece hazırlanan şurup sert şekerleme hamuruna dönüşmekte ve bununla beraber pişirilmektedir. Pişirici ani buharlaştırıcı ve vakum odalarından meydana gelmektedir. Burada 140 °C'nin üzerinde ve atmosfer basıncında pişirme gerçekleştirilmektedir. Ardından en az 700 mmHg basınçla birkaç dakika vakum uygulanarak fazla su etkin olarak uzaklaştırılmaktadır. Pişirmeden sonra şeker hamuruna asit, aroma ve renklendirici katılarak karıştırılmaktadır [2]. Pişirmeden sonra asit katılmasının nedeni yüksek sıcaklık ve

nem koşullarında sert şekerlemelerin bileşimindeki sakkarozun inversiyonunu engellemektir [18]. Sonraki aşamada sert şekerleme hamuru paslanmaz çelik ve soğutuculu bir temperleme cihazında karıştırılarak sıcaklığı homojenize edilmektedir. 85 °C'ye inen hamura bonbon, lolipop gibi şekiller verilerek konvensiyonel soğutma tüneline yapışkanlığı önlemek amacıyla 28-40 °C arasında soğutulmaktadır. Son olarak sert şekerlemeler uygun malzemelerle ambalajlanmaktadır [2].

2.3. Sert Şekerlemelerin Hammaddeleri ve Katkı Maddeleri

Sert şekerlemelerin üretiminde toz şeker (sakkaroz), glukoz şurubu, maltoz şurubu, yağlı süttezu, yağsız süttezu, peyniraltı suyu tozu, katı bitkisel yağlar, sıvı bitkisel yağlar, kakao yağı, tereyağı, jelatin, pektin, kakao tozu, kakao likörü, sakız mayası, sıvı aromalar, toz aromalar, renklendiriciler, doğal renklendiriciler, bitki özleri, nişasta, glukoz, maltodekstrin, asitliği düzenleyici; sitrik asit, laktik asit vb., yapay tatlandırıcı; aspartam, asesulfam-K vb., polioller; sorbitol, izomalt, maltitol, xylitol vb., emülgatörler; lesitin, gliserol monostearat vb., carnauba wax, gum arabic, şellak, susam, antep fıstığı, badem, yer fıstığı, iç fındık, fındık püresi, meyve konsantreleri, meyve sosları, sodyum bikarbonat, vitaminler, magnezyum stearat, gliserin, yemek tuzu gibi maddeler kullanılmaktadır [6]. Genellikle sert şekerlemelerin kompozisyonunda %40-70 sakkaroz, %30-60 mısır şurubu, %1-8 invert şeker, %0,5-2 asit (sitrik asit, malik asit, tartarik asit gibi), %0,1- 0,3 aroma maddeleri ve %0,1-0,2 mineral vardır [18].

2.3.1. Glukoz

D-glukoz (2,3,4,5,6-pentahidroksiheksaldehit) genel olarak $C_6H_{12}O_6$ olarak ifade edilmektedir ve 180.16 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Toz formundaki glukoz suda iyi çözünebilmektedir. 50 °C'nin altında α -D-glukoz hidrat yapısında stabil bulunmakta, 50 °C'de anhidrit formu oluşmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda α -D-glukoz oluşmaktadır. Glukoz ayrıca sakkaroz, laktoz ve maltoz gibi disakkaritlerin yapısında da bulunmaktadır [19].

Glukoz doğada yaygın olarak bulunan, tatlı, fotosentez ile sentezlenen ve pek çok bitkide ve hayvanda polisakkarit olarak depolanabilen bir monosakkarittir. Bir aldoz şekeri olan D-glukoz biyokimyasal olaylara katkısı nedeniyle doğada en çok bulunan monosakkarittir. Diğer bir adı üzüm şekeri olan glukoz serbest halde meyvelerde, balda ve kanda; bileşik halde nişasta gibi polisakkaritlerin yapısında

bulunmaktadır. Hayvanlarda karbonhidratlar sindirimden sonra kana glukoz formunda karışmaktadır. Karaciğerde glikojen olarak depolanma; nükleik asitlerdeki riboza, süt laktozunda galaktoza, glikolipide, glikoproteine ve proteoglikana dönüşme özellikleri vardır. Bitkilerde ise nişasta ve selüloz olarak depolanmaktadır. Glukozun birinci karbon atomunda aldehit grubu bulunduğundan aldoz olarak adlandırılmaktadır [20, 21]. Glukoz bazı durumlarda stabil halkasal formları olan α -D-glikopiranoz yada α -D-glikofuranoz yapısında bulunmaktadır. Çözelti ortamında glukozun %99'luk kısmı piranoz, geri kalan kısmı ise furanoz formunda bulunmaktadır. Yeni hazırlanmış çözeltide glukozun spesifik rotasyonu $+112^\circ$ iken çözelti bekletildiğinde $+52.7'$ ye düşmekte ve sabit kalmaktadır. Bu değişime mutarotasyon denir. Çözeltide halkasal α -D-glikopiranoz 1 pozisyonunda ya da anomerik karbon atomunda izomerize olarak β -D-glikopiranoz oluşturmaktadır [21].

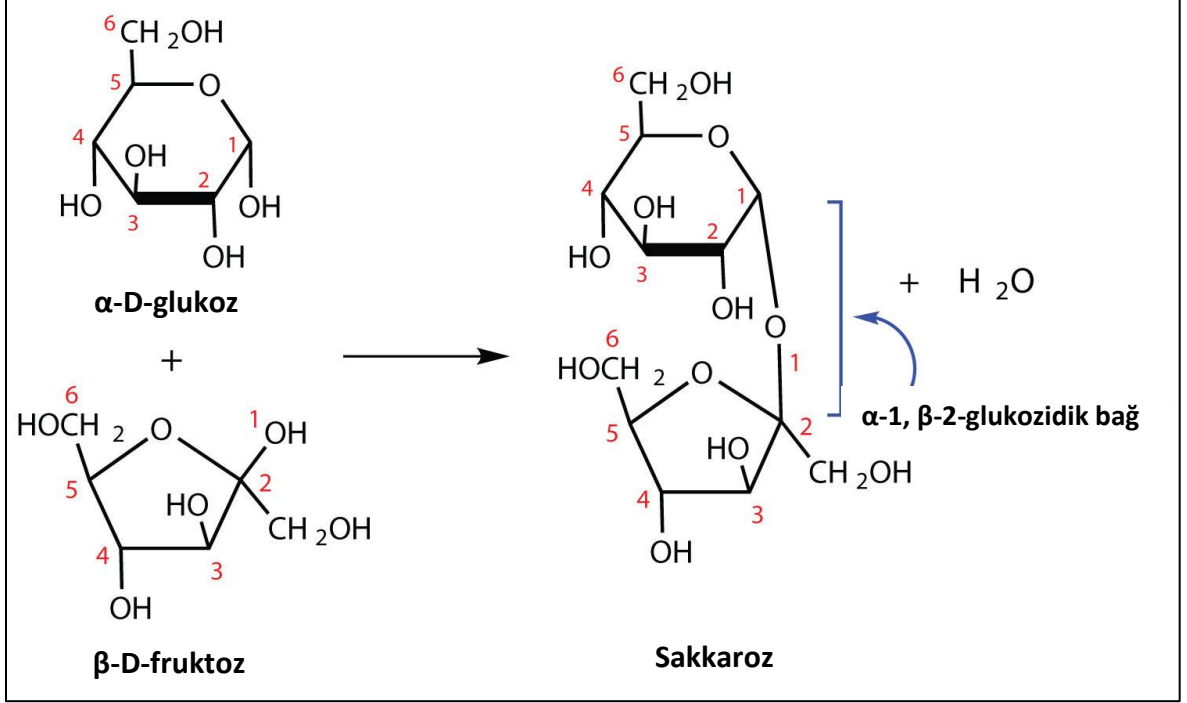
2.3.2. Fruktoz

Fruktoz (levüloz) (1,3,4,5,6-pentahidroksiheksanon) genel olarak $C_6H_{12}O_6$ olarak ifade edilmektedir ve 180.16 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Fruktoz 2. karbon atomunda içerdiği keton grubu sebebiyle ketoz bir şekerdir. Fruktoz yapısal ve fonksiyonel olarak glukozun izomeridir [22]. Meyvelerde serbest olarak bulunmaktadır. Serbest halde genellikle piranoz, bileşik halde ise furanoz formunu göstermektedir [20]. Fruktoz yüksek levorotasyon göstermektedir. Dengedeki spesifik rotasyonu $[\alpha]D^{20} = -92^\circ$ 'dir. Kristal hidrat formu anhidrit formuna göre daha az çözünebilir yapıdadır ve apolar çözücülerde çok az çözünmektedir. Fruktoz indirgen bir şekerdir ve enzimatik olmayan kararma reaksiyonlarına (Maillard reaksiyonları) girmektedir [22]. Glukoza göre daha yavaş fermente olmaktadır. İnülin gibi polisakkaritlerde bulunmaktadır [20].

2.3.3. Sakkaroz

Sakkaroz (α -D-glukopiranosil-(1 \rightarrow 2)- β -D-fruktofuranosid) genel olarak $C_{12}H_{22}O_{11}$ ifade edilmektedir ve 342,30 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Sert şekerlemelerin en önemli hammaddesi olan sakkaroz renksiz kristal bir yapıdadır. Doğada pek çok bitkinin yapısında bulunan sakkaroz, α -D-glukopiranoz ve β -D-fruktofuranozun anomerik karbon atomlarından kovalent olarak bağlandığı için indirgen bir şeker değildir. Bu sebeple Fehling çözeltisi ile reaksiyon vermemekte yani osazon oluşturmamakta ve mutarotasyon göstermemektedir. D-glukoz ve D-fruktozun

indirgen gruplarından bir molekül su çıkararak glukozidik bağ ile bağlanmasıyla oluştuğundan bir disakkarittir [3, 17, 20]. Şekil 2.2.'de sakkarozun moleküler yapısı ve sakkaroz molekülünün oluşumu yer almaktadır.



Şekil 2.2. Sakkarozun moleküler yapısı ve sakkaroz molekülünün oluşumu [23]

Bu karbonil-karbonil bağ yapısı nedeniyle asit hidrolizine karşı diğer oligosakkaritlere göre daha dayanıksızdır. 210 °C'nin üstünde kısmi parçalanmaya ve karamelizasyona başlamaktadır. Sakkarozun asit ile hidrolizi sonucu eşit miktarda D-glukoz ve D-fruktoz oluşmaktadır. Sakkaroz, D-glukoz ve D-fruktozun spesifik rotasyonları sırasıyla +66.5°, +52.2° ve -93° olmalarıyla beraber oluşan invert şekerin spesifik rotasyonu -20.4°'dir. İvert şeker terimi rotasyon yönündeki inversiyondan gelmektedir [3]. Sakkaroz nötral ve hafif alkali ortamda ısıtılmaya dayanıklıdır ancak pH 9'un üstünde ısıtıldığında dekompozisyona uğramaktadır. İvert şeker ise alkali ortamda stabil değildir ve kompleks ürünlere bozunmaktadır. Asidik ortamda ve yüksek sıcaklıkta uzun süre kalan invert şekerden hidroksimetilfurfural, karamel, biasetil ve metil glioksal oluşmaktadır. İvert şeker Maillard reaksiyonlarına girerken sakkaroz girmemektedir [17]. Maillard reaksiyonlarının olması için amin içeren molekül (protein gibi), indirgen şeker ve su gereklidir. Sakkaroz enzimatik olarak da inversiyona uğrayabilmektedir. Bal

arılarının sentezlediği invertaz enzimi baldaki sakkarozu glukoz ve fruktoza doğal olarak çevirmektedir [24].

Sakkaroz, bitkilerin yapısındaki klorofilin absorbe ettiği fotosentetik enerji ile üretilmektedir. Üridin difosfat D-glukoz (UDP-Glc) ve fruktoz 6-fosfatın sakkaroz-fosfat-üridil-transferaz enzimi tarafından birleştirilmesiyle sakkaroz-fosfat oluşmaktadır. Fosfat ester grubu sakkaroz-fosfataz enzimiyle ayrılarak sakkaroz oluşmaktadır. Sakkaroz indirgen bir şeker olmadığı için oksidatif ve hidrolitik etkilere karşı dayanıklıdır. Ticari olarak sakkaroz şeker pancarı veya şeker kamışının yüksek derecede rafine edilmesiyle elde edilmektedir. Bu iki bitkiden elde edilen sakkarozun kimyasal, biyokimyasal ve beslenme yönünden farkı yoktur. Ancak bu bitkilerin fotosentez sistemlerindeki farklılıktan dolayı ¹²C ve ¹³C izotoplarının oranı bakımından küçük farklılıkları vardır. İzotopların oranı kütle spektrometrik bir yöntem olan stabil izotop oran analizi (SIRA) ile belirlenebilmektedir ve sakkarozun kaynağı bulunabilmektedir [20].

Sakkarozun tatlılık derecesi 100 kabul edildiğinde invert şekerin bileşenleri olan glukoz ve fruktozun tatlılık dereceleri 70 ve 180'dir [20]. Bunun bir sonucu olarak invert şeker aynı miktardaki sakkarozdan daha fazla tatlılık vermektedir. Kütlece %10 konsantrasyonda sakkaroz ve fruktozun tatlılık dereceleri aynıyken, %10'un altında sakkaroz, %10'nun üstünde ise fruktoz daha tatlıdır. Tatlılık derecesi aynı zamanda sıcaklığa da bağlıdır [17].

2.3.4. Dekstroz Eşdeğerliliği (DE)

Niştastalar iki tip polisakkaritten oluşmaktadır. Bunlar α -1,4 ya da α -1,6 bağları yapan D-glukopiranozil birimlerinden oluşmaktadır. İki farklı glukon polimeri tipine amiloz ve amilopektin denilmektedir. Amiloz lineer yapıdaki (1>4)- α -D-glukan yapısındaki α -D-glukopiranozil monomerlerinden oluşmaktadır. Amilopektinin indirgen uçlu olamayan bağımsız lineer alt zincirleri, α -1-4 bağlı anhidrat glukoz monomerlerinden oluşmaktadır. Amilopektin α -1-6 bağlı glukoz birimleri ile dallanmaktadır ve yapı α -1-4 bağlı glukon zinciri olarak devam etmektedir. Amilopektin niştastanın yaklaşık %70-80'ini oluşturmaktadır [25].

Niştastanın diğer hidrolitik parçalanma ürünleri sahip oldukları DE değeri ile karakterize edilmektedir. DE değeri, ürünün indirgeme gücünün anhidrat D-glukozunki ile karşılaştırılmasıyla elde edilmektedir. Anhidrit D-glukozun DE'si 100 iken, niştastanın DE'si 0'dır. DE değeri molekül ağırlığıyla ters orantılıdır. Aynı

DE değerine sahip olan fakat farklı üretim metodları uygulanan ürünlerin özellikleri farklı olabilmektedir. Çünkü üründe molekül boyutlarının dağılımı farklı olabilmektedir. Ayrıca polimerizasyon derecesi (DP) hidrolize olma derecesini de göstermektedir. DE değeri arttıkça yoğunluk, higroskopiklik, Maillard reaksiyonlarına girme eğilimi, çözünürlük, çözeltilerin berraklığı, özmolalite, donma noktasının düşmesi ve tatlılık artmaktadır. DE değeri arttıkça film oluşturma kabiliyeti, viskozitesi ve yapıyı desteklemesi azalmaktadır [26].

2.3.5. Dekstrinler, Maltodekstrinler ve Kurutulmuş Glukoz Şurubu

Dekstrinler nişastanın küçük miktarlarda su ve asit varlığında ısıtılmasıyla elde edilen bir grup ürün için kullanılan bir tanımdır. Beyaz dekstrin, sarı dekstrin ve İngiliz gamı hafif depolimerizasyon (hidroliz) ve transglikosilasyon (moleküler düzenleme) ile üretilmektedir. Dekstrinler genelde yapışkan olarak kullanılmaktadır. Yalnızca beyaz dekstrinler küçük miktarlarda gıdalarda kullanılabilir [26].

Maltodekstrinler DE değeri 20'den küçük olan (5-20 DE) ürünlerdir. Kurutulmuş glukoz şurubu DE değeri 20'den daha büyük olan kuru ve toz halindeki ürünlerdir. Maltodekstrinler ve kurutulmuş glukoz şurupları asit, enzim ve asit-enzim kombinasyonu ile üretilmektedir. Maltodekstrinler ve kurutulmuş glukoz şurupları gıdalarda yüksek oranlarda kullanılmaktadır. Maltodekstrinler daha az monosakkarit içerdikleri için kurutulmuş glukoz şurubundan daha az higroskopiktir. Tatsız olan maltodekstrinler düşük ve orta seviyeli viskoz çözeltiler oluşturması, düşük esmerleşmesi, düşük higroskopikliği, iyi çözünmesi, koruyucu film oluşturarak oksijen bariyeri oluşturması, aroma ve esansiyel yağları enkapsüle edebilmesi ve tekstürel özellikleri nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Maltodekstrinler fırıncılık, içecek, süt ürünleri, tatlı ve şekerleme endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekerleme ve kaplama sektöründe toplam tüketimin %5-15 kadarı kullanılmaktadır [26]. Yüksek monosakkarit içeren gıdalar düşük Tg'ye ve yapışkan bir yapıya sahiptir. Maltodekstrinler sahip oldukları yüksek molekül ağırlıkları nedeniyle gıdalarda Tg'yi artırarak dehidrasyon özelliklerini geliştirmekte, yapışkanlığı azaltmakta ve ürün stabilitesini artırmaktadır [27, 28].

2.3.6. Glukoz ve Maltoz Şurubu

Şuruplar gıdalarda kullanılan sıvı formda ve yüksek viskoziteli tatlandırıcılardır. Endüstride kullanılan şuruplar genellikle nişastadan elde edilmektedir. Glukoz alt birimlerinden oluşan bir oligosakkarit olan nişasta asit, asit-enzim ya da çoklu enzim prosesleriyle parçalanarak glukoz veya maltoz şurubu elde edilmektedir. Glukozun enzim katalizli izomerasyonu ile daha tatlı olan fruktoz şurubu üretilmektedir. Nişasta patates, arpa ve mısır gibi bitkilerden elde edilmektedir ancak son yıllarda nişasta üretiminin büyük bir bölümü mısırdan sağlanmaktadır. Maltoz şurubu ise nişastanın enzimle hidrolizi sonucu kontrollü olarak maltoz birimlerine parçalanmasıyla elde edilmektedir. Şurupların higroskopik karakterleri karbonhidrat kompozisyonları ile ilgilidir. DE değeri düşük olan şurupların higroskopikliği de düşük olmaktadır. Malto-trioz ve malto-tetraozların higroskopikliği yüksektir [13].

Stabilizatör olarak ilk başlarda invert şurup kullanılırken daha sonraları glukoz şurubuna geçilmiştir. Çünkü glukoz şurubu camsı formdaki şekerlemelerde invert şuruba göre daha iyi bir stabilizatördür. Sert şekerlemeler suyu absorbe ettiklerinde önce yapışkan olmakta, daha sonra ise yumuşamakta ve bunu takiben kristalize olmaktadır. Glukoz şurubunun içindeki yüksek molekül ağırlıklı oligosakkaritler suyun şekerlemede göçünü engellemektedir. Bu nedenle invert şuruba göre daha stabil bir ürün oluşmaktadır. Glukoz şurubu ayrıca şeker hamuruna plastik özellik kazandırarak kolay şekillendirilmesini sağlamaktadır [7].

2.3.7. Organik Asitler

2.3.7.1. Sitrik Asit

Sitrik asidin ilk ticari üretimi İtalyan limonlarıyla, 1826'da John ve Edmund Sturge tarafından İngiltere'de yapılmıştır. 1919 yılına kadar limondan üretilen sitrik asit bu tarihten itibaren Belçika'da fermentasyon ile üretilmeye başlanmıştır [29]. Kimyasal adı 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilik asit olan sitrik asit anahtar metabolik ara ürün olmasının yanında oksijenli solunumda, trikarboksilik asit (TCA) çevriminin başlangıç noktasıdır [30].

Üretim miktarı ve yararlılığı bakımından en önemli biyoürünlerden biridir. 2009 yılında dünya çapında 1,6 milyon ton üretimi gerçekleşmiştir. Limon ve portakal gibi meyvelerde bol miktarda bulunmaktadır. Toksik olmayan yapısı nedeniyle Müşterek Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO) / Dünya Sağlık Organizasyonu

(WHO) Gıda Katkıları Uzman Komitesi tarafından genellikle emniyetli kabul edilen (GRAS) olarak ilan edilmiştir. Güvenli olması, güzel asit tadı vermesi, varolan aromayı zenginleştirmesi ve suda yüksek çözünürlüğü nedeniyle meşrubat, reçel ve şekerleme gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda koruyucu olarak da kullanılmaktadır. Günümüzde sitrik asit endüstriyel olarak *Aspergillus niger* gibi küflerin fermantasyonu ile üretilmektedir. Sitrik asitin tuz formu olan trisodyum sitrat ise iyi tamponlama özelliği nedeniyle bu amaçla gıdalarda kullanılmaktadır [30].

2.3.7.2. Malik Asit

Malik asit ilk kez C. Scheele tarafından 1785 yılında ham elmalardan izole edilmiştir. İsmi Latince elma anlamına gelen “malum” kelimesinden gelmektedir. Dört karbonlu asitlerden olan malik asit TCA çevriminin ara ürünlerinden biridir. D- ve L- şeklinde iki steryoizomeri vardır. İki steryoizomerin rasemik karışımı olan DL- malik asit kimyasal olarak sentezlenerek gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. DL-malik asitin kimyasal sentezi, maleik veya fumarik asitlerin yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda hidrasyonu ile sağlanmaktadır. L-malik asit ise hem kimyasal hem de biyoteknolojik olarak üretilip genellikle eczacılıkta kullanılmaktadır. 2006 yılında dünya genelinde 55 bin ton tüketimi ile gıda endüstrisinde asitliği düzenleyici olarak %10'luk bir pazar payına sahiptir. Malik asit meyve ve sebze sularında, meşrubatlarda, reçellerde ve şekerlemelerde tadı ve ekşiliği geliştirmek amaçlı kullanılmaktadır [31].

2.3.7.3. Laktik Asit

Kimyasal adı 2-hidroksipropanoik asit olan laktik asit ilk defa 1798'de ekşi süttten izole edilmiştir. Ticari olarak hem kimyasal hem de karbonhidrat fermentasyonu ile sentezlenebilmektedir. D- ve L- şeklinde iki enantiyomer formu bulunan laktik asitin izomerlerinin rasemik karışımı olan DL-laktik asit kimyasal olarak sentezlenebilirken, istenilen D- ve L- izomerleri ise fermentasyon ile üretilmektedir. Laktik asit ticari olarak homolaktik laktik asit bakterileri olan *Lactobacillus delbrueckii*, *Lactobacillus bulgaricus* ve *Lactococcus lactis* gibi bakteriler tarafından üretilmektedir. Her yıl 150 bin ton laktat üretilmektedir. Üretimin üçte ikisi fermentasyonla üçte biri ise genellikle laktonitrilden sentetik olarak gerçekleşmektedir. D-laktik asitin toksik etkisinden dolayı sentetik olarak üretilen rasemik laktik asit yerine fermentasyonla üretilen L-laktik asit gıda

endüstrisinde tercih edilmektedir. Laktik asidin bir tuzu olan potasyum laktat gıda endüstrisinde tamponlayıcı olarak kullanılmaktadır [29].

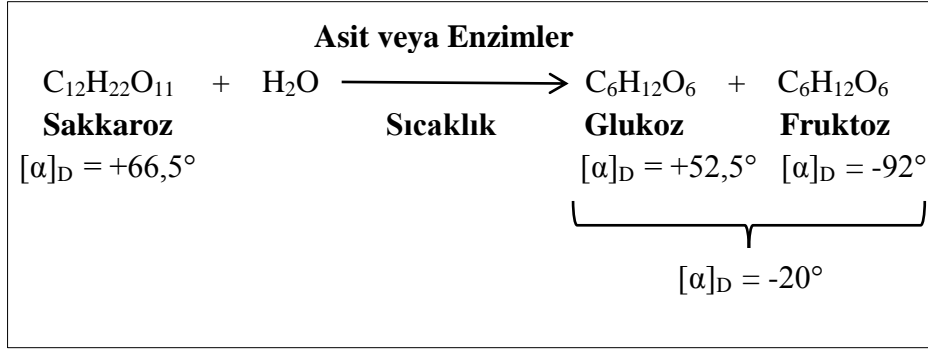
2.3.8. Aroma Maddeleri

Sakkaroz gibi şekerler ve aroma maddeleri gıdalarda tat algısını büyük oranda etkilemektedir. Sakızlarda zamanla sakız matriksinden salınan nane aromasının yoğunluğu sakkaroz miktarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Benzer olarak çilek aroması içeren sıvı gıdalardan sakkaroz çıkarıldığında tat az kabul edilebilir ya da hiç kabul edilemez bir duruma gelmektedir [14]. Sert şekerleme üreticileri çoğunlukla aroma maddelerini aroma solventinde çözerek kullanmaktadır. Kullanılan aroma solventi aromanın gıdaya geçmesi amacıyla çözücü madde olarak kullanılmaktadır. Sert şekerlemelere yüksek sıcaklık uygulandığı için yüksek kaynama noktalı aroma solventleri tercih edilmektedir [32].

2.4. İnversiyon

Karbonhidratlar yapılarına su alarak kimyasal olarak parçalanmaktadır. Karbonhidratların bu şekilde parçalanmasına hidroliz denmektedir. Hidroliz asit veya enzim varlığında gerçekleşmektedir. Enzim hidrolizi asit hidrolizinden daha yavaş olmaktadır. Hidroliz hızı ve derecesi sıcaklık ve pH miktarına bağlıdır. Pek çok karbonhidrat ürünü asit ve/veya enzim hidrolizi ile üretilmektedir. İnorganik asitlerin hidroliz etkisi organik asitlere göre daha fazla olmaktadır. Karbonhidratlar sindirim sisteminde ise enzimatik hidroliz ile parçalanmaktadır [33].

İndirgen olmayan karbonhidratlardan sakkaroz asidik pH koşullarında ve ortamda kalan su varlığında asit-katalizli inversiyona uğrayarak indirgen şekerler olan glukoz ve fruktoza parçalanmaktadır. Sakkarozun hidrolizine ise inversiyon denmektedir [33, 34]. Sert şekerlemelerde sakkarozun inversiyonu higroskopikliğin artması gibi istenmeyen durumlara neden olmaktadır. Sakkarozun inversiyonu aynı zamanda şekillendirme sırasında sert şekerlemelerin soğutma hızını düşürerek kristalizasyon ve sertlik problemlerine neden olmaktadır [35]. İnversiyon sonucu oluşan ürüne invert şeker denmektedir. İvert şeker glukoz ve fruktozdan meydana gelmektedir. Sakkarozun optik çevirmesi sağa doğru olmasına rağmen invert şeker ışık düzlemini sola çevirmektedir [33]. Şekil 2.3.'te inversiyonun şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.3. Sakkarozun inversiyonu [33]

2.5. Termal Özellikler

Cam yüksek derecede viskoz olan katılaştırılmış sıvılara verilen genel bir addır [36]. Düşük sıcaklık ve su içeriğinde sıvıların ve çözeltilerin viskozitesi artarak parlak bir cam oluşturmaktadır. Ayrıca kristalize olmayan ve kurutulan çözeltiler camsı yapı oluşturabilmektedir. Polimer, protein ve şeker çözeltileri iyi vitrifikasyon (camsı maddelerin oluşumu) özelliklerine sahiptir [37]. Camsı geçiş fenomeni, cam yapıdaki bir maddenin ısıtılması sırasındaki aşırı soğutulmuş erime olayını ya da soğutma sırasındaki tersi durumdaki olayı açıklamak için kullanılmaktadır. Her iki durumda da madde kristal olmayan yapıdadır. Polimer bir materyalde Tg ile erime sıcaklığı arasında oluşan aşırı soğutulmuş eriyik viskoelastik (rubber) bir yapıya, düşük molekül ağırlıklı materyaller ise viskoz sıvıya dönüşmektedir. Camsı geçiş α -gevşeme (α -relaxation) olarak adlandırılan bir kinetik ve gevşeme prosesidir [38]. Camsı bölge maddeler için termodinamik bir faz olmamakla beraber aşırı soğutulmuş sıvı bir formdur [7].

Tg katı gıdaların raf ömrünü ve fizikokimyasal özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Katı maddelerin erimesi kristal ve amorf yapıda olmasına göre farklılık göstermektedir. Kristal formdaki katı bir maddenin sıcaklığı artırıldığı zaman sabit sıcaklıkta erime gizli ısı kadar bir ısı olarak erimeye başlamaktadır. Tamamen amorf formdaki bir katı ısıtıldığı zaman ise yumuşamakta fakat erime olayı gerçekleşmemektedir. Ancak katının ısı kapasitesi (cp) artmaktadır. Katı maddeler Tg noktasında yumuşak bir yapıya dönüşmektedir. Amorf maddelerde karakteristik olan Tg, moleküllerin ne kadar kolay hareket edebildiğinin bir göstergesidir. Moleküllere hareket kazandırma ısıtma ve plastikleştirici kullanımı ile mümkün olmaktadır. Sabit sıcaklıkta havadan nem absorblayan bir gıda maddesinde Tg sürekli olarak azalmaktadır. Gıdaların depolama sıcaklıkları Tg'nin

üzerine çıktıkça stabilite azalmaktadır. Buna karşın ortam sıcaklığı Tg'ye yaklaştıkça ve altına indikçe stabilite artmaktadır. Maddelerin molekül ağırlığı arttıkça Tg de artmaktadır. Mesela molekül ağırlıkları 500 ve 3600 g/mol arasında olan maltodekstrinlerin camsı geçiş sıcaklıkları 100 ile 188 °C arasında olurken, molekül ağırlığı 342,30 g/mol olan sakkarozun Tg'si 52 °C olmaktadır [39].

Camsı geçiş düşük nemli gıdalarda enzimatik değişiklikleri etkileyen bir faktördür. Camsı yapıdaki maddelerin moleküllerinin ötelenme ve dönüş hareketleri kısıtlanarak kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara girme hızları azalmaktadır. Bunun aksine camsı geçişten sonra matriksin hacmi ve moleküler hareketliliği arttığı için reaksiyon hızları da artmaktadır [40]. Vitrifikasyon biyolojik sistemlerde hassas materyallerin katılaştırılması ve korunmasında iyi bilinen bir yöntemdir. Gıda endüstrisinde ise katı gıdaların kalitesinin korunmasında kullanılmaktadır [36]. Gıdanın stabilitesi, sıcaklık Tg değerinden aşağıya doğru uzaklaştıkça artmaktadır [37].

Düşük nem içeren gıdaların yapısı kısmi ya da tamamen amorf yapıda olabilmektedir. Depolama koşullarına, sıcaklığa ve kompozisyona (temel olarak nem içeriği) bağlı olarak gıdalar camsı, sert ve dayanıklı ya da içerdiği lastik (rubbery) veya sıvı faz nedeniyle yumuşak ve dayanıksız olabilmektedir [38]. Sert şekerlemeler camsı yapıdaki sakkaroz olarak bilinmektedir. Sert kaynatılmış şekerlemeler camsı yapıdaki amorf maddelerdir. Sahip oldukları yüksek viskozite sayesinde katılaşmış sıvılardır. Camsı şekerlemelerin genel özellikleri kırılğan ve saydam olmasıdır. Şekerlemelerde ürünün kristalleşmemesi ve camsı yapıda olması beklenmektedir. Sert şekerlemeler camsı yapı gösterirken saf sakkaroz kristal olan yapısı nedeniyle cam yapı oluşturamamaktadır [7, 41]. Tg sert şekerlemelerin fizikokimyasal özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Sert şekerlemeler Tg'nin altında ve kristal olmadığı durumda istenen raf ömrüne sahip olabilmektedir. Tg camsı maddenin kompozisyonu ve özellikle sistemin ortalama molekül ağırlığına bağlıdır. Dolayısıyla sakkaritlerin ortalama molekül ağırlıkları ve nem Tg için önemli parametrelerdir [42]. Gıdalar, nem içeriğini minimize etmek ve katı konsantrasyonunu artırmak için pişirme, konsantrasyon, kurutma ve ekstrüzyon gibi proseslerle kısmen ya da tamamen amorf yapıya sahip olmaktadır. Bu nedenle fiziksel stabiliteleri Tg'ye bağlıdır. Amorf gıdalar suda çözünebilirler ve su bir plastikleştirici olduğundan içerdikleri su miktarı arttıkça Tg düşmektedir.

Yapılan bir çalışmada muz flakesindeki maltodekstrin miktarı arttıkça a_w azalmış ancak Tg artmıştır. Aynı zamanda su miktarı arttıkça Tg de düşmüştür [28].

Pek çok fiziksel, kimyasal ya da biyolojik değişimler üretim, depolama ve dağıtım sırasında gerçekleşmektedir. İkinci dereceden bir faz değişimi olan camsı geçiş bir kinetik ve gevşeme prosesidir [43]. Tg su içeriğinin, molekül ağırlığının ve kuru madde miktarının bir fonksiyonudur. Tg polimerlerde maksimum bir molekül ağırlığına kadar artarak belirli bir değerden sonra sabit kalmaktadır. Gıdalara çeşitli polimerler katılarak Tg ve termal stabilite artırılmaktadır. Gıdaların depolama stabilitesini optimize etmek için uygun Tg, düşük sıcaklık ve hermetik olarak kapatılmış ambalaj uygulanması gerekmektedir. Camsı geçiş gıdaların tekstürel değişimlerini açıklayan bir teoridir. Tekstür önemli bir duyuşal özellik olmasının yanında tekstürdeki kayıplar ürünün kalitesini ve raf ömrünü azaltmaktadır [44]. Camsı geçiş, düşük nemli ve dondurulmuş gıdaların raf ömrü için önemli bir faktördür [45]. Camsı geçiş belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir [40].

2.6. Şekerlerin Nem Absorbsiyon Özellikleri

Sakkaroz geniş bir sıcaklık aralığında yüksek bir çözünürlüğe sahiptir ve diğer şekerler gibi sakkarozun çözünürlüğü sıcaklık arttıkça artmaktadır. Şekerlerin çözünürlüğünün yüksek olması sahip oldukları hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu özelliği ise onu şekerli gıdalar için mükemmel bir ingrediye yapımaktadır [24, 3]. Ticari sakkarozun ortalama nem değeri %0,01 ile %0,02 arasında olmalıdır ve optimum depolama relatif nemliliği %40 ile %60 arasında olmalıdır. Sert şekerlemeler için kullanılan sakkaroz 0,635 mm çaplı büyük kristallerdir [17]. İvert şekerdeki glukoz ve fruktozun sudaki toplam çözünürlükleri ve fruktozun tek başına çözünürlüğü sakkarozdan daha fazladır [24, 20]. Sakkarozun çözünürlüğü 0,67 g/g H₂O iken glukozun 0,47 g/g H₂O ve fruktozun 0,80 g/g H₂O'dur [24]. Sokolovsky'nin [46] yaptığı bir çalışmada şeker örnekleri %98,8 relatif neme sahip bir desikatörde 40 gün bekletilmiştir. Fruktoz kütlece %54,99, sakkaroz %45,62 ve glukoz %42,82 nem absorblamıştır. Şekerin atmosferden nemi absorblaması onun higroskopik özelliğiyle ilgilidir ve higroskopisite şekerin çözünürlük özellikleriyle alakalıdır [24]. Ayrıca şekerlerin nem tutma eğilimleri doygun çözeltilerinin buhar basıncıyla ve su buharının atmosferdeki kısmi basıncıyla da alakalıdır [47]. Yüksek relatif nemlilikte (RH) monosakkaritler disakkaritlerden daha fazla higroskopiktir [48]. Fruktozun

higroskopik özelliği diğer Őekerlere göre daha fazladır. Diğer Şekerler ancak relatif nemliliği fazla olan yerlerde suyu absorblayabilmektedir [18]. Şeker içeriği yüksek olan gıdalarda Şekerlerin nem tutma özellikleri fazla olduğundan bu tip gıdaların a_w 'si düşük olmaktadır. Bu nedenle bu tür ürünlerin depolanması sırasında nemden kaynaklı yapışkanlık gibi sorunlar oluŐabilmektedir [39].

Şeker kristalleri 0,83'ten daha düşük a_w değerlerinde kristal yapısını koruyabilmektedir. Şeker kristallerinin etrafında ince bir film olarak saran Őuruptaki safsızlıklar, Şekerin su buharı özelliklerini değiştirmektedir. Şeker Şurubundaki safsızlıklar genel olarak Şeker znrlğn artırmakta ve doygun zltinin a_w 'sini azaltmaktadır. Şeker kristallerinin etrafını saran safsızlıklar sakkarozdan daha higroskopik özellik göstermekte olan glukoz ve fruktoz ise Şekerdeki kararsızlık daha düşük RH'de gözlenmektedir [49, 47].

2.7. Sert Şekerlemelerde Kalite Parametreleri ve Karşılaşılan Problemler

Sert Şekerleme gibi talep miktarı sürekli artan gıda ürünlerinde, ürünlerin satış miktarları duysal özelliklerine ve fiyatına bağlıdır. Bir ürünün duysal özellikleri onun dış görünümüne, rengine, tadına ve tekstürüne direkt olarak bağlı olmaktadır. Uzun zamandan beri tekstür, gıdaların duysal özellikleri bakımından ikincil olarak derecelendirilmektedir. Ancak son yıllarda tüketicilerde yapılan detaylı çalışmalar tekstürün gıdanın tadından daha ön plana çıktığını göstermektedir. Tekstür gıdanın yapısını, Őeklini, kimyasal kompozisyonunu, viskozitesini ve diğer fiziksel özelliklerini de içine alan ve bir gıdanın kabul edilebilirliğini gösteren önemli bir özelliktir [8].

Sert Şekerlemelerin yapısında bulunan su gıda güvenliğini, kalitesini ve fiziksel özelliklerini etkileyen bir bileŐendir [50]. Suyun sert Şekerlemeler gibi düşük su içeriğine sahip gıdalardaki özellikleri ve dağılımları tekstürü etkileyen bir diğer parametredir [51]. Sert Şekerlemelerin retimi sırasında uygulanan kondüksiyonla ısı transferi ve son ürünün kalitesini kompozisyondaki katı madde ve su oranı belirlemektedir. Özellikle tam kapasiteli çalıŐan endüstrilerde bu durum üretim performanslarını büyük ölçüde etkilemektedir. Üretim açısından üründeki su oranının artırılması termal direnci düşürmektedir. Bu durum üretim maliyetlerini düşürmektedir ancak üründe bazı dezavantajlar ortaya çıkarmaktadır. Sert Şekerlemelerde artan su içeriği soğutma, ambalajlama ve depolama sırasında yapışkanlık problemlerine neden olmaktadır [52].

Sert şekerlemelerde kullanılan içeriklerin özellikleri ve miktarları ile bu içeriklerin birbirleri ile interaksiyonları ürünlerin fiziksel, kimyasal ve duyuşal özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Tüketici tercihleri ve ürünün prosesinin anlaşılması tüketiciler tarafından kabul edilebilir ürünlerin geliştirilmesinde önemli bir basamak oluşturmaktadır [53]. Sert şekerlemeler tüketiciye ulaşırken ürünü dış etkenlerden koruyan, pazarlayan ve ürünün tutulmasını sağlayan taşıyıcılar olan ambalaj materyalleri kullanılmaktadır. Ürünün dış kısmını saran bu ambalajların üzerinde ürüne ait bilgilerin yanı sıra ürünle ilgili onu çekici kılacak öğeler yer almaktadır. Özellikle sert şekerlemelerin üzerinde tüketiciyi cezbeden parlak ve renkli ambalaj malzemeleri kullanılmaktadır. Ambalaj malzemeleri sert şekerlemelerin atmosferden nemi almasını engellemesi açısından sert şekerlemeler için önemli bir yere sahiptir [54].

Sert şekerlemeler yüksek bağıl nemli ve sıcak ortamlarda kristalize olarak opak bir yapıya kavuşmakta, daha ileri seviyelerde soğuk erime yaşamakta ve tüketim açısından istenmeyen ve uygun olmayan bir görünüme kavuşmaktadır. Bu durum sert şekerlemelerde en büyük kalite problemini oluşturmaktadır. Ayrıca sert şekerlemelerde çok miktarda bulunan sakkaroz yüksek sıcaklık ve düşük pH seviyelerinde inversiyona uğrayarak sert şekerlemeyi daha higroskopik yaparak kristalizasyonu ve soğuk erimeyi artırmaktadır. Sert şekerlemelerde yanlış oranlarda kullanılan sakkaroz ve glukoz şurubu kristalizasyonun başlamasına yardımcı olmaktadır. Sert şekerlemelerdeki kristalizasyon, soğuk erime ve inversiyon formülasyonun, zamanın, sıcaklığın, tamponların ve ürünün uygun koşullarda depolanmasının ayarlanmasıyla ve uygun hale getirilmesiyle minimize edilebilmektedir [55].

Bu çalışmada sert şekerlemelerde oluşan kontrolsüz inversiyon ve soğuk erime problemlerinin giderilmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamında kullanılan tüm sert şekerleme örnekleri pilot ölçekli bir pişiricide üretilmiştir. İlk aşamada sert şekerlemelerin termal özellikleri incelenmiştir. Sert şekerlemelerin ve içerdiği karbonhidratların Tg'leri diferansiyel tarama kalorimetresinde (DSC) ile tespit edilmiştir. Bunun yanında sert şekerlemeler yüksek sıcaklıktaki etüve konulmuştur. Sert şekerlemelerin sahip olduğu karbonhidrat kompozisyonunun, Tg'lerine olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca sert şekerlemelerin yüksek sıcaklıklarda gösterdiği şekil değişiklikleri ile Tg'leri arasında ilişki kurulmuştur. Tez çalışmasının diğeri bir

aşamasında sert şekerlemelerde yaşanan soğuk erime problemi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemelerin fiziksel analizleri yapılarak soğuk erimeye neden olan parametreler belirlenmiştir. Sert şekerlemelerin iklimlendirme kabiniinde hızlandırılmış raf ömrü testleri yapılmıştır. Bu kapsamda sert şekerlemelerin kazandıkları nem miktarları ve yapısal değişiklikleri belirli periyotlarla kaydedilmiştir. Yüksek sıcaklık ve nem koşullarına uzun süre dayanan örneklerin kesit analizi yapılmıştır. Sert şekerlemelerin farklı relatif nemli atmosfer koşullarında kazandıkları nem miktarlarını görebilmek amacıyla nem adsorbsiyon izotermi çizilmiştir. Nem absorblama hızları matematiksel bir ifadeye bağlanarak difüzyon katsayıları bulunmuştur. Farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemelerin difüzyon katsayıları karşılaştırılarak en az nem absorblayan diğer bir değişle higroskopikliği en az olan sert şekerlemenin formülasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Yerli ve yabancı piyasalarda satılan soğuk erime yaşayan ve yaşamayan ürünlerin yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri yapılarak hızlandırılmış raf ömrü deney sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Çalışma kapsamında ayrıca, sert şekerlemelerin bileşimini anlamak açısından hızlı, ekonomik ve güvenilir bir yöntem olan Raman spektroskopisi ile bir teknik geliştirilmiştir. Raman spektroskopisinden elde edilen veriler kemometrik yöntemlerden biri olan kısmi en küçük kareler (PLS) metodu ile istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Geliştirilen bu yöntem ile sert şekerlemelerde yaşanan diğer bir problem olan inversiyon takip edilmeye çalışılmıştır. Konvansiyonel bir yöntem olan HPLC sonuçlarıyla geliştirilen yöntem karşılaştırılmıştır. Ayrıca sert şekerlemelerde kullanılan tamponların inversiyona olan etkisi Raman spektroskopisiyle belirlenmeye çalışılmıştır.

Tez çalışmasında sert şekerlemelerdeki soğuk erime ve inversiyon problemlerine neden olan parametreler incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda problemlerinden arındırılmış ürün formülasyonları bulunmuştur. Bunun yanında sert şekerlemelerin depolama ve satış sırasında raf ömrünü artırmak için kullanılan ambalaj materyallerinin ve atmosfer koşullarının ürüne olan etkisi incelenerek alınması gereken önlemler belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Analizler sırasında kullanılan yüksek saflıktaki (%99.5) D-(+)-glukoz ve D-(-)-fruktoz Sigma-Aldrich'ten (Steinheim, Almanya) ve biyokimyasal sınıf D-(+)-sakkaroz Acros Organics'ten (Geel, Belçika) temin edilmiştir. Sert şekerleme üretiminde kullanılan toz şeker (sakkaroz) Ankara Şeker Fabrikası tarafından üretilmiştir. Çalışmada 42 DE değerinde ticari glukoz ve maltoz şurubu kullanılmıştır. Asitlik verici olarak kullanılan anhidrit sitrik asit RZBC Group (Rizhao, Çin), tamponlayıcı olarak kullanılan potasyum L-laktat Purac (İspanya) ve 20 DE maltodekstrin Lihua Starch (Qinhuangdao, Çin) tarafından üretilmiştir. Doymun tuz çözeltilerini hazırlamak için lityum klorür (LiCl), potasyum asetat (CH_3COOK), magnezyum klorür (MgCl_2), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum nitrit (NaNO_2), sodyum klorür (NaCl), potasyum klorür (KCl) ve potasyum nitrat (KNO_3) Sigma-Aldrich'ten (Missouri, ABD) ve magnezyum nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) Riedel-deHaen'den (Seelze, Almanya) temin edilmiştir.

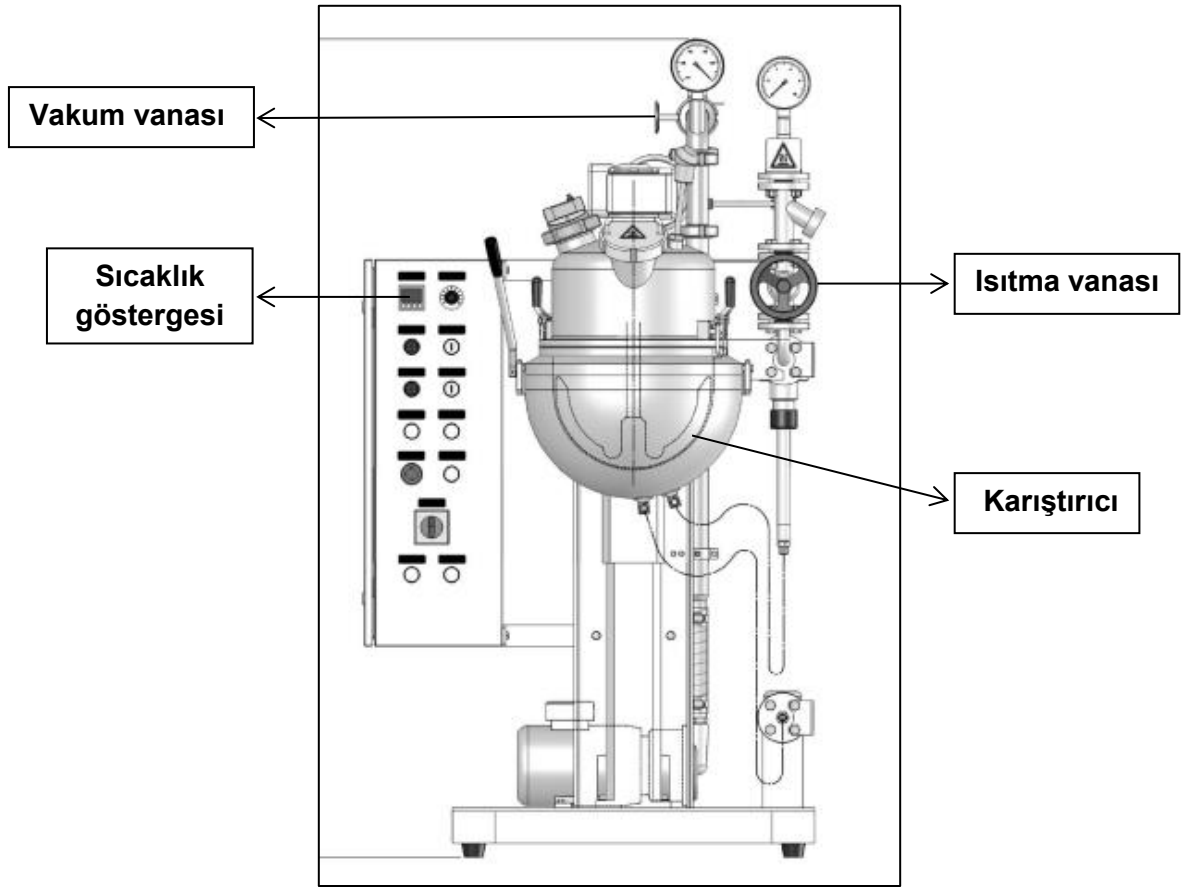
3.2. Metot

Bu çalışmada sert şekerlemelerde kontrolsüz inversiyon ve soğuk erime problemlerinin giderilmesi araştırılmıştır. Sert şekerlemelerin termal analizleri yapılmıştır. Sert şekerlemelerin ve bileşenlerinin Tg'lerini belirlemek amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. DSC analizlerinden elde edilen verilerle karşılaştırmak için sert şekerlemeler yüksek sıcaklıktaki etüve konulmuştur ve sert şekerlemelerdeki değişimler kaydedilmiştir. Sert şekerlemelerdeki soğuk erime problemini araştırmak için sıcaklık ve nem analizleri yapılmıştır. Sert şekerlemelerin yüksek sıcaklık ve neme karşı gösterdikleri değişimleri incelemek amacıyla sert şekerlemeler iklimlendirme kabinine konularak hızlandırılmış raf ömrü testleri yapılmıştır. Belirli periyotlarla farklı formülasyondaki ve ambalajlardaki sert şekerlemelerin ağırlıkları tartılmış ve yapısal değişimleri izlenmiştir. Yüksek sıcaklık ve nem koşullarına uzun süre dayanabilen örneklerin kesit analizi yapılmıştır. Sert şekerlemelerin nem adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Elde edilen veriler matematiksel bir ifadeye bağlanarak difüzyon katsayıları bulunmuştur. Farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemelerin difüzyon katsayıları karşılaştırılmıştır. Sert şekerlemelerin karbonhidrat bileşimlerinin belirlenmesinde Raman spektrometresi ile bir yöntem geliştirilmiştir. Raman spektrometresi ile elde edilen spektrumlar kemometrik

yöntemlerden biri olan PLS yöntemiyle istatistiksel olarak analiz edilmiştir. PLS analizleri MATLAB R2010a'nın (The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, ABD) PLS araç kutusu (Versiyon 7.5.2., Eigenvector Research, Inc., Wenatchee, Washington, ABD) ile yapılmıştır. Geliştirilen yöntem ile sert şekerlemelerde oluşan inversiyon belirlenerek elde edilen sonuçlar HPLC sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca inversiyonu engellemek amacıyla kullanılan tamponların sert şekerlemelerdeki sakkarozun inversiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler doğrultusunda kontrolsüz inversiyon ve soğuk erime problemlerinden arındırılmış ürün formülasyonu bulunmaya çalışılmıştır.

3.2.1. Sert Şekerleme Örneklerinin Hazırlanması

Sert şekerleme örnekleri pilot ölçekli pişirme makinasında (Bosch, BKL 0115 LA, Laboratory Batch Cooker, Almanya) Durukan Şekerleme San. ve Tic. A.Ş.'de üretilmiştir. Şekil 3.1.'de pişirme makinasının şematik gösterimi yer almaktadır:



Şekil 3.1. Pişirme makinasının şematik gösterimi (Bosch, BKL 0115 LA, Laboratory Batch Cooker, Almanya)

Pişirmenin yapılacağı ceketli ısıtmalı tank, hidrolik bir sistemle açılıp kapanmaktadır. Sert şekerlemelerin sahip oldukları formülasyonlara göre sakkaroz, glukoz veya maltoz şurubu, maltodekstrin ve su tartılarak pişirme tankına konulmaktadır. Pişirme tankı kapatıldıktan sonra kızgın buharı tankın içine veren vana ve karıştıracı açılarak pişirme işlemi yapılmaktadır. Pişirme sırasında tankın üzerindeki kapak açılarak açıkta pişirme yapılmaktadır. Böylece çözeltideki fazla miktardaki su hızlı bir şekilde dışarı çıkmaktadır. Tankın sıcaklığı 140 °C'ye çıkana kadar açıkta pişirme devam etmektedir. 140 °C'ye ulaşıldığında ise ısıtma vanası kapatılarak kızgın buharın sisteme girişi engellenmektedir. 140 °C'nin üzerinde sert şekerlemelerde karamelizasyon artarak renkte koyulaşma meydana gelmektedir. Pişen şeker hamurunun nemini %2'ye indirebilmek için tankın kapağı kapatılarak -0,8 bar vakum uygulanmaktadır. Sıcaklık 140 °C'den 125 °C'ye inene kadar yaklaşık 2,5 dakika vakum işlemi devam etmektedir. şeker hamurunun sıcaklığı 125 °C'ye ulaştığında vakum vanası kapatılarak pişirme işlemi sona erdirilmektedir. Tankın üzerindeki kapak açılarak asit ilavesi yapılmaktadır ve karışırma işlemi 1 dakika daha devam etmektedir. Daha sonra tankın içindeki şeker hamuru bir metal tepsiye dökülerek 2-3 dakika el ile yoğurulmaktadır. Yaklaşık 75-80 °C'ye kadar soğuyan sert şekerleme hamuru şekillendiriciye ve ambalajlamaya girerek son şeklini almaktadır.

Üretilen sert şekerleme örnekleri analizler öncesinde kolaylık olması ve homojen yapının oluşturulması amacıyla piriç bir havan yardımıyla toz haline getirilmiştir. Sert şekerlemelerden çözelti hazırlanması aşamasında, toz haline getirilen örnekler balon jodede saf su ile çözülmüştür. Elde edilen çözeltiler çözünmeyen maddelerin ayrılması amacıyla filtre kağıdından geçirilmiştir. Tüm çözeltiler buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır.

3.2.2. Sert şekerleme Örneklerinin İçerikleri

Sert şekerleme örneklerinin içerikleri araştırma sonuçları bölümünde detaylı olarak verilmiştir.

3.2.3. DSC Analizleri

Sert şekerlemelerin Tg'lerini belirlemek amacıyla DSC (TA Instruments, Q20 DSC, Belçika) analizleri yapılmıştır. Toz halindeki sert şekerlemelerden 6-10 mg arası değişen miktarlarda tartılmış ve alüminyum DSC panlarına konularak hermetik olarak kapatılmıştır. DSC cihazına örnek panlarının yanı sıra standart olarak boş

bir pan da konulmuştur. Tüm sert şekerleme örnekleri 20 °C başlangıç sıcaklığından 100 °C sıcaklığa kadar 5 °C/dakika hız ile ısıtılmıştır. Karbonhidratlar da 20 °C başlangıç sıcaklığından erime sıcaklıklarının üzerine kadar 5 °C/dakika hız ile ısıtılmıştır. İnert gaz olarak kullanılan azot gazı örnek haznesine 50 ml/dakika hızında gönderilmiştir. Camsı geçişin görüldüğü sıcaklıklarda örneklerin ısı alma kapasiteleri artmıştır. Buna bağlı olarak da grafikte ani bir azalma görülmüştür. Elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarıyla örneklerin 50 °C ve 60 °C sıcaklıkta etüvde gösterdikleri şekil değişimleri karşılaştırılmıştır.

3.2.4. Fiziksel Analizler

Sert şekerlemelerin nem absorpsiyon izotermi çizilebilmek amacıyla 0,11 - 0,92 aralığında a_w değerlerine sahip doymuş tuz çözeltileri hazırlanmıştır. Tuz çözeltileri 30 ± 1 °C sıcaklığında etüve konulmuştur. Hazırlanan tuz çözeltileri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Doymuş tuz çözeltileri ve su aktivite değerleri

Tuz	a_w
LiCl	0,11
CH ₃ COOK	0,22
MgCl ₂	0,33
K ₂ CO ₃	0,43
Mg (NO ₃) ₂	0,52
NaNO ₂	0,64
NaCl	0,75
KCl	0,84
KNO ₃	0,92

Tuzlar saf suda doymuş hale gelinceye kadar çözülmüştür. Doymuş çözeltiler hermetik olarak kapatılabilen cam kaplarda hazırlanmıştır. Toz halindeki sert şekerlemeler cam tartım kaplarına ince bir film halinde konulmuştur. Cam tartım kaplarındaki toz halindeki sert şekerlemelerin suyunu uçurarak tamamen kurumasını sağlamak amacıyla vakumlu etüvde -1 bar basınçta ve 50 °C sıcaklıkta farklı zamanlarda yapılan iki ölçüm arasında ağırlık farkı kalmayınca kadar kurutulmuştur. Kurutulan örnekler doymuş tuz çözeltilerinin olduğu kaplara kapağı açık şekilde yerleştirilerek cam kapların kapakları hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Örnekler periyodik olarak tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark 1 mg su/g kuru maddenin altına inince örneklerin dengeye ulaştığı varsayılmıştır.

Farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemelerin sıcaklık, nem ve ağırlık analizleri gerçekleştirilmiştir. Sert şekerlemeler depolama ve satış sırasında yüksek sıcaklık ve nem değerlerine maruz kalabilmektedir. Bu sıcaklık değerleri sert şekerlemelerin camsı geçiş sıcaklıklarından yüksek olabildiği için sert şekerlemelerde şekil deformasyonları olabilmektedir. Sıcaklığın örnek üzerine etkilerini görebilmek amacıyla etüvde (Memmert, Almanya) 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarda bakılmıştır.

İklimlendirme kabinindeki sıcaklık ve bağıl nem parametreleri sıcak ve nemli bölgelerin atmosfer koşullarına göre belirlenmiştir. Ortalama olarak %65 bağıl nem ve 30 °C sıcaklık değerleri hızlandırılmış iklimlendirme kabini testleri için ideal kabul edilmiştir. Çünkü bu değerlerin üzerinde sert şekerlemeler yapısal olarak tüketilemez bir hale gelmektedir ve analizi yapılamamaktadır. Ortamın nem oranının örnekler üzerine etkilerinin araştırılması amacıyla %65 bağıl nemde ve 30 °C sıcaklıktaki iklimlendirme kabininde (Jeio Tech, Temperature & Humidity Chamber (Basic Model) TH-TG-408, Kore) yapılmıştır. Sert şekerleme örnekleri ambalajsız, ambalajlı, vakum ambalajlı ve çoklu hermetik ambalajlı olarak iklimlendirme kabinine yerleştirilmiştir.

3.2.5. HPLC Analizleri

HPLC analizlerinin öncesinde sert şekerleme örneklerinden saf su ile 0,5 g/100 ml konsantrasyonunda sert şekerleme çözeltileri hazırlanmıştır. Analizde kullanılan kalibrasyon eğrilerinin hazırlanabilmesi için glukoz, fruktoz ve sakkarozun kütlece %0,1-0,5 aralığında 5 farklı dilüsyonları hazırlanmıştır. HPLC ölçümleri SpectraSystem HPLC (ThermoFinnigan Inc., CA, ABD) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu sisteme kolon sıcaklık kontrollü otomatik örnekleyici (auto-sampler) (SpectraSystem, AS3000), gaz giderici (degasser) sistem (SpectraSystem, SCM1000), dörtlü gradyan pompa (SpectraSystem, P4000) ve refraktif indeks dedektörü (Shodex RI-101, Showa Denko, NY, ABD) entegre edilmiştir. Sistem kontrolü ve data toplama için ChromQuest 4.2.34 yazılımı kullanılmıştır. Analizler izokratik olarak yapılmıştır. Şeker analizleri için 300 × 7,8 mm i.d. katyon değişim kolonu (cation exchange coloumn) (Rezex RCM column, Ca²⁺, 8 µm, Torrance, CA, ABD) kullanılmıştır. Mobil faz olarak deiyonize su 20 µL enjekte edilmiştir. Mobil fazın akış hızı 0,6 ml/dakika ve kolonun sıcaklığı 80 °C'dir.

3.2.6. Raman Spektrometresi Ölçüm Düzenegi

Raman spektroskopisi analizleri öncesinde sert şekerleme örneklerinden saf su ile 10 g/100 ml konsantrasyonunda sert şekerleme çözeltileri hazırlanmıştır. Analizlerde kullanılan kalibrasyon eğrilerinin hazırlanabilmesi için glukoz, fruktoz ve sakkarozun kütlece %0,3 - %10 aralığında dilüsyonları hazırlanmıştır. Raman spektroskopisi ölçümleri için kullanılan Delta Nu Examiner Raman mikroskop sisteminde (Deltanu Inc., Laramie, WY, ABD) 785 nm lazer kaynağı, Olympus BX51 mikroskop (Tokyo, Japonya), motorize hareketli tabla ve bir yüklenme iliştirilmiş araç (CCD) sensörü bulunmaktadır. Her örneğe cihaza entegre yazılımla otomatik temel düzeltme fonksiyonları (automatic baseline correction) uygulanmıştır. 75 mW lazer gücüyle her bir örnek için 30 saniye ölçüm alınmıştır. Ölçümler Raman kuvvetlerinde yapılmıştır ve örnek miktarı 200 µL olarak belirlenmiştir.

3.2.7. Raman Spektrumlarına Uygulanan Veri Analizleri

Herhangi bir data analiz metodunun başarısı ya da başarısızlığı başlangıçta kullanılan datanın uygunluğuna bağlı olmaktadır. Deney dizaynının iyi yapılması diğer önemli bir noktadır. Kullanılan data araştırılan sistemi yeterince sunmak durumundadır. İleri analizlerin yapılmasından önce dataya uygulanacak ön işlemler önemli bir basamak oluşturmaktadır. Raman spektroskopik datalarındaki sistematik yada rastgele oluşan hatalar ileriye dönük ön işlemler uygulanarak giderilebilmektedir. Aşağıda Raman spektrumlarına sıklıkla uygulanan ön işlemler verilmektedir :

Düzleştirme ve Gürültü Giderme (Smoothing and Denoising) : Raman spektrumlarındaki gürültü aynı dalga boyundaki fotonların rastgele olasılıkları sonucu ortaya çıkmaktadır. Spektrumlardaki gürültüyü azaltmak için düzleştirme ve gürültü giderme ön işlemleri yapılmaktadır [56].

Temel Hat ve Arka plan Giderme (Baseline and Background Removal) : Raman spektroskopisinde oluşan arka plana lüminesans (floresans, fosforesans gibi), lazer tarafından indüklenmeyen emisyonlar (güneş ışığı, kara cisim ışıması gibi) yada analit dışındaki maddelerden kaynaklanan ışımlar (substrat, çözücü gibi) gibi etmenler neden olmaktadır. Bu nedenle arkaplanın giderilmesi spektrum datasının daha doğru işlenmesini sağlamaktadır. Neredeyse benzer spektrumlara

bağımsız olarak bir polinomal uyumla temel hat fonksiyonunun uygulanması spektrumlardaki farklılaşmayı belirginleştirmektedir [56].

Raman Farkı ve Ortalama Merkez (Difference Raman and Mean Centering) :

Sadece spektrumdaki değişimleri izole etmek ve tanımlamak için fark metodu kullanılmaktadır. Bu metotta iki spektrum birbirinden bire bir çıkarılmaktadır. Sabit koşullarda olan ve bilinen bir spektrum referans olarak alınmaktadır. Fark spektrumu, örnek spektrum ile referans spektrum arasında gözlenen farklılığı göstermektedir. Kullanılan referans, birçok spektrumdan kalibrasyon veya eğitim seti oluşturulduğu çok değişkenli modellerde tahmini ve doğruluğu geliştirmede kullanılmaktadır. Bu durumda referans spektrum, kalibrasyon için kullanılan bütün Raman spektrumlarının ortalaması olmaktadır. Referans spektrum bağımsız olarak bütün kalibrasyon spektrumlarından çıkarılmaktadır. Bu yaklaşıma ortalama merkez fonksiyonu denilmektedir [56].

3.2.8. Karbonhidrat İçeriğinin Belirlenmesi

Sert şekerlemelerin çözelti ortamında şeker içeriğinin saptanmasında Raman spektroskopisi kullanılarak bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem şekerlerin saf suda çözülerek 785 nm lazer kaynağıyla spektroskopik olarak incelenmesine dayanmaktadır. Analiz sonucu ortaya çıkan çok miktarda spektrum verisi kemometri ile istatistiksel olarak işlenmiştir. Bu kapsamda glukoz, fruktoz ve sakkarozun kemometrik yöntemlerden en sık kullanılan metotlardan biri olan PLS metodu kullanılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinden bilinmeyen örnekteki şeker miktarları tahmin edilmiştir.

3.2.9. İnversiyon

Farklı formülasyonlara sahip 16 sert şekerleme örneği ambalajlı olarak hem iklimlendirme kabinine hem de paralel olacak şekilde desikatöre konulmuştur. İklimlendirme kabiniindeki örnekler 30 °C sıcaklıkta ve %65 bağıl nemde 60 gün boyunca bekletilmiştir. 60 gün sonunda iklimlendirme kabiniinde ve desikatördeki örnekler kurutma amacı ile etüvde 50 °C'de 2 gün boyunca bekletilmiştir. Daha sonra örnekler pirinç havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Etkili bir kurutma sağlamak amacıyla toz halindeki sert şekerlemeler petri kaplarının içine ince bir film halinde yayılarak tekrar etüvde 50 °C'de 1 gün boyunca bekletilmiştir. Kurutulan örneklerden tartılarak balon jodede saf suyla %10 (g/mL)

konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltilerin Raman spektrometresi ve HPLC analizleri yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Sert şekerlemelerde oluşan kontrolsüz inversiyon ve soğuk erime problemlerinin giderilmesi amacıyla tez kapsamında bazı ön çalışmalar yapılmıştır. İlk aşamada sert şekerlemelerin termal özellikleri incelenmiştir. Sert şekerlemelerin termal özelliklerinden Tg ürünün stabilitesi ve sıcaklığa karşı gösterdiği davranışlar bakımından önemli bir yere sahiptir. Özellikle sert şekerlemelerin hammaddeleri olan sakkaroz ve glukoz şurubunun Tg'leri sert şekerlemelerin sıcaklığa karşı gösterdiği karakterizasyonda belirleyici olmaktadır. Sert şekerlemelerin, sakkarozun, glukozun ve glukoz şurubunun camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek amacıyla DSC kullanılarak termogramlar elde edilmiştir. Ayrıca sert şekerlemeler yüksek sıcaklıktaki etüve konularak şekil değişiklikleri gözlenmiştir.

Farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemeler pilot ölçekli pişiricide üretilmiştir. Sert şekerlemelerin raf ömrünü azaltan ve soğuk erime problemine neden olan yüksek sıcaklık ve nem koşulları iklimlendirme kabiniinde simüle edilerek sert şekerlemeler hızlandırılmış testlere tabi tutulmuştur. Belirli periyotlarla sert şekerlemelerdeki değişimler görsel olarak incelenmiştir. İklimlendirme kabiniindeki sert şekerlemelerin ağırlıkları belirli periyotlarla tartılarak absorbladıkları nem miktarları bulunmuştur. Yüksek sıcaklık ve neme dayanabilen sert şekerleme örneklerinin kesit analizi yapılarak yapısal değişimleri incelenmiştir. Bazı örnekler yüksek sıcaklıkta ve nemde soğuk erime problemi yaşadığından dolayı bu örneklerin kesit analizi yapılamamıştır. Sert şekerlemelerdeki nem alma hızları matematiksel bir ifadeye bağlanarak difüzyon katsayıları bulunmuştur. Difüzyon katsayılarının bulunmasında kullanılan denge nem miktarını bulmak ve farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemelerin nem absorblama özelliklerini belirlemek amacıyla nem adsorbsiyon izotermeleri çizilmiştir. Diğer bir çalışmada yurt içi ve yurt dışı piyasalardan satın alınan sert şekerleme örneklerinin HPLC analizleri yapılarak sıcak ve nemli atmosfer koşullarında soğuk erimeye dayanıklı ve dayanıklı olmayan ürünlerin karbonhidrat kompozisyonları arasındaki farklar irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlar yapılan fiziksel analizlerle ilişkilendirilmiştir.

Sert şekerlemelerin karbonhidrat kompozisyonları neme ve sıcaklığa karşı gösterdikleri davranışlar bakımından önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle sert şekerlemelerin karbonhidrat içeriklerinin belirlenmesi amacıyla hızlı, ekonomik ve güvenilir bir yöntem geliştirilmesi gerekmektedir. Sert şekerlemelerin karbonhidrat içeriğinin belirlenmesi amacıyla Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Raman spektroskopisi analizlerinde kullanılmak üzere sert şekerleme örneklerinin çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti ortamında sert şekerlemelerde yapısal değişimin olup olmadığını belirlemek amacıyla farklı sürelerde bekletilmiş örneklerden ölçümler alınmış ve karşılaştırılmıştır. Sert şekerleme kompozisyonunun temel bileşenleri olan glukoz, fruktoz ve sakkarozun Raman spektrumları alınarak spesifik pikleri belirlenmiştir. Daha sonra glukoz, fruktoz ve sakkarozun herbiri için farklı dilüsyonlar hazırlanarak Raman spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Elde edilen spektrumlar kemometrik bir yöntem olan PLS ile istatistiksel olarak işlenip kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrileriyle bilinmeyen örneklerdeki karbonhidrat miktarları tespit edilmiştir. Bu yöntem sayesinde sert şekerlemelerdeki karbonhidratların hızlı analizleri mümkün olmuştur.

Sert şekerlemelerde bulunan sakkaroz yüksek sıcaklık ve nemde inversiyona uğrayarak yapışkanlık problemlerine neden olmaktadır. Bu problemin önüne geçmek için kullanılan tamponların etkisini görebilmek amacıyla sert şekerleme örnekleri tamponlu ve tamponsuz çözeltilerde ısıtılarak Raman spektrumlarındaki değişimler gözlenmiştir. Farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemeler iklimlendirme kabinine ve desikatöre konularak belirli bir süre bekletilmiştir. Sert şekerlemelerde oluşan inversiyonu takip edebilmek için sert şekerlemelerde oluşan fruktoz miktarı daha önce tez kapsamında Raman spektroskopisiyle geliştirilen yöntemle takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan HPLC ile doğrulanmıştır.

Elde edilen veriler doğrultusunda kontrolsüz inversiyon ve soğuk erime problemlerine neden olan parametreler belirlenmiştir. Bu problemlerin önüne geçmek için alınması gereken önlemler belirlenerek; problemlerinden arındırılmış ürün geliştirilmiştir.

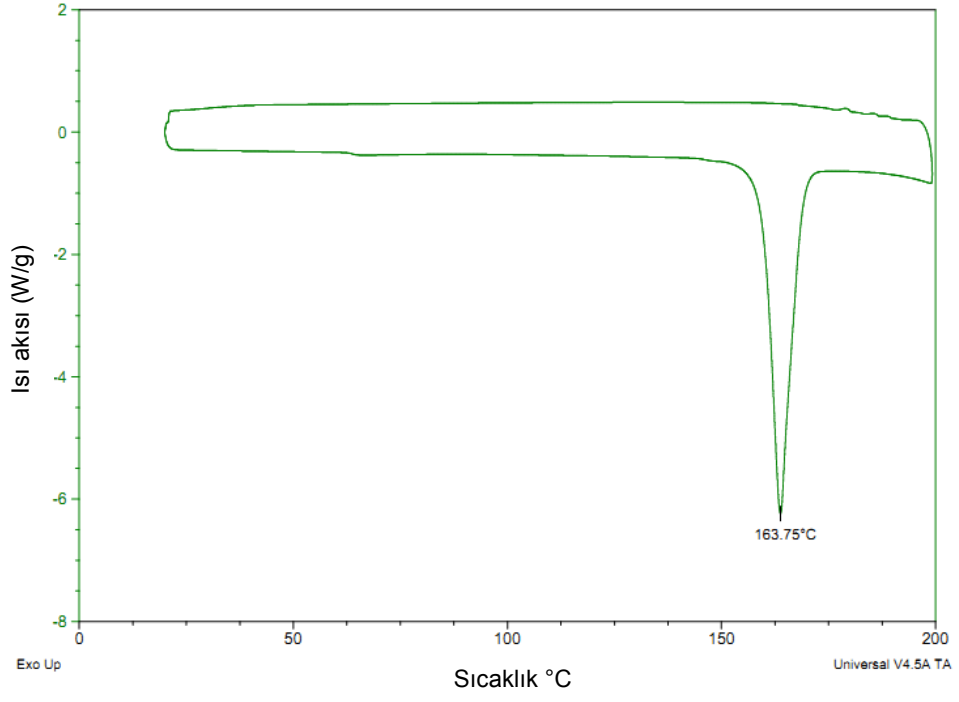
4.1. Sert Şekerlemelerin Termal Özellikleri

4.1.1. DSC Analizleri

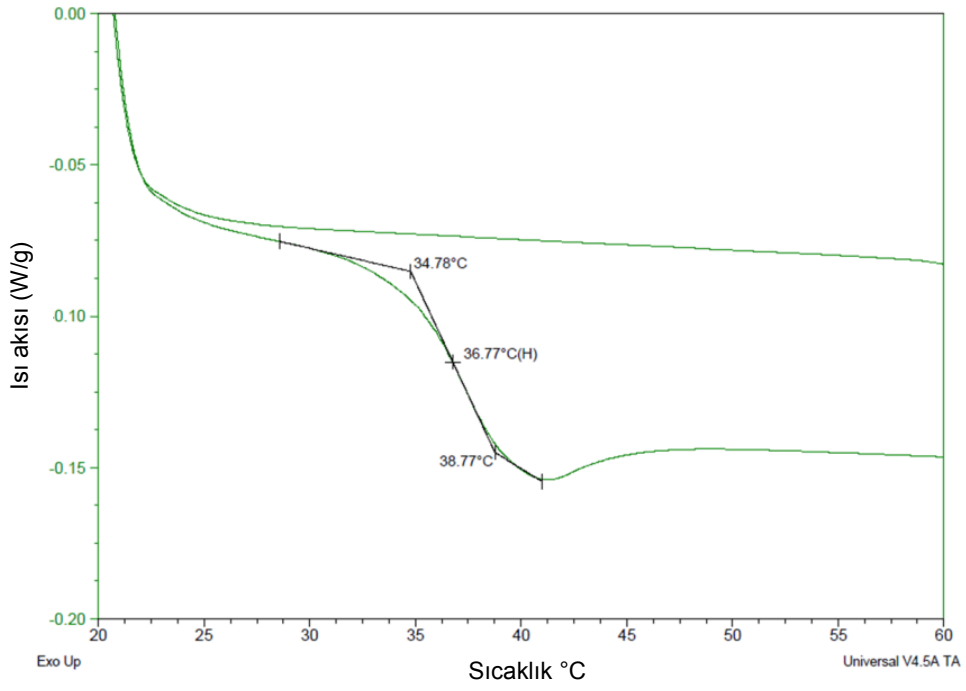
DSC sert şekerlemelerin ve bileşenlerinin camsı geçiş, erime ve kristalizasyon gibi özelliklerini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Özellikle sert şekerlemelerin kalite parametrelerinden Tg sert şekerlemeler ve bileşenleri için tespit edilerek etüvde yüksek sıcaklıklarda bekletilen örneklerdeki şekil deformasyonlarıyla ilişkilendirilmiştir.

4.1.2. Glukoz ve Sakkarozun DSC Analizleri

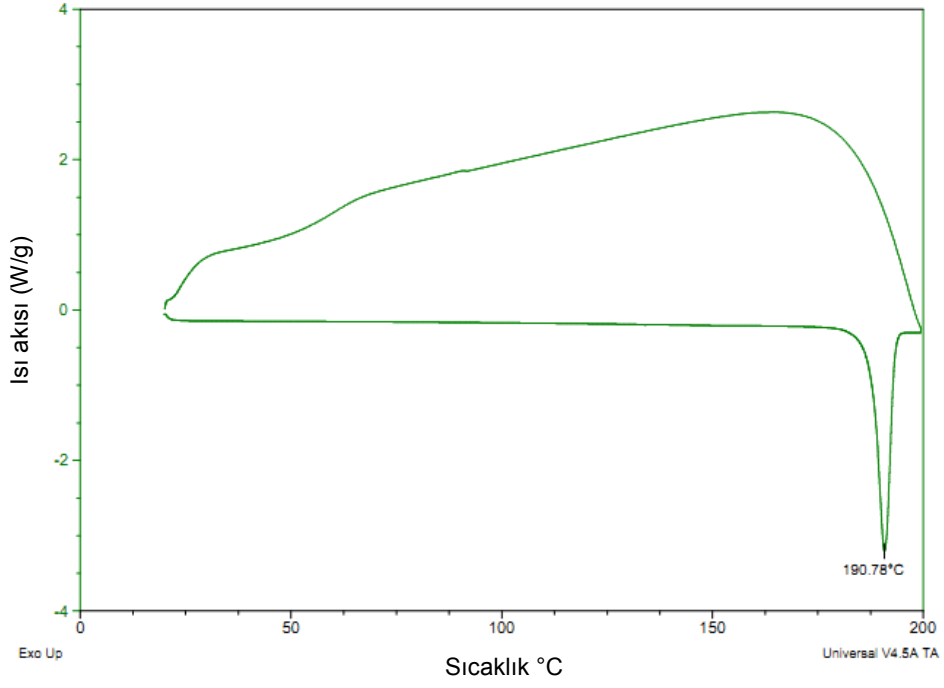
Sert şekerlemelerin en önemli bileşenlerinden olan glukoz ve sakkarozun Tg'leri belirlenmeye çalışılmıştır. Glukoz ve sakkarozun Tg'leri sert şekerlemelerin sıcaklığa karşı gösterdiği davranışları temel olarak etkilemektedir. Kullandığımız glukoz ve sakkaroz örnekleri büyük oranda kristal yapıda olduğundan camsı geçiş görülmemiştir. Bu nedenle glukoz ve sakkarozun camsı geçişlerini görebilmek için örnekler önce 5 °C/dakika hız ile erime sıcaklığının üzerine kadar ısıtılmıştır. Sonra 20 °C/dakika hız ile hızlı olarak soğutularak amorf yapı kazandırılmış ve tekrar 5 °C/dakika hız ile ısıtılarak camsı geçiş gözlenmiştir. Glukoz önce 175 °C'ye kadar ısıtılıp eritildikten sonra hızlı soğutulduğunda amorf yapıya kavuşmuş olmaktadır. Tekrar ısıtıldığında ise 36,77 °C'de camsı geçiş göstermektedir. Glukozun DSC termogramları Şekil 4.1.'de ve Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Sakkaroz ise önce 200 °C'ye kadar ısıtılıp eritildikten sonra hızlı soğutulduğunda amorf yapıya kavuşmuş olmaktadır. Tekrar ısıtıldığında ise 63,42 °C'de camsı geçiş göstermektedir. Sakkarozun DSC termogramları Şekil 4.3.'te ve Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.



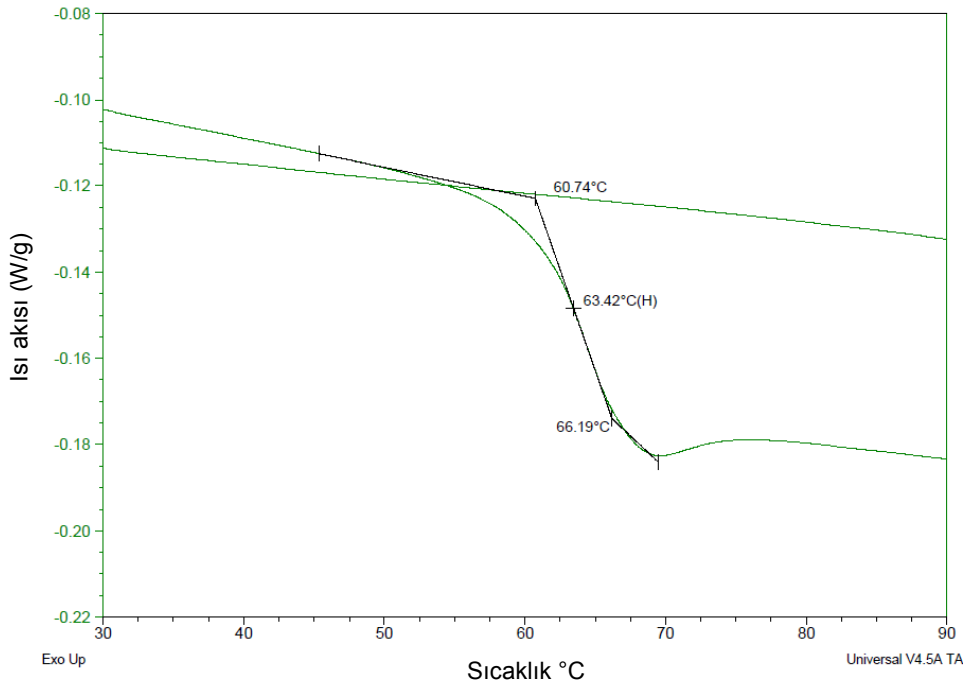
Şekil 4.1. Glukozun erime sıcaklığı



Şekil 4.2. Glukozun camsı geçiş sıcaklığı (36.77°C)



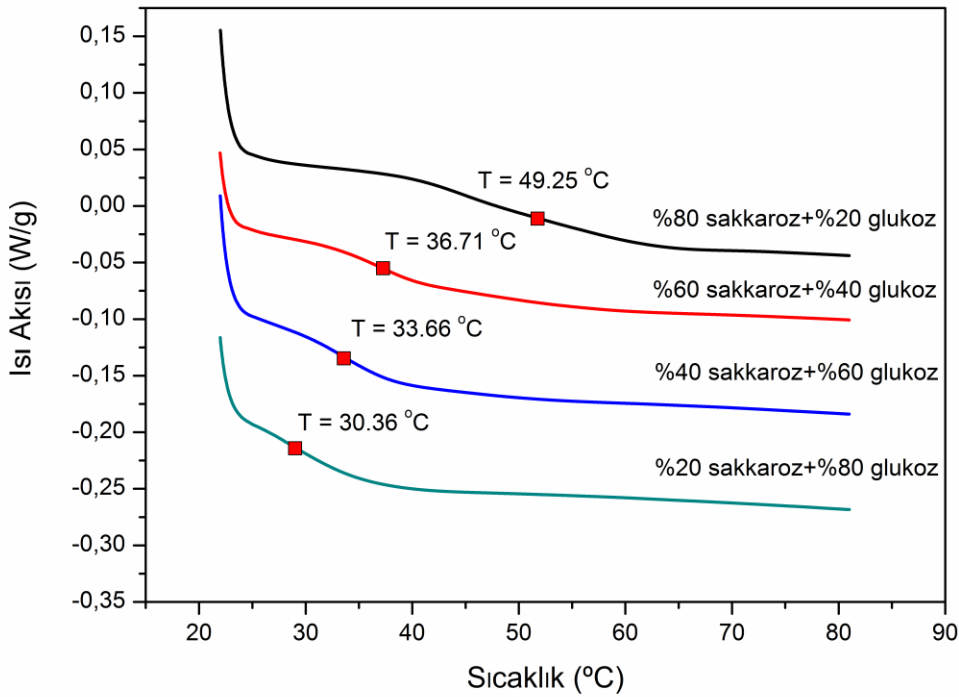
Şekil 4.3. Sakkarozun erime sıcaklığı



Şekil 4.4. Sakkarozun camsı geçiş sıcaklığı (63.42°C)

4.1.3. Glukoz ve Sakkarozun Çeşitli Karışımlarının DSC Analizleri

Diğer bir çalışmada toz halindeki glukoz ve sakkarozun farklı oranlardaki karışımları hazırlanmıştır. Örnekler 200 °C'ye kadar ısıtılıp hızlı soğutulmuş ve tekrar 200 °C'ye ısıtılarak camsı geçişlerindeki değişime bakılmıştır. Örneklerin karşılaştırması Şekil 4.5.'te verilmiştir. Şekil 4.5.'teki grafikte sakkaroz miktarı arttıkça T_g de artmakta ve glukoz miktarı arttıkça bu nokta azalmaktadır. Karışımlar ve gösterdikleri T_g'ler ise Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.



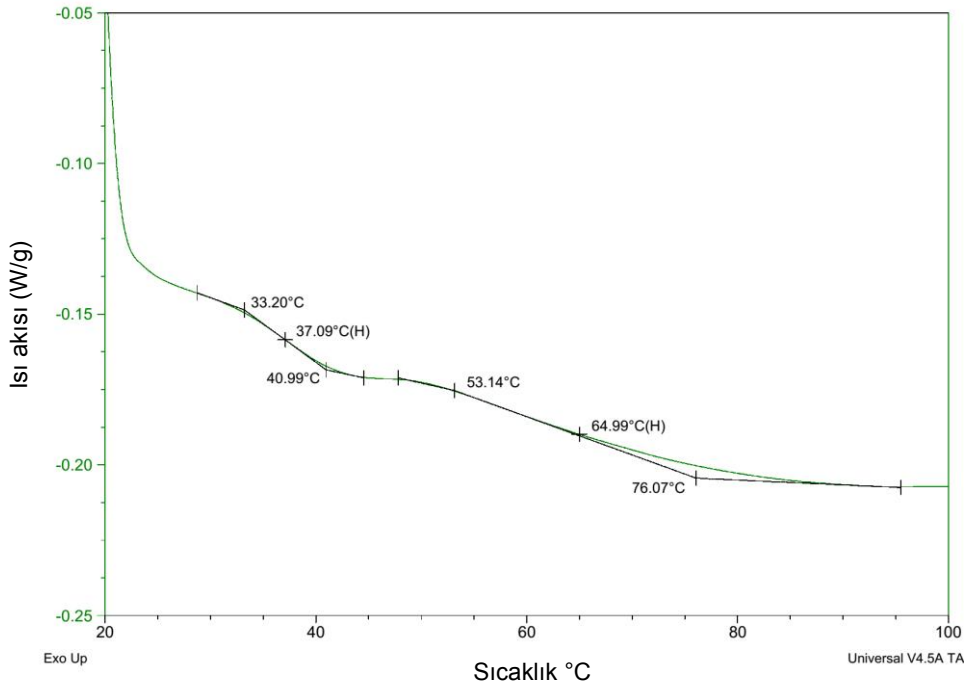
Şekil 4.5. Farklı oranlardaki şeker karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları

Çizelge 4.1. Sakkaroz ve glukozun farklı oranlardaki karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları

Örnek miktarları	T _g
%80 sakkaroz + %20 glukoz	49,25 °C
%60 sakkaroz + %40 glukoz	36,71 °C
%40 sakkaroz + %60 glukoz	33,66 °C
%20 sakkaroz + %80 glukoz	30,36 °C

4.1.4. Glukoz Şurubunun DSC Analizleri

Sert şekerlemelerin formülasyonunda büyük oranda bulunan glukoz şurubu Tg'yi etkileyen diğer bir parametredir. Daha önce yapılan çalışmalarda glukoz ve sakkarozun Tg'leri bulunmuştur. Glukoz ve sakkarozun dışında glukoz şurubunda bulunan maltoz, maltodekstrinler ve diğer yüksek moleküllü karbonhidratlar da sert şekerlemelerin bileşiminde bulunmaktadır. Bu nedenle katı haldeki glukoz şurubunun Tg'si sert şekerlemeler için önem kazanmaktadır. Bu amaçla 2'şer gram glukoz şurubu iki petri kabının yüzeyine ince bir film halinde yayılmıştır. Petri kapları etüvde 60 °C'de 2 gün boyunca bekletilmiştir. Böylelikle yüzeyde hızlı bir kuruma sağlayarak glukoz şurubundaki nem uzaklaştırılmıştır. Kuruyan glukoz şurubu petri kaplarının yüzeyinden kazınarak havada toz haline getirilmiştir. Kurutma sonucunda glukoz şurubundan kütlece %12 civarında nem uzaklaştırılmıştır. Kurutulmuş ve toz haline getirilmiş glukoz şurubunun DSC analizleri yapılmıştır. Elde edilen verilere göre iki adet Tg gözlemlenmiştir. Bunlar 38,14 °C ve 65,52 °C'dir. Şekil 4.6.'da kurutulmuş glukoz şurubunun termogramı verilmektedir. Bu sıcaklık değerleri sırasıyla glukozun ve sakkarozun camsı geçiş noktalarına yakın değerlerdir. Çizelge 4.2.'de ise kurutulmuş glukoz şurubunun ortalama camsı geçiş sıcaklıkları verilmektedir.



Şekil 4.6. Kurutulmuş glukoz şurubunun camsı geçiş sıcaklıkları

Çizelge 4.2. Kurutulmuş glukoz şurubunun camsı geçiş sıcaklıkları

Örnek no	1.Paralel	2.Paralel	Std sapma	Tg Ortalama (°C)
1.	37,09	39,19	1,05	38,14
2.	64,99	66,04	0,53	65,52

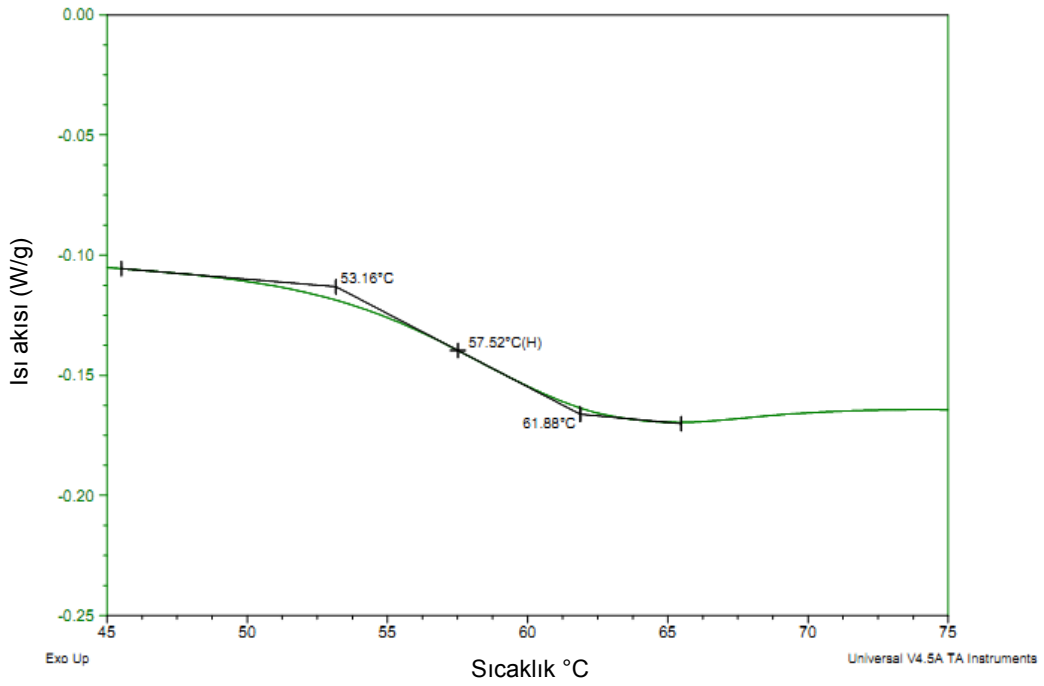
Glukoz şurubu sakkarozdan daha yüksek bir Tg'ye sahiptir. Bunun nedeni glukoz şurubunun içindeki oligosakkaritlerin katı glukoz şurubunun Tg'sini artırmasıdır. Bu nedenle sert şekerlemelere katılan mısır şuruplarının sert şekerlemelerin Tg'sini artırma özelliği vardır.

4.1.5. Sert Şekerleme Örneklerinin DSC Analizleri

Yüksek sıcaklığa sahip atmosfer koşullarında sert şekerlemeler camsı geçiş noktasına ulaşabilmektedir. Bu durum uzun vadede sert şekerlemelerde şekil deformasyonlarına ve hızlı nem alma problemlerine neden olabilmektedir. Bu nedenle sert şekerlemelerin bu sıcaklıklara dayanıklı olması gerekmektedir. Sert şekerlemelerin Tg'lerini belirlemek amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. Tg ile sert şekerlemelerin sıcaklığa dayanıklılıkları arasında doğru bir orantı vardır. Etüvde 50 °C sıcaklıkta bekletilen örneklerde şekil deformasyonları minimal düzeylerde gerçekleşmiştir. 60 °C sıcaklıkta bekletilen örneklerden glukoz şurubu oranı düşük olanlarda ise şekil deformasyonları daha fazla olmuştur. Çizelge 4.3.'e bakıldığında glukoz şurubu oranı azaldıkça Tg de azalmaktadır. Sert şekerlemelerde glukoz şurubunun katı bazda %38-60 aralığında kullanılması Tg'yi artırarak sert şekerlemelerin yüksek sıcaklığa dayanıklılığını artırmaktadır. Bu nedenle atmosferi sıcak ve kuru olan bölgelere gönderilen sert şekerlemelerin içeriğinde bu oranlarda glukoz şurubu kullanılması daha uygun olmaktadır. 1 numaralı sert şekerleme örneğinin DSC termogramı Şekil 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sert şekerlemelerin sakkaroz ve glukoz şurubu içerikleri (% katı madde) ile camsı geçiş sıcaklıkları

Örnek No	Sakkaroz %	Glukoz şurubu %	Tg (°C)
1	37,51	57,67	57,52
2	37,51	57,67	54,67
3	37,51	57,67	53,28
4	56,64	38,64	53,48
5	62,36	32,87	47,45
6	75,35	20,86	47,34
7	75,35	20,86	42,87
8	75,35	20,86	45,15



Şekil 4.7. Sert şekerleme örneğinin camsı geçiş sıcaklığı (Örnek no:1)

4.2. Sert Şekerlemelerin Fiziksel Analizleri

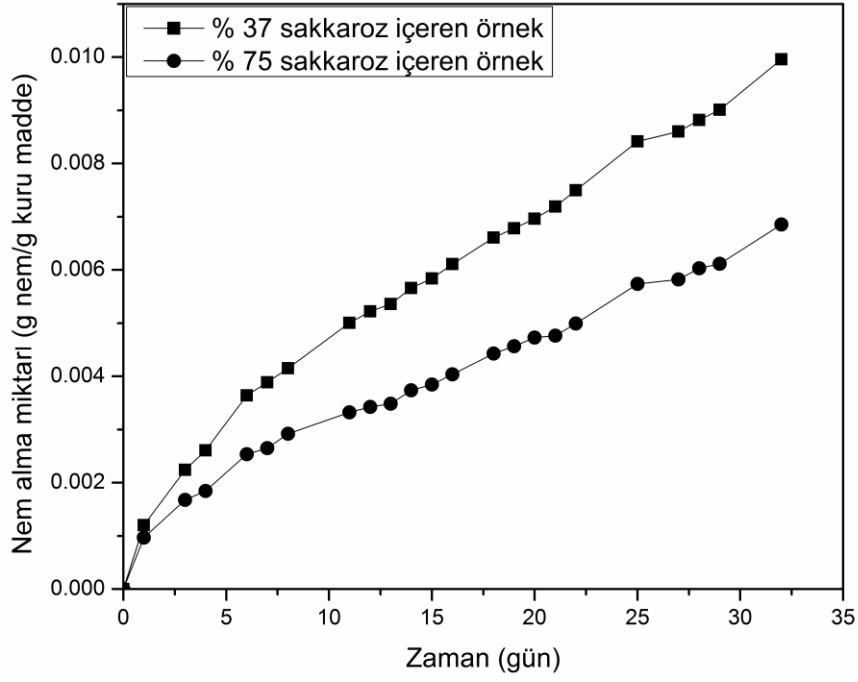
4.2.1. İklimlendirme Kabini Analizleri

Tez kapsamında yapılan bu çalışmada soğuk erime problemini test etmek amacıyla sert şekerlemelerin iklimlendirme kabiniinde 30 °C ve %65 bağıl nemde hızlandırılmış iklimlendirme kabini testleri yapılmıştır. Yapılan bu deneyde sıcak ve nemli ortamlarda duran farklı formülasyonlardaki sert şekerlemelerin dayanıklılıkları test edilmiştir. Böylece soğuk erime problemine en dayanıklı ürün formülasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. İklimlendirme kabiniinde duran sert şekerlemeler periyodik olarak tartılmıştır.

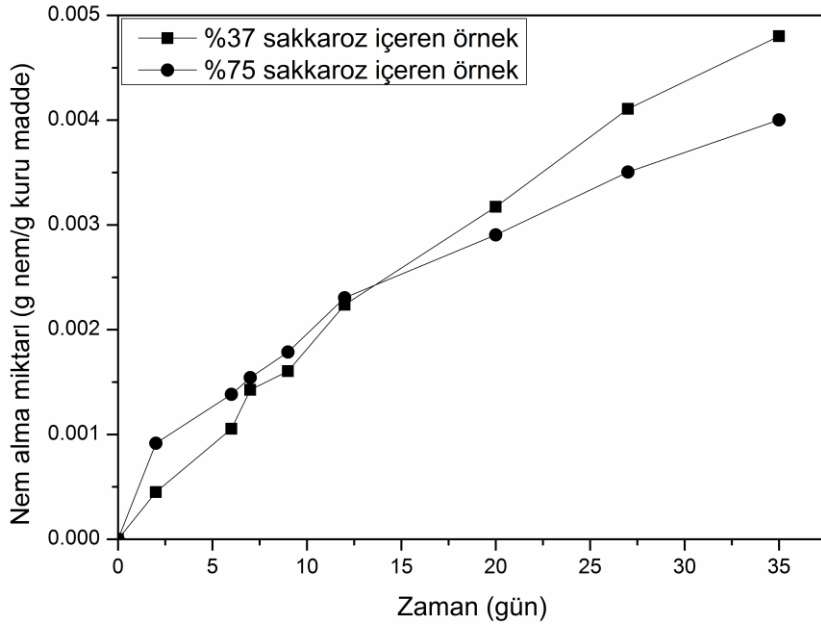
İlk aşamada 8 farklı formülasyona sahip sert şekerleme örnekleri iklimlendirme kabiniine ambalajlı olarak konulmuştur. Sert şekerlemelerin ağırlıkları 32 gün boyunca 1-2 günlük periyotlarla tartılmıştır. Sert şekerlemelerin sakkaroz ve glukoz şurubu içerikleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Ambalajlı sert şekerlemelerin zamana karşılık nem alma miktarları Şekil 4.8.'de verilmiştir. Aynı örnekler vakum altında hermetik olarak ambalajlanarak iklimlendirme kabiniine konulmuştur. Şekil 4.9.'de vakumla ambalajlanan örneklerin zamana karşılık nem alma miktarları verilmiştir. Ayrıca normal olarak ambalajlanan örnekler 8'li olarak, vakum olmadan hermetik olarak ambalajlanarak iklimlendirme kabiniine konulmuştur. Şekil 4.10.'da 8'li olarak ambalajlanan örneklerin zamana karşılık nem alma miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sert şekerlemelerin sakkaroz ve glukoz şurubu içerikleri (% katı madde)

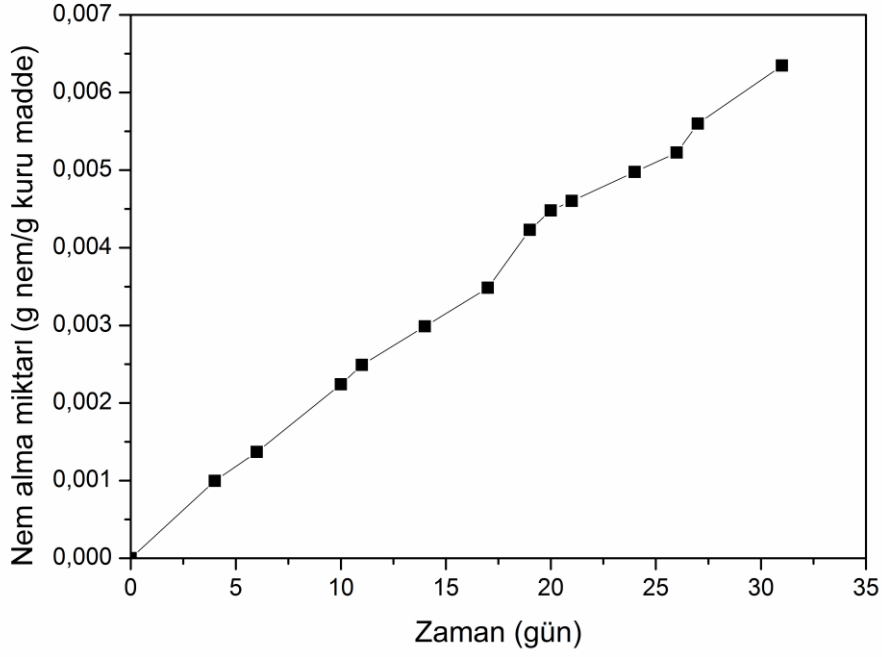
Örnek No	Sakkaroz %	Glukoz şurubu %
1	37,51	57,67
2	37,51	57,67
3	37,51	57,67
4	56,64	38,64
5	62,36	32,87
6	75,35	20,86
7	75,35	20,86
8	75,35	20,86



Şekil 4.8. Düşük ve yüksek sakkaroz oranlı normal ambalajlı sert şekerlemelerin zamana karşılık nem alma miktarları



Şekil 4.9. Düşük ve yüksek sakkaroz oranlı vakumla hermetik olarak ambalajlanan sert şekerlemelerin zamana karşılık nem alma miktarları



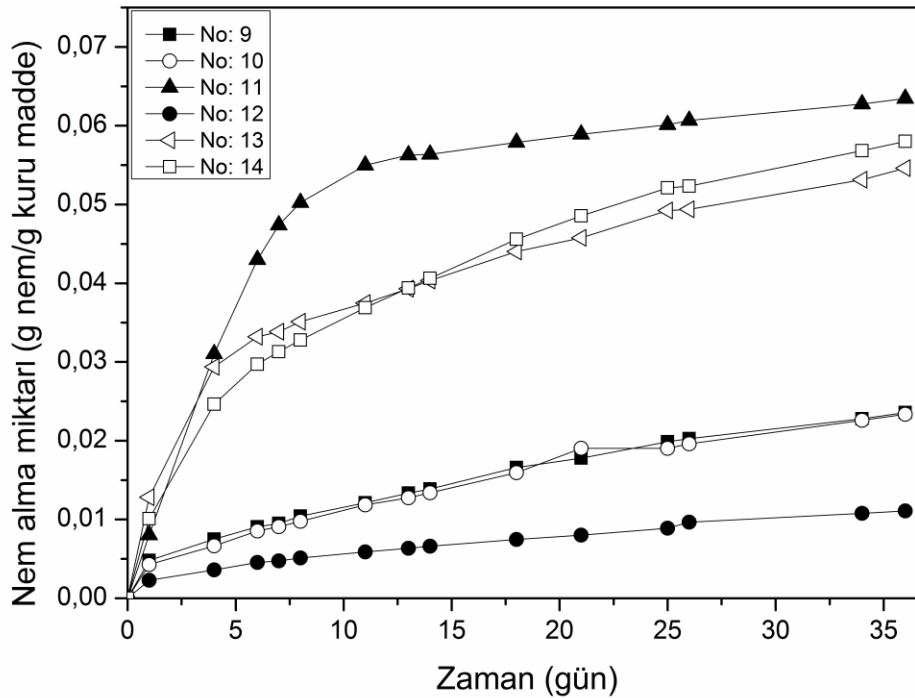
Şekil 4.10. Sekizli olarak hermetik kapatılan, normal olarak ambalajlanan sert şekerlemelerin zamana karşılık nem alma miktarı

Elde ettiğimiz verilere göre sert şekerlemelerde sakkaroz miktarı arttıkça sert şekerlemelerin nem absorblama miktarları azalmaktadır. Sakkaroz miktarı düşük olan örneklerde (1-4 nolu örnekler) nem absorblamaya bağlı olarak sert şekerlemelerin yüzeyinde soğuk erime görülmektedir. Bu örneklerin 32 gün sonunda nem alma miktarları 0,070 - 0,010 g nem/g kuru madde aralığında çıkmaktadır. Sakkaroz oranı daha yüksek olan örneklerde (5-8 nolu örnekler) ise yüzeyde kristallenmeye bağlı olarak matlaşma oluşmaktadır. Bu örneklerin 32 gün sonunda nem alma miktarları ise 0,040 - 0,060 g nem/g kuru madde aralığında çıkmaktadır. Elde edilen bu verilere göre sakkaroz oranının belirli bir seviyeye kadar yüksek olması nem çekmeyi azaltıcı bir faktördür. Vakumla ambalajlanan örnekler normal olarak ambalajlanan örneklerden daha az nem absorbladığı belirlenmiştir. 30. gün sonunda vakumla ambalajlanan örnekler normal ambalajlanan örneklere göre yaklaşık yarısı kadar nem absorbladığı tespit edilmiştir. Sert şekerlemelerin çoklu olarak hermetik ambalajlanması da nem absorblamayı azaltıcı bir faktördür. Sert şekerlemelerin ambalajlama metodu raf ömrünü artıran önemli bir etmendir.

İkinci aşamada glukoz ve maltoz şurubu kullanılan sert şekerlemelerin nem alma özellikleri incelenmiştir. Glukoz veya maltoz şurubu kullanılan 6 farklı formülasyonda sert şekerleme örnekleri hazırlanmıştır. Sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu, maltoz şurubu ve sitrik asit içerikleri Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Hazırlanan sert şekerleme örnekleri iklimlendirme kabine ambalajsız olarak konulmuştur. Sert şekerlemelerin zamana karşılık nem alma miktarları Şekil 4.11.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu, maltoz şurubu ve sitrik asit içerikleri (% katı madde)

Örnek No	Sakkaroz %	Glukoz Şurubu %	Maltoz Şurubu %	Sitrik asit %
9	75,91	21,02	0	1,09
10	57,58	39,35	0	1,09
11	38,20	58,73	0	1,09
12	75,91	0	21,02	1,09
13	57,58	0	39,35	1,09
14	38,20	0	58,73	1,09

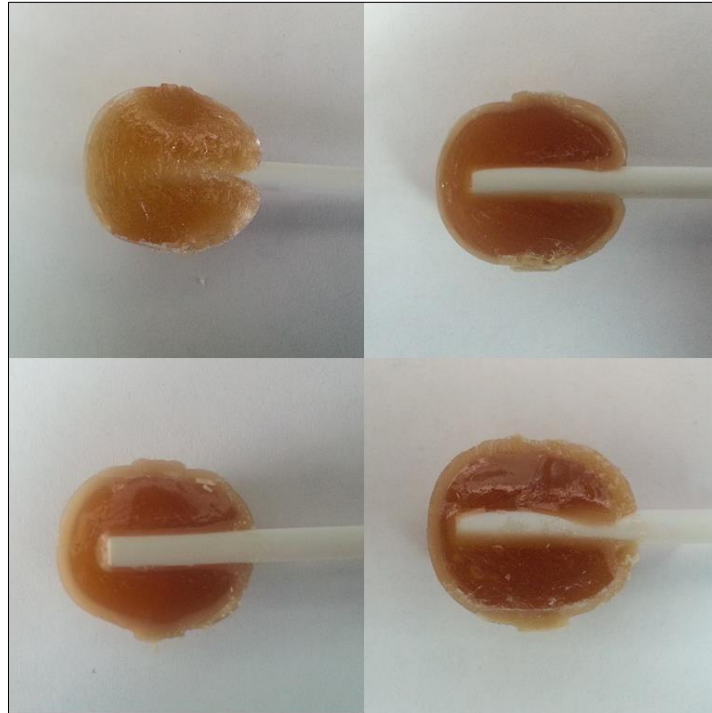


Şekil 4.11. 9-14 numaralı ambalajsız sert şekerleme örneklerinin zamana karşılık nem alma miktarları

11, 13 ve 14 numaralı örnekler büyük oranda nem çekip soğuk erimeye uğrayarak sıvı forma geçmişlerdir. 9,10 ve 12 numaralı örnekler ise şekillerini korumuşlardır. Bu örneklerin yüzeyinde herhangi bir yapışkanlık oluşmamıştır. Sert şekerleme formülasyonunda glukoz şurubu yerine maltoz şurubunun belirli oranlarda kullanılması daha iyi sonuç vermektedir. Bunun nedeni ise maltoz şurubunda bulunan maltozun glukozla göre daha az higroskopik olmasıdır.

4.2.2. Sert Şekerlemelerin Kesit Analizleri

Elde ettiğimiz veriler doğrultusunda iklimlendirme kabine konulan ve sakkaroz oranı yüksek olan sert şekerlemelerin dış kısmında mat bir tabaka oluşmaktadır. Sert şekerlemenin yüzeyindeki sakkaroz belirli bir nem miktarını absorbladıktan sonra kristallenmektedir. Bu mat tabakanın kalınlığı zaman ilerledikçe artmaktadır. Sert şekerlemelerin dış yüzeyinde oluşan bu mat tabaka doğal bir bariyer oluşturarak nemin şekerlemenin iç kısımlarına ilerlemesini yavaşlatmaktadır. Bu nedenle mat tabakanın kesit kalınlığı şekerlemenin neme direncini görebilmek için önemlidir. İklimlendirme kabine konulan aynı tür şekerlemeler belirli periyotlarla kırılarak kesit alanına bakılmıştır. Oluşan mat tabakanın belirli oranda arttığı görülmektedir. Aşağıda sert şekerlemelerin kesit alanları yer almaktadır (Şekil 4.12.).



Şekil 4.12. Sert şekerlemelerin kesit alanları

4.2.3. Sert Şekerlemelerin Nem Alma Hızlarının Belirlenmesi

4.2.3.1. Sert Şekerlemelerin Nem Adsorbsiyon İzotermi

A_w sistemin (gıda) buhar basıncı ile saf suyun buhar basıncı arasındaki oran olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle a_w , sabit bir sıcaklıkta gıdanın etrafını saran havanın denge bağıl nemidir [57, 58]. A_w aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

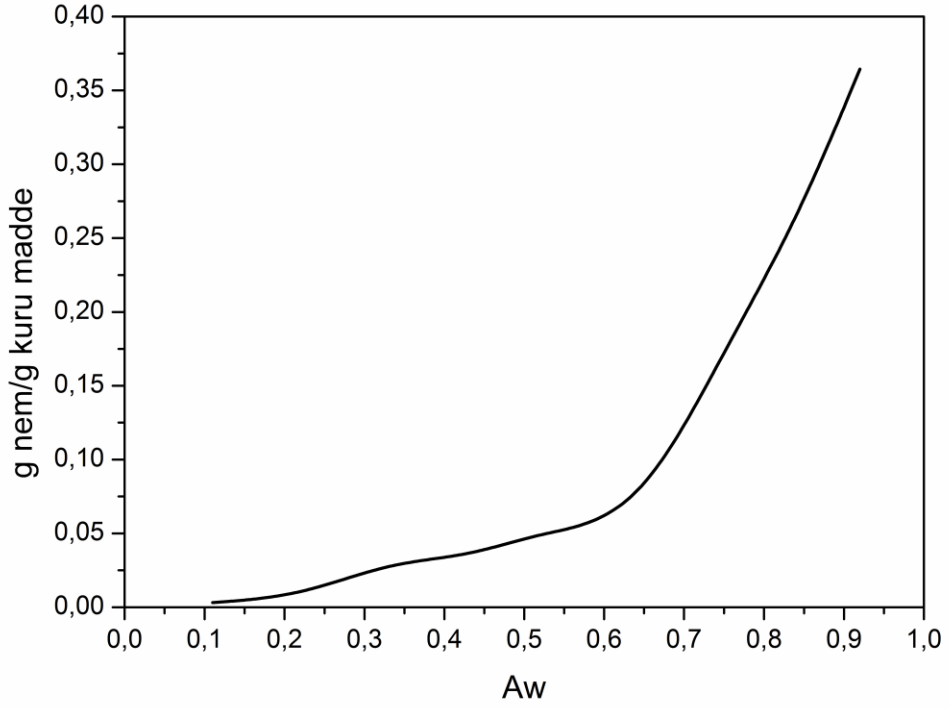
$$a_w = \frac{P}{P_0}$$

P : örnekteki nemin kısmi buhar basıncı

P_0 : aynı sıcaklıktaki suyun saf buhar basıncı

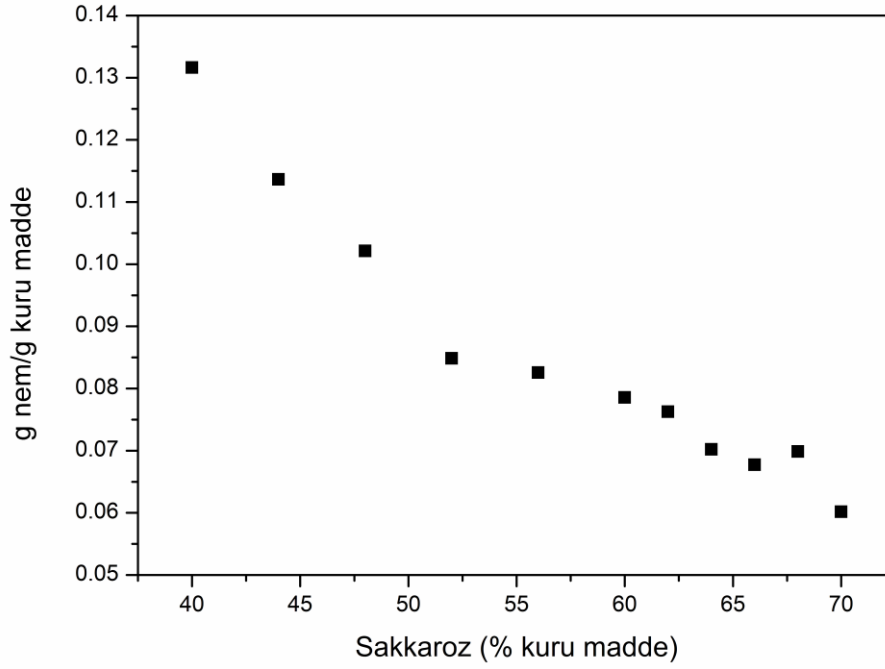
Gıdaların adsorbsiyon izotermi sabit sıcaklık ve basınçta a_w 'si ve denge nem içeriği ile kurulan termodinamik ilişkiyi tanımlamaktadır. Adsorbsiyon izotermi belirlenmesi kurutma ekipmanlarının optimizasyonu, ambalajların dizaynı; kalite, raf ömrü ve stabilitenin tahmini ve depolama sırasındaki nem değişimlerini anlamada çok önemli bir yere sahiptir [59]. İzotermi tipik görüntüsü sistemin bağıladığı suyu yansıtmaktadır. Zayıf bağlanan su molekülleri yüksek su aktivitesine neden olarak ürünün stabilitesini bozmaktadır. A_w ürünün kompozisyonuna, sıcaklığa ve bileşenlerin fiziksel özelliklerine bağlıdır. Gıdalarda adsorbsiyon izotermi gravimetrik, manometrik ve higrometrik olarak ölçülebilmektedir [60]. Bu çalışmada da kullanılan gravimetrik metotta ürünün ağırlığı dengeye ulaşıncaya kadar ölçüm yapılmaktadır [61].

Bu çalışmada sert şekerlemelerin nem adsorbsiyon izotermi belirleyerek farklı a_w değerlerinde adsorbladıkları nem miktarları bulunmuştur. Sert şekerleme örneğinin nem adsorbsiyon izotermi Şekil 4.13.'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Sert şekerlemenin nem adsorbsiyon izotermi

Sert şekerlemeler %60-70 bağıl nem aralığından itibaren atmosferden aşırı miktarda nem adsorblayarak sıvı hale geçmektedirler. 0,65 a_w 'deki atmosfer koşullarında ve 30 °C'de tutulan sert şekerleme örneklerinin dengeye ulaştığında, % sakkaroz içeriğine karşılık birim kuru madde başına adsorbladığı nem miktarları Şekil 4.14.'te verilmiştir. Şekil 4.14.'te de görüldüğü üzere sakkaroz oranı arttıkça sert şekerlemelerin nem adsorblama miktarları da azalmaktadır.



Şekil 4.14. 0,65 a_w 'de dengeye gelmiş farklı sakkaroz içerikli sert şekerlemelerin birim kuru madde başına adsorbladığı nem miktarları

4.2.3.2. Sert Şekerlemelerin Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

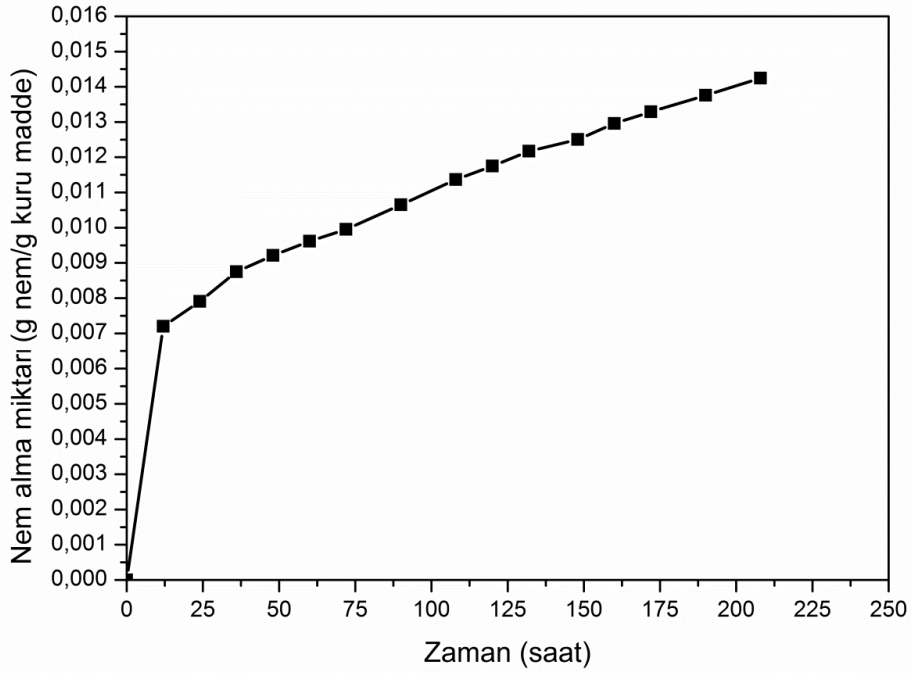
Suyun efektif difüzyon katsayısı (D) gıdaların çeşitli fiziksel özelliklerine ve çevre koşullarına bağlı bir sabittir [62]. Karbonhidratlar yüksek sıcaklıklarda suda daha fazla çözüldüğünden dolayı higroskopikliği artmaktadır. Bundan dolayı bazı şekerler izotermelerinde gösterdiklerinin tersine bir trend göstermektedir [63]. Kompleks matrislerdeki kütle transferinde moleküler difüzyonun yanı sıra başka mekanizmalar da rol oynamaktadır. Efektif difüzyon hızı kütle transfer özelliklerini açıklamada kullanılan bir terimdir. Katılardaki suyun D'si bütün transport özelliklerini kapsayan ve sürücü gücü konsantrasyon farkı olan efektif difüzyon hızı olarak tanımlanmıştır. Suyun difüzyon hızı gıdalar için önemli bir yere sahiptir. Çünkü gıdaların stabilitesinde ve depolama sırasında kalite parametresi olması su önemli bir faktördür. Difüzyon katsayısının belirlenebilmesi için denge nem miktarına ihtiyaç vardır. Sabit sıcaklıkta denge nem miktarı gıdaların izotermelerinden elde edilebilmektedir [64].

Sert şekerlemelerin nem alma hızlarının ve difüzyon katsayılarının belirlenebilmesi amacıyla ilk aşamada 17 farklı sert şekerleme formülasyonu hazırlanmıştır. Her örnekten üç adet paralel hazırlanmıştır ve paralellerin ortalamaları alınmıştır. Sert şekerlemelerin sakkaroz içerikleri %40 ile %70 aralığındadır. Çizelge 4.6.'da sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu ve maltoz şurubu içerikleri yer almaktadır.

Çizelge 4.6. Sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu ve maltoz şurubu içerikleri (% katı madde)

Örnek No	Sakkaroz %	Glukoz Şurubu%	Maltoz Şurubu%
1	40	60	-
2	44	56	-
3	48	52	-
4	52	48	-
5	56	44	-
6	60	40	-
7	62	38	-
8	64	36	-
9	66	34	-
10	68	32	-
11	70	30	-
12	60	-	40
13	62	-	38
14	64	-	36
15	66	-	34
16	68	-	32
17	70	-	30

İklimlendirme kabine ambalajsız olarak konulan sert şekerlemelerin ağırlıkları belirli periyotlarla ölçülmüştür. Ancak 1-5 nolu örnekler birinci günün sonunda soğuk erimeye uğrayarak sıvı forma geçtikleri için 6-17 nolu 12 örnek değerlendirilmeye alınmıştır. Elde edilen verilerden zamana karşılık birim kuru maddeye düşen nem miktarları grafiği çizildiğinde iki ayrı bölge olduğu görülmüştür (Şekil 4.15.).

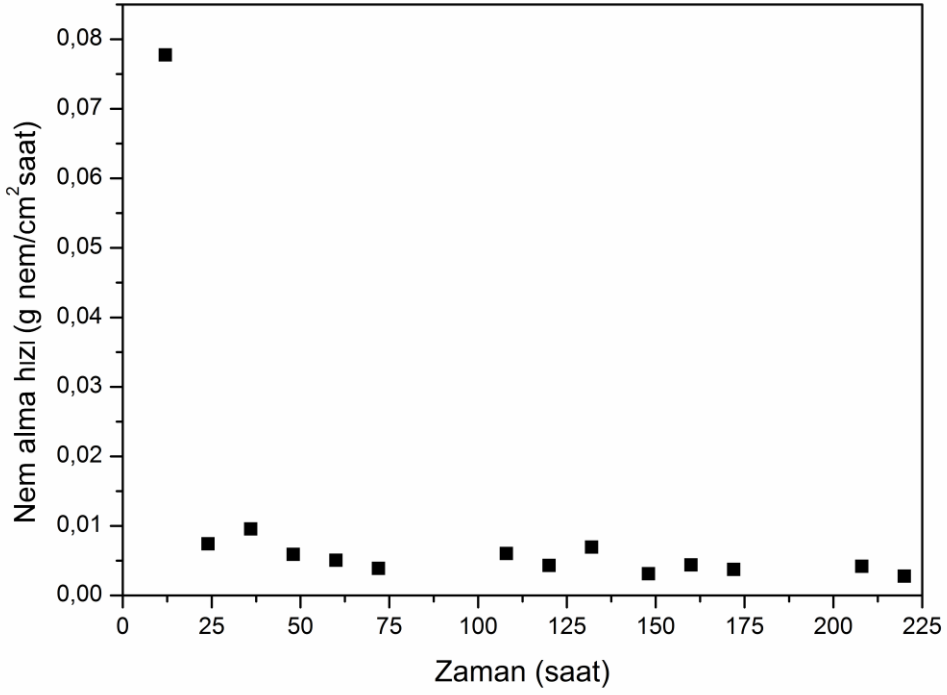


Şekil 4.15. Ambalajsız sert şekerlemelerin birim zamana karşılık birim kuru madde başına absorbladığı nem miktarı

İlk 24 saatte sert şekerlemeler hızlı bir şekilde nem absorbe etmektedir. 24 saatten sonra nem sert şekerlemelerin merkezine doğru difüze olmaktadır ve nem alma hızı ilk 24 saate göre göreceli olarak azalmaktadır. Sert şekerlemelerin nem alma hızlarına bakıldığında ise ilk 24 saatten sonra nem alma hızı büyük oranda azalmaktadır (Şekil 4.16.). Nem alma hızı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$R = \frac{W_s}{A} \times \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Formülde R (g nem/cm² saniye) nem alma hız ifadesi, W_s (g) kuru madde, A (cm²) yüzey alanı, Δx (g nem/g kuru madde) birim kuru maddeye karşılık gelen nem miktarları arasındaki fark ve Δt (saat) zamanların farkıdır.

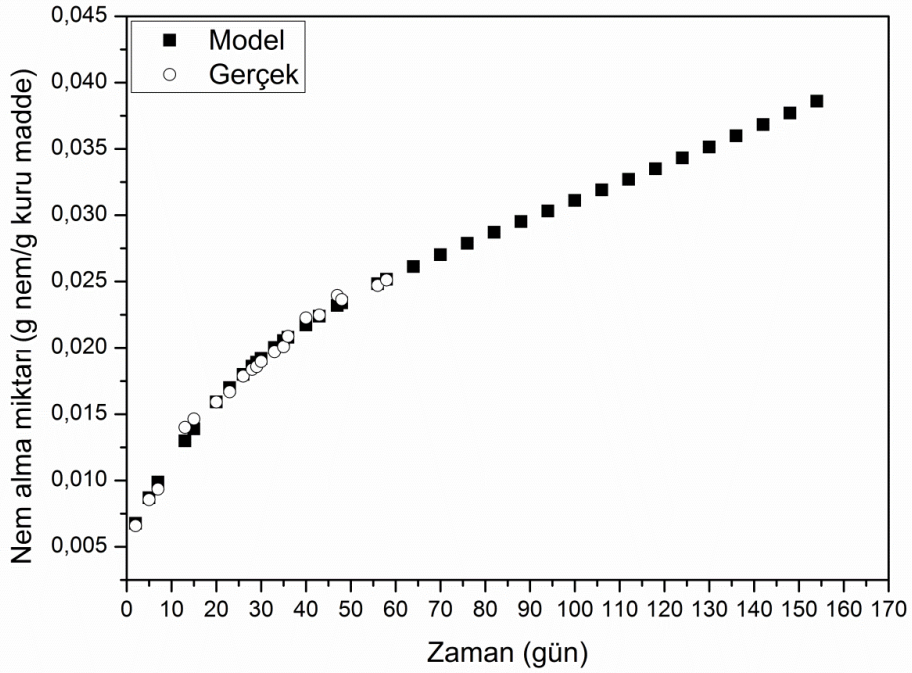


Şekil 4.16. Sert şekerlemenin birim zamana karşılık nem alma hızları

Şekil 4.15.'deki ilk 24 saatten sonra başlayan ikinci bölgedeki davranış incelenirse birim zamana karşılık birim kuru maddeye düşen nem miktarı grafiği çizildiğinde üssel bir fonksiyon elde edilmektedir. Fonksiyonun elde edilmesi için MatLab programının Curve Fitting alet kutusu kullanılmıştır. Elde edilen fonksiyon grafiği Şekil 4.17.'de gösterilmiştir. Aşağıda türetilen denklem yer almaktadır. Türetilen denklem 6 - 17 numaralı örneklerin tamamına uyum sağlamaktadır.

$$f(t) = (a \times e^{bt}) + (c \times e^{dt})$$

Formülde t zamanı göstermektedir. a, b, c ve d harfleri ise sabitlerdir. Bu sabitler her bir sert şekerleme formülasyonu için farklı değerler almaktadır.



Şekil 4.17. Gerçek örnekler ve modelin birim zamana karşılık nem alma grafiği

Difüzyon katsayısı maddelerin diğer maddeleri absorbe etme hızlarını belirleyen bir katsayı olduğundan difüzyon katsayısının belirlenmesi sert şekerlemelerin nem alma karakteristiklerini belirlemede önemli bir yere sahiptir. Bu nedenden dolayı sert şekerlemelerin difüzyon katsayıları belirlenmiştir. İlk aşamada difüzyon katsayısının sakkarozun oranına bağlılığına ve mısır şurubu türünün etkisine bakılmıştır. Difüzyon sabiti bulunurken McBain tarafından açıklanan sonsuz tabakalar için ikinci Fick yasası denklemini kullanılmıştır (Eş. 4.1.) [65]:

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left[e^{-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{l^2}} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25\pi^2 Dt}{l^2}} \dots \right] \quad (\text{Eş. 4.1.})$$

McBain serisi birinci terimden itibaren kesilirse (Eş. 4.2):

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}} \quad (\text{Eş. 4.2.})$$

Eş. 4.2. türetilirse (Eş. 4.3.):

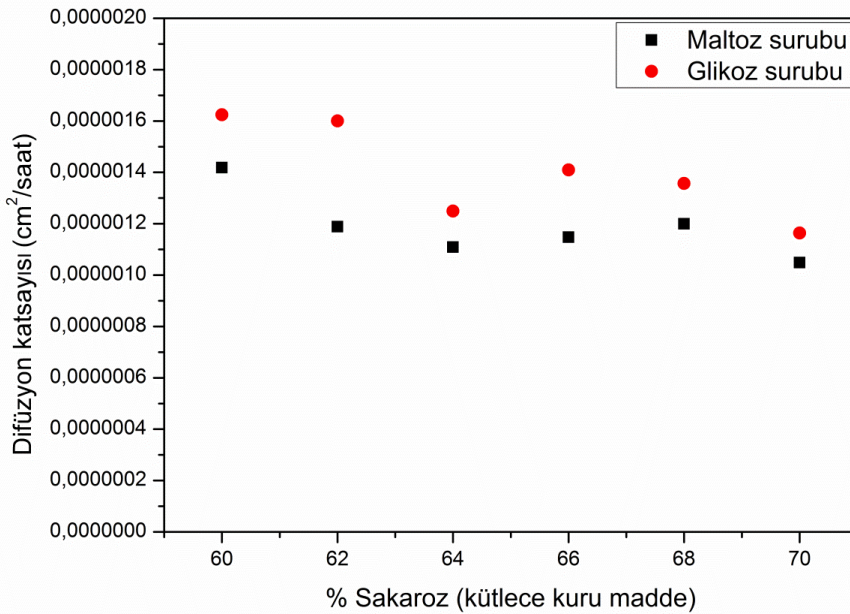
$$\log \left[\frac{\pi^2}{8} \left(1 - \frac{Mt}{M^\infty} \right) \right] = \frac{\pi^2 Dt}{l^2} \quad (\text{Eş. 4.3.})$$

Mt değeri sert şekerlemelerin t anındaki ağırlığı, M^∞ değeri denge ağırlığı, D difüzyon katsayısı, l kalınlık ve t de zamandır. M^∞ değeri sert şekerlemelerin % 65 bağıl nemde gösterdikleri denge nem miktarıdır.

Eş. 4.3.'teki ($\log [(\pi^2/8)(1 - (Mt/M^\infty))]$) ifadesi zamana karşılık grafiğe çizildiğinde doğrusal bir grafik elde edilmektedir. Elde edilen grafiğin eğimi aşağıdaki eşitliğe (Eş. 4.4.) konulduğunda difüzyon katsayısı bulunmaktadır.

$$D = \text{eğim} \left(\frac{l^2}{\pi^2} \right) \quad (\text{Eş. 4.4.})$$

Sert şekerlemelerin içerdikleri % sakkaroz miktarlarına karşılık difüzyon katsayıları çizildiğinde Şekil 4.18.'deki grafik elde edilmektedir. Sert şekerlemelerde sakkaroz miktarı arttıkça difüzyon katsayısı azalma eğilimi göstermektedir. Maltoz şurubu kullanılan örnekler glukoz şurubu kullanılan örneklere göre daha düşük difüzyon katsayılarına sahiptir.



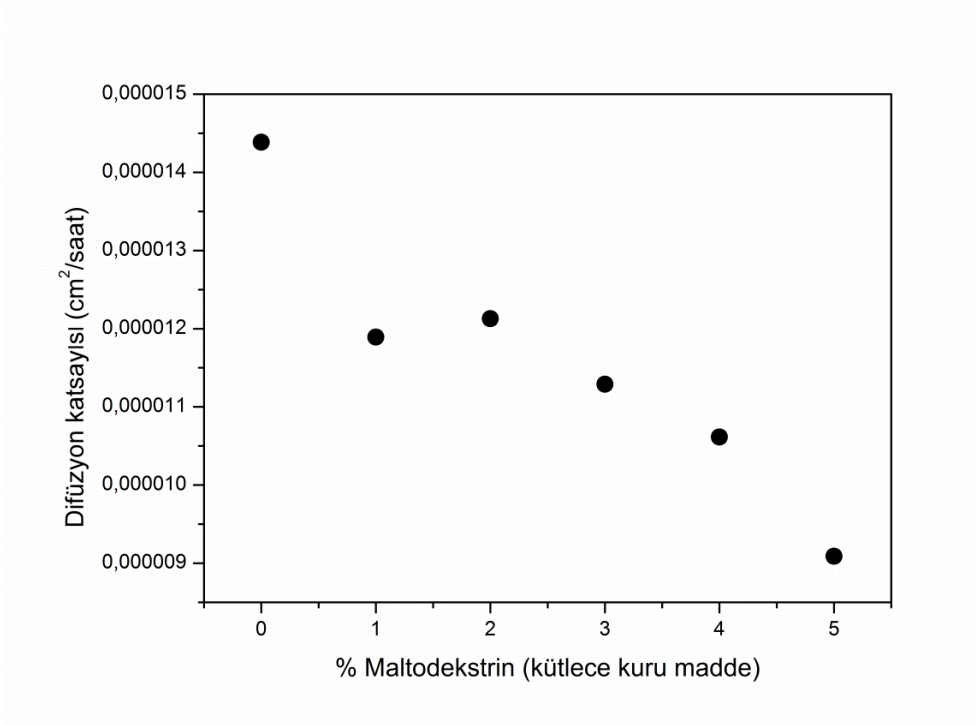
Şekil 4.18. Glukoz ve maltoz şurubu içeren sert şekerleme örneklerinin içerdiği % sakkaroz miktarına karşılık difüzyon katsayıları

İkinci aşamada sert şekerlemelerde nem absorpsiyonu üzerine maltodekstrin miktarının etkisini görebilmek amacıyla 5 farklı maltodekstrin içeriğine sahip örnekler üretilmiştir. Sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu ve maltodekstrin içerikleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Sert şekerlemelerin sakkaroz, glukoz şurubu ve maltodekstrin içerikleri (% katı madde)

Örnek No	Sakkaroz (%)	Glukoz Şurubu (%)	Maltodekstrin (%)
18	64	29	1
19	64	28	2
20	64	27	3
21	64	26	4
22	64	25	5

Şekil 4.19.'da görüldüğü üzere sert şekerlemelerde maltodekstrin miktarı arttıkça sert şekerlemelerin difüzyon katsayısı azalmaktadır. Difüzyon katsayısı azaldığı için sert şekerlemelerin nem alma hızları da azalmaktadır.

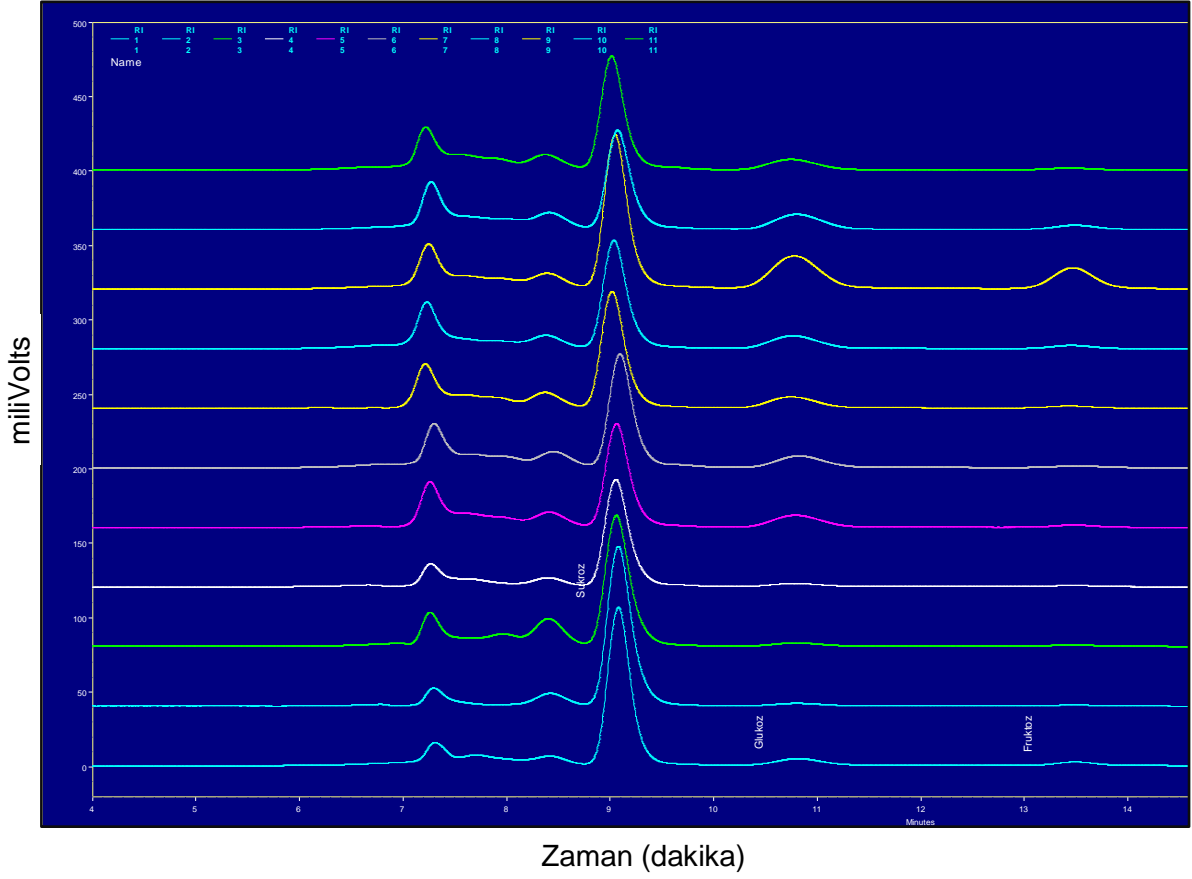


Şekil 4.19. Sert şekerlemelerdeki kütlece % maltodekstrin oranlarına karşılık difüzyon katsayıları

4.3. HPLC ile Şeker Analizi

Yurt içinde ve yurt dışında satılan sert şekerlemelerin bir kısmı yüksek neme ve sıcaklığa dayanıklı iken bir kısmı ise bu koşullarda tekstürel özelliklerini kaybetmişlerdir. Bu durumu belirleyen en önemli etmen satılan sert şekerlemelerin karbonhidrat kompozisyonlarıdır. Dayanıklı ve dayanıksız sert şekerleme örneklerinin karbonhidrat oranlarının HPLC ile belirlenmesi, problemsiz ürün geliştirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Karbonhidrat ve diğer organik maddelerin analizinde HPLC yaygın olarak kullanılan bir analiz metodudur [66].

Sert şekerlemelerin karbonhidrat bileşenleri olan glukoz, fruktoz ve sakkarozun araştırılması amacıyla yurt dışından ve yurt içinden örnekler temin edilmiştir. Yurt dışından getirilen örnekler özellikle güney asya piyasasından temin edilmiştir. Bunun nedeni bu bölgeden alınan sert şekerlemelerde (1,2 ve 3 numaralı örnekler) herhangi bir soğuk erime problemi yaşanmamıştır. Yurt içinde üretilen (4, 5, 6, 7, ve 8 numaralı örnekler) sert şekerlemelerde ise sıcak ve nemli bölgelerde soğuk erime problemi yaşanmıştır. Tüm sert şekerleme örneklerinin HPLC analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen grafik Şekil 4.20.'de verilmiştir. HPLC analiz sonuçları Çizelge 4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Glukoz, fruktoz ve sakkarozun HPLC grafiği

Çizelge 4.8. Yurt dışından (1, 2 ve 3 numaralı örnekler) ve yurt içinden (4, 5, 6, 7 ve 8 numaralı örnekler) temin edilen sert şekerleme örneklerinin glukoz, fruktoz ve sakkaroz içerikleri (% katı madde)

No	Sakkaroz (%)	Glukoz (%)	Fruktoz (%)	Toplam (%)
1	61,92	4,96	2,03	68,90
2	65,98	1,73	0,00	67,71
3	53,56	1,75	0,66	55,97
4	41,51	9,27	1,07	51,85
5	45,09	8,80	1,00	54,89
6	43,43	9,76	1,66	54,85
7	39,83	11,57	2,53	53,93
8	44,96	8,04	1,11	54,10

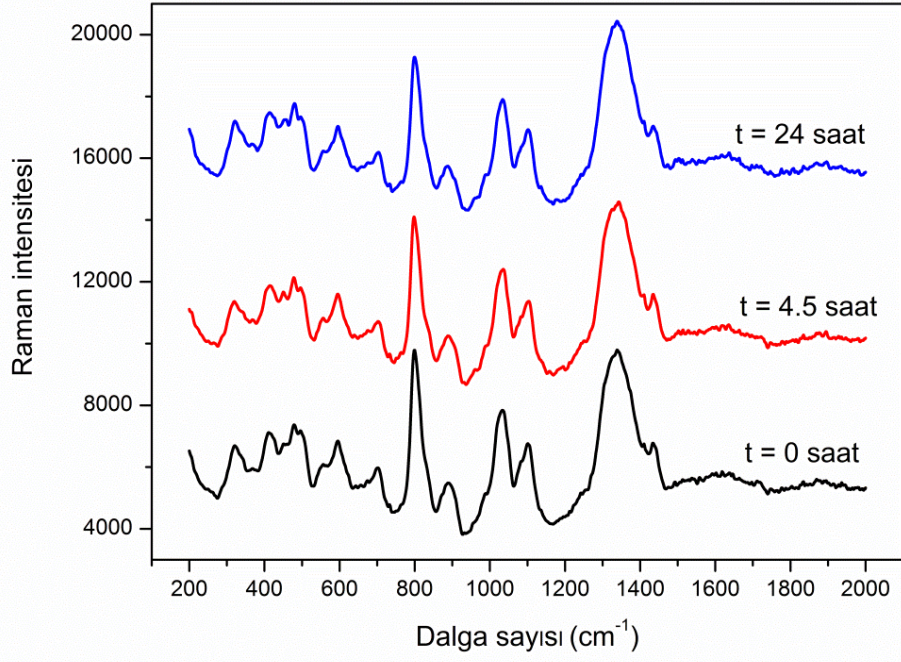
Yapılan HPLC analizi sonucunda yurt dışından gelen örneklerde yerli markalara göre daha yüksek sakkaroz ve daha düşük glukoz oranı bulunmuştur. Glukoz oranının düşük olması mısır şurubunun daha düşük oranlarda kullanıldığının bir göstergesidir. Fruktoz miktarı ise yurt içinden gelen örneklere oranla yurt dışındaki örneklerde daha düşük miktarlarda bulunmuştur. Tez kapsamında daha önce yapılan soğuk erimeyle ilgili yapılan çalışmada yüksek sakkaroz içeriğine sahip ürünlerin daha az nem absorbladıkları görülmüştür. Bu sonuçlar ile HPLC analizleri birbiriyle uyum göstermektedir.

4.4. Raman Spektroskopisiyle Şekerlerin Karbonhidrat İçeriğinin Belirlenmesi

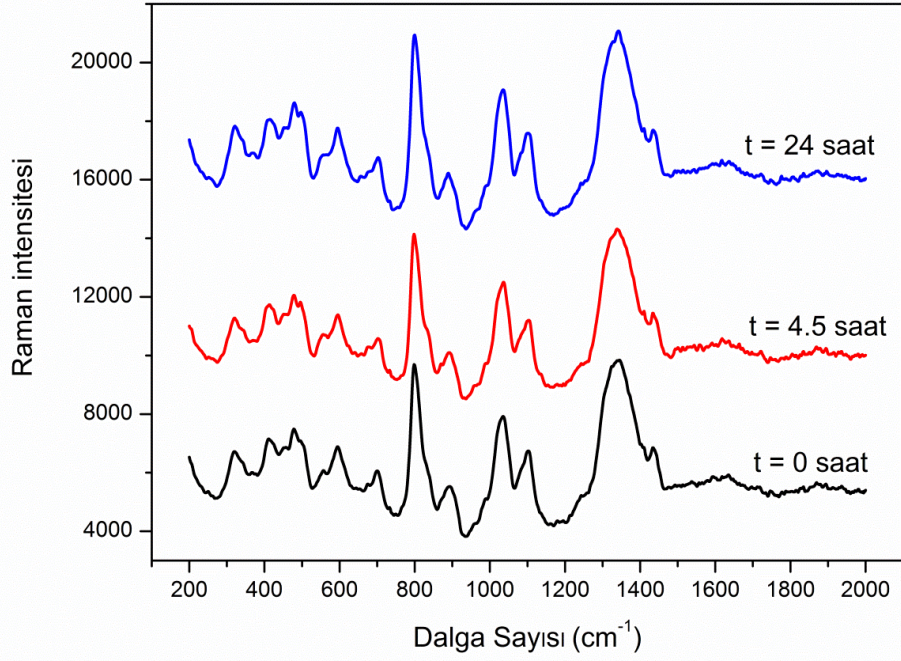
Sert şekerlemelerdeki karbonhidrat içeriğinin belirlenmesi amacıyla hızlı, ekonomik ve güvenilir bir yöntem geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında Raman spektroskopisi temel alınarak karbonhidrat içeriğinin belirlenmesine yönelik bir yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır.

4.4.1. Saf Suda ve Tamponda Çözülmüş Sert Şekerlemelerin Farklı Zamanlardaki Raman Spektrumları

Raman spektroskopisi analizlerinde sert şekerleme ve karbonhidrat ölçümleri çözelti ortamında Raman viallerine konularak yapılmaktadır. Bu nedenle sert şekerlemelerin çözelti ortamında stabil kalması ölçümün doğruluğu açısından önemlidir. Burdan yola çıkarak, sert şekerlemeler hem saf suda hem de fosfat tamponunda (pH = 7,0) çözülerek oda koşullarında zamanın çözeltiliye olan etkisi incelenmiştir. Sert şekerleme çözeltilerinin, hazırlandıktan itibaren farklı sürelerde ve oda koşullarında Raman spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Elde edilen Raman spektrumları Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.'de verilmiştir. Grafiklerde spektrumların kolay görülebilmesi amacıyla kaydırma (offset) yapılmıştır.



Şekil 4.21. Saf suda çözülmüş sert şekerlemelerin farklı zamanlardaki Raman spektrumları (offset uygulanmış)



Şekil 4.22. Fosfat tamponunda çözülmüş sert şekerlemelerin farklı zamanlardaki Raman spektrumları (offset uygulanmış)

Yukarıdaki grafiklere bakıldığında en fazla bir gün süreyle tutulan çözeltilerin Raman bantlarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre saf su veya tampon çözeltisinde hazırlanan şeker çözeltilerinin oda koşullarında bir gün süresince yapılarının değişmeyeceği ve Raman ölçümlerinin sıvı ortamda alınmasının şekerlerin spektrumlarını etkilemeyeceği anlaşılmıştır. Bu nedenle sert şekerlemelerin Raman spektrometresi analizlerinin çözelti ortamında yapılması deneyin doğruluğu açısından bir sorun teşkil etmemektedir.

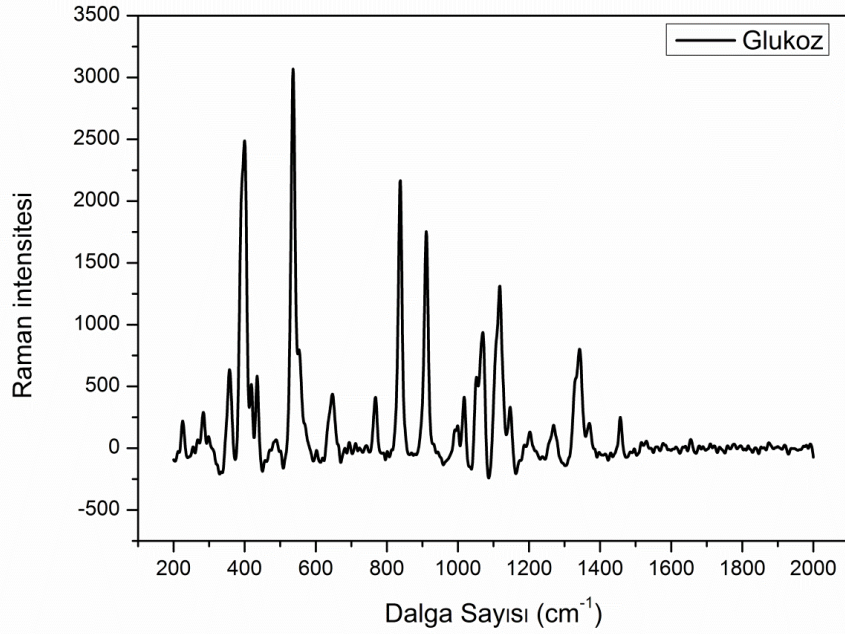
4.4.2. Glukoz, Fruktoz ve Sakkarozun Raman Spektrumları

Glukoz, fruktoz ve sakkarozun parmak izi spektrumlarında kuvvetli bantlar mevcuttur. Glukoz ve fruktozdan oluşan bir disakkarit olan sakkarozun spektrumunda kendisini oluşturan monosakkaritlerin Raman pikleri biraz kaymış olarak da olsa bulunmaktadır. Sakkaroz molekülündeki monosakkaritlerin yapısal değişimleri sakkarozun piklerindeki değişimlerin temel nedenidir [67]. Aşağıda glukoz, fruktoz ve sakkarozun Raman pikleri verilmiştir.

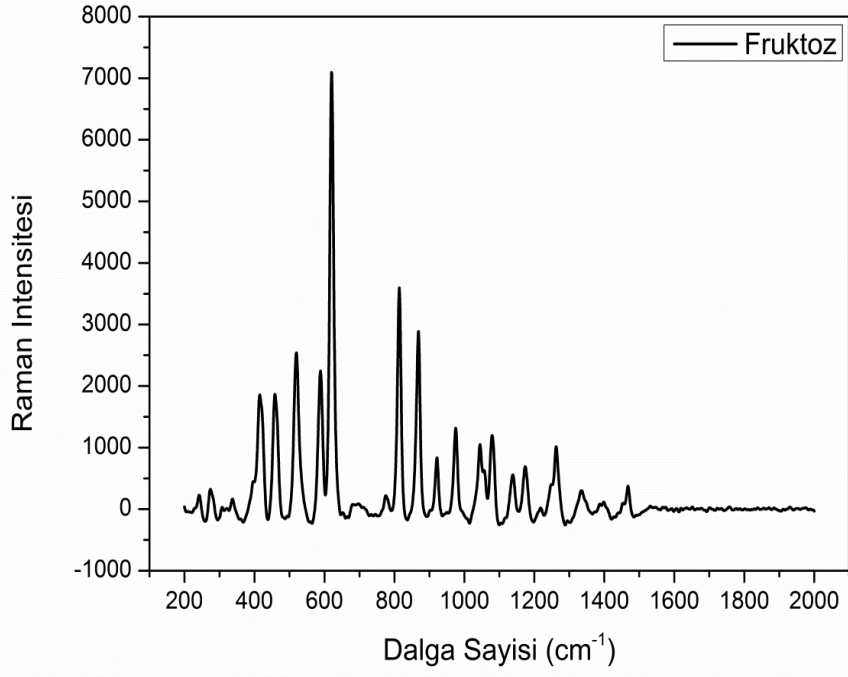
Glukoz: 200–500 cm^{-1} aralığında, $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{C}-\text{O})$ ve $\tau(\text{C}-\text{C})$ bağları glukozun temel iskelet titreşim hareketlerini göstermektedir [68-70]. 415 ve 437 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla α ve β -glukozun $\delta(\text{C}2-\text{C}1-\text{O}1)$ bağının bükülmesiyle ilişkilidir. 523 cm^{-1} 'deki kuvvetli bant glukozun iskelet titreşimini göstermektedir [69]. 838 ve 856 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla $\nu(\text{C}-\text{C})$ ve $\delta(\text{C}1-\text{H}1)$ bağlarının titreşimlerini göstermektedir [71, 69]. 820 ve 950 cm^{-1} arasındaki bantlar, glukoz ve fruktozun $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ ve $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ bağlarının spesifik titreşimleridir [67]. 1106 cm^{-1} 'deki bant $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ bağının açılma-bükülme hareketini göstermektedir [72].

Fruktoz: 314 ve 353 cm^{-1} 'deki bantlar fruktozun piranoid ve furanoid formlarındaki $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ bağının halka titreşimini göstermektedir [69]. 631 cm^{-1} 'deki kuvvetli bant halka yapısının deformasyonu ile alakalıdır. 709 cm^{-1} 'deki bant fruktozun iskelet titreşimini göstermektedir [73]. 800 cm^{-1} 'deki bant fruktopiranozdaki $\nu(\text{C}-\text{C})$ titreşimi ile alakalıdır. 870 cm^{-1} 'deki kuvvetli bant C-O-C halkasal alkil eterleriyle ilişkilendirilmiştir. 1028 ve 1054 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla piranoid ve furanoid halkalarının $\nu(\text{C}-\text{O})$ titreşimini göstermektedir. 1074 cm^{-1} 'deki bant C-O-C halkasal alkil eterleriyle ilişkilendirilmiştir [71, 69].

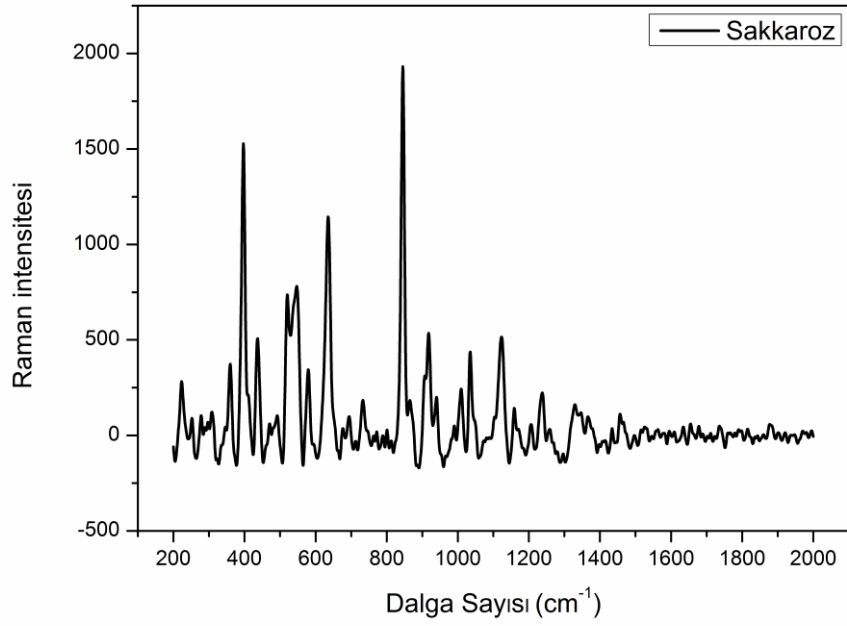
Sakkaroz: 419 cm^{-1} 'deki bant fruktozun piranoid halkasındaki $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ bağının halkasal titreşim hareketini göstermektedir. Bu bant 300 ve 500 cm^{-1} spektral aralığını domine etmektedir [74, 69]. 544 cm^{-1} 'deki bant glukosil alt birimlerinin üzerindeki C1'in α -glukozidik bağlarıyla ilişkilendirilmiştir. 744 ve 800 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla fruktopiranoz ve fruktofurnozun $\nu(\text{C}-\text{C})$ bağından kaynaklanmaktadır. Glukoz halkasındaki glukozidik bağı bu bağların kaymasına neden olmaktadır [69]. 1127 cm^{-1} 'deki bant C-OH deformasyonundan kaynaklanmaktadır [71]. Şekil 4.23.'de, Şekil 4.24.'te ve Şekil 4.25.'te sırasıyla glukoz, fruktoz ve sakkarozun Raman spektrumları verilmektedir.



Şekil 4.23. Glukozun Raman spektrumu



Şekil 4.24. Fruktozun Raman spektrumu



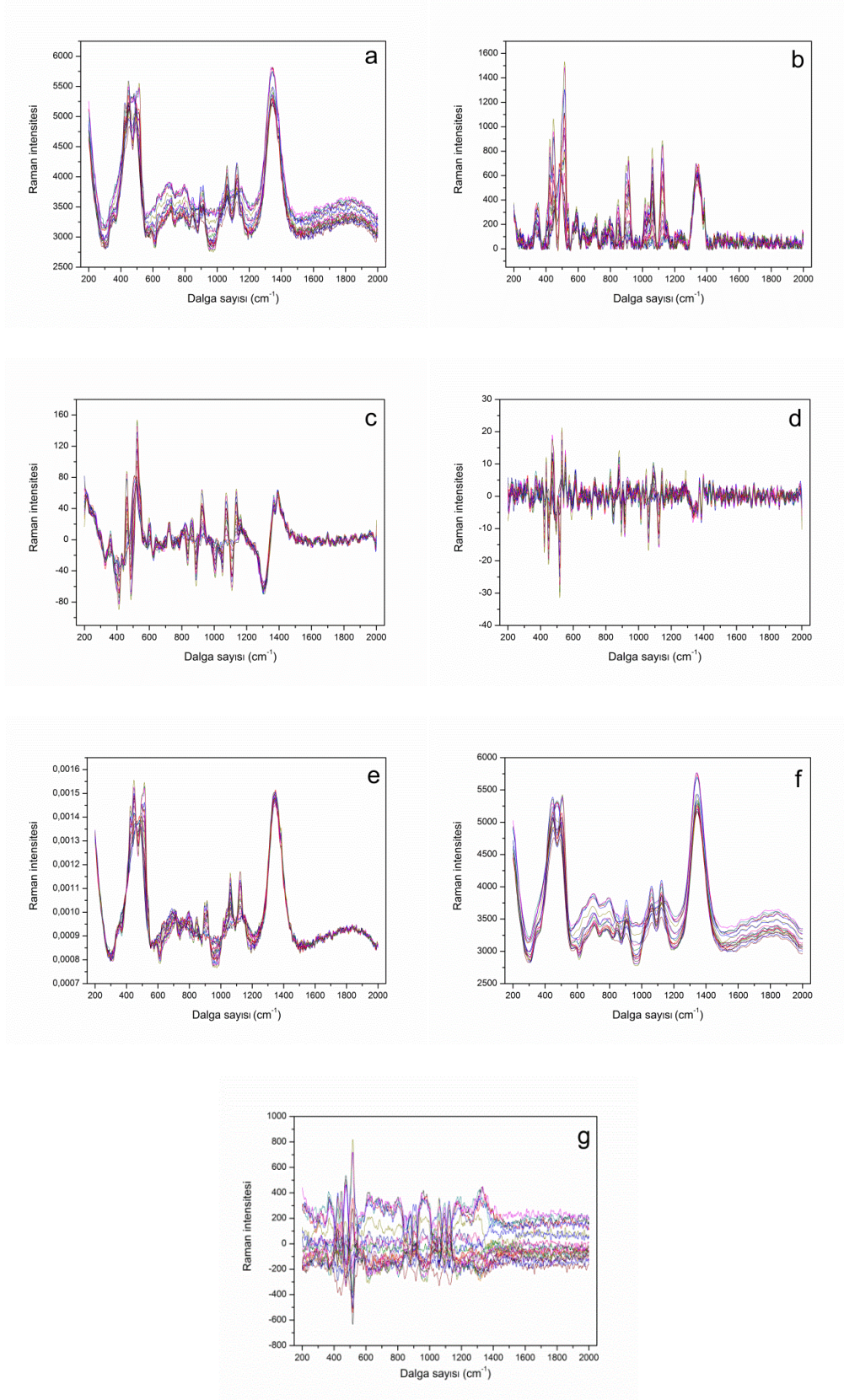
Şekil 4.25. Sakkarozun Raman spektrumu

4.4.3. Glukoz, Fruktoz ve Sakkarozun Kalibrasyon Eğrilerinin Çıkarılması

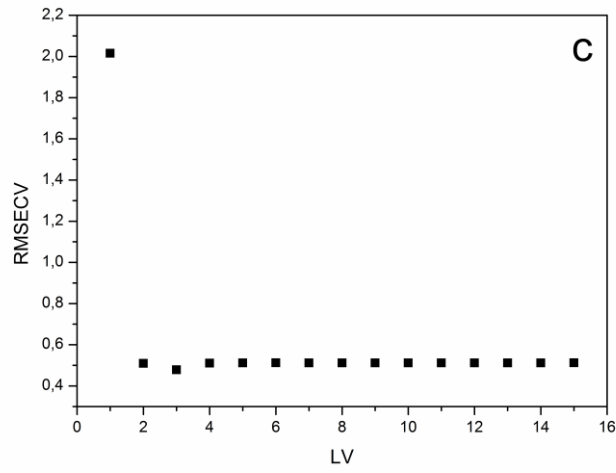
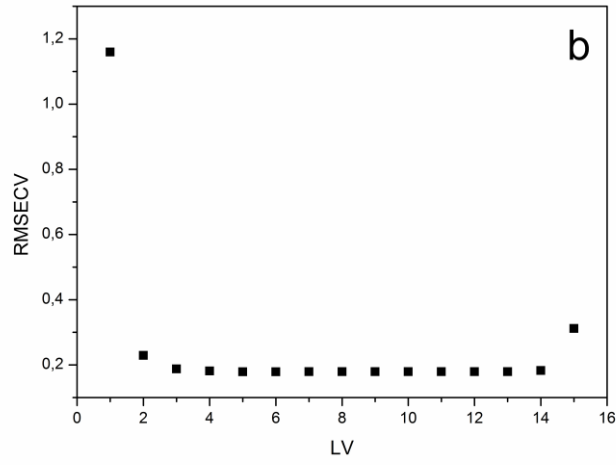
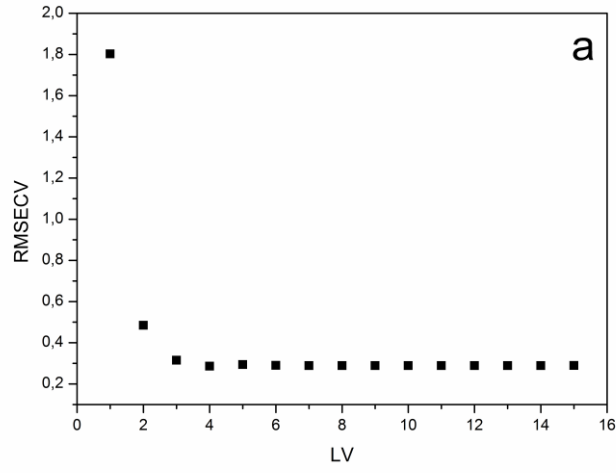
Sert şekerlemelerde bulunan karbonhidratlar genellikle konvansiyonel yöntemlerle tespit edilmektedir. Ancak çoğu analiz yöntemi uzun örnek hazırlama ve analiz süresi, kimyasalların kullanılması, maliyetinin fazla olması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Raman spektroskopisinin avantajları küçük örnek hacimleriyle çalışılabilmesi, özel örnek hazırlama tekniğine ihtiyaç duymaması, su ile girişim yapmaması, tahribatsız olması, analiz maliyetinin düşük olması ve hızlı bir analiz yöntemi olması olarak sıralanabilmektedir [75, 76]. İnfarerd (IR) spektroskopisinde zayıf olan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$ ve $-C-O-C-$ titreşimleri Raman spektroskopisinde kuvvetlidir. Bu nedenle Raman spektroskopisi organik maddelerin analizinde önemli bir tekniktir [77]. Raman spektroskopisi maddelerin moleküler yapısının çözülmesinde önemli bilgiler sağlamaktadır. Sofistike data analiz tekniklerinin gelişmesiyle beraber Raman spektrumlarından maddelerin kimyasal yapıları ve kompleks maddelerin kompozisyonları gibi bütün bilgiler çıkarılabilmektedir [76]. Spektroskopik metodlar bu yöntemler içerisinde çok değişkenli yöntemlerle birlikte hızlı, basit ve düşük maliyetli analizler sunmaktadır [78]. Çok değişkenli yöntemlerden kemometri kimyasal olarak elde edilen dataların matematiksel, istatistiksel ve mantık tabanlı olarak yönetilmesini ve yorumlanmasını sağlayan bir metottur [79]. Kemometri, son yıllarda özellikle kimya alanında kompleks analitik problemlerin çözülmesinde çok boyutlu ve değişkenli parametrelerin kullanıldığı bir yöntemdir. Kemometri içerisinde matematik ve istatistiği de barındıran bilgisayar programlarıyla kimyasal verilerden gerçek ve saklı bilgilerin ekstraksiyonunu sağlayan güçlü bir araçtır [80]. Kemometrik yöntemlerden biri olan PLS, pek çok kantitatif uygulamalarda kullanılan, çok değişkenli tekniklerden popüler ve yaygın bir yöntemdir [81, 82]. Bu çalışmada Raman spektroskopisinden elde edilen glukoz, fruktoz ve sakkarozun spektrumları kemometrik metodlardan biri olan PLS ile istatistiksel olarak analiz edilmiş ve karbonhidratların kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Böylece bilinmeyen örneklerdeki karbonhidrat türü ve oranı PLS yöntemiyle hazırlanan kalibrasyon eğrileri ile tespit edilebilmektedir.

İlk aşamada glukoz, fruktoz ve sakkarozun her biri için yirmi beş farklı, kütlece %0-10 aralığında dilüsyonlar hazırlanmıştır. Herbir dilüsyonun Raman spektroskopisi analizleri 200–2000 cm^{-1} dalgasayısı aralığında yapılarak elde edilen Raman spektrumları, PLS modellerindeki kalibrasyon ve validasyon data setlerini oluşturmak için kullanılmıştır. PLS yönteminde modeller oluşturulmadan önce Raman spektrumları çeşitli ön işlemlerden geçirilmiştir. Bu ön işlemler temel hat (baseline), birinci ve ikinci dereceden türev alma, normalizasyon, düzleştirme (smoothing) ve ortalama merkez (mean center) gibi fonksiyonlardır. Uygulanan ön işlemlere ait grafikler Şekil 4.26.'da verilmiştir. Bütün ön işlemler arasından data setimize en uygunu temel hat (baseline) fonksiyonu olmuştur. Bunun nedeni kalibrasyon modellerine temel hat fonksiyonu uygulandığı zaman kalibrasyon eğrilerinin belirleme katsayısı (R^2) diğer ön işlemlere göre daha yüksek çıkmaktadır. PLS modelleri oluşturulurken 25 dilüsyondan 20 tanesi kalibrasyon ve 5 tanesi (tüm örneklerin %20'si) ise validasyon için kullanılmıştır. Hem kalibrasyon hem de validasyon için Raman spektrum dataları x komponent kısmına ve konsantrasyonlar ise y komponent kısmına yüklenmiştir. Çapraz-doğrulama metodu olarak venetian blinds metodu seçilmiştir. Eğer pek çok nesne nispeten rastgele dağılmışsa, bu metodun kullanımı genel olarak kolay, basit ve güvenilir olmaktadır. Kalibrasyon eğrileri kalibrasyon ve validasyon datalarıyla çizilmiştir. Çapraz validasyonun hata kareler ortalamasının karekökü (RMSECV), tahminin hata kareler ortalamasının karekökü (RMSECP) , regresyon eğimi ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. RMSECV ve RMSECP, PLS yönteminde oluşturulan modellerin dataya uyumluluğunu ve tahmin kabiliyetini gösteren eşitliklerdir. Bu eşitlikler modelin datadan ortalama sapmasını belirlemek için kurulmaktadır. RMSECV ise modelin yeni örnekleri tahmin edebilme kabiliyetini göstermektedir [83]. Uygun gizli değişkenler (LV'ler), PLS kalibrasyon modelindeki LV sayısı ile RMSECV değerleri arasındaki korelasyona göre karar verilmiştir. LV'ler direk olarak ölçülememekte ancak datadan tahmin edilebilmektedir. PLS modelleri koordinatları LV'ler olan geometrik yüzeyler olarak açıklanabilmektedir. PLS modeli çalışılan sistemin ya da prosesin küçük sayıdaki LV'lerle yürütülmesi varsayımına dayanmaktadır. LV'ler bilinen değişkenlerin tahmin edilen ağırlıklı ortalamaları diğer bir deyişle doğrusal kombinasyonlarıdır. Bu nedenle PLS yöntemi LV'lerin dolaylı olarak gözlenmesine dayanan bir data analiz yöntemidir [84]. Şekil 4.27.'de PLS kalibrasyon modelindeki LV sayısı ile RMSECV değerleri arasındaki korelasyon çizilmiştir. En

düşük RMSECV değerine sahip olan LV, PLS modeli için uygun olarak kabul edilmiştir.

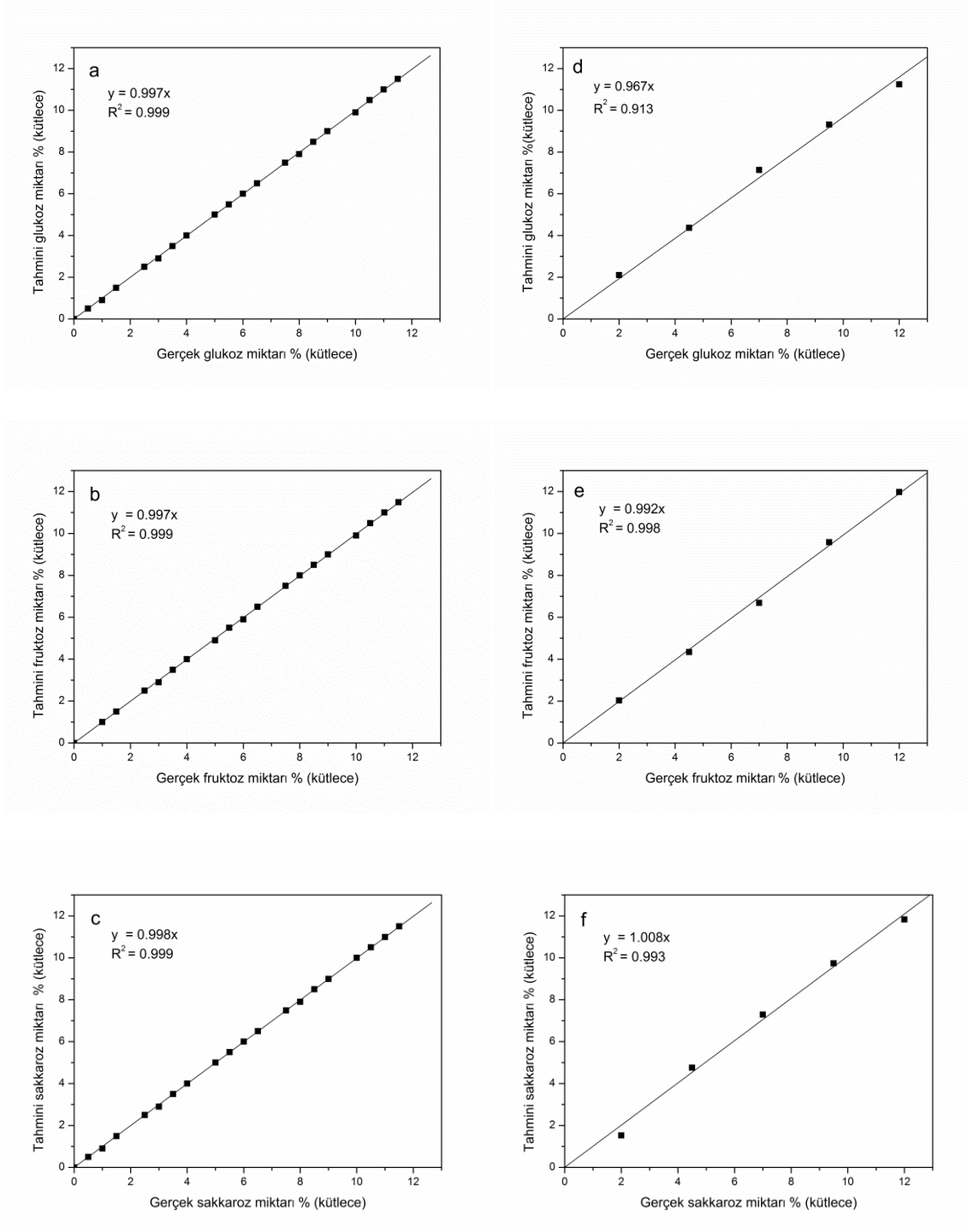


Şekil 4.26. Glukoz örneklerinin ön işlemden sonraki Raman spektrumları (a) ham spektrum, (b) temel hat, (c) birinci türev, (d) ikinci türev, (e) normalizasyon, (f) düzleştirme ve (g) ortalama merkez



Şekil 4.27. PLS kalibrasyon modelindeki LV sayısı ile RMSECV değerleri arasındaki korelasyon (a) glukoz, (b) fruktoz ve (c) sakkaroz

Şekil 4.27.'deki grafiklere göre glukoz, fruktoz ve sakkaroz için seçilen LV değerleri sırasıyla 13, 11 ve 12'dir. Glukoz, fruktoz ve sakkarozun kalibrasyon eğrileri Şekil 4.28.'de verilmiştir. Glukoz, fruktoz ve sakkarozun seçilen LV değerlerinin RMSECV değerleri sırasıyla 0,290, 0,179 ve 0,512 ve RMSEP değerleri sırasıyla 0,363, 0,162 ve 0,303'tür. Glukoz, fruktoz ve sakkarozun regresyon eğimleri sırasıyla kalibrasyon için 0,997, 0,997 ve 0,998 ve validasyon için 0,967, 0,992 ve 1,008'dir. Glukoz, fruktoz ve sakkarozun R^2 değerleri kalibrasyon için hepsinde 0,999 ve validasyon için sırasıyla 0,913, 0,998 ve 0,993'tür. Validasyonun tahmin değerleri ölçülen değerlere yakın çıkmıştır ve buna bağlı olarak R^2 değerleri yeterince yüksektir.

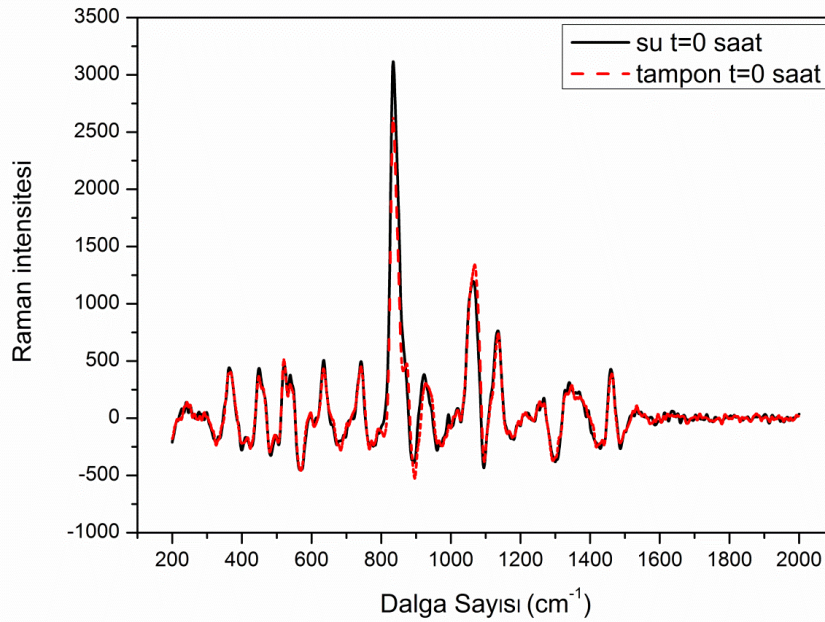


Şekil 4.28. Şekerlerin kalibrasyon eğrileri. Kalibrasyon datasıyla çizilen eğriler: (a) glukoz, (b) fruktoz ve (c) sakkaroz. Validasyon datasıyla çizilen eğriler: (d) glukoz, (e) fruktoz ve (f) sakkaroz.

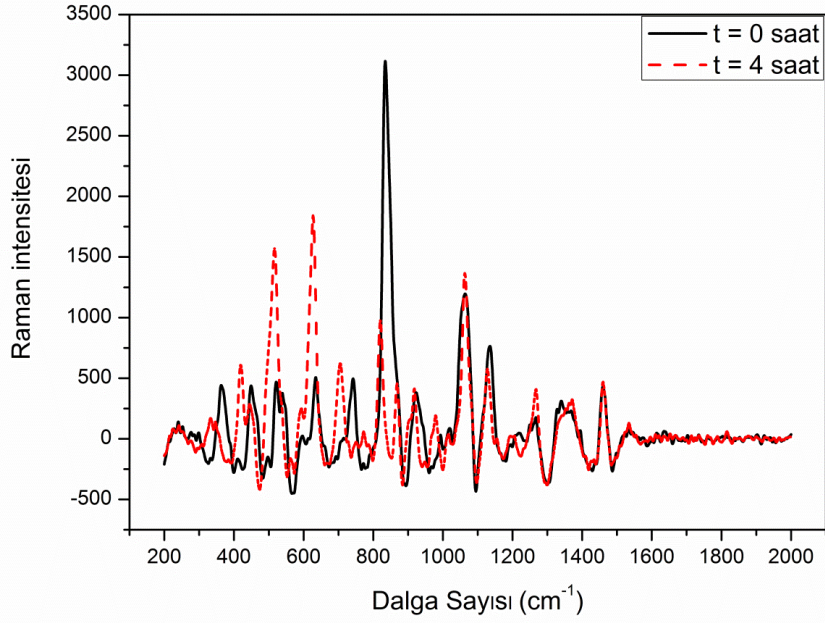
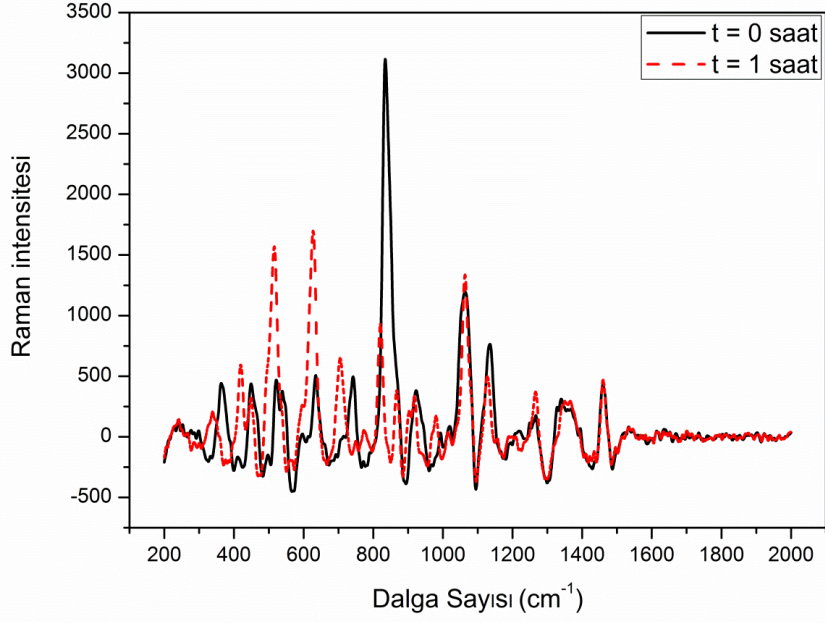
4.5. Sert Şekerlemelerde Oluşan İversiyonun Takip Edilmesi

4.5.1. Sitrik Asidin Sıcaklıkla Sakkarozun İversiyonu Üzerine Etkisinin İncelenmesi

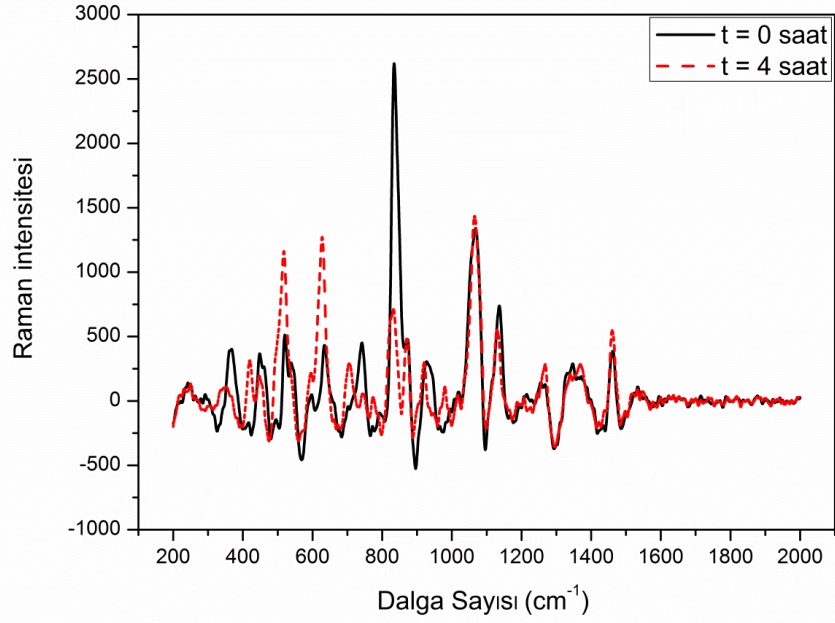
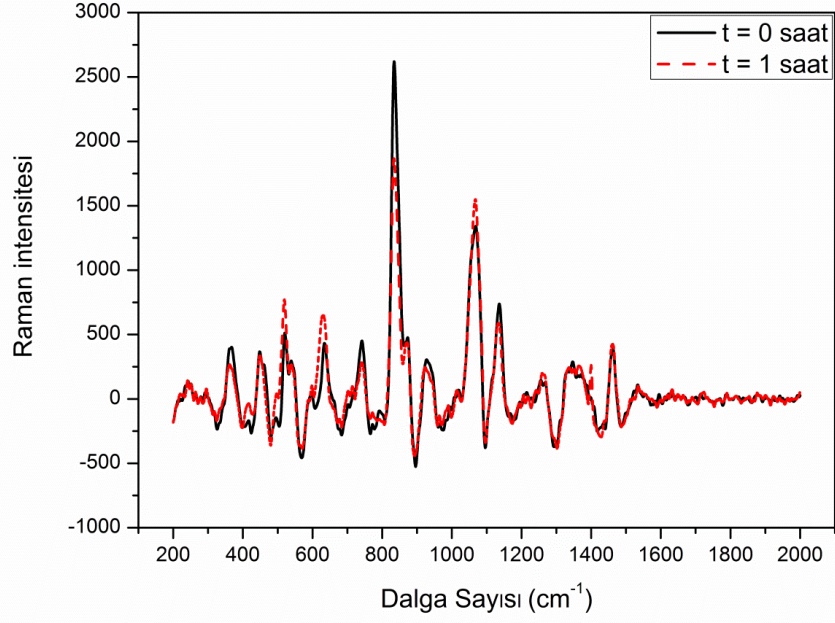
Sert şekerlemelerin formülasyonunda bulunan ve ekşi tadı veren organik asitler (sitrik, malik, laktik, tartarik asit gibi) sert şekerleme bileşiminde çok miktarda bulunan sakkarozun yüksek sıcaklık ve nem değerlerinde inversiyonuna neden olarak sert şekerlemelerin higroskopik karakteristiğini artırmaktadır. İversiyon sonucu oluşan invert şekerin içerisindeki monosakkaritler (glukoz ve fruktoz) nem alma hızını artırarak üründe yapışkanlık problemlerine neden olmaktadır. Bu nedenle inversiyon probleminin önüne geçebilmek amacıyla çeşitli organik tamponlar kullanılmaktadır. Sert şekerlemelerde inversiyonun engellenmesi amacıyla potasyum laktat, trisodyum sitrat gibi çeşitli tamponlayıcı maddeler kullanılmaktadır. Tamponlar asitlerin etkisini azaltarak inversiyonu yavaşlatmaktadır. Sert şekerlemelerde yaygın olarak kullanılan sitrik asidin sıcaklık ile beraber sakkarozun inversiyonu üzerine etkisini incelemek amacıyla saf su ve fosfat tamponu (pH = 7,0) kullanılarak sakkaroz çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler farklı sürelerde kaynar suda bekletilerek Raman intensitelerindeki değişim gözlenmiştir. Şekil 4.29.'da ısıtılmamış örnekler, Şekil 4.30.'da saf sulu çözeltiler ve Şekil 4.31.'de tamponlu çözeltiler gösterilmektedir.



Şekil 4.29. Isıtılmamış saf sulu ve tamponlu örneklerin Raman spektrumu



Şekil 4.30. Farklı sürelerde ısıtılmış saf sulu çözeltilerin Raman Spektrumları



Şekil 4.31. Farklı sürelerde ısıtılmış tamponlu çözeltilerin Raman Spektrumları

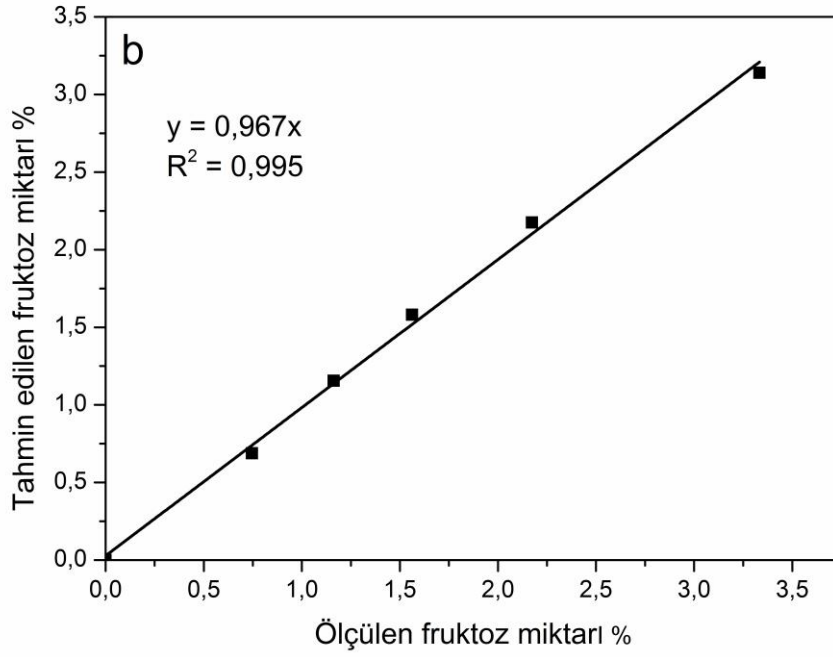
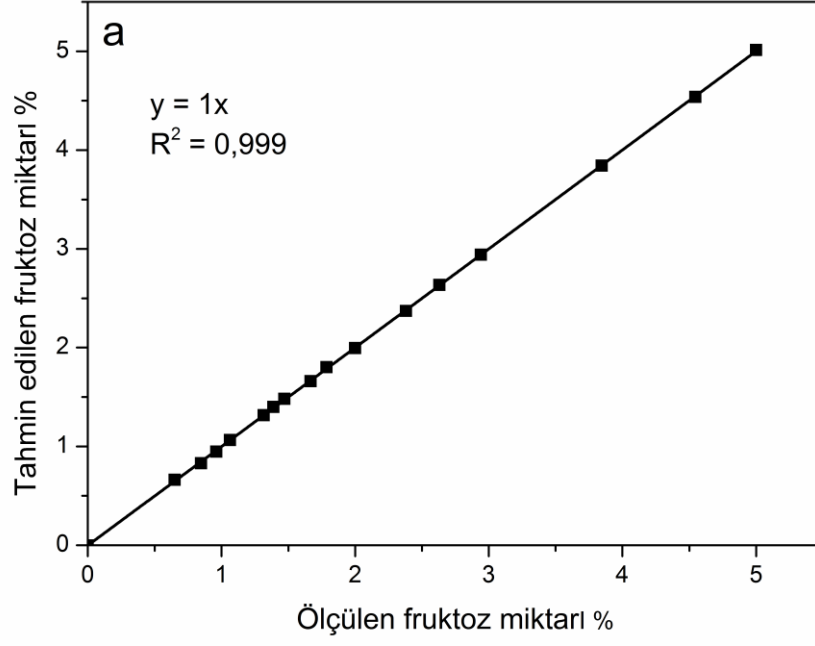
Yapılan çalışmada tamponlu çözeltilerde, Raman piklerindeki zamana göre değişimin saf suya göre daha az olduğu görülmektedir. Bir başka deyişle tamponlu ortamda ısıtılan sakkaroz sitrik asitten daha az etkilenecek saf sulu çözeltilere göre daha az inversiyona uğramıştır. Bu nedenle sakkarozun kimyasal yapısı daha az değiştiği için Raman bantlarındaki farklılaşma azalmıştır. Raman spektrumunda sakkarozun glukoz ve fruktoza dönüşmesine bağlı olarak sakkarozu ait olan bantlar azalmış ya da kaybolmuştur. Bu durum sert şekerleme üretiminde tampon maddelerin sakkarozun inversiyonu üzerine olumlu bir etki bıraktığı hakkında bilgi vermektedir. Valduga ve arkadaşlarının [55] yaptığı bir çalışmada sert şekerlemelerde kullanılan geridönüşüm (rework) şurubuna tamponlayıcı olarak sodyum laktat katılmıştır ve inversiyonun azalarak sert şekerlemelerin daha az nem absorbladığı bulunmuştur. Valduga ve arkadaşlarının [5] yaptığı diğer bir çalışmada ise sakızların formülasyonuna eklenen sodyum laktatın ürünün stabilitesini artırdığı görülmüştür. Bu çalışmadan, sert şekerleme üretiminde uygun tampon maddesinin şekerleme içeriğine konulmasıyla, tamponun inversiyonu yavaşlatma özelliği sayesinde sert şekerlemede gerçekleşen inversiyonu azaltabileceği sonucu çıkarılmıştır.

4.5.2. Sert Şekerlemelerde Oluşan İversiyonun Raman Spektroskopisi ve HPLC ile Analizi

Sert şekerlemelerde bulunan sakkaroz molekülleri yüksek sıcaklıkta, nemde ve asitlikte parçalanarak kendisini oluşturan moleküller olan glukoz ve fruktoza dönüşmektedir. Sert şekerleme üretimi sırasında formülasyona fruktoz katılmamaktadır. Sert şekerleme içeriğinde oluşan fruktoz sakkarozun inversiyonu sonucu oluşmaktadır. Bu nedenle sert şekerlemelerde bulunan fruktoz miktarı takip edilerek inversiyon oluşumu izlenebilmektedir. Raman spektroskopisi ve kemometri yöntemleri kullanılarak tez kapsamında geliştirilen metod ile farklı formülasyonlara sahip sert şekerlemelerdeki fruktoz miktarı takip edilerek inversiyon oluşumu ile ilişkilendirilmiştir.

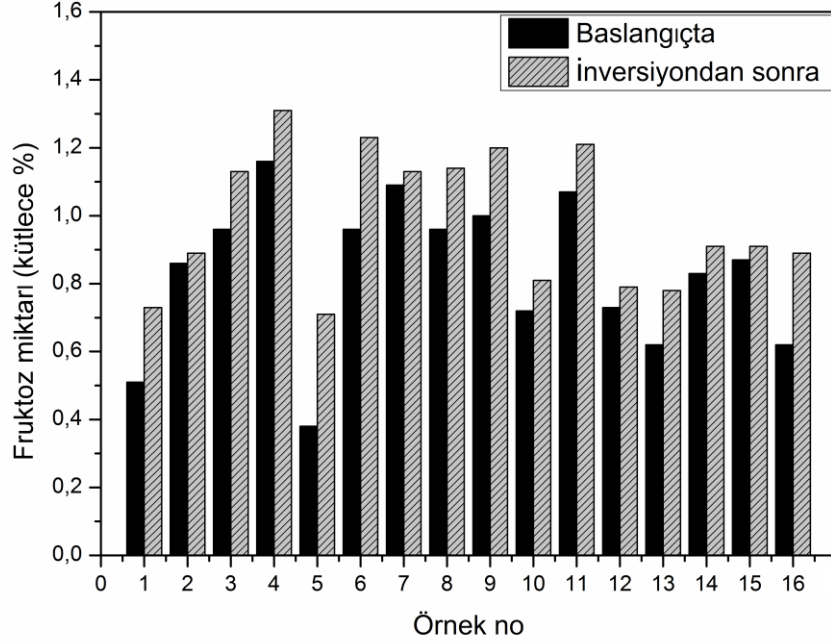
Fruktozun kalibrasyon eğrisini hazırlamak için kütlece %0,3-5 arasında 25 farklı dilüsyon hazırlanmıştır. Yurt içi piyasasından toplanan ve iklimlendirme kabini ile desikatörde 60 gün süreyle bekletilen 16 adet sert şekerleme örneklerinden kütlece %10'luk çözeltiler hazırlanmıştır. Kalibrasyon için hazırlanan dilüsyonlar ile kütlece %10'luk sert şekerleme çözeltileri Raman kuvvetlerine konulmuştur ve

örnekler Raman spektroskopisiyle analiz edilerek 200-2000 cm^{-1} dalga boyu aralığında spektrumlar elde edilmiştir. Elde edilen spektrum verileri temel hat (baseline) fonksiyonu ile ön işlemden geçirilmiştir. Yirmi beş dilüsyondan ondokuzu kalibrasyon için altı tanesi ise validasyon için ayrılmıştır. Kalibrasyon datasıyla PLS yönteminde model oluşturulmuştur. Çapraz doğrulama metodu olarak venetian blinds fonksiyonu seçilmiştir. RMSECV değeri en düşük olan LV seçilmiştir. Fruktozun kalibrasyon eğrileri Şekil 4.32.'de yer almaktadır. PLS yönteminde kalibrasyon datasıyla çizilen kalibrasyon eğrisi için R^2 değeri 0,999'dur. Validasyon datasıyla çizilen kalibrasyon eğrisinin R^2 değeri ise 0,995 olarak elde edilmiştir. Tahmin datasının R^2 değerinin yüksek olması kurulan modelin etkinliğinin iyi seviyede olduğunun bir göstergesidir. Hazırlanan PLS modeline sert şekerlemelerin Raman spektrumlarından elde edilen veriler girilerek test edilmiştir. Elde edilen tahmin sonuçları karşılaştırılmıştır.



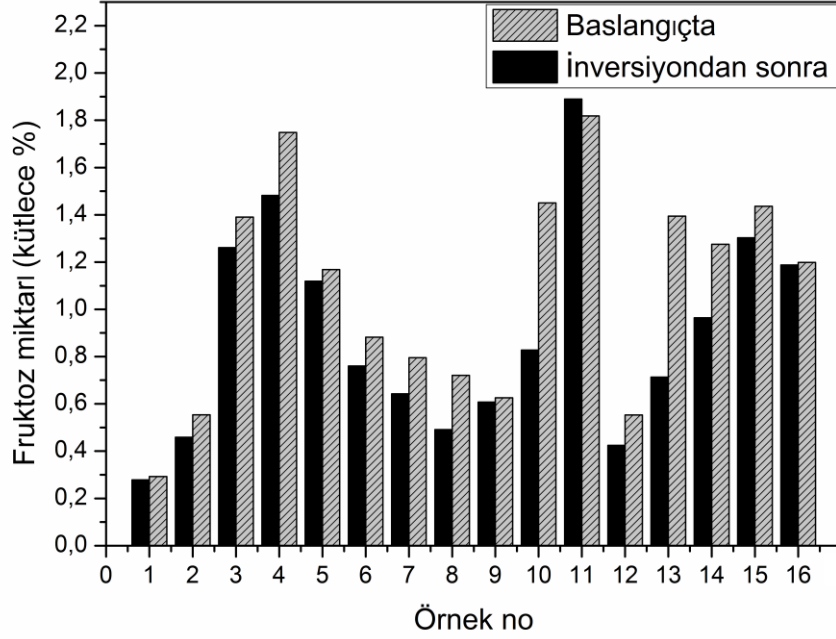
Şekil 4.32. Fruktozun kalibrasyon eğrileri. Kalibrasyon datasıyla çizilen (a) ve validasyon datasıyla çizilen (b).

Deney sonucunda iklimlendirme kabininde inversiyona uğramış ve desikatörde tutulan örneklerin fruktoz içerikleri Şekil 4.33.'te verilmektedir. Şekil 4.33.'teki grafiğe göre 60 gün iklimlendirme kabininde bekletilen ürünlerdeki fruktoz miktarları desikatörde bekletilen ürünlere göre artış göstermiştir.



Şekil 4.33. Desikatörde tutulan ve iklimlendirme kabininde inversiyona uğramış örneklerin fruktoz içeriklerinin Raman spektrometresi analizleri sonucu

Aynı örneklerin HPLC analizleri yapıldığında iklimlendirme kabininde inversiyona uğramış örneklerle desikatörde tutulan örnekler arasında fark olduğu görülmektedir. İklimlendirme kabininde inversiyona uğramış sert şekerlemelerde bulunan fruktoz miktarı desikatördeki örneklere kıyasla görece artmıştır. Şekil 4.34.'te desikatörde tutulan ve iklimlendirme kabininde inversiyona uğramış örneklerin fruktoz içeriklerinin HPLC analizi sonucu yer almaktadır.



Şekil 4.34. Desikatörde tutulan ve iklimlendirme kabininde inversiyona uğramış örneklerin fruktoz içeriklerinin HPLC analizleri sonucu

4.6. Problemlerinden Arındırılmış Ürünlerin Elde Edilmesi

Yapılan tez çalışmasında ilk aşamada sert şekerlemelerin termal özellikleri DSC ile incelenmiştir. Özellikle amorf yapıdaki sert şekerlemelerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi ürünün yüksek sıcaklıklara dayanma özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Sert şekerlemelerin katı madde içeriğinin büyük bir kısmını oluşturan sakkarozun ve kurutulmuş glukoz şurubunun Tg'leri sırasıyla 63,42 °C ve 65,52 °C'dir. Glukoz şurubunun içerisindeki glukozun Tg'si ise 36,77 °C olarak bulunmuştur. Kurutulmuş glukoz şurubunun Tg'sinin glukozdan yüksek olmasının nedeni içerdiği yüksek molekülü oligosakkaritlerdir. Yüksek glukoz şurubu kullanılan örneklerde Tg 59,64 °C'ye kadar çıkabilirken daha düşük oranda kullanılan örneklerde Tg 42,87 °C olabilmektedir. Bu sonuçlara göre sert şekerlemelerin üretiminde glukoz şurubunun artırılması ile yüksek sıcaklıklara dayanıklı ürünlerin elde edilmesi sağlanabilmektedir. Ancak formülasyonda glukoz şurubunun artırılması higroskopik karakterdeki monosakkaritleri de artıracığı için yüksek glukoz şuruplu ürünler sıcak ve bağıl nemi düşük olan bölgelere daha uygun olmaktadır.

Sert şekerlemelerin yüksek sıcaklık ve nem koşullarında yaşadığı soğuk erime problemini araştırmak amacıyla hızlandırılmış raf ömrü testleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda sert şekerlemelerde sakkaroz oranının artırılması sert şekerlemelerin nem absorpsiyonunu önemli ölçüde azaltmaktadır. Özellikle formülasyonunda katı bazda %65-75 arasında sakkaroz kullanılan sert şekerlemelerde 30 °C ve %65 bağıl nemde uzun vadede soğuk erime problemiyle karşılaşmamıştır. Çünkü bu ürünlerin difüzyon katsayıları düşük çıkmıştır. Uzun süre bu koşullarda kalan ürünlerin yüzeyinde kristalizasyona bağlı opak bir tabaka oluşmaktadır. Bu tabaka doğal bir bariyer oluşturarak nemin sert şekerlemenin içine difüzyonunu yavaşlatmaktadır. Sert şekerlemelerde yaygın olarak kullanılan glukoz şurubunun yerine maltoz şurubunun kullanılması difüzyon katsayısını azaltarak sert şekerlemelerin nem alma hızını düşürmektedir. Ayrıca sert şekerlemelerin üretiminde kullanılan maltodekstrinlerin sert şekerlemelerin higroskopik özelliklerine olumlu yönde katkısı olduğu görülmüştür. Katı bazda %5 maltodekstrin kullanılması sert şekerlemelerin difüzyon katsayısını önemli ölçüde azaltmaktadır. Sert şekerlemelerde yaşanan diğer bir problem ise inversiyona bağlı olarak oluşan higroskopikliğin artışıdır. Tez kapsamında yapılan Raman spektroskopisi ve HPLC analizlerine göre yüksek sıcaklık ve nemde bekletilmiş sert şekerleme örneklerinin içerdiği fruktoz miktarında kuru ve serin ortamda bekletilen örneklere göre artış yaşanmıştır. Sert şekerleme içeriğindeki fruktoz miktarının artışı sakkarozun inversiyona uğradığının bir göstergesidir. Bu problemin önüne geçebilmek amacıyla uygun tampon maddelerinin kullanılması sakkarozun inversiyona uğramasını azaltmaktadır.

Sert şekerlemelerin dayanıklılığını belirleyen dış faktörlerden biri depolandıkları ve satıldıkları yerlerdeki sıcaklık ve nem koşullarıdır. Sert şekerlemelerin raf ömrünü artırabilmek için ortam sıcaklığının 30 °C'nin ve bağıl neminin %65'in altında olması gerekmektedir. Diğer bir dış faktör ise sert şekerlemelerde kullanılan ambalaj materyalleridir. Ambalaj materyalleri ürünü atmosferden koruyarak raf ömrünü önemli ölçüde artırmaktadır. Ambalajlarda bulunan kusurlar ürünün çabuk nem almasına neden olmaktadır. Özellikle sıcak ve nemli bölgelerde satılan ürünlerde nem geçirgenliği düşük ve sızdırmazlığı az olan ambalaj materyalleri kullanılmalıdır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmanın ilk aşamasında sert şekerlemelerin termal özelliklerine DSC'de bakılmıştır. İlk aşamada sert şekerlemelerin bileşenlerinden sakkaroz ve glukozun erime ve Tg değerlerine bakılmıştır. Sakkarozun Tg'si glukozu göre daha yüksektir. Sakkaroz ve glukozun farklı karışımlarına bakıldığında ise sakkaroz oranı arttıkça karışımın Tg'si de yükselmektedir. Kurutulmuş glukoz şurubunun Tg'si içerdiği büyük molekül ağırlıklı oligosakkaritler nedeniyle sakkaroz ve glukozdan daha yüksektir. Sert şekerlemelerin Tg'lerine bakıldığında ise glukoz şurubu oranı arttıkça Tg de artmaktadır. Etüve konulan örneklerde glukoz şurubu oranı yüksek olan örnekler daha az şekil değiştirmektedir. Bunun nedeni glukoz şurubunun Tg değerinin sakkarozu göre daha yüksek olmasıdır. Sıcak ve atmosfer nemi az olan bölgelerde mısır şurubu oranının yüksek olarak kullanılması ürün stabilitesini artırabilmektedir.

Sert şekerlemelerde soğuk erimeye ve tekstürel bozukluklara neden olan etmenlerden biri sert şekerlemelerin karbonhidrat kompozisyonlarıdır. Sert şekerlemelerdeki karbonhidrat içeriğinin soğuk erimeye olan etkisini incelemek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. 8 farklı formülasyondaki sert şekerlemeler %65 RH'de ve 30 °C sıcaklıkta iklimlendirme kabiniinde belirli bir süre tutulmuştur. Sakkaroz oranı yüksek olan örneklerde soğuk erime, glukoz şurubu yüksek olan örneklere göre daha az olmuştur. Diğer bir deneyde ise farklı sakkaroz içeriğine sahip sert şekerlemeler maltoz ve glukoz şurubu ile hazırlanmıştır. Maltoz şurubu kullanılan örnekler glukoz şurubu kullanılan örneklere göre daha daha az nem absorblamıştır. Sert şekerleme üretiminde maltoz şurubunun kullanılması glukoz şurubuna göre daha az nem absorblaması sebebiyle avantajlı olmaktadır. Başka bir çalışmada farklı formülasyondaki sert şekerlemelerin nem absorblama hızları ve difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Öncelikle %40-70 oranında sakkaroz içeren ve glukoz şurubu ile hazırlanmış sert şekerlemeler ile %60-70 arasında sakkaroz içeren ve maltoz şurubu ile hazırlanmış sert şekerlemeler iklimlendirme kabiniinde test edilmiştir. % 60'ın altında sakkaroz içeren örnekler ilk günün sonunda büyük miktarda nem absorbe ederek sıvı forma geçmiştir. %60'ın üzerinde sakkaroz içeren örneklerden maltoz şurubu kullanılan örnekler glukoz şurubu kullanılanlara göre daha düşük difüzyon katsayılarına sahip olmuştur. Genel olarak bakıldığında %64-70 aralığında sakkaroz kullanımı sert şekerlemelerde difüzyon katsayısını

azaltmaktadır. Sert şekerlemelerde nem absorpsiyonunu azaltmak için kullanılan maltodekstrinin sert şekerlemeler üzerine etkisini incelemek amacıyla %1-5 oranında sert şekerlemelere katılmıştır. Sonuç olarak maltodekstrin miktarı arttıkça sert şekerlemelerin difüzyon katsayıları düşmektedir.

Piyasada satılan sert şekerlemelerin bileşimlerini belirlemek amacıyla yurt içinden ve dışından temin edilen sert şekerleme örneklerinin HPLC analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yurt dışındaki örneklerde yurt içindeki örneklere kıyasla daha fazla miktarda sakkaroz ve daha düşük miktarda glukoz ve fruktoz çıkmıştır. Yurt dışındaki örneklerde soğuk erime problemi yaşanmazken yurt içinden temin edilen örneklerde soğuk erime yaşanmıştır. Daha önce iklimlendirme kabiniinde yapılan analizlerle HPLC sonuçları uyum göstermektedir.

Yapılan diğer bir çalışmada Raman spektroskopisi ve kemometri ile hızlı, ekonomik ve güvenilir bir yöntem geliştirilerek çözeltilerdeki karbohidrat içeriği saptanmıştır. Glukoz, fruktoz ve sakkarozun ayrı ayrı dilüsyonları hazırlanarak Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar kemometrik bir yöntem olan PLS yöntemiyle işlenerek kalibrasyon grafikleri çıkarılmıştır. Validasyon için hazırlanan kalibrasyon grafiklerinin R^2 değerleri glukoz, fruktoz ve sakkaroz için sırayla 0,913, 0,998 ve 0,993'tür. Elde edilen kalibrasyon grafikleriyle bilinmeyen örnekteki glukoz, fruktoz ve sakkaroz miktarı bulunmuştur.

Sert şekerlemelerdeki soğuk erimenin ve buna bağlı olarak tekstürel özelliklerdeki bozulmaların nedenlerinden biri olan sakkarozun kontrolsüz inversiyonu araştırılmıştır. Sakkaroz ve sitrik asit ile hazırlanmış saf su ve tamponlu çözeltilere belirli bir süre ısı uygulandığında iki çözeltinin Raman spektrumlarında farklı sonuçlar elde edilmiştir. Tamponlu çözeltide Raman bantlarının intensitelerindeki değişim saf sulu çözeltilere göre daha az olduğu görülmüştür. Yani sakkaroz daha az inversiyona uğramıştır. Böylece sert şekerlemelere katılan tampon maddeler inversiyonu azaltıcı yönde etki gösterebilmektedir. Diğer bir deneyde daha önce geliştirilen yöntem baz alınarak sert şekerlemelerde oluşan inversiyon Raman spektroskopisiyle takip edilmiştir. Sakkarozun inversiyonu sırasında ortaya çıkan fruktoz miktarındaki artış sert şekerlemelerde oluşan inversiyonun miktarı hakkında bilgi vermektedir. Nemli ve sıcak ortamda bekletilen sert şekerlemeler ile desikatörde bekletilen sert şekerlemelerden hazırlanan çözeltilerde oluşan fruktoz

miktarı Raman spektroskopisi ile takip edilerek inversiyon ile ilişkilendirilmiştir. İversiyon miktarı arttıkça oluşan fruktoz miktarı da artmaktadır. Aynı örnekler HPLC ile de analiz edilerek sonuçlar doğrulanmıştır.

Yapılan tez çalışmasında kontrolsüz inversiyona ve soğuk erime problemlerine sebep olan parametreler tespit edilmiştir. Bu parametreler ışığında alınması gereken önlemler belirlenerek problemlerinden arındırılmış ürün formülasyonuna ulaşılmıştır. Ayrıca sert şekerlemelerin raf ömrünü artırmak için gerekli önlemler ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Ergun, R., Lietha, R., and Hartel, R.W., Moisture and Shelf Life in Sugar Confections, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 162-192, **2010**.
- [2] Reinheimer, M.A., Mussati, S., and Scenna, N.J., Influence of product composition and operating conditions on the unsteady behavior of hard candy cooling process, *Journal of Food Engineering*, 101, 409-416, **2010**.
- [3] deMan, J.M., *Principles of Food Chemistry*, Third Edition, Aspen Publishers, **1999**.
- [4] Chatterjee, K., Shalaev, E.Y., Suryanarayanan, R., and Govindarajan, R., Correlation between chemical reactivity and the Hammett acidity function in amorphous solids using inversion of sucrose as a model reaction, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97, 274-286, **2008**.
- [5] Valduga, E., Lazzari, M.R., Vardanega, R., and Di Luccio, M., Evaluation of sugar inversion in chewing gum added of sodium lactate, *Journal of Food Process Engineering*, 35, 37-53, **2012**.
- [6] Palacioğlu, S., *Şekerleme Sektör Profili*, İstanbul Ticaret Odası, **2003**.
- [7] Edwards, W.P., Sweets and Candies-Sugar Confectionery, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Second Edition, (eds: Caballero, B.), Academic Press, Oxford, 5703-5710, **2003**.
- [8] Figiel, A. and Tajner-Czopek, A., The effect of candy moisture content on texture, *Journal of Foodservice*, 17, 189-195, **2006**.
- [9] Hurttä, M., Pitkänen, I., and Knuutinen, J., Melting behaviour of d-sucrose, d-glucose and d-fructose, *Carbohydrate Research*, 339, 2267-2273, **2004**.
- [10] Descamps, N., Palzer, S., Roos, Y.H., and Fitzpatrick, J.J., Glass transition and flowability/caking behaviour of maltodextrin DE 21, *Journal of Food Engineering*, 119, 809-813, **2013**.
- [11] Smidova, I., Copikova, J., Maryska, M., Coimbra, M., A., Crystals in Hard Candies, *Czech J. Food Sci.*, 21, 185-191, **2003**.
- [12] Sabbagh, N.K. and Fagerson, I.S., Changes in Carbohydrate-Composition in Hard Candy, *Journal of Food Science*, 44, 123-126, **1979**.
- [13] Clarke, M.A., Syrups, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Second Edition, (eds: Caballero, B.), Academic Press, Oxford, 5711-5717, **2003**.
- [14] Schober, A.L. and Peterson, D.G., Flavor release and perception in hard candy: Influence of flavor compound-compound interactions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2623-2627, **2004**.
- [15] Scallet, B.L., Effects of various factors in the candy test, *Starch - Stärke*, 15, 128-130, **1963**.

- [16] Zhang, J.L., Li, B.Z., Yang, J.G., and Chen, H.Y., An Intelligent Control System of Candy Production Process, *Advanced Research on Material Engineering, Chemistry and Bioinformatics*, 282-283, 658-661, **2011**.
- [17] Robert H, C., Paul A, R., J. E, M., and Guy, R., The Role of Sugar in the Food Industry, *Use of Sugars and Other Carbohydrates in the Food Industry*, American Chemical Society, 3-20, **1955**.
- [18] Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P., *Food Chemistry*, 4th revised and extended ed., Springer, **2009**.
- [19] Jenkins, D.J.A., D'Souza, R., Augustin, L.S.A., and Kendall, C.W.C., Glucose-Chemistry and Dietary Sources, *Encyclopedia of Human Nutrition*, Second Edition, (eds: Caballero, B.), Elsevier, Oxford, 390-398, **2005**.
- [20] Saldamlı, İ., *Gıda Kimyası*, 3. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, **2007**.
- [21] Sreeranjit, C.V.K. and Lal, J.J., Glucose-Properties and Analysis, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Second Edition, (eds: Caballero, B.), Academic Press, Oxford, 2898-2903, **2003**.
- [22] Johnson, J.M. and Conforti, F.D., Fructose, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Second Edition, (eds: Caballero, B.), Academic Press, Oxford, 2748-2752, **2003**.
- [23] Anonim,
http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/reader/2547?e=gob-ch16_s06 (Haziran, **2014**).
- [24] Davis, E.A., Functionality of Sugars - Physicochemical Interactions in Foods, *American Journal of Clinical Nutrition*, 62, 170-177, **1995**.
- [25] Bergthaller, W. and Hollmann, J., Starch, *Comprehensive Glycoscience*, (eds: Kamerling, H.), Elsevier, Oxford, 579-612, **2007**.
- [26] BeMiller, J.N., Dextrins, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. Second Edition, (eds: Caballero, B.), Academic Press, Oxford, 1773-1775, **2003**.
- [27] Roos, Y. and Karel, M., Phase transitions of amorphous state of amorphous sucrose and sucrose solutions, *Journal of Food Science*, 56, 226, **1991**.
- [28] Sonthipermpon, W., Suwonsichon, T., Wittaya-areekul, S., Wuttijumnong, P., Effect of Maltodextrin on Glass Transition Temperature and Water Activity of Production Banana Flake, *Natural Science*, 40, 708 - 715, **2006**.
- [29] Papagianni, M., Organic Acids, *Comprehensive Biotechnology*, Second Edition, (eds: Moo-Young, M.), Academic Press, Burlington, 109-120, **2011**.
- [30] Kirimura, K., Honda, Y., and Hattori, T., Citric Acid, *Comprehensive Biotechnology*, Second Edition, (eds: Moo-Young, M.), Academic Press, Burlington, 135-142, **2011**.

- [31] Lee, J.W., Han, M.S., Choi, S., Yi, J., Lee, T.W., and Lee, S.Y., Organic Acids: Succinic and Malic Acids, *Comprehensive Biotechnology*, Second Edition, (eds: Moo-Young, M.), Academic Press, Burlington, 149-161, **2011**.
- [32] Schober, A.L., Peterson, D.G., Flavor Release and Perception in Hard Candy: Influence of Flavor Compound–Flavor Solvent Interactions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2628–2631, **2004**.
- [33] Artık, N., Bayındırlı, L., ve Mert, İ., *Karbonhidratlar, Mısır Şekeri ve Gıda Endüstrisinde Kullanımı*, Türkiye Gıda ve İçecek Sanayii Dernekleri Federasyonu, Comart, **2011**.
- [34] Shalaev, E.Y., Lu, Q., Shalaeva, M., and Zografı, G., Acid-catalyzed inversion of sucrose in the amorphous state at very low levels of residual water, *Pharmaceutical Research*, 17, 366-370, **2000**.
- [35] Shin, K.D., Lim, S.T., and Kim, H.I., Effect of organic acids on the sugar composition of sucrose candies, *Food Science and Biotechnology*, 7, 100-106, **1998**.
- [36] Franks, F., Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 45, 221-229, **1998**.
- [37] Kets, E.P.W., Ijpelaar, P.J., Hoekstra, F.A., and Vromans, H., Citrate increases glass transition temperature of vitrified sucrose preparations, *Cryobiology*, 48, 46-54, **2004**.
- [38] Le Meste, M., Champion, D., Roudaut, G., Blond, G., and Simatos, D., Glass transition and food technology: A critical appraisal, *Journal of Food Science*, 67, 2444-2458, **2002**.
- [39] Evranuz, Ö., Kılıç, M., Su Aktivitesi ve Camsılığa Geçiş Sıcaklığının Şeker İçeriği Yüksek Gıdaların Dayanma Süresi ve Fizikokimyasal Kalite Özelliklerine Etkisi, *Türkiye 9. Gıda Kongresi*, 24-26 Mayıs, Bolu, 899-902, **2006**.
- [40] Kouassi, K. and Roos, Y.H., Glass transition and water effects on sucrose inversion in noncrystalline carbohydrate food systems, *Food Research International*, 34, 895-901, **2001**.
- [41] Favier, J.P., Dadarlat, D., Gibkes, J., Van den Berg, C., and Bicanic, D., Thermal diffusivity of a hard boiled candy obtained by photothermal beam deflection and standard photopyroelectric method, *Instrumentation Science & Technology*, 26, 113-124, **1998**.
- [42] Gabarra, P. and Hartel, R.W., The influence of corn (glucose) syrup oligosaccharides on transition of amorphous sucrose, *International Workshop Industrial Crystallization*, 12-13 September, Bremen, 34-41, **1996**.
- [43] Slade, L. and Levine, H., Beyond Water Activity - Recent Advances Based on an Alternative Approach to the Assessment of Food Quality and Safety, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 115-360, **1991**.

- [44] Roos, Y.H., Glass Transition-Related Physicochemical Changes in Foods, *Food Technology*, 49, 97-102, **1995**.
- [45] Paul Favier, J., Dadarlat, D., Gibkes, J., Van den Berg, C., and Bicanic, D., Thermal Diffusivity of a Hard Boiled Candy Obtained By Photothermal Beam Deflection and Standard Photopyroelectric Method, *Instrumentation Science & Technology*, 26, 113-124, **1998**.
- [46] Sokolovsky, A., Effect of Humidity on Hygroscopic Properties of Sugars and Caramel, *Industrial & Engineering Chemistry*, 29, 1422-1423, **1937**.
- [47] Whittier, E.O. and Gould, S.P., Vapor Pressures of Saturated Equilibrated Solutions of Lactose, Sucrose, Glucose and Galactose, *Industrial & Engineering Chemistry*, 22, 77-78, **1930**.
- [48] Chan, M.N., Kreidenweis, S.M., and Chan, C.K., Measurements of the hygroscopic and deliquescence properties of organic compounds of different solubilities in water and their relationship with cloud condensation nuclei activities, *Environmental Science & Technology*, 42, 3602-3608, **2008**.
- [49] Mathlouthi, M., Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs, *Food Control*, 12, 409-417, **2001**.
- [50] Lewicki, P., Water as the determinant of food engineering properties. A review, *Journal of Food Engineering*, 61, 483-495, **2004**.
- [51] Cornillon, P., Salim, L.C., Characterization of water mobility and distribution in low- and intermediate-moisture food systems, *Magnetic Resonance Imaging*, 18, 335-341, **2002**.
- [52] Reinheimer, M.A., Mussati, S., Scenna, N.J., Pérez, G.A., Influence of the microstructure and composition on the thermal-physical properties of hard candy and cooling process, *Journal of Molecular Structure*, 980, 250-256, **2010**.
- [53] Jangchud, K., Jangchud, A., Prinyawiwatkul, W., Soft starchy candy as a food model to study the relationship between sensory and selected physicochemical properties, *International Journal of Food Science and Technology*, 48, 2078-2085, **2013**.
- [54] Kim, K.C., Park, Y.B., Lee, M. J., Kim, J. B., Huh, J.W., Kim, D. H., Lee, J. B., Kim, J. C., Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children, *Food Research International*, 41, 411-418, **2008**.
- [55] Nadaletti, M., Luccio, M.D., Cichoski, A.J., Sucrose inversion of hard candies formulated with Rework syrup with addition of sodium lactate, *Journal of Food Process Engineering*, 34, 305-316, **2008**.
- [56] Shaver, J.M., Chemometrics for Raman Spectroscopy Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line (Practical Spectroscopy), (eds: Lewis, I.R., Edwards, H.), CRC Press, United States of America, 275-307, **2001**.
- [57] Şahin, S., Gülüm, S., *Physical Properties of Foods*, Springer, **2006**.
- [58] Walstra, P., *Physical Chemistry of Foods*, Marcel Dekker, Inc., **2003**.

- [59] Andrade, R.D., Lemus, R., Perez, C.E., Models of Sorption Isotherms for Food: Uses and Limitations, *Vitae*, 18, 325-334, **2011**.
- [60] Fabra, M.J., Talens, P., Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability, *Journal of Food Engineering*, 93, 52-58, **2009**.
- [61] Van der Zanden, A.J.J., Goossens, E.L.J., The measurement of the sorption isotherm of water in paint films, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 739-743, **2004**.
- [62] Viollaz, P., Chirife, J., and Iglesias, H.A., Slopes of Moisture Sorption Isotherms of Foods as a Function of Moisture-Content, *Journal of Food Science*, 43, 606-608, **1978**.
- [63] Bandyopadhyay, S., Weisser, H., and Loncin, M., Water-Adsorption Isotherms of Foods at High-Temperatures, *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 13, 182-185, **1980**.
- [64] Saravacos, G.D., Tsiourvas, D.A., and Tsami, E., Effect of Temperature on the Water-Adsorption Isotherms of Sultana Raisins, *Journal of Food Science*, 51, 381-387, **1986**.
- [65] Barba, C., Baratto, A., Marti, M., Semenzato, A., Baratto, G., Manich, A.M., Parra, J.L., and Coderch, L., Water sorption evaluation of stratum corneum, *Thermochimica Acta*, 583, 43-48, **2014**.
- [66] Aristoy, M.C., Reig, M., and Toldrá, F., Rapid Liquid Chromatographic Techniques for Detection of Key (Bio)Chemical Markers, *Advances in Food Diagnostics*, (eds Y. H. Hui), Blackwell Publishing, 229-251, **2007**.
- [67] Soderholm, S., Roos, Y.H., Meinander, N., and Hotokka, M., Raman spectra of fructose and glucose in the amorphous and crystalline states, *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, 1009-1018, **1999**.
- [68] Korolevich, M.V., Zhabankov, R.G., and Sivchik, V.V., Calculation of Absorption-Band Frequencies and Intensities in the Ir-Spectrum of Alpha-D-Glucose in a Cluster, *Journal of Molecular Structure*, 220, 301-313, **1990**.
- [69] Mathlouthi, M. and Luu, D.V., Laser-Raman Spectra of D-Glucose and Sucrose in Aqueous-Solution, *Carbohydrate Research*, 81, 203-212, **1980**.
- [70] Wells, H.A. and Atalla, R.H., An Investigation of the Vibrational-Spectra of Glucose, Galactose and Mannose, *Journal of Molecular Structure*, 224, 385-424, **1990**.
- [71] Goodacre, R., Radovic, B.S., and Anklam, E., Progress toward the rapid nondestructive assessment of the floral origin of European honey using dispersive Raman spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 56, 521-527, **2002**.
- [72] Kacurakova, M. and Mathlouthi, M., FTIR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water: Characterization of the glycosidic bond, *Carbohydrate Research*, 284, 145-157, **1996**.

- [73] Tipson, R.S. and Horton, D., *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry: Volume 45*, Academic Press, United States of America, **1987**.
- [74] Hineno, M., Ir-Spectra and Normal Vibrations of Beta-D-Glucopyranose, *Carbohydrate Research*, 56, 219-227, **1977**.
- [75] De Gelder, J., De Gussem, K., Vandenabeele, P., and Moens, L., Reference database of Raman spectra of biological molecules, *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, 1133-1147, **2007**.
- [76] Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R.R., and Feld, M.S., Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy, *Chemical Reviews*, 99, 2957-2976, **1999**.
- [77] Ersöz, A., *Aletli Analiz*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, **2010**.
- [78] Li, S.F., Shan, Y., Zhu, X.R., Zhang, X., and Ling, G.W., Detection of honey adulteration by high fructose corn syrup and maltose syrup using Raman spectroscopy, *Journal of Food Composition and Analysis*, 28, 69-74, **2012**.
- [79] Shin, E.C., Craft, B.D., Pegg, R.B., Phillips, R.D., and Eitenmiller, R.R., Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA), *Food Chemistry*, 119, 1262-1270, **2010**.
- [80] Dinç, E., Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 27, 61-92, **2007**.
- [81] Tewari, J.C., Dixit, V., Cho, B.K., and Malik, K.A., Determination of origin and sugars of citrus fruits using genetic algorithm, correspondence analysis and partial least square combined with fiber optic NIR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71, 1119-1127, **2008**.
- [82] Tobias, R., D., *An Introduction to Partial Least Squares Regression*, SAS Institute Inc., **1995**.
- [83] Yeniay, Ö., Göktaş, A., A comparison of partial least squares regression with other prediction methods, *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 31, 99-111, **2002**.
- [84] Wold, S., Trygg, J., Berglund, A., and Antti, H., Some recent developments in PLS modeling, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58, 131-150, **2001**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kerem İlaslan
Doğum Yeri : Ankara / Mamak
Medeni Hali : Bekar
E-posta : ilaslankerem@gmail.com
Adresi : 5. Etap, AGE Blokları, D1A-3K Blok, No: 9, Eryaman, Etimesgut /
ANKARA

Eğitim

Lise : Gazi Anadolu Lisesi / ANKARA
Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (iyi), Almanca (giriş seviyesi)

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Sert şekerlemelerde kontrolsüz inversiyon ve soğuk erime problemlerinin araştırılması, Proje No: 01597.STZ.2012-2, SAN-TEZ Projesi, T. C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-

