

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİKOLATALARDA KAKAO YAĞI İKAMELERİNİN
TESBİTİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aylin ÖZOCAK**

Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2004

**ÇİKOLATALARDA KAKAO YAĞI İKAMELERİNİN
TESBİTİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aylin ÖZOCAK
(506991132)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Ocak 2004

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Artemis KARAALI
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Dilek BOYACIOĞLU (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Güldem ÜSTÜN (İ.T.Ü.)

OCAK 2004

ÖNSÖZ

Çikolata, tüm dünyada özel bir zevk ürünü olarak tüketilen bir gıda ürünü olarak görülmektedir. Çikolatanın bu cezbedici özelliği, kavrulmuş kakao çekirdeğinin tipik aroması ve kırılğan, gevrek dokusundan kaynaklanmaktadır. Bu doku da çikolatada kullanılan kakao yağından ileri gelmektedir.

Kakao yağı, çikolatada kullanılan en önemli ingrediyenttir. Ancak maliyetinin yüksek olması, göreceli olarak daha ucuz olan kakao yağı ikamelerinin üretimine ve kullanımına neden olmuştur.

Bu çalışmada, kakao yağı ikamelerinin çikolata ürünlerindeki mevcudiyetinin, gaz kromatografisi ve HPLC tekniği kullanılarak, yağ asidi ve trigliserid kompozisyonlarının analizlenmesi ile saptanması amaçlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamın başlangıcından sonuna kadar her aşamasında her türlü destek ve emeğini esirgemeyen hocam sayın Prof. Dr. Artemis Karaali'ye teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam süresince fikirleri ve yardımlarıyla büyük desteğini gördüğüm sayın Araş. Gör. Neşe Şahin'e teşekkür ederim.

Trigliserid analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Dolunay Teknik Cihazlar A.Ş.'den sayın Hasan Özgen, sayın Tuba Bolat ve sayın Seyhan Tezel'e; Elit Çikolata ve Şekerleme A.Ş.'den sayın İbrahim Gedikoğlu'na ve Melodi Çikolata ve Gıda Sanayi Ltd. Şti.'den sayın İsmail Gülbüken'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince gösterdikleri anlayış, destek ve yardımları için başta Aslı AKSOY olmak üzere tüm arkadaşlarıma ve kuzenim Sibel ŞEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm yaşamım boyunca yanımda olan ve desteklerini esiremeyen annem Seniha ÖZOCAK, abim Aşkın ÖZOCAK ve yanımda olamasa da desteğini yüreğimde her zaman hissettiğim ve kızı olmakla gurur duyduğum babam merhum MUSTAFA ÖZOCAK'a teşekkür ederim.

Ocak, 2004

Aylin ÖZOCAK

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Kakao	3
2.1.1. Kakaonun Tarihçesi	3
2.1.2. Kakao Bitkisinin Yetiştirilmesi	3
2.1.3. Kakao Üretim Teknolojisi	5
2.1.3.1. Kakao Bitkisinin Hasadı ve Fermantasyonu	6
2.1.3.2. Temizleme	7
2.1.3.3. Kavurma	8
2.1.3.4. Eleme ve Nib Oluşumu	8
2.1.3.5. Alkalizasyon	8
2.1.3.6. Öğütme	9
2.1.4. Kakaonun Depolanması	9
2.1.5. Kakaonun Kompozisyonu	9
2.2. Kakao Yağı	10
2.2.1. Kakao Yağının Tanımı	10
2.2.2. Kakao Yağının Tipleri	11
2.2.3. Kakao Yağının Kimyasal Yapısı	11
2.2.4. Kakao Yağının Fiziksel Yapısı	16
2.2.5. Kakao Yağının Üretim Teknolojileri	17
2.2.5.1. Hidrolik Basınçla Ekstraksiyon	18
2.2.5.2. Çözgen ile Ekstraksiyon	18
2.2.5.3. Ekspeller Presleme	19
2.2.6. Kakao Yağının Raf Ömrü	19
2.3. Kakao Yağı İkameleri	20
2.3.1. Kakao Yağı İkamelerinin Sınıflandırılması	21
2.3.1.1. Kakao Yağı Eşdeğerleri (Cocoa Butter Equivalents, CBEs)	21
2.3.1.2. Kakao Yağı Benzerleri (Cocoa Butter Substitutes, CBSs)	30

2.3.1.3. Kakao Yağı Muadilleri (Cocoa Butter Replacers, CBRs)	31
2.3.2. Kakao Yağı İkameleri İle İlgili Yasal Düzenlemeler	32
2.4. Çikolata	34
2.4.1. Çikolatanın Tanımı ve Genel Özellikleri	34
2.4.2. Çikolata Üretim Teknolojisi	38
2.4.2.1. Hammaddelerin Karıştırılması	39
2.4.2.2. İnceltme	39
2.4.2.3. Konçlama	39
2.4.2.4. Standardizasyon	40
2.4.2.5. Temperleme	41
2.4.2.6. Kalıplara Dökme	41
2.4.2.7. Paketleme	42
3. MATERYAL VE METOT	43
3.1. Materyal	43
3.2. Metot	44
3.2.1. Çikolata Örneklerinden Yağın Ekstrakte Edilmesi ve Yağ Miktarının Analizi	44
3.2.2. Yağ Asidi Analizi İçin Kakao Yağı:İkame Karışımlarının Hazırlanması	44
3.2.3. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Hazırlanması	45
3.2.4. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Analizi	45
3.2.5. Trigliserid Analizi İçin Kakao Yağı:İkame Karışımlarının Hazırlanması	46
3.2.6. Trigliserid Analizi	46
3.2.7. İstatistiksel Analiz	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Çikolata Örneklerinin Toplam Yağ Miktarı Analizi Sonuçları	49
4.2. Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi Sonuçları	50
4.3. Trigliserid Kompozisyonu Analizi Sonuçları	57
4.4. İstatistiksel Analiz Sonuçları	64
5. SONUÇ	65
KAYNAKLAR	68
EKLER	73
ÖZGEÇMİŞ	74

KISALTMALAR

GC	: Gaz Kromatografi
HPLC	: Yüksek Basıncılı Likid Kromatografi
TGK	: Türk Gıda Kodeksi Asidik elektrolize su
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu
TG	: Trigliserid
POP	: 1, 3-palmitoil-2-oleoilgliserol
POSt	: 1-palmitoil-2-oleoil-3-stearoilgliserol
StOSt	: 1, 3 stearoil-2-oleoilgliserol
S	: Doymuş yağ asitleri
O	: Oleik asit
Li	: Linoleik asit
CBEs	: Kakao yağı eşdeğerleri
CBRs	: Kakao yağı muadilleri
CBSs	: Kakao yağı benzerleri
P	: Palmitik asit
St	: Stearik asit
E	: Elaidik asit
M	: Miristik asit
AT	: Avrupa Topluluğu
CBEXs	: Kakao yağı destekleri
CBIs	: Kakao yağı geliştiricileri
PKO	: Palm Kernel Oil
Ln	: Linolenik asit
U	: Doymamış yağ asitleri
PMF	: Palm Mid Fraction
L	: Laurik asit
PKS	: Palm Kernel Stearin
EC	: Avrupa Konseyi
As	: Arsenik
Cu	: Bakır
Pb	: Kurşun
FAMEs	: Yağ asidi metil eserleri
THF	: Tetrahidrofuran
TSP	: Thermo Separation Products
FID	: Flame Ionization Dedector
UV	: Ultra Viole

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Başlıca kakao tohumu üreticileri ve üretim miktarları.....	4
Tablo 2.2. Fermente kakao çekirdeklerinin kompozisyonu.....	7
Tablo 2.3. Kakao yağının kalite kriterleri.....	12
Tablo 2.4. Batı Afrika kakao yağının tipik yağ asidi kompozisyonu.....	13
Tablo 2.5. Farklı coğrafi orijinli kakao yağlarının % TG kompozisyonları.....	14
Tablo 2.6. Farklı orijinli kakao yağlarının tipik katı yağ içerikleri, %.....	15
Tablo 2.7. Kakao yağının farklı sıcaklıklardaki büzülme yüzdeleri.....	17
Tablo 2.8. Kakao yağı ikamelerinin özellikleri ve bileşimleri.....	21
Tablo 2.9. CBE'lerin üretiminde kullanılan doğal yağlar.....	25
Tablo 2.10. Kakao yağı ve Illipe yağının yağ asidi ve gliserid bileşiminin karşılaştırılması.....	28
Tablo 2.11. Kakao yağı ve Illipe yağının kimyasal ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	28
Tablo 2.12. Çikolata ürünlerine eklenebilecek bitkisel yağlar ve elde edildiği bitkiler	32
Tablo 2.13. Çikolatanın genel özellikleri.....	35
Tablo 2.14. Çikolatanın tip özellikleri.....	36
Tablo 2.15. Farklı tipteki çikolataların tipik formülasyonları.....	36
Tablo 2.16. Çikolatanın çeşit özellikleri.....	37
Tablo 3.1. Örneklerin ambalajlarında yer alan isimleri.....	43
Tablo 3.2. Kakao yağı ve ikamelerinin ürün tanımları ve üretici firmaları.....	44
Tablo 3.3. GC metodunda kullanılan gaz kromatografi sisteminin özellikleri ve çalışma koşulları.....	46
Tablo 3.4. HPLC metodunda kullanılan yüksek basınçlı sıvı kromatografi sisteminin özellikleri ve çalışma koşulları.....	47
Tablo 4.1. Çikolata örneklerinin toplam yağ miktarları.....	49
Tablo 4.2. Denemelerde kullanılan kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin % yağ asidi kompozisyonları.....	51
Tablo 4.3. Yapılan bir çalışmadaki kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin % yağ asidi kompozisyonu.....	53
Tablo 4.4. Denemelerde kullanılan çikolata örneklerinin göreceli % yağ asidi kompozisyonları.....	54
Tablo 4.5. Denemelerde kullanılan kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin göreceli yüzde TG bileşimi.....	58
Tablo 4.6. Kakao yağının göreceli yüzdesel trigliserid bileşimi.....	59
Tablo 4.7. Çikolata örneklerinin göreceli yüzdesel trigliserid kompozisyonu.....	59
Tablo 4.8. Kakao yağı: ikame karışımlarının göreceli yüzdesel trigliserid kompozisyonu.....	60
Tablo 4.9. Çikolata örneklerinde hesaplara tahminlenen yaklaşık % ikame miktarları.....	63

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Kakao meyvesi.....	4
Şekil 2.2 : Kakao çekirdekleri.....	4
Şekil 2.3 : Kakaonun üretim aşamaları.....	5
Şekil 2.4 : Kakao yağının % katı madde içeriğinin sıcaklıkla değişimi.....	15
Şekil 2.5 : Kakao yağının farklı sıcaklıklardaki büzülme eğrileri.....	17
Şekil 2.6 : Kakao yağının çeşitli hammaddelerden ekstraksiyon metodları...	18
Şekil 2.7 : CBE'lerin üretim şeması.....	24
Şekil 2.8 : Çikolata üretimi akış diyagramı.....	38
Şekil 2.9 : İnceltme ekipmanı.....	39
Şekil 2.10 : Konçlama ekipmanı.....	40
Şekil 4.1 : Kakao yağına ait GC kromatogramı.....	50
Şekil 4.2 : Kakao yağına ilave edilen Unika 44 miktarı yüzdesi ile laurik asit yüzdesi arasındaki ilişki.....	55
Şekil 4.3 : Kakao yağına ilave edilen Beska miktarı yüzdesi ile laurik asit yüzdesi arasındaki ilişki.....	56
Şekil 4.4 : Kakao yağına ilave edilen CLSP 555/E miktarı yüzdesi ile laurik asit yüzdesi arasındaki ilişki.....	56
Şekil 4.5 : Kakao yağına ait HPLC kromatogramı.....	57
Şekil 4.6 : Kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % POP miktarı arasındaki ilişki.....	61
Şekil 4.7 : Kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % POST miktarı arasındaki ilişki.....	61
Şekil 4.8 : Kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % StOSt miktarı arasındaki ilişki.....	62
Şekil 4.9 : Kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % POP/POST miktarı arasındaki ilişki.....	63

ÇİKOLATALARDA KAKAO YAĞI İKAMELERİNİN TESBİTİ

ÖZET

Çikolata, tüm dünyada her yaştan tüketici tarafından zevkle tüketilen en popüler gıda ürünlerinden birisidir ve çikolatayı çekici hale getiren kavrulmuş kakao çekirdeğinin tipik aroması ve kırılğan gevrek dokusudur. Bu doku da çikolatada kullanılan kakao yağından ileri gelmektedir. Kakao yağının ağızda hızlı erimesi ve yağlı kalıntı bırakmaması diğer önemli özelliklerindendir.

Çikolata yapımında kullanılan başlıca ingrediyeñtler süt tozu, şeker, kakao, kakao yağı ve çoğunlukla lesitin olan emülgatördür. Ayrıca değışik meyve ve katkı maddeleri katılarak çeşitlilik sağlanabilmektedir.

Kakao yağı, çikolata yapımında kullanılan en önemli ve en pahalı girdidir. Kakao çekirdeklerinden elde edilen ve doğal olarak katı halde bulunan bir yağ olarak tanımlanır. Çikolatalarda ve çikolatalı ürünlerde kullanılan kakao yağının işlevi, partikülleri bir arada tutmanın yanı sıra ürünün rengini ve lezzetini de sağlamaktır. Bunların dışında, çikolatanın oda sıcaklığında sertliğı ve kırılğanlığı, ağızda tam ve hızlı erimesi, parlaklık ve raf ömrü gibi özelliklerinden de sorumludur.

Kakao yağı üretiminin belirsizlik göstermesi, kakao yağı fiyatlarının yüksek ve de değışken olması nedeniyle çikolata üreticileri kakao yağı yerine, kakao yağına benzer kompozisyon ve özellikte çok daha ucuz kakao yağı ikamelerini kullanmaya başlamışlardır. Ancak bu kakao yağı ikamelerinin kullanımı belli sınırlar dahilinde olmalıdır, aksi takdirde bu durum tağışış olarak adlandırılabilcek durumlara yol açabilmektedir.

Bu çalışmada Türkiye’de üretilen ve satışı sunulan çikolatalarda kakao yağı ikamelerinin varlığının kromatografik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çikolata yağlarının yağ asidi ve trigliserid kompozisyonlarının analizi yapılarak, bu analizlerin tağışışı saptamadaki etkinlikleri değıerlendirilmiştir.

Materyal olarak piyasadan rasgele örnekleme ile temin edilen on iki farklı çikolata örneğinin toplam yağ miktarları sırasıyla %32,9, %36,4, %35,1, %36,7, %36,4, %32,6, %34,7, %38,4, %35,3, %31,3, %26,9 ve %33,0 olarak bulunmuştur. Elde edilen bulgular, tüm örneklerin bu açıdan Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğı Çikolata ve Çikolatalı Ürünler Tebliğı’ne göre uygun olduğunu göstermiştir.

Çikolata örneklerinin içerdiğı yağların yağ asidi kompozisyonları AOAC’nin 963.22 no’lu resmi metodu kullanılarak gaz kromatografi (GC) cihazı ile belirlenmiştir. Ancak bu metot ile, sadece, 3 no’lu örnekte %92-95, 4 no’lu örnekte %84-97, 5 no’lu örnekte %47-48, 9 no’lu örnekte %10 ve 12 no’lu örnekte % 18 civarında laurik bazlı ikame kullanılmış olabileceğı elde edilen regresyon doğru

denklemleri yardımıyla tahmin edilmiştir. Laurik bazlı ikame içermedikleri düşünülen diğer çikolata örneklerinde bulunabilecek laurik bazlı olmayan ikame miktarlarının belirlenebilmesi için bu örneklerin yağlarının trigliserid kompozisyonlarının belirlenmesinin uygun olacağı düşünülmüştür.

Örnek yağların trigliserid kompozisyonları AOCS Ce 5b-89 metoduna göre yüksek basınçlı likit kromatografi (HPLC) cihazı ile belirlenmiştir. Buna göre; 1 no'lu örnekte %7,8-8,2, 2 no'lu örnekte %31,5-36,5, 5 no'lu örnekte %25-28,5, 6 no'lu örnekte %14,8-16 ve 8 no'lu örnekte % 48,5-57,5, 9 no'lu örnekte % 2,8-4,1, 10 no'lu örnekte % 7-7,5, 11 no'lu örnekte % 9,9 ve 12 no'lu örnekte %25,2-28,8 civarında laurik bazlı olmayan ikame kullanılmış olabileceği elde edilen regresyon doğru denklemleri yardımıyla tahmin edilmiştir.

Çalışmanın sonunda gözlemlenen önemli bir diğer husus, çikolata örneklerinin içerdiği yağların HPLC tekniği kullanılarak trigliserid kompozisyonunun belirlenmesi ile ikamelerin %5'in altındaki miktarlarının bile tespit edilebilmesidir.

DETECTION OF COCOA BUTTER EQUIVALENTS IN CHOCOLATE PRODUCTS

SUMMARY

The traits that make chocolate attractive for consumers of all age groups in the whole world are the typical aroma and texture of roasted cocoa seeds. The texture is mainly due to the cocoa butter component that is used in its production. Its' very fast melting behaviour and the fact that it leaves no greasy after-taste in the mouth are two important quality traits for cocoa butter.

The main ingredients in chocolate manufacture are cocoa powder, cocoa butter, sugar, milk powder and emulsifier. Furthermore, other ingredients like fruits and additives can lead to formulation of a wider range of products.

Cocoa butter is the most important and expensive ingredient in chocolate manufacture. It is defined as a fat which is manufactured from cocoa seeds and is a solid in its natural form. The function of the cocoa butter in chocolate and chocolate products besides keeping together, is that it improves the color and taste of the product. Also cocoa butter is responsible for proper hardness at room temperature, fast melting behaviour in the mouth, brilliance and shelf life of chocolate.

Chocolate manufactures have preferred using less expensive cocoa butter equivalents because of unstabilities in cocoa butter manufacturing and the high and variable prices. However, the use of these cocoa butter equivalents must be limited to below 5%; otherwise this situation sometimes leads to adulterated products in the markets.

This thesis study aims at detecting the presence of cocoa butter equivalents in chocolate products are manufactured and sold in Turkey as qualitatively and quantitatively by using chromatographic techniques. For this purpose fatty acids and triglycerides compositions of chocolate fats were analysed and the results of all analysis were evaluated for their efficiency in detecting cocoa butter equivalents in chocolate products.

Total fat contents of the twelve different chocolate samples that were collected from the market by random sampling were determined as 32,9%, 36,4%, 35,1%, 36,7%, 36,4%, 32,6%, 34,7%, 38,4%, 35,3%, 31,3%, 26,9% and 33,0% respectively.

Fatty acids compositions of the chocolate samples' fats were determined by using gas chromatography (GC) equipment according to AOAC 963.22 official method. However this method could estimated only the lauric based equivalents 92-95% for 3th sample, 84-97% for 4th sample, 47-48% for 5th sample, 10% for 9th sample and 18% for 12th sample by regression equation. The non-lauric based equivalents in the other chocolate products were evaluated by performing triglyceride composition

analysis using HPLC according to AOAC Ce 5b-89 method. The results implied the presence of non-lauric based equivalents in the 1st, 2nd, 5th, 6th, 8th, 9th, 10th, 11th and 12th samples at 7,8-8,2%, 31,5-36,5%, 25-28,5%, 14,8-16%, 48,5-57,5%, 2,8-4,1%, 7-7,5%, 9,9% and 25,2-28,8% respectively.

An important observation was presence of the equivalents even below 5% in chocolate samples could be determined by this technique.

1. GİRİŞ

Çikolata, tüm dünyada her yaştan tüketici tarafından zevkle tüketilen popüler bir gıda ürünüdür ve “şekerli ürünler” olarak adlandırılan gıdaların büyük bir kısmını oluşturur. Çikolata ilk olarak Aztekler tarafından kakao çekirdeklerinin toprak kaplarda kavrulup ezildikten sonra şeker, soğuk su ve çeşitli baharatlar ilave edilerek tüketildiği bir içecek olarak geliştirilmiştir. Katı çikolata üretmeyi ilk düşünenler İspanyollar, sütlü çikolata üretimini ilk gerçekleştirenler ise İsveçliler olmuştur (Beckett, 1999; Minifie, 1989).

Çikolata, sütlü, bitter ve beyaz olmak üzere başıca üç çeşittir, fakat formülasyonuna değişik meyve ve katkı maddeleri ilavesiyle çeşitlilik sağlanabilir. Bileşimindeki karbonhidrat, protein ve çeşitli vitaminler nedeniyle yüksek besleyici değere sahiptir.

Çikolata, sadece çikolata olarak tüketildiği gibi, şekerleme, dondurma yapımında, bazı fırıncılık ürünlerinde ve fındık başta olmak üzere birçok üründe kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır.

Tüm dünyada bütün şekerli ürünlerin tüketiminde harcanan para 100 milyar euro civarındadır; sadece çikolata tüketiminin ise yaklaşık 60 milyar dolar olduğu bildirilmektedir. Sütlü çikolata en çok tercih edilen çikolata çeşididir (Ulberth ve Buchgraber, 2003).

Çikolata yapımında kullanılan ana ingrediyeñtler süt tozu, şeker, kakao, kakao yağı ve çoğunlukla lesitin olan emülgatördür. Kakao yağı, çikolatada bulunan en önemli ve en pahalı girdidir. Kakao çekirdeklerinden elde edilen ve doğal olarak katı halde bulunan bir yağ olarak tanımlanır. Çikolatalarda ve çikolatalı ürünlerde kullanılan kakao yağının işlevi, partikülleri bir arada tutmanın yanı sıra ürünün rengini ve lezzetini de sağlamaktır. Bunların dışında, çikolatanın oda sıcaklığında sertliği ve kırılğanlığı, ağızda tam ve hızlı erimesi, parlaklık ve raf ömrü gibi özelliklerinden de sorumludur (Genç ve Olçay, 2001; Minifie, 1989).

Kakao yağının bu olumlu özelliklerinin yanında maliyetinin yüksek olması bilim ve sanayi çevrelerini kakao yağına alternatifler geliştirmek üzere harekete geçirmiş ve bunun sonucunda kakao yağına alternatif çeşitli bitkisel yağlar üretilebilmiş ve sanayide kullanımlarına başlanmıştır. Ancak bu kakao yağı ikamelerinin çikolata üretiminde kullanım düzeyleri yasalarla sınırlandırılmıştır. Bu durum zaman zaman “tağşiş” olarak adlandırılabilen durumlara yol açabilmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Kakao

Kakao, dünyada en yaygın olarak kullanılan lezzet arttırıcı maddedir. Şekerli ürünler endüstrisi başta olmak üzere gıda sektöründe hem renk hem de lezzet ajanı olmak üzere çok geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Kakao çekirdeklerinin yağ içeriği %10-23 arasında değişmektedir. Düşük yağ içerikli kakao (%10-12) endüstriyel uygulamalarda bir gıda ingrediye olarak kullanılırken, %20-23 oranında yağ içeren yüksek yağ içerikli kakao tozları evlerde kullanılmak üzere perakende satışa sunulmaktadır (Kattenberg ve Muijnck, 1993).

2.1.1. Kakaonun Tarihçesi

Kakao ağacı henüz Avrupa'ya gelmeden uzun yıllar önce ilk olarak Aztekler tarafından Meksika'da yetiştirilmiş, 16. yüzyılın başlarında da Kristof Kolomb tarafından Avrupa'ya getirilmiştir. Kristof Kolomb Amerika'ya yaptığı dördüncü seyahatinde “Yucatan” yarımadasında kakao tohumunun ve meyvesinin bulunduğunu rapor etmiştir. Bundan birkaç yıl sonra da Cortez adındaki bir gezgin tarafından kakao tohumlarının önemi belirlenmiş ve para olarak alışverişlerde kullanılmasının yanı sıra, saraylarda ve dini törenlerde içilen bir içecek haline gelmiştir (Anon., 1993; Beckett, 1999).

2.1.2. Kakao Bitkisinin Yetiştirilmesi

Çikolata üretiminde kullanılan kakao, başlıca Batı Afrika, Batı Hint Adaları ve Güney Amerika'da yetişen *Theobroma cacao* adı verilen kakao ağaçlarından elde edilir. Bu ağaçlar kendi kendilerine 4-15 metreye kadar uzayabilmektedirler, ancak meyvelerin toplanmasını kolaylaştırmak için çiftliklerde boyları 3-4 metre arasında tutulur. Gövdeleri 25 cm kadar ince, ve 20-40 cm uzunluğunda yaprakları olan kakao ağaçlarının gövdeye ya da ana dallara yakın çıkan küçük pembe çiçekleri kötü kokuludur. Şekil 2.1'de kakao meyvesi Şekil 2.2'de ise kakao çekirdekleri

görülmektedir. Meyve olgunlaşmasını tamamladığında uzunluğu 35 cm'yi bulur. Renkleri sarıdan mora kadar değişen etli ve iri görünümlü bu kakao meyvelerinin yüzeyleri dilimlidir ve her birinin içinde yaklaşık 2.5 cm boyunda 20-40 tane badem şeklinde tohum, yani kakao çekirdeği bulunur. Kakao, bu çekirdeklerden elde edilir; meyvenin etli kısmı ise bir işe yaramaz. Kakao ağaçları dört yaşından önce meyve vermezler. Ağaçlar yılda, birinde daha az olmak üzere, iki defa ürün verirler. Dünyadaki kakao çekirdeği üretimi yaklaşık 3 milyon ton civarındadır. Bu üretimin yarısı Fildişi Sahilleri'nde gerçekleşirken, arta kalan kısmı Gana, Endonezya, Brezilya ve Nijerya'da gerçekleşmektedir. Tablo 2.1'de kakao tohumu yetiştirilen başlıca ülkeler verilmiştir (Ulberth ve Buchgraber, 2003; Bernard, 1989; Minifie, 1989; Keskin, 1982; Anon., 1992).



Şekil 2.1. Kakao meyvesi (Anon., 2003a)



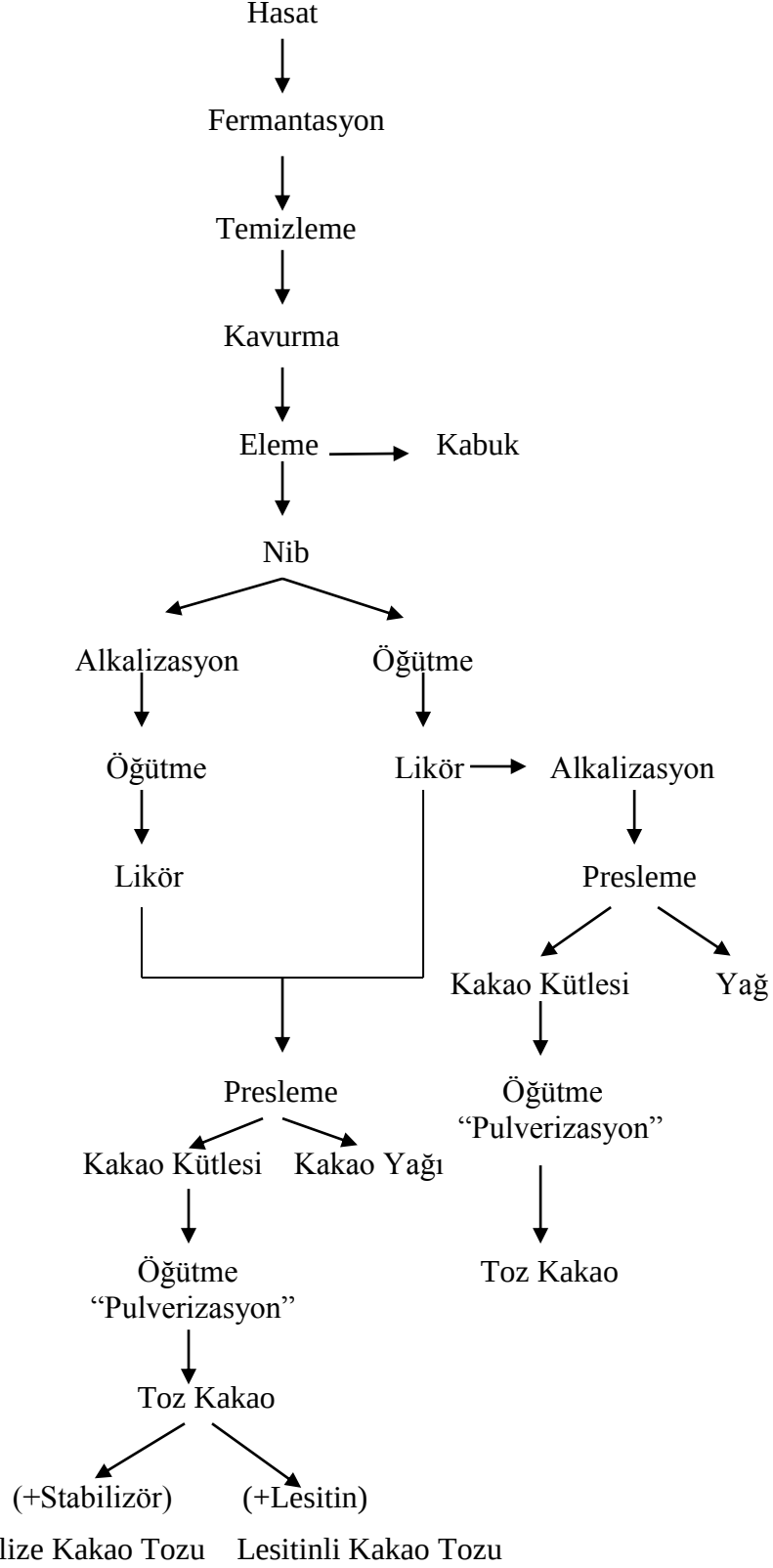
Şekil 2.2. Kakao çekirdekleri (Anon., 2003b)

Tablo 2.1. Başlıca kakao tohumu üreticileri ve üretim miktarları (Anon., 2000).

Ülkeler	Yıllık Ortalama 1992/93-1996/97	1997-1998	1998-1999	1999-2000
Fildişi Sahilleri	960,000	1,113,000	1,163,000	1,409,000
Gana	321,000	409,000	397,000	437,000
Nijerya	148,000	165,000	198,000	165,000
Brezilya	246,000	170,000	138,000	124,000
Endonezya	270,000	331,000	390,000	410,000

2.1.3. Kakao Üretim Teknolojisi

Kakao çekirdekleri, çeşitli işlemlere tabi tutularak farklı kakao ürünleri elde edilebilir. Şekil 2.3’de kakao üretiminin aşamaları özetlenmiştir.



Şekil 2.3. Kakaonun üretim aşamaları (Macrea ve diğ., 1993).

2.1.3.1. Kakao Bitkisinin Hasadı ve Fermantasyonu

Kakao bitkisinin hasadı, ilki Mayıs ayı diğeri ise Ekim veya Kasım aylarında olmak üzere yılda iki kez yapılmaktadır. Tohumların tümü aynı anda olgunlaşmadığından, hasat birkaç aya dağılabilmektedir (Beckett, 1994; Hui, 1991).

Kakao çekirdekleri, içeriğindeki tanenden dolayı acıdırlar. Bu çekirdeklerden kakao elde etmek için, meyve etli kısımdan ayrıldıktan sonra yığın yapılarak veya çukurlara doldurularak 4-6 gün fermantasyona tabi tutulur. Fermantasyon, renk ve aroma gelişimi için önemli bir basamaktır. Fermantasyon sırasında bakteri, maya ve enzimlerin etkisiyle yığının sıcaklığı kendiliğinden önce 30 °C'ye sonra da 45-55 °C'ye kadar çıkar. Bu esnada, çekirdeğin acılığı hemen hemen kaybolur, çekirdeklere yapışmış etli kısımlar gevşer ve kırmızı kahverengi bir renk ile kakaonun karakteristik aroması meydana gelir. Fermantasyonu tamamlanan kakao çekirdeklerinin tipik bir kompozisyonu Tablo 2.2'de verilmiştir (Anon.,1993; Keskin, 1982; Kattenberg ve Muijnck, 1993).

Tablo 2.2. Fermente kakao çekirdeklerinin kompozisyonu (Kattenberg ve Muijnck, 1993).

Bileşen	Miktar (%)
Nem	5
Yağ	54
Protein	11
Nişasta	7
Diyet Lifi	
Lignin	1
Sellüloz	2
Hemi-sellüloz	4
Pektin	2
Flavonoidler	
Çözünmez Tannin	4
Çözünebilir Tannin	2
Pürinler	
Teobromin	2,5
Kafein	0,5
Kül	1
Şeker	2
Diğer (Lezzet maddeleri, asitler)	2

Spangenberg ve Dionisi yaptıkları bir çalışmada, kakao yağlarının elde edildiği kakao çekirdeklerinin olgunlaşma süresinin ve fermentasyon koşullarının yağ asidi kompozisyonunu etkileyebileceğini bildirmişlerdir (Spangenberg ve Dionisi, 2001).

Fermentasyonu tamamlanan kakao çekirdekleri, güneş ışığı altında çekirdeklerin sıcaklığı 40-60 °C'yi geçmeyecek şekilde kurutulur. Kurutma işlemine, çekirdeklerin nem içeriği %7'nin altına düşene kadar devam edilir; bunun için gerekli süre, 5-7 gün arasında değişir. Kurutma işlemi ile mikrobiyal aktivite kontrol altına alındığı gibi bazı esmerleşme reaksiyonları da meydana gelmektedir (Macrea ve diğ., 1993).

2.1.3.2. Temizleme

Kakao çekirdekleri, içerdikleri toz, taş, kum, tahta, metal ve cam gibi yabancı maddelerden temizlenir. Bu amaçla; eleme, mıknatıstan geçirme, titreşim ve hava

üfleme işlemleri uygulanır. Temizleme işlemi tamamlanan çekirdekler büyüklüklerine göre ayrılır (Anon., 1993; Keskin, 1982).

2.1.3.3. Kavurma

Kavurma işlemi, kakao çekirdeklerine uygulanabildiği gibi nib (kabuklarından ayrılmış tane) veya kakao likörüne de uygulanabilir. Son aromanın oluşması, mikrobiyal kalitenin artması (bakteri, maya ve küf sayısının azalması) ve nem içeriğini azaltarak öğütme işlemini kolaylaştırması nedeniyle kavurma önemli bir işlem basamağıdır. Kavrulma sırasında kakaonun kimyasal bileşiminde önemli bazı değişiklikler meydana gelir: örneğin biasetil oluşumu nedeniyle çeşni ve lezzet iyileşir. Kavurma sıcaklığı; prosese, ekipmana, kullanılan nib'in türüne ve istenilen ürün özelliğine bağlı olarak 95-145 °C arasında değişir. Kavurma işlemi sonunda, çekirdekler kabuklarından kolayca ayrılabilir hale gelirler (Anon., 1993; Keskin, 1982).

2.1.3.4. Eleme ve Nib Oluşumu

Kavurma işleminden sonra kabuğundan kolay ayrılabilir hale gelen kakao çekirdekleri kabuklarından ayrılır ve “kabuğundan ayrılmış tane” anlamına gelen “nib” elde edilir. Nib'den kabukların ayrılması için titreşen elekler kullanılır ve sıcak hava üflenerek kabukların nib'den tümüyle ayrılması sağlanır. Nib, en fazla %1,75 kabuk içerebilir (Anon., 1993).

2.1.3.5. Alkalizasyon

Alkali ile muamele, sanayide “Dutch prosesi” olarak da adlandırılır. Alkalizasyon için genellikle potasyum ve sodyum karbonat kullanılır. Gerekirse alkalinin fazlası tartarik asit ile giderilir. Alkaliler, kakaonun bazı bileşenleri üzerinde bazı değişiklikler yaparak kakaonun daha koyu renkli olmasını ve suda dahi iyi çözünmesini sağlar. İşlem sonucunda, kakaonun renginin yanı sıra aromasında da değişiklik olur. Alkali ile işlem görmemiş kakao çekirdeklerinin pH'sı 5,2-5,6 iken alkalizasyon sonunda pH elde edilen renge göre 6-8 arasında değişir: pH arttıkça renk koyulaşır. Birçok ülkede kullanılan alkalinin miktarı, yasalarla sınırlandırılmıştır. Kullanımına izin verilen maksimum miktar 100 kısım kakao için

2,5-3 kısım potasyum karbonat veya eşdeğeridir (Anon., 1993; Stauffer, 1996; Macrea ve diğ., 1993; Keskin, 1982).

2.1.3.6. Öğütme

Kabuğundan temizlenmiş kakao baklaları (nib), özel dizayn edilmiş çift değirmen taşlı kakao değirmenlerinden geçirilerek öğütülür. Öğütme sırasında, sürtünme ve uygulanan ısı nedeniyle sıcaklık 40 °C ve üzerine çıkmaktadır. Bu sıcaklık, nib içinde katı halde bulunan kakao yağını eritmektedir. Bu şekilde öğütülmüş kakao kütlesine, kakao likörü denir ve preslenerek kakao yağı ile kakao tozu elde edilir. Ayrıca, kakao likörü doğrudan çikolata imalatında kullanılabildiği gibi kalıplanarak çikolata üreticilerine de satılabilir (Hui, 1991; Bernard, 1989, Keskin, 1982).

2.1.4. Kakaonun Depolanması

Kakao, çok kolay bozulabilen ürünler arasında yer almaktadır. Raf ömrünün kontrol altına alınabilmesi için nem miktarına ve içeriğindeki yağın kristal formuna dikkat edilmelidir. Yüksek nemli ortam, birçok kimyasal ve fiziksel reaksiyonun meydana gelmesine neden olduğu ve çeşitli mikroorganizmaların gelişmesine olanak sağladığı için, nem miktarı kontrol altında tutulmalı ve % 5'in altında olmalıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, kakao içerisindeki kakao yağının erimesine ve kristalizasyonuna bağlı olarak topaklanma ve renk kaybı meydana geldiğinden, depo sıcaklığı 22 °C'nin üzerine çıkmamalıdır. Bu şartlar sağlandığında kakaonun en az bir yıl depolanabilmesi mümkün olmaktadır (Kattenberg ve Muijnck, 1993).

2.1.5. Kakaonun Kompozisyonu

Kakaonun temel bileşeni yağdır. Kakao yağında bulunan doymuş yağ asitlerinin %55-57'sini palmitik ve stearik asit (doymuş asitler), %38'ini oleik asit ve %2'sini linoleik asit meydana getirir. Heksanoik, dekanik ve laurik asit bulunmaz. İyod indeksi 34-36, sabunlaşma indeksi 194, erime noktası 32-34 °C ve bütiro indeksi 46-50'dir (Keskin, 1982).

Kakaodaki karbonhidratların çoğunluğunu nişasta oluşturur. Çekirdeğin %9-10'u nişastadan meydana gelir. Bunun yanı sıra az miktarda, %1,17-1,26 indirgen şeker vardır, fakat hiç sakkaroz bulunmamaktadır (Keskin, 1982).

Kakaoda, organik asitlerden başlıca tartarik, sitrik ve asetik asit bulunur. Az miktarda da oksalik asit tanımlanmıştır. Kakao çekirdeklerinde hiç B ve C vitamini yoktur, az miktarda A ve D provitaminleri bulunur (Keskin, 1982).

Azotlu bileşiklerden, teobromin, kafein; az miktarda serbest asparagin ve amonyak bileşikleri bulunur. Kakaoda alkaloidli madde olarak bulunan teobrominin yarısı çekirdekte serbest halde, diğer yarısı ise kakao glikoziti (kakaonin) şeklinde bağlı olarak bulunur. Fakat fermentasyon sırasında bu glikozit enzim yardımıyla parçalanır ve teobromin serbest hale geçer. Teobrominin sinir sistemi üzerindeki etkisi kafeininkine benzer, fakat daha zayıftır. Bu nedenle, kakao sinir sistemi üzerinde, çay ve kahveye oranla daha az etkilidir. Kakaonun karakteristik kokusu içerdiği eterik yağlar, biasetil ve asetilmetilkarbinol'den ileri gelmektedir. Kakaoda, tanenli bileşiklerin dönüşmesinden meydana gelen “kakao kırmızısı” ve “kakao esmeri” olarak adlandırılan iki boyar madde bulunur. Bunlardan kakao esmeri, fermentasyon sırasında meydana gelir. Kakaoda bulunan külün 2/3'ü potasyum fosfattan ileri gelir. Kalanında da magnezyum bileşikleri çoğunluğunu oluşturur (Keskin, 1982).

2.2. Kakao Yağı

Kakao yağı fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle gıda endüstrisinde, özellikle çikolata sanayiinde önemli bir yere sahiptir. Bunun dışında, kozmetik ve ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır. Çikolata endüstrisinde kullanılan kakao yağı çikolatanın dokusu, viskozitesi, lezzeti, parlaklığı ve erime özelliğinden sorumludur (Liendo ve diğ., 1997).

2.2.1. Kakao Yağının Tanımı

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

Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu (FDA) ise kakao yağını, *Theobroma cacao* veya yakın türlerinden kavurma işleminde önce ya da kavurma işlemini takiben elde edilen yağ olarak tanımlamıştır (Minifie, 1989).

2.2.2. Kakao Yağının Tipleri

Kakao yağının ticari olarak üretilen tipleri Codex Alimentarius'a göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır (Hui, 1991):

- **Preslenmiş Kakao Yağı:** Kakao nibinden veya kakao liköründen presleme sureti ile elde edilen yağıdır. Amerika Birleşik Devletleri'nde bu yağ birinci sınıf yağ olarak bilinir.
- **Ekspeller Kakao Yağı:** Ekspeller prosesi ile elde edilen yağ olarak tanımlanır. Bu proste kakao çekirdeği hiçbir işleme tabi tutulmadan ve bütün olarak kabuğu ayrılmadan preslenir. Bu şekilde elde edilen ekspeller kakao yağı, birinci sınıf kakao yağından daha kuvvetli bir aromaya ve daha koyu bir renge sahiptir. Ekspeller kakao yağı, karbonla filtre edildikten sonra kullanıma uygun hale gelir.
- **Çözgen Ekstraksiyonu İle Elde Edilen Kakao Yağı:** Kakao tanesi, kakao nibi, kakao likörü veya kakao kekinden çözgen ekstraksiyonu ile genellikle de hekzan kullanılarak elde edilen kakao yağıdır.
- **Rafine Kakao Yağı:** Bu üç tip kakao yağından safsızlıkların, istenmeyen koku ve lezzetlerin uzaklaştırılarak rafine edilmesi sonucu elde edilen kakao yağıdır.

2.2.3. Kakao Yağının Kimyasal Yapısı

Kakao yağı, kompozisyon bakımından geniş varyasyon gösterebilen doğal bir yağıdır. Bu bakımdan, Brezilya'da yetişen kakaolardan yumuşak kakao yağı elde edilirken, Afrika'da yetişen kakaolardan orta sertlikte, Malezya'da yetişenlerden ise sert kakao yağı elde edilir (Genç ve Olçay, 2001).

Tablo 2.3'te kakao yağının kalite kriterleri verilmiştir. Bu kriterlere, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre izin verilen pestisit, ağır metal ve mikotoksin miktarları da eklenmiştir (Anon., 2003c; Beckett, 1999).

Tablo 2.3. Kakao yağının kalite kriterleri (Anon., 2003c; Beckett, 1999).

	Kakao yağı
Serbest yağ asidi, % en çok	1,75
Sabunlaşmayan madde, % en çok	0,50
Nem ve uçucular, % en çok	0.2
İyot indisi, en çok	33-42
Çözgen kalıntısı, mg/kg	-
Pestisit kalıntısı, Lindane Syn: Gamma-BHC veya Gamma-HCH, mg/kg, en çok	1
Arsenik, mg/kg, en çok	0,5
Bakır, mg/kg, en çok	15
Kurşun, mg/kg, en çok	1
Toplam bakteri sayısı, adet/g, en çok	100.000
Küf ve Maya sayısı, adet/g, en çok	100
Koliform mikroorganizma, adet/g, en çok	10
Patojen mikroorganizma, adet/25g	Bulunmamalı

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

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

Liendo ve arkadaşları farklı kakao çekirdeklerinden ekstrakte ettikleri kakao yağları ile yaptıkları bir çalışmada, oleik asit miktarının önemli olduğunu ve yüksek miktarda oleik asit içeren kakao yağlarının poliformik yapılarının daha az stabil olduklarını ve erime noktalarının daha düşük olduğunu bildirmişlerdir (Liendo ve diğ., 1997).

Ulberth ve Buchgraber (2003), kakao yağlarının coğrafi orijinlerine göre farklı yağ asidi kompozisyonu gösterebileceğini ve Güney Amerika kakao yağının Batı Afrika ve Asya kakao yağına kıyasla daha yüksek oranda linolenik asit (C18:2) içerdiğini, en az linolenik asidi ise Asya kakao yağının içerdiğini ifade etmişlerdir. Kakao yağı ikamelerinin yağ asidi kompozisyonu kakao yağı ile karşılaştırıldığında, kakao yağı

ikamelerinin kakao yağından farklı olarak oleik aside oranla daha yüksek miktarda palmitik ve stearik asit içerdiğini bildirmişlerdir (Ulberth ve Buchgraber, 2003).

Yağlarda bulunabilecek safsızlıkların belirlenebilmesi için yağ asidi kompozisyonlarının analizlenmesi oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Tablo 2.4'te Batı Afrika kakao yağının tipik bir yağ asidi kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 2.4. Batı Afrika kakao yağının tipik yağ asidi kompozisyonu (Beckett, 1999).

Yağ Asidi	Karbon Sayısı	% Kompozisyonu
Miristik asit	C14:0	0,1
Palmitik asit	C16:0	26,0
Palmitoleik asit	C16:1	0,3
Stearik asit	C18:0	34,4
Oleik asit	C18:1	34,8
Linoleik asit	C18:2	3,0
Linolenik asit	C18:3	0,2
Araşidik asit	C20:0	1,0
Behenik asit	C22:0	0,2

Gegiou ve Staphylakis, kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin yağ asidi ve sn-2 pozisyonundaki doymuş yağ asitlerinin (palmitik+stearik asit) kompozisyonunu incelemişler ve interesterifiye kakao yağı ikamelerinin sn-2 pozisyonundaki doymuş yağ asitlerinin kakao yağına göre yaklaşık dokuz kat fazla olduğunu gözlemlemişler. Bu nedenle, çikolatalarda kakao yağının tespit edilmesinde, sn-2 pozisyonundaki doymuş yağ asitlerinin kompozisyonunun belirlenmesinin etkili bir yöntem olabileceğini bildirmişlerdir (Gegiou ve Staphylakis, 1985).

Kakao yağının kimyasal yapısını incelerken sadece yağ asidi kompozisyonunu incelemek yeterli değildir, trigliserid (TG) kompozisyonunun da incelenmesi gerekir.

Kakao yağının ana bileşeni trigliseridlerdir. Trigliseridler, yapısal olarak gliserin ve yağ asitlerinin esterleridir. TG'ler bir gliserin iskeletinde esterleşmiş üç yağ asidinden oluşurlar ve bu yağ asitlerinin gliserin üzerindeki pozisyonları 1, 2 ve 3 olarak isimlendirilir. TG'lerin isimlendirilmesinde yağ asitlerinin pozisyonu ve çeşidi önemlidir. Ayrıca yağ asitlerinin pozisyonu besin değeri ve fonksiyonellik açısından da ayrı bir öneme sahiptir (Lipp ve Anklam, 1998).

Kakao yağının bileşiminde bulunan TG'ler doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış TG'ler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Tekli doymamış TG'ler bileşimin %80'ini oluşturur. Kakao yağının da başlıca TG'lerinden olan 1, 3-palmitoil-2-oleoilgliserol (POP), 1-palmitoil-2-oleoil-3-stearoilgliserol (POSt) ve 1, 3 stearoil-2-oleoilgliserol (StOSt) de tekli doymamış TG'lerin de %95'ini oluşturur. Kakao yağının bileşimindeki bu TG'ler çikolatanın kristalizasyon ve erime profili gibi fiziksel ve dokusal özelliklerinin oluşmasından sorumludur. Kakao bitkisinin yetiştirme koşulları (iklim, sıcaklık, yağış miktarı gibi), genetik çeşitlilik ve hasat sonrası şartlar kakao yağının TG bileşimini etkilemektedir. Farklı coğrafi orijinlere sahip kakao yağlarının tipik % TG bileşimleri Tablo 2.5'te verilmiştir (Akoh ve Min, 2002; Loisel ve diğ., 1998; Ulberth ve Buchgraber, 2003).

Çoklu doymamış TG'ler kakao yağının TG bileşiminin %13'ünü oluştururken üçlü doymuş TG de %3'ünü oluşturur. Kakao yağının bu kimyasal yapısı, saf bir bileşik gibi termal ve yapısal özellikler göstermesini sağlar. Bu davranış oldukça kompleksir, çünkü yapısındaki tüm TG'ler bütün önemli yağlarda olduğu gibi kompleks polimorfizm gösterirler (Loisel ve diğ., 1998).

Tablo 2.5. Farklı coğrafi orijinli kakao yağlarının % TG kompozisyonları (Beckett, 1999).

Trigliserid	Brezilya	Gana	Malezya
SSS	1,0	1,4	2,3
SOS	63,7	76,8	84,0
SSO	0,5	0,4	0,5
SLiS	8,9	6,9	6,8
SOO	17,9	8,4	5,1
OOO	8,0	6,1	1,3

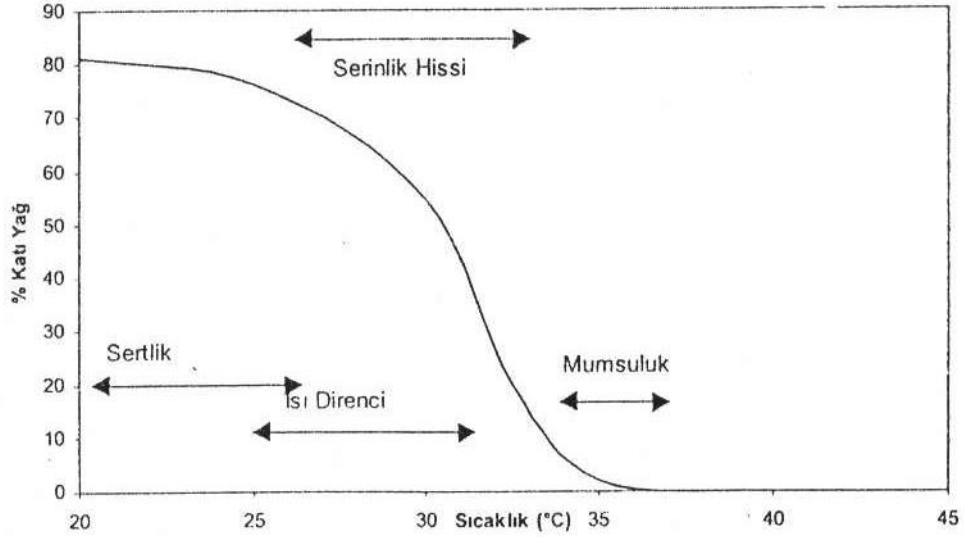
S=doymuş yağ asitleri (genellikle palmitik ve stearik)

O=oleik asit

Li=linoleik asit

Kakao yağlarının özellikle SOS/SOO oranlarında farklılık görülmektedir. SOS, oda sıcaklığında katı halde iken SOO aynı şartlar altında sıvı haldedir. Brezilya kakao yağı SOO içeriğinin yüksek olması nedeniyle Gana kakao yağından daha az katıdır. En katı halde olan ise Malezya kakao yağıdır (Beckett, 1999).

Kakao yağının farklı sıcaklıklardaki katı yağ içeriğinin, yağın özelliklerine etkisi Şekil 2.4'te gösterilmiştir. 25 °C'nin altındaki katı madde miktarı ürünün sertliğini gösterirken, 25-30 °C arası ısı direncini göstermektedir. Erime, genellikle ağızda serinlik hissi uyandırarak ve aromaların ortama kendiliğinden salınmasını sağlayarak 27-33 °C'de gerçekleşir. 35 °C'nin üzerindeki katı madde miktarı ise yağın mumsuluk özelliğini gösterir (Genç ve Olçay, 2001).



Şekil 2.4. Kakao yağının % katı madde içeriğinin sıcaklıkla değişimi (Genç ve Olçay, 2001).

Farklı orijinli kakao yağlarının katı yağ içeriklerinin sıcaklıkla değişim miktarları Tablo 2.6'da verilmiştir (Beckett, 1999).

Tablo 2.6. Farklı orijinli kakao yağlarının tipik katı yağ içerikleri^a, % (Beckett, 1999).

Sıcaklık (°C)	Brezilya	Gana	Malezya
20	66,3	76,2	81,2
25	60,1	70,4	76,2
30	36,9	45,1	54,8
32,5	6,6	13,3	19,7
35	2,0	0,0	0,0

^a tüm yağlar ölçümlerden önce 26 °C'de 40 saat temperlenmiştir.

Kakao yağının kimyasal bileşimi incelenirken yağ asidi ve TG kompozisyonlarının dışında sterol ve tokoferol (E vitamini) içerikleri de belirlenebilir. Yapılan bir çalışma sterol bileşiminin coğrafi orijine göre farklılık gösterdiğini ve Güney

Amerika kakao yağının Afrika ve Asya kakao yağından daha fazla sterol içerdiğini göstermiştir. Tokoferol kompozisyonları incelendiğinde ise, kakao yağlarının en fazla β -tokoferol, onu takiben γ -tokoferol ve önemsiz miktarda da α -tokoferol içerdiği gözlemlenmiştir (Lipp ve Anklam, 1998).

2.2.4. Kakao Yağının Fiziksel Yapısı

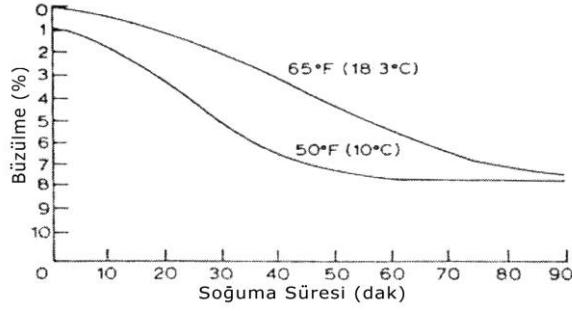
Kakao yağı, kakao nibinin hidrolik olarak preslenmesiyle elde edilen açık sarı renkli bitkisel bir yağdır. Oda sıcaklığında (20 °C) tamamen katı haldedir, 30-32°C’de erimeye başlar ve 35 °C’de ise erime noktası keskin bir biçimde sonuçlanır. Kakao yağının bu çok tipik erime aralığı, gliserin molekülünde bulunan yağ asitlerinin çeşidi ve pozisyonu ile ilişkilidir. Kakao yağı, tamamen sıvı haldeyken “süper soğuma” eğilimindedir ve bu durum çikolatanın kaplama ve kalıplanma işlemlerinde dikkate alınmalıdır (Hui, 1991; Kimmey ve Perkins, 1984; Liendo ve diğ., 1997; Minifie, 1989).

Süper Soğuma, Soğuma Eğrileri: Kakao yağı kendine has “süper soğuma” özelliklerine sahiptir. Bu durum, yağın erime noktasının altındaki sıcaklıklarda da sıvı halde kalması anlamına gelmektedir. Yağlar, kontrollü şartlar altında soğutulduğunda ve karıştırıldığında sıcaklık-zaman eğrileri çizilebilir. Bu eğriler kakao yağının saflığı ve kalitesi hakkında faydalı bilgiler verir (Minifie, 1989).

Sertlik, Penetrasyon: Farklı orijinli veya farklı metotlarla elde edilen kakao yağlarının sertlikleri de farklıdır. Bu durum esasen yağın kristal yapısına ve TG bileşimine bağlıdır (Minifie, 1989).

Büzülme: Kakao yağı çikolata kalıplarının oluşmasına olanak sağlayan büzülme ve katılaşma gibi önemli özelliklere sahiptir. Büzülme özelliği, sıvı yağın doğru çekirdeklenmesine veya çikolatanın iyi temperlenmesine bağlıdır. Kakao yağının veya çikolatanın katılaşması sonucu gerçekleşen büzülme, kararlı poliformik yapıların oluşmasına bağlı olarak düzgün bir kristal yapının oluşmasında ve yağ çiçeklenmesinden kaynaklanan renk değişiminin önüne geçilmesinde etkilidir. En basit şekliyle “büzülme”, sıvı halden katı hale geçerken hacmin küçülmesi olarak tanımlanabilir (Minifie, 1989). Büzülme, çikolatanın reolojik özellikleri ve son ürünün parlaklık, kırılma ve dokusal özelliklerinin yanı sıra ısıya ve yağ çiçeklenmesine karşı direnci üzerinde de etkili olduğu için oldukça önemlidir

(Hachiya ve diğ., 1989). Kakao yağının, katılaşması ya da büzülmesi altı poliformik yapı arasında gerçekleşir ve çikolatanın erime özellikleri ve kalitesiyle yakından ilgilidir (Arruda ve Dimick, 1991). Düşük sıcaklıklarda büzülme daha hızlı gerçekleşmektedir. Şekil 2.5'te kakao yağının farklı sıcaklıklardaki büzülme eğrileri verilmiştir (Minifie, 1989).



Şekil. 2.5. Kakao yağının farklı sıcaklıklardaki büzülme eğrileri (Minifie, 1989).

Tablo 2.7'de soğutma zamanına bağlı olarak farklı sıcaklıklardaki büzülme hacimleri verilmiştir.

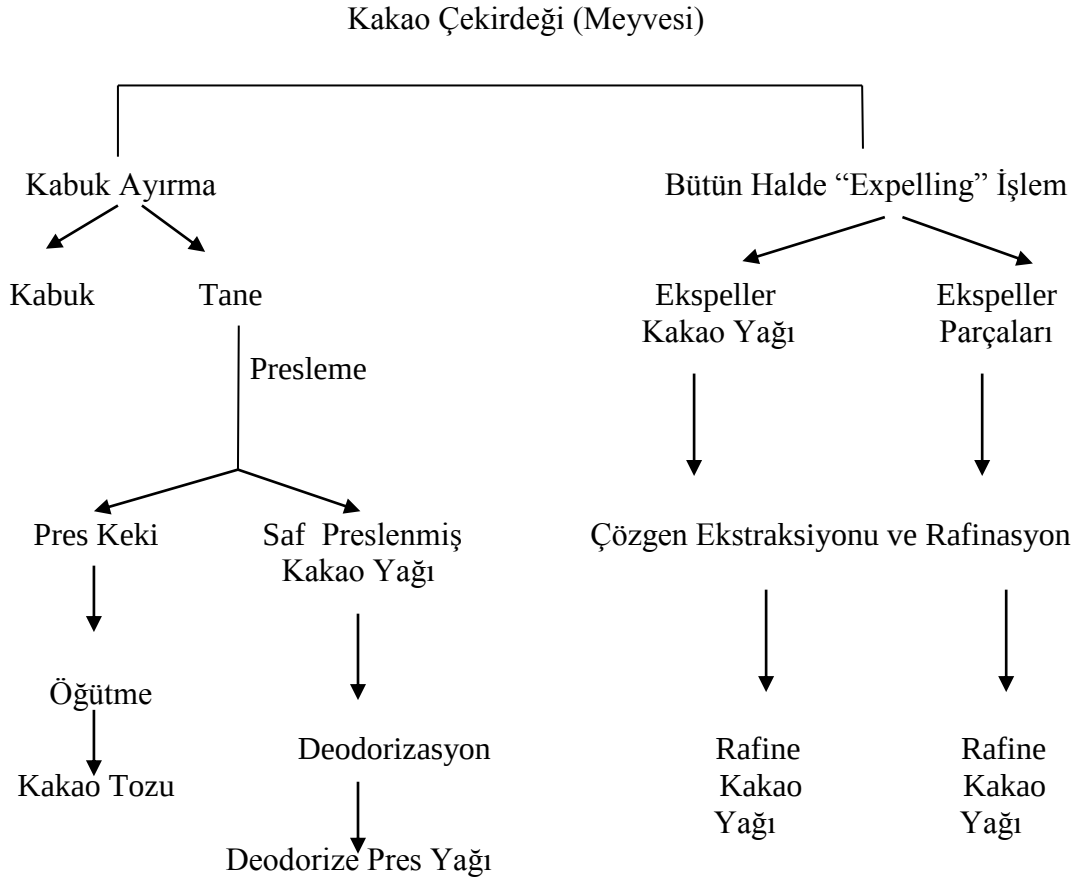
Tablo 2.7. Kakao yağının farklı sıcaklıklardaki büzülme yüzdeleri (Minifie, 1989).

Soğutma süresi (dakika)	Büzülme hacmi (%)	
	18 °C	10 °C
25	1,8	4,1
50	4,1	7,4
100	7,4	7,7

2.2.5. Kakao Yağının Üretim Teknolojileri

Kakao yağının; hidrolik basınçla, çözgen yardımıyla ve expeller presleme olmak üzere üç farklı ekstraksiyon yöntemi vardır. Elde edilen kakao yağının kalitesi uygulanan ekstraksiyon yönteminden çok kullanılan kakao çekirdeklerinin kalitesine bağlıdır. Tam olarak olgunlaşmış, iyi fermente edilmiş ve tamamıyla kurutulmuş tanelerden yüksek kalitede yağ elde edilir. Kalitesiz tanelerden hiçbir zaman kaliteli yağ üretilmemesine karşın, kaliteli tanelerden uygun olmayan üretim koşulları nedeniyle düşük kalitede yağ elde edilebilir (Beckett, 1994; Minifie, 1989).

Kakao yağının çeşitli ekstraksiyon yolları Şekil 2.6'da özetlenmiştir.



Şekil 2.6. Kakao yağının çeşitli hammaddelerden ekstraksiyon metodları (Beckett, 1994).

2.2.5.1. Hidrolik Basınçla Ekstraksiyon

Kakao likörünün, 400 bar'ın üzerinde bir basınçla dikey veya yatay hidrolik preslerden geçirilmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemle kakao liköründeki toplam yağın %90'ı ekstrakte edilir, pres kekinde de yaklaşık %6-8 kakao yağı kalır. Ekstrakte edilen yağ, küçük kakao parçaları içerebilir. Bu nedenle kakao yağının kalıplanmadan önce filtre edilmesi gerekmektedir. Bu şekilde elde edilen kakao yağı en iyi kalitedeki yağdır (Macrea ve diğ., 1993; Minifie, 1989; Salunkhe ve Desai, 1986).

2.2.5.2. Çözgen ile Ekstraksiyon

Bu yöntemin esası, kakao yağının kakao tanesi , kakao likörü, kakao keki, kırık kakao nibi veya ekspeller kekinden bir çözgen yardımıyla ekstrakte edilmesine dayanır. Sanayide çözgen olarak genellikle hekzan, trikloroetilen veya kullanılır,

ancak petrol benzini, daha ekonomik olması, yağ içermeyen materyallere karşı çözücülüğünün minimum olması ve ekstrakte ettiği yağdan geri kazanılmasının kolay olması nedeniyle daha çok tercih edilir. Çözgen ekstraksiyonu ile yağın tamamına yakın kısmı ekstrakte edilir (Salunkhe ve Desai, 1986).

Ekstraksiyondan sonra çözgenin tümü buharlaştırılarak uzaklaştırılır ve elde edilen kakao yağı rafinasyon, ağartma ve deodorizasyon işlemlerinden geçirilir. Rafinasyon, sıcak suyla “degumming”, santrifüjleme, alkali ile yıkama (nötralizasyon) ve ayırma işlemlerinden oluşur. Son aşama ise yıkama ve vakum altında kurutmadır. Ağartma, vakum altında yapılır. Ağartma ajanları kullanılır ve reaksiyondan sonra karışım yine vakum altında filtrelerden geçirilir. Daha sonra vakum altında kızgın buharla yapılan deodorizasyon işlemi gerçekleşir. Deodorizasyonun amacı aromanın azaltılmasıdır. Deodorizasyon uygulanmamış kakao yağları keskin aromaları nedeniyle bitter çikolatalarda kullanılırken, sütlü çikolatalarda daha hafif aroma için deodorize kakao yağı tercih edilir. Ayrıca deodorizasyon ile, kakao yağının yapısında doğal olarak bulunan antioksidanlar zarar görür veya miktarı azalır. Bu nedenle çoğu üretici, deodorize kakao yağını deodorize olmayan yağlar ile karıştırarak kullanır (Minifie, 1989).

2.2.5.3. Ekspeller Presleme

Bu yöntemle, toplam yağın %90-95'i ekstrakte edilir, geriye kalan kısım ise çözgen ekstraksiyonu ile geri kazanılır. Elde edilen yağ düşük kalitedir. Bu proseste kakao çekirdeği bütün olarak kabuğu ayrılmadan da preslenebilir. Bu şekilde elde edilen expeller kakao yağının diğerlerinden daha hafif bir kokusu vardır, aynı zamanda birinci sınıf kakao yağından daha koyu rengi ve daha keskin aroması vardır (Hui, 1991; Minifie, 1989).

2.2.6. Kakao Yağının Raf Ömrü

Kakao yağının, doymamış yağ asidi, özellikle de çoklu doymamış yağ asidi içeriği göreceli olarak düşük olduğu için raf ömrü diğer bitkisel yağlara oranla daha uzundur. Eğer kakao yağı üretimden hemen sonra kalın dilimler şeklinde kalıplanırsa ve bu kalın dilimler oksidasyonu engelleyecek şekilde paketlenirse raf ömrü birkaç yıl olabilir. Günümüzde, kakao yağı genellikle sıvı halde depolanmakta ve

götürüleceği yere yine sıvı olarak tankerlerle taşınmaktadır. Bu durum aşağıdaki koşullara dikkat edilmesini gerektirmektedir (Beckett, 1999):

- depolama sıcaklığı mutlaka 45 °C'nin altında olmalıdır.
- sıvı yağın havayla veya bazı metallerle teması engellenmelidir.
- karanlıkta depolanmalıdır.
- bağıl nem %50-60 olmalıdır.

Taşıyıcı ve depolama tankları tamamen doldurulmalıdır, çünkü üstteki hava boşluğuyla temas eden ince tabaka halindeki yağ çok çabuk bozulur ve acılaşır. Ayrıca, tankerler temiz ve kuru olmalıdır. Bakır ve demir gibi iki değerlikli bazı metaller katalist gibi davranarak hızlı acılaşmaya neden olduğu için paslanmaz çelikten yapılmış tankerler ve tanklar tercih edilmelidir (Beckett, 1999).

Kakao yağının sıvı halde depolandığı durumda depolanma süresi üç haftayı geçmemelidir. Uzun süreli depolama isteniyorsa kakao yağı katı halde karton kutularda paketlenip naylonla kaplanmalı ve depo sıcaklığı 25 °C'yi geçmemelidir (Kattenberg ve Muijnck, 1993).

2.3. Kakao Yağı İkameleri

Kakao yağı çikolatada kullanılan en önemli ve pahalı bileşendir. Bu ekonomik nedenlerden dolayı çikolata üreticileri kakao yağının yerine kullanılabilecek bazı bitkisel yağlara gereksinim duymuş ve bilim adamları kakao yağına daha ucuz alternatifler üretmek üzere harekete geçmiştir. İlk olarak 1930'da çikolata formülasyonunda alternatif yağ karışımı kullanılmış, ancak renk kaybı ve yağ çiçeklenmesiyle sonuçlanan başarısızlıkla karşılaşmıştır. Devam eden çalışmalar sonucunda kakao yağının özellikleriyle benzer özelliklere sahip ve “sert yağ” olarak adlandırılan özel yağlar geliştirilmiştir (Shukla, 1990).

“Kakao yağı ikameleri”, kısmen veya tamamen kakao yağı yerine kullanılan yağlara verilen genel bir isimdir. Çikolata ve şekerleme sanayiinde özellikle de gofretlerde dolgu ve kaplama maddelerinde kullanımı oldukça yaygındır (Hamm ve Hamilton, 1999).

Kakao yağı ikamelerine olan yönelimin nedenleri şöyle sıralanabilir (Genç ve Olçay, 2001):

- 1- Kakao yağının üretim maliyeti yüksektir, dolayısıyla da pahalıdır.
- 2- Doğal bir madde olmasından dolayı kakao yağının kalitesinde değişimler hep olur.
- 3- Her zaman temperlemeye gerek duyulmaktadır.
- 4- Sadece kakao yağı kullanılan çikolataların parlaklıkları sınırlı stabiliteye sahiptir.
- 5- Kakao yağının erime özellikleri bütün uygulamalar ve her tip iklim için uygun değildir.

2.3.1. Kakao Yağı İkamelerinin Sınıflandırılması

Kakao yağı ikameleri içeriklerine ve özelliklerine göre; kakao yağı eşdeğerleri (Cocoa Butter Equivalents, CBEs), kakao yağı muadilleri (Cocoa Butter Replacers, CBRs) ve kakao yağı benzerleri (Cocoa Butter Substitutes, CBSs) olmak üzere başlıca üç sınıfa ayrılır. Kakao yağı ikamelerine örnekler, başlıca özellikleri ve bileşimleri Tablo 2.8’de özetlenmiştir.

Tablo 2.8. Kakao yağı ikamelerinin özellikleri ve bileşimleri (Lipp ve Anklam, 1998).

	Elde edildiği bitkisel yağ	Özellikleri	Başlıca yağ asitleri	Başlıca trigliseridleri
Kakao Yağı Eşdeğerleri, CBEs	Palm yağı, illipe yağı, shea yağı, sal yağı, kokum yağı	Non-laurik bir yağdır, karışım halinde olduğu kakao yağının özelliklerini değiştirmez	Palmitik, stearik, oleik, linoleik, araşidik asit	POP, POSt, StOSt
Kakao Yağı Muadilleri, CBRs	Soya yağı, kolza tohumu yağı, yer fıstığı yağı, palm olein	Farklı trigliseridlerle kısmen uygunluk gösterir	Elaidik, stearik, palmitik, linoleik	PEE, StEE
Kakao Yağı Benzerleri, CBSs	Hindistan cevizi yağı, palm çekirdeği yağı	Laurik bir yağdır	Laurik, miristik asit	LLL, LLM, LMM

P:Palmitik, O:Oleik, St:Stearik, E:Elaidik, L:Laurik, M:Miristik asit.

2.3.1.1. Kakao Yağı Eşdeğerleri (Cocoa Butter Equivalents, CBEs)

Kakao yağı eşdeğerleri (CBEs), fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından kakao yağı ile tamamen aynı olan yağlardır. Aroma özellikleri bakımından kakao yağından

farklıdır ve kakao çekirdeği dışındaki hammaddelerden üretilirler. Laurik asit içermedikleri için de non-laurik bitkisel yağlar olarak adlandırılırlar. Bu tür bazı yağlardan bitkisel yağlarda hidrojenasyon, interesterifikasyon ve fraksinasyon gibi modifikasyon yöntemleri ile elde edilirler (Gegiou ve Staphylakis, 1985; Lipp ve Anklam, 1998; Minifie, 1989).

CBE'ler, kakao yağı ile aynı yağ asitlerini ve simetrik tekli doymuş trigliseridleri içerirler. Ayrıca çikolata formülasyonunda, her oranda kakao yağı ile karışabilme özelliğine sahiptirler (Hoffman , 1989; Pease, 1985; Shukla, 1990).

CBE'lerin çikolatalarda kullanılmasının bazı avantajları vardır:

1. CBE'ler, kakao yağından ucuz olduğundan daha ekonomik çikolata üretilir.
2. Ürünün süt yağına karşı toleransını artırır.
3. Yüksek sıcaklıklardaki depolama şartlarına direnci artırır.
4. Yağ çiçeklenmesinin kontrol edilmesini destekler (Shukla, 1990).

İlk kez 1950'lerde kakao yağının kimyasal yapısının aydınlatılması amacıyla yapılan araştırmalar kakao yağının kendine özgü özel bir TG yapısının olduğunu ortaya çıkarmış ve çikolatada kakao yağı yerine kullanılacak yağ karışımlarının kakao yağında bulunan TG'lere benzer yapıda olması gerektiğini ortaya koymuştur. Bitkisel yağların bazıları kakao yağında bulunan trigliseridlere benzer trigliseridler içermektedir ve bunlardan modifikasyon teknikleri ile özel yağ karışımlarının hazırlanması ile kakao yağına eşdeğer yağ eldesi mümkündür. Bu tanıma uygun olarak 1956'da Unilever tarafından Coberine geliştirilmeye başlanmış ve 1961 yılında palm yağının aseton çözeltisinden fraksinasyonla elde edilen ürün olarak tanımlanan Coberine'e patent alınmıştır. Elde edilen ürünün gliserid yapısı kakao yağına benzediğinden kakao yağıyla her oranda karışabilmekte ve temperleme veya soğuma özelliklerinde herhangi bir değişiklik yapmadan çikolata prosesinde kullanılabilir (Ali ve diğ., 1990; Minifie, 1989).

CBE'lerin çikolata formülasyonunda başarıyla kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir:

- Kakao yağına benzer erime özelliği göstermelidir.
- Kakao yağına yakın yağ asidi ve trigliserid kompozisyonuna sahip olmalıdır.
- Kakao yağı ile sorunsuzca bir arada bulunabilmelidir.

- Kullanılan yağ, kakao yağı içeren çikolata ürünleriyle aynı proses koşullarında işlenmesine olanak vermelidir.
- Kakao yağına benzer şekilde, β formunda kristalize olmalıdır.
- CBE'ler kullanılarak üretilen kakao bazlı ürünlerin görünümleri ve raf ömürleri kakao yağı ile üretilen ürünlerle benzer olmalıdır.
- Bu yağlar iyi bir aroma stabilitesine sahip olmalıdır (Beckett, 1999).

AT (Avrupa Topluluğu) tarafından yapılan tanıma göre, bir kakao yağı eşdeğeri aşağıdaki özellikleri göstermelidir:

1. SOS tipindeki trigliserid seviyesi $\geq$ %65 olmalıdır (S= doymuş yağ asidi, O= oleik asit).
2. Toplam doymamış yağ asidi miktarı $\leq$ %45 olmalıdır.
3. Trigliseridlerin sn-2 pozisyonunda yer olan doymamış yağ asidi miktarı $\geq$ %85 olmalıdır
4. İki veya daha fazla çift bağlı doymamış yağ asidi miktarı $\leq$ %5 olmalıdır.
5. Laurik asit miktarı $\leq$ %1 olmalıdır.
6. *Trans* yağ asidi miktarı $\leq$ %2 olmalıdır (Minifie, 1989; Young, 1984).

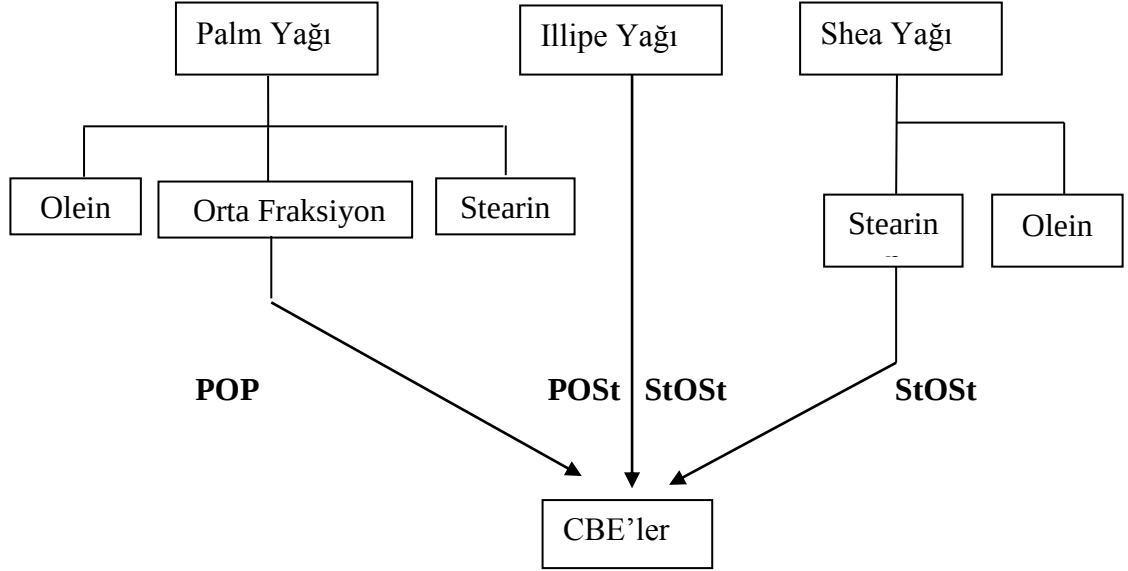
CBE'lerin kakao yağı destekleri (Cocoa Butter Extenders, CBEXs) ve kakao yağı geliştiricileri, (Cocoa Butter Improvers, CBIs) olmak üzere iki alt grubu vardır:

Kakao Yağı Destekleri (Cocoa Butter Extenders, CBEXs): Kakao yağı destekleri, kakao yağı eşdeğerlerine benzer bileşenlerden oluşmaktadır, ancak kakao yağı ile her oranda karışamazlar. Kakao yağının formülasyonunda yüksek oranda palm orta fraksiyonu kullanılmaktadır (Pease, 1985; Spangenberg ve Dionisi, 2001).

Kakao Yağı Geliştiricileri (Cocoa Butter Improvers, CBIs): Kakao yağı eşdeğerlerine benzer özellikler taşırlar fakat içerdikleri katı trigliserid miktarı kakao yağı eşdeğerlerinden yüksektir. Bu nedenle, yumuşak kakao yağlarının geliştirilmesinde kullanılırlar (Spangenberg ve Dionisi, 2001).

Her ne kadar kakao yağıyla aynı trigliserid bileşimine tek başına sahip başka bir doğal yağ bulunmasa da, aynı trigliseridleri farklı oranlarda içeren bazı yağlar bulunmaktadır. Bu nedenle uygun yağ işleme teknikleri, bilinçli fraksinasyon ve uygun trigliserid karışımlarının hazırlanması ile kakao yağına eşdeğer yağ üretmek

mümkündür. Örneğin, palm (hurma) yağı POP içermektedir ve bu trigliserid diğer trigliseridlerden fraksiyonlama ile ayrılabilir. “Shea” ve “Sal” yağları StOSt, “Illipe” yağı ise POSt trigliseridlerini içermektedir. Bu yağların uygun oranlarda karıştırılmaları ile CBE’ler elde edilebilir. Bu tür karışımların hazırlanma prosesleri Şekil 2.7’de özetlenmiştir (Beckett, 1999).



Şekil 2.7. CBE’lerin üretim şeması (Beckett, 1999).

CBE’lerin üretiminde kullanılan yağlar ve genel özellikleri Tablo 2.9’da verilmiştir.

Tablo 2.9. CBE’lerin üretiminde kullanılan doğal yağlar (Beckett, 1999).

Yağ	Yetiştği bölge	TG kompozisyonu			Yorumlar
		POP	POSt	StOSt	
Palm (<i>Elaeis guineensis</i>)	Malezya	Fazla	Orta	Düşük	Kolayca bulunabilir
Illipe (<i>Shorea stenoptera</i>)	Borneo	Düşük	Fazla	Fazla	Aralıklı sürelerde bulunabilir
Shea (<i>Butyrospermum parkii</i>)	Doğu Afrika	Düşük	Orta	Fazla	Bulunurluğu değişkendir
Sal (<i>Shorea robusta</i>)	Hindistan	Düşük	Orta	Fazla	Kalitesi değişkendir
Aceituno (<i>Simarouba glauca</i>)	El Salvador	Düşük	Düşük	Fazla	Aralıklı sürelerde bulunabilir
Mango Kernel (<i>Mangifera indica</i>)	Tropikler	Düşük	Düşük	Fazla	Düşük verimli
Kokum (<i>Garcinia indica</i>)	Hindistan	Düşük	Düşük	Fazla	Bulunurluğu az, kalitesi değişkendir
Çin Bitkisel Donyağı (<i>Spaium sebiferum</i>)	Çin	Fazla	Düşük	Düşük	Yenilebilir kalitede bulunabilirliği azdır

Palm yağı, yağ palmyesi olarak adlandırılan *Elaeis guineensis* ağacının kırmızı meyvelerinden elde edilen yağıdır. Palm meyvesinin yanı sıra çekirdeğinden de palm çekirdeği yağı (PKO=Palm Kernel Oil) elde edilir. Elde edilen bu yağ yemeklerde ve sabun yapımında da kullanılabilir. Dünya palm yağı üretimi 1999 yılında 20,3 milyon ton olup; bu üretimin 10,5 milyon tonu Malezya, 6 milyon tonu Endonezya’da gerçekleştirilmiştir. Rakamlardan da görüldüğü gibi dünya palm yağı üretiminin % 50’den fazlası Malezya’da üretilmektedir (Anon., 2003d).

Palm yağı, kakao yağı eşdeğerlerinin elde edilmesi için gerekli olan simetrik trigliseridlerin kaynağıdır. Belli limitlerde kakao yağı ile karıştırılarak kaplama ürünlerinde ve çikolata liköründe aroma arttırıcı olarak kullanılabilir (Pease, 1990).

Palm yağı fraksiyonu kristalizasyonla palm stearini ve palm oleini fraksiyonlarına ayrılabilir. Daha sonraki aşamalarda bu fraksiyonlar interesterifikasyon gibi işlemlere tabi tutulabilirler. Palm oleinde eşit miktarda bulunan ana bileşenler C₅₀ ve C₅₂ iken, diğer fraksiyonlarda C₅₀ daha baskındır. İnteresterifikasyon sonucu StStSt, POP, POSt, StOSt, StLnSt ve StOO içeriği ile kakao yağına benzeyen bir ürün elde edilebilir (Ln=Linolenik asit) (Lipp ve Anklam, 1998).

Palm yağı, başlıca POP olmak üzere yaklaşık %34 oranında SUS trigliseridler içerir (S=doymuş, U=doymamış yağ asidi). SUU ve UUU gibi yüksek oranda doymamışlık içeren trigliseridler, yağın erime eğrisinin düz kalmasını sağlar. SSS gibi doymuş trigliseridler ise yağın erime eğrisinin 40 °C'nin altında görülen ve kuyruk kısmı olarak adlandırılan son bölümünün ayrılmasına neden olur. Ayrıca simetrik olmayan tekli doymuş trigliseridlerin, β' kararlılıkları ve β kararlı formlarla uyuşmazlıkları nedeniyle stabiliteyi bozucu etkileri vardır. Bu nedenle CBE olarak kullanılmak istenen palm orta fraksiyonu (PMF=Palm Mid Fraction) elde etmek için en az iki fraksiyon basamağına veya yetersiz ayırma görülen durumlarda üç fraksiyon basamağına ihtiyaç vardır (Wilner ve diğ., 1990).

Bu durumda, kısa zincirli (< C36) doymuş trigliseridler ve doymamış trigliseridler ayrılırken palm çekirdeği yağındaki LLL ve MLL (L=Laurik asit, M=Miristik asit) gibi laurik tipteki trigliseridlerin konsantrasyonunun artması gerekir. Bu reaksiyon tek bir fraksiyon basamağında gerçekleşir ve bunu hidrojenasyon takip eder ki bu da kaliteyi artırır. Başarılı bir hidrojenasyon için palm çekirdeği stearinin (PKS=Palm kernel stearin) oleik asit içeriği %9'dan az olmalıdır (Wilner ve diğ., 1990).

PMF'nin POP içeriği yüksektir. Yaklaşık %70-80 PMF ve %20-30 shea veya sal steariniyle, ya da %60-65 PMF, %20-30 shea veya sal stearini ve %15-20 illipe yağı sade çikolata için ve %60-65 PMF, %20-30 shea veya sal stearini, %15-20 illipe yağı ve %15 süt yağıyla birlikte sütlü çikolata için uygun olmaktadır (Gunstone, 2002).

Palm yağının yağ asidi kompozisyonunu kakao yağına benzetmek amacıyla palm orta fraksiyonu palmitik veya stearik asit ile interesterifiye edilir. Palmitik veya stearik asitle birlikte 1 veya 3 pozisyonundaki yağ asidini etkileyen bir enzim kullanıldığında yağ asidi kompozisyonu bakımından kakao yağına benzeyen bir yağ elde etmek mümkündür. Palm yağları yağ asidi kompozisyonları ile kolaylıkla tanımlanabildikleri için palm yağlarının eklenip eklenmediğinin araştırılması durumunda yağ asidi kompozisyonunun analiz edilmesi uygun olmaktadır (Lipp ve Anklam, 1998).

Illipe Yağı, Borneo tallow, engkabang veya tenkgawang tallow olarak da adlandırılır. Avrupa'da kullanılan ticari ismi ise Mowrah yağıdır. Çoğunlukla Borneo, Java, Malezya ve Filipinlerde yetişen bir ağacın yaklaşık %45-70 oranında

yağ içeren çekirdeklerinden elde edilir (Lipp ve Anklam, 1989; Nesaretnam ve bin Mohd Ali, 1992).

Bu yağ kakao yağından biraz daha yüksek bir erime noktasına sahiptir, tam erime ise 37-38 °C'de gerçekleşir. Kakao yağı gibi oksidatif acılaşmaya karşı oldukça dirençlidir. İlave edildiği çikolatanın kalitesinde çok az bir değişikliğe neden olur. Çikolataya %10-15 oranında ilave edilen illipe yağını organoleptik olarak tespit etmek olanaksızdır (Minifie, 1989).

Illipe yağının yağ asidi kompozisyonu kakao yağıninkiyile büyük ölçüde benzerlik gösterir, stearik asit içeriği kakao yağından fazladır. Illipe yağı yaklaşık olarak eşit miktarda oleik ve stearik asit içerir, bunları palmitik asit takip eder. Diğer yağ asitlerinin miktarı %2'den azdır. Trigliserid bileşimi incelendiğinde ise C₅₀ miktarının %6-10, C₅₂ ve C₅₄ miktarının ise yaklaşık %40 civarında olduğu belirlenmiştir. Kakao yağı ile Illipe yağının yağ asidi ve gliserid bileşimi ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 2.10 ve 2.11'de özetlenmiştir (Lipp ve Anklam, 1998).

Ulberth ve Buchgraber 2003 yılında yaptıkları çalışmada, illipe yağının POST içeriği bakımından kakao yağına en yakın tropikal yağ olduğunu bildirmişlerdir. Bu bakımdan, kakao yağına ilave edilen illipe yağının tespit edilmesinin çok zor olduğunu ifade etmişlerdir (Ulberth ve Buchgraber, 2003).

Tablo 2.10. Kakao yağı ve Illipe yağının yağ asidi ve gliserid bileşiminin karşılaştırılması (Minifie, 1989).

Yağ Asidleri	Illipe Yağı %	Kakao Yağı %
Palmitik	19,5	24,3
Stearik	42,4	35,4
Oleik	36,9	38,2
Linoleik	0,2	2,1
Araşidik	1,0	-
Gliseridler		
Trisaturated	1	3
Dipalmitostearin	2	-
Palmitodistearin	1	-
Oleodipalmitin	8	4
Oleopalmitostearin	32	57
Oleodistearin	40	22
Palmitodiolein	3	7
Stearodiolein	13	6
Triolein	-	1

Tablo 2.11. Kakao yağı ve Illipe yağının kimyasal ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (Minifie, 1989).

	İllipe Yağı	Kakao Yağı
Erimenin başlangıç noktası	34-36 °C	31,8-33,5 °C
Tam erime noktası	37,5-39 °C	32,8-35,0 °C
Katılaşma noktası	28-32 °C	27-29,5 °C
40 °C'deki refraktif indeksi	1,456-1,457	1,456-1,458
Sabunlaşma değeri	188-197	191-198
İyot değeri	29-38	33-39
Sabunlaşmayan madde	%0,7-2,0	%0,5-1,1
Spesifik ısı (4-24 °C aralığında)	0,51	0,49
Erimen gizli ısı (oda sıcaklığında)	32 cal/g	31-33 cal/g

İllipe yağı ile kakao yağı arasındaki en önemli fark, kontrollü şartlar altında sıvı yağ yavaşça soğurken ilk kristallerin oluşmaya başladığı sıcaklık olarak tanımlanan süper soğuma limitidir. Eğer çikolatada illipe yağı kullanılacaksa temperleme koşulları

değiştirilmeli, temperleme sıcaklığı artırılmalı ve daha uzun süre karıştırılmalıdır. Aksi halde kararsız çekirdekler oluşur ve depolama sırasında yağ çiçeklenmesi meydana gelir (Minifie, 1989).

Shea yağı, Karite yağı ve Galam yağı dışında birçok yöresel isimle de adlandırılır. *Butyrospermum parkii* ağaçları başlıca Batı Afrika, Fildişi Sahilleri ve Nijerya'da yetişir. Fraksiyonlu kristalizasyonla elde edilen shea stearin başlıca 2-oleoyl-distearin'den oluşur ve CBE olarak kullanılır. Shea stearinin TG kompozisyonunda %85 C₅₄, %11 C₅₂, %2,5 C₅₆ ve %0,6 C₅₀ bulunur (Lipp and Anklam, 1998; Shukla, 1990).

Sal yağı, Borneo tallow or tenggawang tallow olarak da adlandırılır. Çoğunlukla Hindistan'ın kuzeyi, batısı ve ortasında yetişen bir ağacın meyvesinden elde edilir. Bunun yanı sıra Borneo, Java, Malezya ve Filipinler'de de yetişir. Meyvenin olgunlaşma süresi ortalama yirmi beş yıldır ve taneler yaklaşık %14 yağ içerir (Shukla, 1990).

Sal yağı yüksek stearin içeriği nedeniyle kakao yağına benzemektedir. %2-4 9, 10-epoksistearik asit ve 9, 10-dihidroksistearik asit içerir ve bu bileşikler sal yağının süper soğuma özelliklerini etkiler. Sal yağının yağ asidi kompozisyonu yaklaşık %5 oranında değişir. Genel olarak C₁₆ (%2,2-8,3), C₁₈ (%34,7-48,4), C_{18:1} (%35,3-42,2), C_{18:2} (%1,9-3,2) ve C₂₀ (%5,5-10,8)'den oluşur. Palmitat ve/veya stearat ile interesterifiye edilmiş sal yağının yağ asidi bileşimi yaklaşık %33 oleik ve stearik asit, %24 palmitik asitten meydana gelir ve bu bileşimi nedeniyle kakao yağına benzer özellik gösterir. Sal yağının TG bileşimi ise %70 C₅₄, %13 C₅₂, %13 C₅₆ ve %2 C₅₀ şeklindedir (Lipp ve Anklam, 1998).

Kokum yağı, Goa yağı olarak da isimlendirilir. Çekirdekler %40 oranında erime noktası 39-43 °C olan sert ve kırılğan bir yağ içerirler (Jeyarani ve Reddy, 1999; Lipp ve Anklam, 1998).

Kokum yağının tipik yağ asidi kompozisyonu başlıca stearik asit (%50-60) ve oleik asitten oluşur. Başlıca TG'i ise %70 oranında bulunan StOSt'tir. Bu kompozisyonu nedeniyle sal yağı sert yapıdadır ve pürüzlü bir yüzeye sahip olacak şekilde katılaşır.

Bu nedenle çikolata endüstrisinde kullanılmadan önce değişiklik yapılması gereklidir (Reddy ve Praphakar, 1994).

Mango yağı, A, C ve D vitaminleri bakımından oldukça zengin olan mango meyvesinden elde edilen, stearik ve oleik asit içeriği yüksek ve erime noktası 31-36 °C olan bir yağdır. İyot sayısı hariç kakao yağıyla benzer özellik gösterir (Escriva ve diğ, 2002; Shukla, 1990).

2.3.1.2. Kakao Yağı Benzerleri (Cocoa Butter Substitutes, CBSs)

Kakao yağı benzerleri, kimyasal özellikleri bakımından kakao yağından tamamen farklı, ancak fiziksel olarak kakao yağına bazı benzerlikler gösteren laurik bazlı yağlardır. Genellikle, palm çekirdeği ve hindistan cevizi yağından elde edilir. Laurik yağlar ortalama %40-50 laurik yağ asidi (C12) içerir ve molekül ağırlıkları azdır. Bu nedenle, laurik CBS'ler oksidatif acılaşmaya dirençlidirler. Bu tür yağların yağ asidi zincirleri kısadır. TG kompozisyonları kakao yağından tamamen farklıdır. Bu nedenle, kakao yağı ile CBS'ler arasında önemli miktarda bir uyulaşmazlığın olduğu söylenebilir. Bu tür yağlar hidrojenasyon, interesterifikasyon ve fraksinasyon teknikleriyle üretilirler. Bu tekniklerin kullanılmasıyla yağ daha geniş bir erime aralığı gösterir ve katı yağ miktarı artar. Bu yöntemler kullanılarak, sertlik, ağız hissi ve aroma bakımından kakao yağına benzeyen ürünler elde edilebilir. Düşük yağ içerikli veya yağı tamamen alınmış kakao tozu ile karılaştırılarak kaplama materyali olarak kullanılırlar (Beckett, 1999; Minifie, 1989; Pease, 1990). Bu yağlar aşağıda tanımlanan çeşitli yöntemlerle modifiye edilebilirler:

1. Hidrojenasyon, erime noktasını yükseltir fakat ağızda mumsu bir tat bırakan yüksek erime noktalı bir fraksiyonun oluşmasına sebep olur. Emülsifiye özelliği olan %2'lik sorbitan tristearat ilave edilerek bu durum azaltılabilir.
2. Hidrojenasyonun ardından, yüksek erime noktalı fraksiyonu uzaklaştırmak için fraksiyonlandırma yapılır. Böylece daha pahalı fakat daha kaliteli bir yağ elde edilir.
3. Palm ekirdeği yağı stearin üretmek için fraksiyonlandırılır. Bu işlemde yağın daha kaliteli olmasını sağlar, ancak ürünün maliyetini artırır.
4. Fraksiyonlandırma sonucu elde edilen olein fraksiyonu da daha ucuz bir ürün elde etmek için hidrojenasyona tabi tutulabilir (Berger,1981).

Laurik bazlı kakao yağı benzerlerinin çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır:

Avantajları:

- İyi bir oksidatif stabilite ve uzun raf ömrü sağlarlar.
- Çok iyi bir yeme kalitesi ve aroma sağlarlar, yenildikten sonra ağızda mumsu bir tat bırakmazlar.
- Dokusal yapısı kakao yağına çok benzer. Çok iyi sertlik ve kırılganlıkları vardır.
- Kakao yağındaki gibi temperlenmeye ihtiyaçları yoktur.
- Cilalama ve cilayı muhafaza etmekte kolaylık sağlarlar.
- Kakao yağından daha ucuzdur.

Dezavantajları:

- Kakao yağı ile ötektik karışım oluştururlar. Eğer üretici çikolata ürettikten sonra bu tür bir kaplama ürünü üretecekse, tankın tamamını temizlemelidir. Bu nedenle, ayrı üretim hatlarının kullanılması tercih edilmelidir.
- Bu tür yağlar kakao yağına %6'dan fazla tolere göstermezler.
- Yağ neme maruz kaldığında, lipaz enzimiyle hidroliz tehlikesi ortaya çıkar ve bu şekilde serbest kalan laurik asit çok düşük konsantrasyonlarda bile saptanabilen keskin sabunsu bir tat oluşturur
- Süt yağına yok denecek kadar az toleransları vardır (Shukla, 1990).

2.3.1.3. Kakao Yağı Muadilleri (Cocoa Butter Replacers, CBRs)

Kakao yağı muadilleri, TG bileşimleri kakao yağından tamamen farklı olan ancak yağ asidi bileşimi bakımından kakao yağına benzerlik gösteren laurik bazlı olmayan yağlardır. Sadece küçük miktarları kakao yağı ile karışabilir. Literatürde zaman zaman kakao yağı muadilleri yerine (CBRs) kakao yağı benzerleri (CBSs) terimi de kullanılmaktadır (Ulberth ve Buchgraber, 2003).

Bu yağlar soya, pamuk tohumu, yer fıstığı, ayçiçeği ve mısırözü yağı gibi yağların hidrojenasyonu ve fraksiyonu sonucu elde edilirler. Yani bu yağlar, hidrojene bitkisel yağların özel fraksiyonlarıdır. Bu yağların hidrojenasyonu yağın katı faz miktarını artıran trans asitlerle kontrollü olarak yapılır (Minifie, 1989; Shukla, 1990).

CBR'ler, her ne kadar palmitik, stearik ve oleik asit içerse de bu yağ asitlerinin TG içindeki dizilimi kakao yağına göre rasgeledir ve yapıları kakao yağından önemli ölçüde farklıdır. Ayrıca bu yağlar yüksek miktarda *trans* asit (elaidik asit) içerirler. Bu tür yağların trigliseridlerinin zincir uzunlukları ve molekül ağırlıkları kakao yağıninkine benzemektedir. Bu nedenle laurik olmayan CBR'ler kakao yağı ile %20-25 oranında karışabilir. CBR'ler kullanılan çikolatalarda yapışkan bir doku gözlendiği ve kalıplamada problem yarattığı için genellikle kek, bisküvi ve unlu mamüllerin kaplanmasında kullanılırlar (Beckett, 1999; Minifie, 1989).

Laurik olmayan CBR'ler kullanılarak üretilen kaplama materyallerinin proses koşulları çikolata üretiminin proses koşullarıyla aynıdır. Temperleme işlemine gerek yoktur, kalıplama ve kaplama sıcaklığı 40-48 °C arasında değişir. Temperleme gerektirmeyen bu proses kalıplama ve depolama sırasında avantaj sağlayan düşük viskoziteli ürün oluşumuna da neden olur (Beckett, 1999).

2.3.2. Kakao Yağı İkameleri İle İlgili Yasal Düzenlemeler

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Çikolata ve Çikolata Ürünleri Tebliği'ne göre (Tebliğ No:2003/23) kakao yağının dışında çikolata ürünlerine eklenecek bitkisel yağlar ve elde edildiği bitkilerin isimleri Tablo 2.12'de verilmiş olup çikolata, sütlü çikolata, bol sütlü çikolata, beyaz çikolatalara katılabilir. Kakao yağı veya toplam kakao kuru maddesinin minimum miktarını azaltmamak kaydıyla yenilebilir diğer maddelerin toplam ağırlığını tespit ettikten sonra bitkisel yağ ilavesi son üründe %5'i geçemez.

Tablo 2.12. Çikolata ürünlerine eklenebilecek bitkisel yağlar ve elde edildiği bitkiler (Anon., 2003c).

Bitkisel katı yağların genel isimleri	Bitkisel yağların elde edildiği bitkilerin bilimsel isimleri
Illipe, Borneo tallow veya Tengawang	<i>Shorea spp.</i>
Palm yağı	<i>Elaeis guineensis</i> , <i>Elaeis olifera</i>
Sal	<i>Shorea robusta</i>
Shea	<i>Butyrospermum parkii</i>
Kokum gurgi	<i>Garcinia indica</i>
Mango kernel	<i>Mangifera indica</i>

2000 yılında revize edilen Çikolata Direktifi'ndeki (Direktif 2000/36/EC) çikolataya eklenebilecek yağların listesi TKG ile aynıdır (Ulberth ve Buchgraber, 2003). Ancak, Avrupa Birliği yasal düzenlemeleri sadece illipe, palm yağı, sal, shea, kokum gurgi ve palm çekirdeği yağlarının çikolatalarda kullanılmasına izin vermektedir (Macarthur ve diğ., 2000).

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Çikolata ve Çikolata Ürünleri Tebliği'ne göre çikolatalara katılmasına izin verilen bitkisel yağlar tek veya karışım halinde kakao yağına eşdeğer yağlar olup aşağıda belirtilen özellikleri taşımalıdır:

- Bu yağlar laurik olmayan yağ grubundan, Palmitik asit-Oleik asit-Palmitik asit, Palmitik asit-Oleik asit-Stearik asit ve Stearik asit- Stearik asit tipi simetrik tekli doymamış trigliseridler yönünden zengin olmalıdır.
- Kakao yağı ile her oranda karışabilmeli ve erime noktası, kristalizasyon sıcaklığı, erime hızı, temperleme gereksinimi gibi fiziksel özellikler yönünden kakao yağı ile bağdaşabilmelidir.
- Rafinasyon ve/veya fraksiyon yöntemleri ile elde edilmeli, üretimde trigliserid yapısını modifiye edecek enzimatik yöntemler uygulanmalıdır (Anon., 2003c).

Kakao yağı dışında bitkisel yağ içeren çikolata ürünlerinde bu durum etiket üzerinde belirtilmelidir. Açıklama, içindekiler listesiyle aynı alanda kolayca görülebilen, listeden ayrı göze çarpabilen, satış ismine yakın puntoda ve koyu olarak “Kakao yağına ek olarak bitkisel yağ içermektedir” şeklinde ifade edilir (Anon., 2003c).

Avrupa Konseyinin (EC) 2000/36/EC sayılı direktifine göre:

- Çikolataya kakao yağının dışında %5 oranında bitkisel yağ katılabilir. Bu direktif illipe, palm yağı, sal, shea, kokum gurgi, mango çekirdekleri ve kopra yağının tek başına veya karışım halinde kullanımına izin vermektedir. Bu yağlar rafinasyon ve/veya fraksiyonlama ile elde edilirler, laurik değildirler ve her oranda kakao yağı ile karışabilirler.
- Kakao yağı dışında bitkisel yağ içeren çikolata ürünleri ambalajında “kakao yağına ek olarak bitkisel yağ içerir” uyarısını taşımak zorundadır ve bu uyarı içindekiler listesiyle aynı yerde ama ondan açıkça ayrı olmalıdır. Ayrıca harfler, ürünün satış ismiyle aynı büyüklükte ve koyulukta olmalıdır (EC, 2000).

2.4. Çikolata

Çikolata; şeker, kakao ve süt tozu gibi katı maddelerin yağ dispersiyonu ile oluşturulan ve tüm dünyada zevk ile tüketilen bir gıda maddesidir. Çikolata, beğenilen zgn lezzetinin yanı sıra yüksek besleyici değere de sahiptir. Bileşiminde protein, karbonhidrat, yağ mineral maddeler ve çeşitli vitaminler gibi çok sayıda besleyici öğeleri içermektedir. Ayrıca içerdiği feniletilamin konsantrasyonu nedeniyle mutluluk duygusu verdiği de ileri sürülmektedir.

2.4.1. ikolatanın Tanımı ve Genel zellikleri

Türk Standartlarına göre ikolata (TS-7800, 1990) kakao yağı, şeker ve çikolata tipine göre kakao kütlesi ve/veya toz kakao, süt ve/veya süt tozu ve çeşni maddeleri, ayrıca katkı maddeleri yönetmeliğinde müsaade edilen katkı maddelerinin de ilavesi ile tekniğine uygun şekilde hazırlanıp kalıplanarak elde edilen bir mamüldür.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği ikolata ve çikolata rnleri Tebliği (Tebliğ No: 2003/23)'ne göre çikolata; kakao ürünleri ile şekerler ve/veya tatlandırıcılar, gerektiğinde süt yağı dışındaki hayvansal yağlar hariç olmak üzere diğer gıda bileşenleriyle süt ve/veya süt ürünleri ve Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nde izin verilen katkı ve/veya aroma maddelerinin ilavesiyle tekniğine uygun şekilde hazırlanan ürünü ifade eder.

Çikolata, en basit formuyla şeker ile kakao katı maddesinin ve kakao yağı olarak bilinen yağ fraksiyonunu içeren kakao meyvesinin bir birleşimidir. Süt tozu ilavesi ile sütlü çikolata; kakao kuru maddesi hariç kakao yağı şeker ve süt tozunun bileşimi ile ise beyaz çikolata elde edilir. Eğer ikolata yapımında kullanılan kakao yağı, kakao kütlesi, şeker ve süt tozu hammaddelerinin arasında standart olmayan bir hammadde varsa veya standart olmayan miktarda kullanımı söz konusu ise elde edile ürün çikolata olarak adlandırılmaz (Bomba, 1993).

ikolatanın genel zellikleri Tablo 2.13'teki verilere uygun olmalıdır.

Tablo 2.13. Çikolatanın genel özellikleri (TS-7800, 1990).

Özellikler	Değerlendirme ve Sınırlar
1- DUYUSAL Görünüş Yapı Tat ve Koku	Çikolata üzerinde parmak izi, böcek vb. Parça ve kalıntısı, küf ve diğer yabancı maddeler bulunmamalıdır. Çikolata uygun muhafaza şartlarında (Madde 3.3) 24 saat bekletildiğinde kırılabilir vasıfta bulunmalı, kırık yüzey, ince ve homojen bir yapıda olmalıdır. Çikolata tipine has tat ve kokuda olmalı, yağdan kaynaklanan sabunumsu, acımsı, yabancı tat ve koku bulunmamalıdır.
2-KİMYEVİ Rutubet; kütlece % en çok Metalik maddeler (kontaminasyon) Arsenik (As), mg/kg, en çok Bakır (Cu), mg/kg, en çok Kurşun (Pb), mg/kg, en çok	1.5 Sütlü ve Beyaz Bitter 0.5 1.0 15.0 30.0 1.0 2.0
3-MİKROBİYOLOJİK Toplam bakteri sayısı, adet/g, en çok Küf ve Maya sayısı, adet/g, en çok Koliform mikroorganizma, adet/g, en çok Patojen mikroorganizma, adet/25g	100.000 100 10 Bulunmamalı

Türk Standartlarında belirtildiği üzere çikolata, içerdiği maddelerin çeşit ve miktarına göre:

1. Sütlü,
2. Bitter,
3. Beyaz, olmak üzere üç tipe ayrılır (TS-7800, 1990).

TGK’de sütlü çikolata, bileşiminde en az %25 toplam kakao kuru maddesi içeren ve bunun en az %2.5’i yağsız kakao kuru maddesinden oluşan, ayrıca en az %14 süt kuru maddesi içeren ve bunun en az %3.5’i süt yağından oluşan, kakao yağı ve süt yağı toplam miktarı en az %25 olan çikolatadır şeklinde tanımlanırken; beyaz

çikolata , bileşiminde en az %20 kakao yağı ve en az %14 süt kuru maddesi içeren ve bunun en az %3,5'i süt yağı olan çikolatadır şeklinde; bitter çikolata ise, bileşiminde en az %35 toplam kakao kuru maddesi içeren ve bunun en az %18'i kakao yağsından ve %14'ü yağsız kakao kuru maddesinden oluşan çikolatadır şeklinde tanımlanmıştır. Ancak son üründe süt tozu miktarı %5'i geçmeyecek şekilde çeşnili bitter çikolataya süt veya süt tozu katılabilir (Anon., 2003c). Çikolataların tip özellikleri Tablo 2.14 formülasyonları ise Tablo 2.15'te verilmiştir (TS-7800, 1990).

Tablo 2.14. Çikolatanın tip özellikleri (TS-7800, 1990).

Özellikler	Tipler		
	Sütlü Çikolata	Bitter Çikolata	Beyaz Çikolata
Kakao yağı, kütlece yüzde en az	20	24	20
Yağsız kakao kitlesi, kütlece yüzde en az	5	16	-
Yağsız süt kuru maddesi, kütlece yüzde en az	10	-	10
Toplam şeker (sakaroz olarak), kütlece yüzde en çok	60	60	60
Nişasta ⁽¹⁾ , kütlece yüzde en çok	2	4	-
Ham sellüloz ⁽²⁾ , kütlece yüzde en çok	2,5	6	-
Kül, kütlece yüzde en çok	2,5	2	2,5
Alkali ile işlem görmüş öğütülmüş kakao kullanıldığında kül, kütlece yüzde en çok	4	6	-

⁽¹⁾Kakao çekirdeğinin bünyesinden kaynaklanan nişastadır.

⁽²⁾Çikolata kısmında aranır.

Tablo 2.15. Farklı tipteki çikolataların tipik formülasyonları (Bomba, 1993)

Bileşen (%)	Bitter Çikolata	Sütlü Çikolata	Beyaz Çikolata
Kakao likörü	39,6	11,8	-
Süt tozu	-	19,1	25,0
Şeker	48,1	48,7	48,0
Kakao yağı	11,8	20,0	26,6
Lesitin	0,30	0,32	0,40
Tuz	0,06	-	-
Vanilya veya Vanilin	-	0,08	-

Türk Standartlarına göre çikolata içerdiği çeşni ve dolgu maddesine göre;

- 1- Sade,
- 2- eşnili,
- 3- Dolgulu, olmak üzere üç çeşide ayrılır (TS-7800, 1990).

Sade ikolata, çikolata tipinin adı ile isimlendirilir, örneğın bitter çikolata. eşnili ikolata, çeşni maddesinin ve çikolata tipinin adı ile isimlendirilir, (örnek: fındıklı sütlü ikolata). Dolgulu ikolata ise dolgu maddesinin ve çikolata tipinin adı ile isimlendirilir, (örnek fondanlı bitter ikolata) (TS-7800, 1990). ikolatanın çeşit özellikleri Tablo 2.16’te verilmiştir.

Tablo 2.16. ikolatanın çeşit özellikleri (TS-7800, 1990).

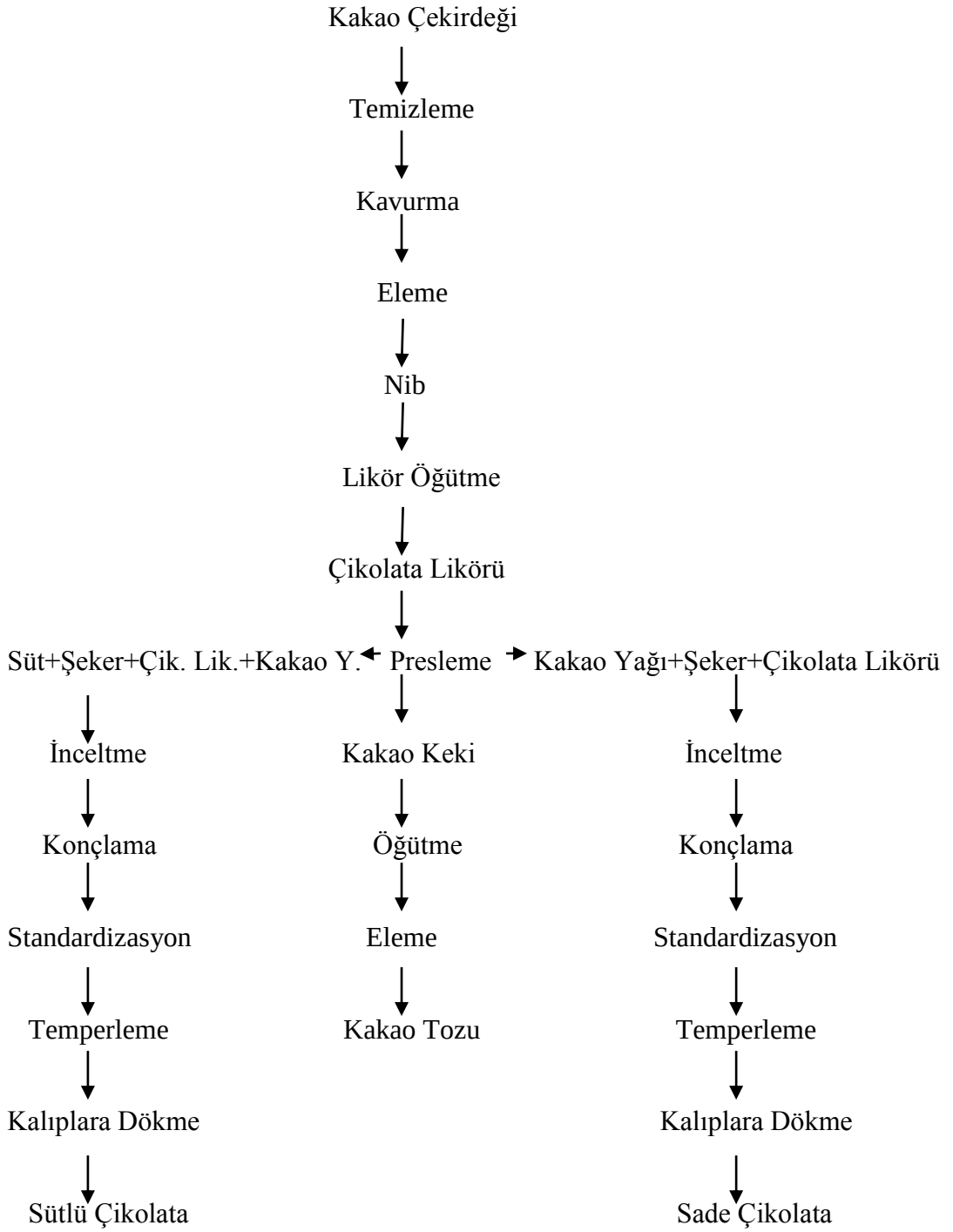
Özellikler	eşitler		
Çikolata kısmı,	Sade	eşnili	Dolgulu
Kütlece % en az	100	80	40
Kütlece % en çok	-	90 ⁽¹⁾	40

⁽¹⁾çeşni maddelerinin özgül ağırlığı 0,5 g’dan az olanlarında (patlamış pirinç ve mısır vb.) ikolata kısmı kütlece en çok %95 olabilir.

TGK’ne göre çikolataya eklenen yenilenebilir maddelerin miktarı son ürünün toplam ağırlığının %40’ını geçemez. Ayrıca çikolataya un, granül veya toz nişasta eklenemez (Anon., 2003c).

2.4.2. Çikolata Üretim Teknolojisi

Çikolata üretiminin özet akış şeması Şekil 2.8’de görülmektedir.



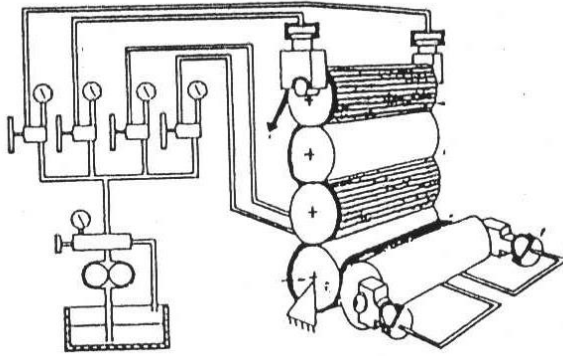
Şekil 2.8. Çikolata üretimi akış diyagramı (Hui, 1991).

2.4.2.1. Hammaddelerin Karıştırılması

Çikolatanın ilk üretim basamağı, hammaddelerin tartılıp karıştırılmasıdır. Çikolatanın başlıca bileşeni olan kakao kütlesi (kakao likörü), şeker (yüksek kalitede kristal sukroz), kakao yağı, süt veya süt tozu “melanjör” denilen karıştırıcılarda kakao yağının erime sıcaklığının biraz üstündeki sıcaklıkta (35-40 °C) yaklaşık 12-15 dakika karıştırılır. Karıştırma işleminin sonunda homojen ve şekil verilebilir, kıvamda fakat pürüzlü dokuda çikolata hamuru elde edilir (Belitz ve Grosch, 1999; Keskin, 1982; Minifie, 1989).

2.4.2.2. İnceltme

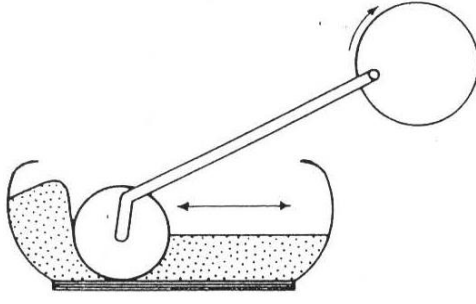
Çikolatada istenilen yumuşaklığın sağlanması ve konçlamaya uygun hale gelmesi için bileşenlerin kolloidal yakın tane büyüklüğüne inceltmesi gerekir. İnceltme işleminin sonunda elde edilen ürünün partikül büyüklüğü 30-40 µm’den küçük, yağ içeriği ise %23-28 olmalıdır. İnceltme işleminde kullanılan ekipman Şekil 2.9’da verilmiştir (Belitz ve Grosch, 1999; Hui, 1991).



Şekil 2.9. İnceltme ekipmanı (Beckett, 1994).

2.4.2.3. Konçlama

Konçlama, çikolata üretiminin en önemli basamaklarından biridir. Çikolata hamuru lezzet, koku, inceliği arttırmak, viskoziteyi sabit kılmak için “konç” adı verilen büyük küvetlerde yoğrulur. Bu süreçte, fiziksel ve kimyasal olaylar aynı anda meydana gelir ve çikolatanın lezzeti ve dokusal özellikleri gelişir. Konçlama ekipmanı Şekil 2.10’da verilmiştir (Beckett, 1999).



Şekil 2.10. Konçlama ekipmanı (Minifie, 1989).

Çikolatayı oluşturan bileşenlerin iyice karışması sağlanırken, çikolatanın cazip aroması da konçlama sırasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Fermantasyon, kurutma ve kavurma işlemleriyle çikolatanın lezzeti geliştirilirken ağızda asidik bir tat oluşturan bazı istenmeyen kimyasal maddeler de meydana gelir. Konçlama işlemiyle bu kimyasallar giderilerek istenilen lezzet oluşturulur (Beckett, 1999; Minifie, 1989).

Konçlama işleminin kimyasal işlevi, lezzet oluşumunu sağlamak iken fiziksel işlevi; fazla nemi alma, uçucu bileşenlerin ayrılmasını sağlama, yağ fazının homojen dağılmasını ve üründe homojen bir yapının oluşmasını sağlama, viskoziteyi iyileştirerek iyi bir erime özelliğine sahip ürün elde edilmesini sağlamaktır (Beckett, 1999).

Konçlama işleminin sıcaklık ve süresi, elde edilmek istenen ürün çeşidine göre farklılık gösterir; ancak geleneksel konçlama işlemi 60°C’de 96-120 saatte gerçekleşir. Sade çikolatanın ideal konçlama sıcaklığı 55-85 °C iken, sütlü çikolatanınki 45-55 °C’dir. Konçlama süresi, birkaç saatten birkaç güne kadar değişir. Yüksek kalitede çikolata elde etmek için gereken konçlama süresi 120 saat civarındadır (Hui, 1991, Potter ve Hotchkiss, 1995).

2.4.2.4. Standardizasyon

Son ürün özelliklerini oluşturmak ve viskoziteyi ayarlamak için standardizasyon basamağında çikolataya emülgatör ve kakao yağı ilave edilir. Çikolata endüstrisinde kullanılan en yaygın emülgatör lesitindir. Lesitin ilavesi, çikolatada kullanılan kakao yağı miktarını da azaltmaktadır. Kullanılan lesitin miktarı %0,2-0,6 arasında değişmektedir. Örneğin %0,35’lik lesitin ilavesinin çikolatada sağladığı viskozite

azalmasını %8'lik kakao yağı ilavesi yapabilmektedir. Lesitin standardizasyon basamağında ilave edilebileceği gibi, daha önceki basamaklardan karıştırma veya konçlama basamaklarında da eklenebilir (Hui, 1991; Keskin, 1982).

2.4.2.5. Temperleme

Temperleme, dış görünüş, parlaklık, raf ömrü ve damak tadı için önemli bir basamaktır. Temperleme işlemi etkin sayıdaki kristal çekirdeğinin oluşumunu sağlayarak daha kararlı polimorfik bir form oluşmasına yola açar. Kakao yağının altı farklı polimorfik yapısı bulunmaktadır. Bunlardan bazıları kararlı halde değildir, ancak rekristalizasyon sonucu kararlı hale geçerler (Belitz ve Grosch, 1999; Stauffer, 1996).

Temperleme işleminde ilk olarak çikolata 50°C'ye ısıtılarak eritilir, daha sonra erimiş çikolata 10 dakika boyunca sürekli karıştırılarak 50 °C'den 18 °C'ye soğutulur; 10 dakika bu sıcaklıkta bekletilerek kakao yağının az kararlı yapıdaki kristallerinin eriyip kararlı yapıdaki kristallerin oluşması sağlanır. Daha sonra 5 dakika içerisinde sıcaklık 29-31 °C'ye yükseltilir. Temperleme ile kararlı yapıda kristaller oluştuğu için çikolata yağ çiçeklenmesine karşı dayanıklı hale gelir. Çikolatayı soğutmak ve istenen yapıya gelmesini sağlamak için, öncelikle doğru bir şekilde temperlemek ve ideal yapı için en iyi koşullara ulaşmış olmak gerekmektedir. Hızlı soğuma, sıvı formdaki ve temperlenmemiş çikolata kitlesinde kararsız polimorfik yapıların oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda ürünün kalıba dökülmesi zorlaşır ve yüzeyi hızlı bir şekilde kötüleşir. İyi yapılmamış temperleme sonucu oluşan kararsız yapılar renkte farklılaşmaya neden olur. Soğutma işlemi süresince, erimiş çikolata kütlesi katı, homojen, düzgün kristal yapıda, ısıya dayanıklı yağ formunda ve parlak yüzeyli bir görünüm kazanır. Temperleme sonunda çikolata kalıplara dökülebilmesi için sıvı haldedir (Belitz ve Grosch, 1999; Stauffer, 1996).

2.4.2.6. Kalıplara Dökme

Çikolata kalıplara dökülmeden önce 30-32 °C'de bekletilir ve dereceli pompalarla metal veya plastik kalıplara dağıtılır. Metal kalıplar soğutma işleminin etkinliği için daha uygundur. İçinde hava kabarcığı kalmaması için kalıplar titreşimle sallanır.

Daha sonra kalıplar soğutma tünellerinden geçirilerek 10 °C'ye soğutulur ve kalıplardan çıkartılır (Belitz ve Grosch, 1999, Man ve Jones, 1994).

2.4.2.7. Paketleme

Kalıplardan çıkartılan çikolatalar; doku, lezzet ve görünüş özelliklerini kaybetmeyecek şekilde paketlenmelidir. Çikolatanın özelliklerini kaybetmemesi için nem, ışık ve kokudan mutlak korunması gerekmektedir. Ambalaj materyali olarak yaygın olarak alüminyum folyo tercih edilmektedir. Satışa sunum için kağıt veya ısı yalıtımlı folyo ve en dışta da taşıma ve depolama için karton kutu kullanılarak paketlenmektedir. İdeal bir paketleme işlemi için ortamın bağıl neminin %60 olması uygundur (Beckett, 1999, Macrea ve diğ., 1993).

Paketleme işlemi tamamlanan çikolataların 10-12 °C ve %55-65 bağıl nemde depolanması idealdir (Belitz ve Grosch, 1999). Uygun depolama koşulları sağlanmadığında, örneğin ortamın bağıl nemi %75-80'in üzerine çıktığında şeker çiçeklenmesi olarak adlandırılan ve küçük şeker partiküllerinin çikolata yüzeyinde tekrar kristalizasyonu ile oluşan bir bozulma meydana gelir. Ayrıca çikolatanın 25-32 °C'de birkaç hafta depolanması sonucunda yine çikolatada istenmeyen bir durum olan yağ çiçeklenmesi meydana gelir. Bu sıcaklıkta, sıvı yağ ayrılır ve yüzeyde tekrar kristalize olarak beyaz ve geniş lekeler oluşur. Yağ çiçeklenmesi, yanlış ön kristalizasyon veya temperleme sırasında da meydana gelebilir, ancak 30 °C'de altı saat temperleme (posttempering) ile bu durum engellenebilir ya da giderilebilir (Belitz ve Grosch, 1999; Jinap ve diğ., 2000).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Denemelerde Türkiye’de üretilen ve satışa sunulan 12 farklı çikolata örneği kullanılmış ve rasgele örneklemeyle piyasadan temin edilmiştir. Çikolata örneklerinin örnek numaraları ve ambalajlarında yer alan ürün isimleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Örneklerin ambalajlarında yer alan isimleri.

Örnek No	Ürünün Ambalajda Yer Alan İsmi
1	Sütlü Çikolata
2	Fındık ve Kremalı Sütlü Çikolata
3	Fındık Kremalı Sütlü Tablet
4	Fındık Kremalı Sütlü Tablet
5	Kakao ve Fındıklı Pralin Bar
6	Beyaz Çikolata Dolgulu Sütlü Çikolata
7	Çikolatalı ve Bütün Fındıklı Çıtır Pralin
8	Süt Krema Dolgulu Sütlü Çikolata
9	Sütlü Çikolata Kaplı Hindistan Cevizli Bar
10	Sütlü Çikolata Kaplı Lüks Gofret
11	Taze Kavrulmuş Fıstıklı Sütlü Çikolata
12	Çikolata Kaplı Gofret

Denemelerde kullanılan 6 farklı çeşit kakao yağı ikamesi (Unika 44, Beska, CLSP 555/E, Coberine, Choclin ve Akomax R) çikolata üreticilerinden ve kakao yağı ikamesi satışı yapan firmalardan temin edilmiştir. Astra “A” kakao yağı ve “CLSP 555/E” kakao yağı muadili Melodi Çikolata ve Gıda Sanayi Ltd. Şti., “Beska” kakao yağı benzeri ve “Akomax R” kakao yağı eşdeğeri Elit Çikolata ve Şekerleme A.Ş., “Unika 44” kakao yağı eşdeğeri Unilever, “Choclin ve Coberine” kakao yağı eşdeğerleri Lodders Crocklaan firmalarından temin edilmiştir. Kakao yağı ve ikamelerinin ürün tanımları ve üretici firmaları Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kakao yağı ve ikamelerinin ürün tanımları ve üretici firmaları.

Kakao Yağı	Ürün Tanımı	Üretici Firma
Astra “A”	Preslenmiş Kakao Yağı	ADM Cocoa B.V.
Kakao Yağı İkameleri	Ürün Tanımı	Üretici Firma
CLSP 555/E	Kakao Yağı Muadili (CBR)	Loders Croklaan
Beska	Kakao Yağı Benzeri (CBS)	Besler (Ülker)
Akomax R	Kakao Yağı Eşdeğeri (CBE)	Karlshamna
Coberine	Kakao Yağı Eşdeğeri (CBE)	Loders Croklaan
Choclin	Kakao Yağı Eşdeğeri (CBE)	Loders Croklaan
Unika 44	Kakao Yağı Eşdeğeri (CBE)	Unilever

Analizlerde kullanılan çözgen ve kimyasal maddeler Merck ve Riedel firmalarından temin edilmiştir. GC ve HPLC için kullanılan çözgenlerin tümü kromatografik kalitededir.

3.2. Metot

Çalışmada öncelikle çikolata örneklerindeki yağ ekstrakte edilmiş, daha sonra adı geçen firmalardan temin edilen kakao yağı, kakao yağı ikameleri, bilinen oranlarda hazırlanan kakao yağı:ikame karışımları ve çikolata örneklerinden elde edilen yağların GC ile yağ asidi kompozisyonları, HPLC ile ise trigliserid kompozisyonları belirlenmiştir.

3.2.1. Çikolata Örneklerinden Yağın Ekstrakte Edilmesi ve Yağ Miktarının Analizi

Çikolata örneklerinden kakao yağının ekstraksiyonu AOAC'nin 963.15 sayılı asitle yakma metoduna göre Soxhlet yöntemiyle yapılmıştır. Çikolata örneklerinden 10'ar g tartılmış, önce sıcak su, daha sonra %25'lik HCl ile 15 dakika kaynatılmıştır. Karışım süzildükten sonra süzgeç kağıdında kalan maddedeki yağ, kaynama noktası 40-70 °C olan petrol eter fraksiyonu ile 30 defadan az sifon etmeyecek şekilde (yaklaşık 15 saat) ekstrakte edilmiştir. Petrol eter fraksiyonu döner buharlaştırıcıyla uçurulduktan sonra tartım yapılmış ve örneklerdeki yağ miktarı hesaplanmıştır (AOAC, 1990a).

3.2.2. Yağ Asidi Analizi İçin Kakao Yağı:İkame Karışımlarının Hazırlanması

Laboratuvarda önce kakao yağı ve ikameler kullanılarak, sırası ile %3, %5, %10, %25, %40, %50 ve %75 oranlarında kakao yağı ikamesi içeren “kakao yağı:ikame”

karışımları hazırlanmıştır. Bunun için tüm örnekler 70 °C'deki su banyosunda benmari usulü ile eritilerek tartımları yapılmış ve belirtilen oranlardaki karışımlar sıvı haldeyken hazırlanmıştır.

3.2.3. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Hazırlanması

Yağ asitlerinin GC ile analiz edilebilmesi için öncelikle yağ asidi metil esterlerinin elde edilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, kakao yağının, ikamelerin, hazırlanan “kakao yağı:ikame” karışımlarının ve çikolata örneklerinden elde edilen yağların yağ asidi metil esterleri, AOAC'nin 963.33 sayılı metoduna göre hazırlanmıştır (AOAC, 1990b).

3.2.4. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Analizi

Yağ asidi metil esterlerinin (FAMES) Gaz Kromatografi (GC) cihazı ile analizi AOAC'nin 963.22 sayılı metoduna göre yapılmıştır (AOAC, 1990c).

Yağ asitlerinin alıkonma sürelerine göre ayrımlarının yapıldığı ve miktarlarının göreceli yüzdesel olarak verildiği çalışmada GC Trace 2000 model gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Uygulan GC metodunun çalışma koşulları ve aletin diğer özellikleri Tablo 3.3'te özetlenmiştir.

Tablo 3.3. GC metodunda kullanılan gaz kromatografi sisteminin özellikleri ve çalışma koşulları

Çalışma Koşulları	AOAC 963.22	Uygulanan Modifikasyon
Kolon	Cam veya paslanmaz çelik	J&W Kapiler kolon DB-Wax
Kolon boyutu	1-3 m x 2-4 mm	30 m x 0,32 mm (i.d) x 0,25 µm
Kolon sıcaklığı	En az 220 °C	250 °C
Fırın sıcaklık programı	-	165 °C’de 3 dak. 165 °C → 200 °C (5 °C/dak), 1 dak 200 °C → 225 °C (5 °C/dak), 3 dak
Dedektör	FID (Flame Ionization Ded.)	-
Dedektör sıcaklığı	-	260 °C
Akış Hızı	-	1,5 ml/dak
Akış süresi	-	19 dak
Miktar tayin esası	% Pik alanı	-
Enjeksiyon hacmi	1-10 µl	1 µl
Enjeksiyon sıcaklığı	Kolon sıc.’dan 20-50 °C fazla	250 °C
Split enjeksiyon oranı	-	1:33
Taşıyıcı gaz	N ₂ , He veya Ar	He (50ml/dak)

3.2.5. Triglicerid Analizi İçin Analiz Numunelerinin ve Kakao Yağı:İkame Karışımlarının Hazırlanması

Laboratuvarda önce kakao yağı ve ikameler kullanılarak, sırası ile %5, %25 ve %50 oranlarında kakao yağı ikamesi içeren “kakao yağı:ikame” karışımları hazırlanmıştır. Bunun için tüm örnekler 70 °C’deki su banyosunda benmari usulü ile eritilerek tartımları yapılmış ve belirtilen oranlardaki karışımlar sıvı halde iken hazırlanmıştır.

Daha sonra çikolata örneklerinden elde edilen yağların, hazırlanan “kakao yağı:ikame” karışımlarının, ilgili firmalardan temin edilen kakao yağı ve ikamelerinin tetrahidrofuran (THF) ile %5’lik çözeltileri hazırlanmış ve 0,45 µm gözenek aralığındaki şırınga filtresinden (Nylon, 25 mm, 0,45 µm, Macheney Nagel) süzülerek birer küçük şişeye aktarılmıştır (AOCS Ce 5b-89, 1992).

3.2.6. Triglicerid Analizi

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile triglicerid kompozisyonu analizi AOCS’nin Ce 5b-89 sayılı resmi metoduna göre yapılmıştır (AOCS, 1992).

Trigliceridlerin alıkonma sürelerine göre ayrımlarının yapıldığı ve miktarlarının göreceli yüzdesel olarak verildiği çalışmada TSP (Thermo Separation Products)

model yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC) cihazı kullanılmıştır. Uygulanan HPLC metodunun çalışma koşulları ve aletin diğer özellikleri Tablo 3.4’te özetlenmiştir.

Tablo 3.4. HPLC metodunda kullanılan yüksek basınçlı sıvı kromatografi sisteminin özellikleri ve çalışma koşulları

Çalışma Koşulları	AOCS Ce 5b-89	Uygulanan Modifikasyon
Kolon	Spherisorb S3ODS-2	Phenomenex Synengi 4µ MAX-RP, 80A
Kolon boyutu	150 x 4,5 mm (iki tane)	250 x 4,60 mm
Kolon sıcaklığı	20±0,05 °C	20 °C
Dedektör	Ultra Viole (UV, 220 nm)	-
Mobil faz	Asetonitril:Tetrahidrofur	-
Akış hızı	(73:27)	-
Akış süresi	1ml/dak	50 dak
Miktar tayin	90 dak	-
esas	% Pik alanı	-
Örnek Hacmi	10 µl	-
Çözgen Dağılım	İzokratik	-
Sistemi		

AOCS’nin Ce 5b-89 sayılı resmi metoduna göre, trigliseridlerin standart kullanılmaksızın tanımlanmaları, “eşdeğer karbon sayıları”nın hesaplanmasıyla belirlenebilmektedir. Bu amaçla Eşitlik 3.1 kullanılmaktadır (AOCS, 1992).

$$ECN = CN - 2n$$

(3.1.)

Bu eşitlikte;

ECN = eşdeğer karbon sayısı

CN = karbon sayısı

n = çifte bağ sayısı

Bu denkleme göre yapılan hesaplamalar sonucu, trigliseridlerin kolondan ayrılma sıralaması POP, POST ve StOSt olarak belirlenmiştir.

3.2.7. İstatistiksel Analiz

Tüm denemeler iki paralelli ve iki tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarında hazırlanan kakao yağı:ikame karışımlarının yağ asidi bileşimler

belirlenmiş (ölçülen değerler), ayrıca her yağ asidi için kakao yağına katılan (%3, %5, %10, %25, %40, %50 ve %75) ikame değerleri kullanılarak Eşitlik 3.1'e göre gerçekte olması gereken değerler hesaplanmıştır (hesaplanan değerler). Hesaplanan ve ölçülen değerlerin istatistiksel olarak kıyaslanması amacıyla SPSS programı (11. Version for Windows) kullanılmış ve korelasyon katsayısı "r" değerleri hesaplanmıştır.

$$y = (A \times \text{yağ asitlerinin \% alanı}^k) + (B \times \text{yağ asitlerinin \% alanı}^i) \quad (3.1)$$

A = Hazırlanan karışımdaki kakao yağı yüzdesi

B = Hazırlanan karışımdaki ikame yağı yüzdesi

yağ asitlerinin % alanı^k = Saf kakao yağının yağ asitlerinin % alanı

yağ asitlerinin % alanıⁱ = Saf ikamenin yağ asitlerinin % alanı

Bu eşitlik her yağ asidi için ayrı ayrı kullanılmıştır.

Aynı istatistiksel değerlendirme %5, %25 ve %50 oranlarında hazırlanan kakao yağı:ikame karışımlarının trigliserid kompozisyonunun hesaplanan ve ölçülen değerlerinin kıyaslanmasında da yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çikolata Örneklerinin Toplam Yağ Miktarı Analizi Sonuçları

Çikolata örneklerinin AOAC'nin 963.15 sayılı metoduna göre yapılan toplam yağ miktarı analizi sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Çikolata ve Çikolatalı Ürünler Tebliği'ne (Tebliğ No:2003/23) göre sütlü çikolatalardaki toplam yağ miktarı en az %25 olmalıdır. Elde edilen sonuçların tümünün ilgili tebliğde belirtilen değerle uyumlu olduğu görülmektedir (Anon., 2003c).

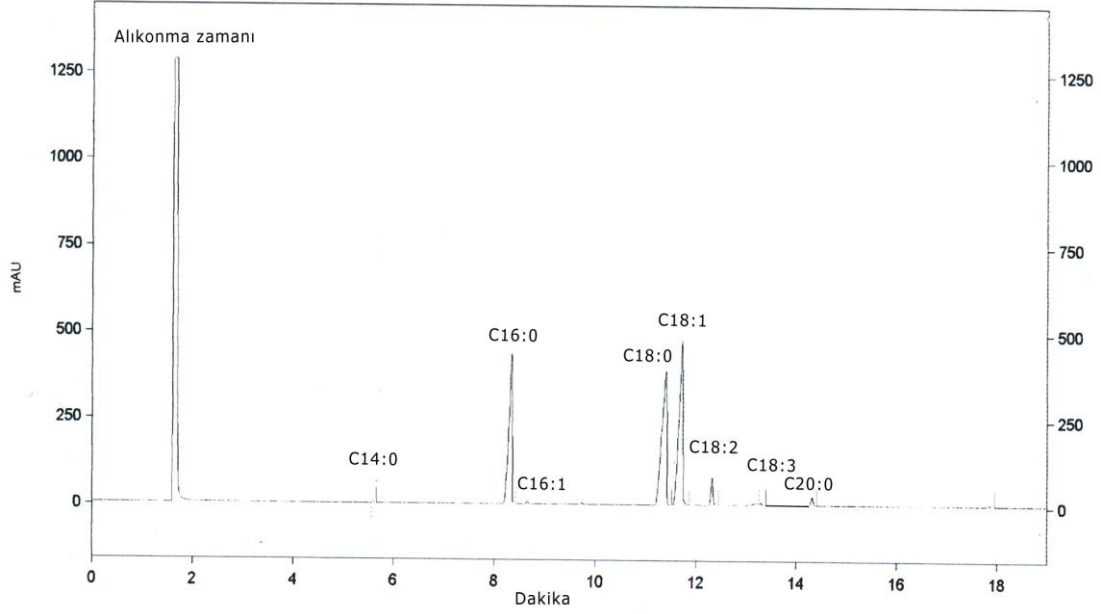
Tablo 4.1. Çikolata örneklerinin toplam yağ miktarları

Örnek No	(%)Yağ
1	32,9
2	36,4
3	35,1
4	36,7
5	36,4
6	32,6
7	34,7
8	38,4
9	35,3
10	31,3
11	26,9
12	33,0

Tablodaki değerler 2 paralel ve 2 tekrarın ortalamasını temsil etmektedir.

4.2. Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi Sonuçları

Yağ asitlerinin GC ile analizinde Tablo 3.3'te özetlenen GC çalışma koşulları uygulanmıştır. Şekil 4.1 kakao yağının GC kromatogramı verilmiştir.



Şekil 4.1. Kakao yağına ait GC kromatogramı

Denemelerde kullanılan kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin % yağ asidi kompozisyonları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Denemelerde kullanılan kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin % yağ asidi kompozisyonları

Yağ Asitleri (%)	Kakao Yağı	Laurik Bazlı			Laurik Bazlı Olmayan		
		Unika 44	Beska	CLSP 555/E	Choclin	Coberine	Akomax R
C8:0	0	1,957	1,828	1,797	0	0	0
C10:0	0	2,889	2,785	2,748	0	0	0
C12:0	0	53,998	54,678	54,41	0,2	0,087	0,245
C14:0	0,102	21,012	21,234	21,859	0,604	0,476	0,418
C16:0	26,262	9,634	9,29	9,214	41,886	34,815	28,175
C16:1	0,238	0	0	0	0	0	0
C18:0	35,513	8,765	9,279	9,459	19,963	28,006	32,329
C18:1	32,854	1,483	0,345	0,407	33,121	32,732	34,523
C18:2	2,989	0,202	0,335	0	3,259	2,837	3,153
C18:3	0,89	0	0	0	0	0	0
C20:0	0,99	0,111	0,135	0,106	0,967	1,046	1,157

Tablodaki değerler 2 paralel ve 2 tekrarin ortalamasını temsil etmektedir.

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi, kakao yağına ait sekiz yağ asidi (C14:0, miristik asit; C16:0, palmitik asit; C16:1, palmitoleik asit, C18:0, stearik asit; C18:1, oleik asit; C18:2, linoleik asit; C18:3, linolenik asit; C20:0 araşidik asit) tespit edilebilmiştir. Ancak ağırlık, sırası ile stearik (%35,5), oleik (32,8) ve palmitik (%26,3) asitlerdedir.

Kakao yağı ikameleri, laurik bazlı ve laurik bazlı olmayan ikameler olarak iki grup altında sınıflandırılmaktadır. Laurik bazlı ikameler yüksek oranda laurik asit içermektedirler, laurik bazlı olmayan ikamelerde ise bu yağ asidi yok denecek kadar azdır. Yine Tablo 4.2’de de görüldüğü gibi Unika 44, Beska ve CLSP 555/E adlı ikamelerin %55 civarında laurik asit içermeleri nedeniyle bunların laurik bazlı ikameler oldukları sonucuna varılmıştır. Laurik bazlı ikameler, laurik bazlı olmayan ikamelere kıyasla daha yüksek oranda miristik asit (C14:0), buna karşın daha düşük oranda oleik asit (C18:1) içermektedirler.

Choclin, Coberine ve Akomax R ise eser miktarda laurik asit içerdikleri için laurik bazlı olmayan ikameler olarak değerlendirilmişlerdir. Genel olarak elde edilen sonuçlara göre Choclin, Coberine ve Akomax R, kakao yağına laurik bazlı ikamelere göre daha fazla benzeyen yağ asidi kompozisyonuna sahiptirler. Buna bağlı olarak varılan sonuç laurik bazlı olmayan ikamelerin tağşiş amaçlı olarak daha yaygın olarak kullanılabileceği yönündedir.

Özetle çalışılan laurik bazlı olmayan ikamelerde yedi yağ asidi tespit edilirken, laurik bazlı ikamelerde genellikle dokuz yağ asidi tespit edilmiştir. Kakao yağının palmitoleik asit oranı %0,238 ve linolenik asit oranı % 0,89 olarak tespit edilirken, ikamelerin hiç birinde palmitoleik ve linolenik asit tespit edilememiştir. Bu durum yaptığımız çalışma kapsamında kakao yağını, ikamelerden ayıran en belirgin özellik olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca denemelerimizde kakao yağı ile laurik bazlı olmayan ikamelerin oleik asit miktarlarının birbirine yakın olduğu ancak laurik bazlı ikamelerin oleik asit miktarlarının kakao yağı ve laurik bazlı olmayan ikamelerinkinden çok daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Gegiou ve Staphylakis (1985)'in kakao yağı, Coberine, Choclin ve Calvetta ikameleri kullanarak yaptığı bir çalışmada, ikamelerde palmitoleik asit (C16:1) oranlarını sırasıyla %0,1, %0,2 ve %0,1 iken, kakao yağında %0,3 olarak saptamışlardır. Aynı çalışmada linolenik asit (C18:3) miktarı ise ikamelerde sırasıyla %1, %0,5 ve %0,8; kakao yağında ise %0,8 olarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de özetlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise Choclin, Coberine'de palmitoleik asit belirlenemezken Akomax R'de %0,03 olarak saptanmıştır. Kullanılan değişik orijinli kakao yağlarında ise bu oranın %0,23-0,33 arasında değiştiği belirlenmişken; kakao yağları ve ikamelerde linolenik asit tespit edilememiştir (Spangenberg ve Dionisi, 2001). Benzer başka bir çalışmada ise kullanılan kakao yağı ve ikamelerde palmitoleik ve linolenik asit saptanamamıştır (Ulberth ve Buchgraber, 2003).

Gegiou ve Staphylakis 1985 yılında yaptıkları çalışmada Coberine, Choclin ve Calvetta'nın palmitik:stearik asit (C16:0:C18:0) oranını kıyaslamış, Calvetta'nın palmitik:stearik asit oranının yaklaşık 9; Choclin'in yaklaşık 2 ve Coberine'nin ise 1,2 civarında olduğunu tespit etmişlerdir (Tablo 4.3). Yapılan çalışmada da kullanılan Choclin ve Coberine'nin palmitik:stearik asit oranları sırasıyla 2,09 ve 1,24 olarak bulunmuş olup sonuçların bu çalışmanın bulguları ile de uyumlu olduğu görülmüştür (Gegiou ve Staphylakis, 1985).

Tablo 4.3. Yapılan bir çalışmadaki kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin % yağ asidi kompozisyonu (Gegiou ve Staphylakis, 1985).

% Yağ Asidi	Kakao Yağı	Coberine	Choclin	Calvetta
Laurik (C12:0)	iz	0,1	0,2	0,1
Miristik (C14:0)	iz	0,1	0,5	0,8
Palmitik (C16:0)	26,5	35,8	39,2	58,5
Palmitoleik (C16:1)	0,3	0,1	0,2	0,1
Stearik (C18:0)	33,5	31,2	22,1	8,5
Oleik (C18:1)	35,4	30,0	33,8	29,1
Linoleik (C18:2)	3,3	1,6	3,4	1,9
Linolenik (C18:3)	0,8	1,0	0,5	0,8
Araşidik (C20:0)	0,2	0,1	0,1	0,2

Kakao yağının başlıca yağ asitlerinden olan oleik asit miktarları yaptığımız çalışmada laurik bazlı olmayan Choclin, Coberine ve Akomax R ikamelerinde sırasıyla %33,121, %32,732 ve %34,523 olarak belirlenmiştir. Spangenberg ve Dionisi'nin (2001) yaptıkları çalışmada ise Choclin, Coberine ve Akomax R ikamelerinin oleik asit miktarı sırasıyla %32,55, %31,76 ve %34,11 olarak; yapılan başka bir çalışmada da Choclin ve Coberine ikamelerinin oranı %30,0 ve %33,8 olarak tespit edilmiştir (Gegiou ve Staphylakis, 1985). Bu çalışmada elde olunan bulguların yine bu sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

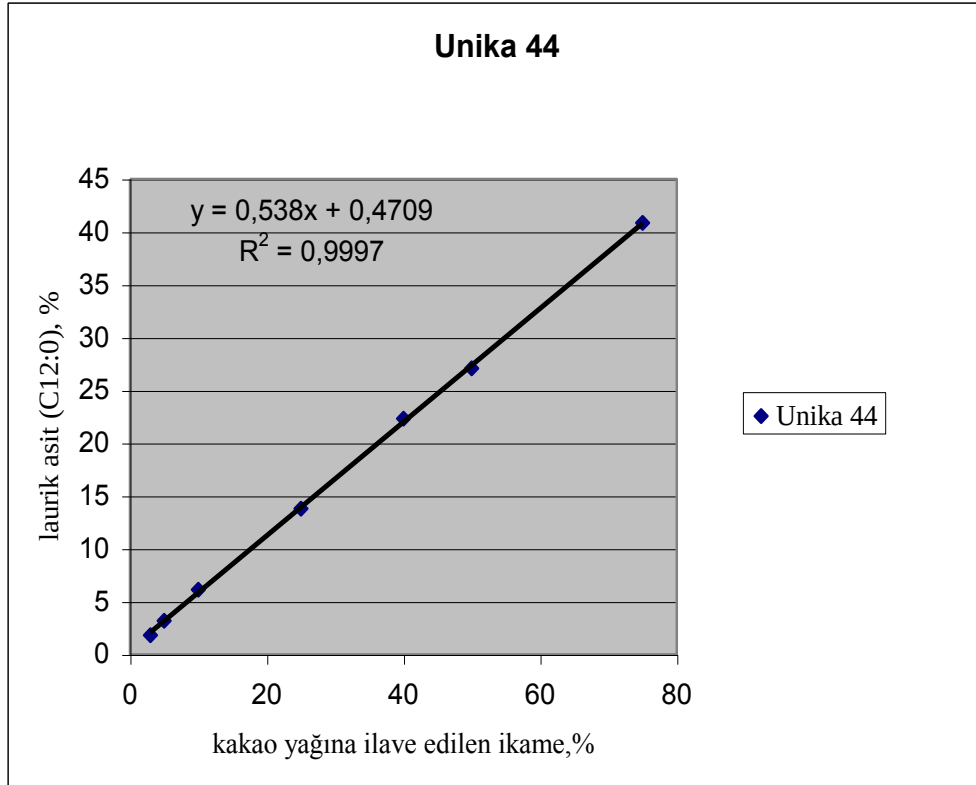
Denemelerde kullanılan çikolata örneklerinin göreceli % yağ asidi kompozisyonları Tablo 7.4'te verilmiştir. Saf kakao yağında hiç laurik asit bulunmazken beş çikolata (3, 4, 5, 9 ve 12) örneğinde laurik asit miktarları sırasıyla %51,88, %52,66, %26,65, %5,87 ve %10,58'dir. Saf laurik bazlı ikamelerde (Unika 44, Beska ve CLSP 555/E) de laurik asit miktarının %50 civarında olduğu gözlenmiştir. Bu bulgulara dayanarak bu beş çikolata örneğinde laurik bazlı ikamelerin kullanıldığı sonucuna varılmıştır. Çikolata örneklerinin içerdikleri laurik asit miktarları incelenip (Tablo 4.4) laurik bazlı ikamelerin laurik asit içeriğiyle (Tablo 4.2) karşılaştırıldığında örneklerden ikisinde (3 ve 4 no'lu örnekler) kakao yağı yerine yalnızca laurik bazlı ikamelerin; 5, 9 ve 12 no'lu örneklerde ise laurik ve laurik bazlı olmayan ikamelerinin karışım halinde kullanılmış olabileceği düşünülmüştür. Bunların dışındaki diğer çikolata örneklerinin (1, 2, 6, 7, 8, 10 ve 11 no'lu örnekler) tümü yok denecek kadar az miktarda laurik asit içerdiğinden bu örneklerde laurik bazlı olmayan ikamelerin (Choclin, Coberine, Akomax R) kullanılmış olabileceği düşünülmüştür.

Tablo 4.4. Denemelerde kullanılan çikolata örneklerinin göreceli % yağ asidi kompozisyonları

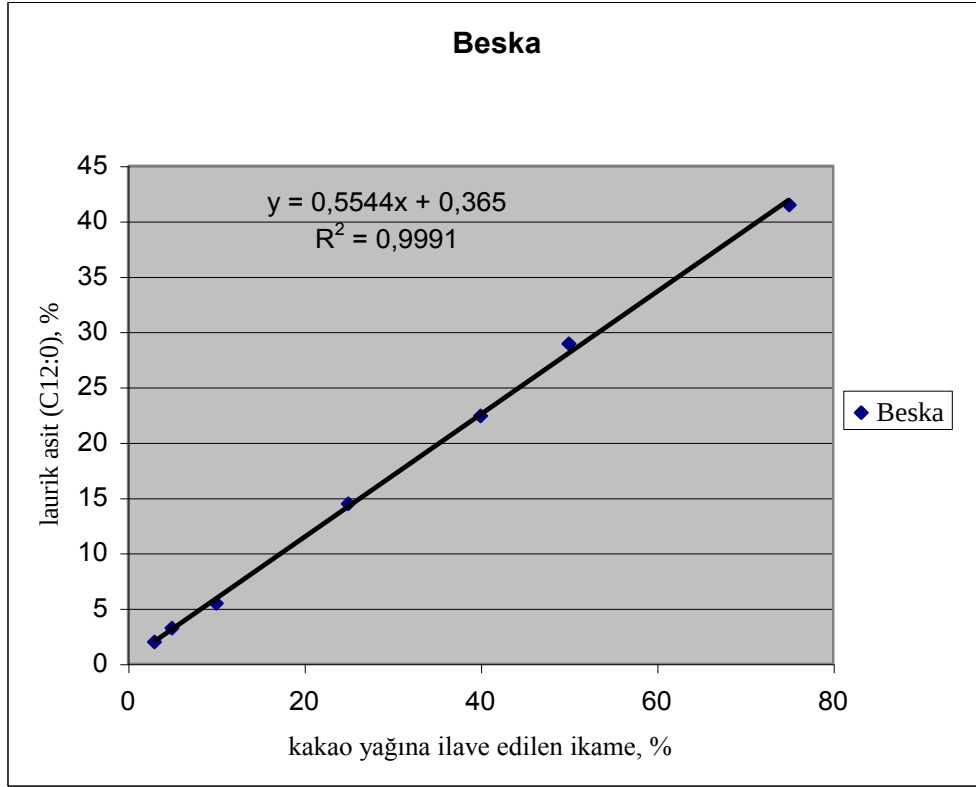
Yağ Asitleri	ikolata rnekleri											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C8:0	0,16	0,18	1,74	1,85	1,65	0,27	0,17	0,25	0,93	0,25	0,21	0,98
C10:0	0,35	0,29	2,70	2,69	1,76	0,62	0,22	0,58	0,90	0,56	0,48	1,10
C12:0	0,44	0,80	51,88	52,66	26,65	0,78	0,48	0,79	5,87	0,73	0,71	10,58
C14:0	1,64	1,36	20,22	20,24	9,12	2,71	1,02	2,86	3,51	2,39	2,09	4,75
C16:0	27,70	24,03	10,11	9,78	8,84	28,68	15,06	40,05	25,97	28,36	27,87	25,85
C16:1	0,37	0,26	0,00	0,00	0,00	0,52	0,25	0,46	0,26	0,48	0,44	0,31
C18:0	31,05	19,07	10,45	10,50	11,08	30,85	8,39	16,00	22,86	31,64	30,84	24,25
C18:1	33,85	46,11	2,06	1,64	34,60	31,31	58,73	33,08	36,65	31,75	32,12	28,37
C18:2	3,45	7,20	0,69	0,49	6,00	3,28	10,95	5,15	2,39	2,82	4,17	3,00
C18:3	0,19	0,18	0,00	0,00	0,11	0,20	3,44	0,24	0,00	0,18	0,20	0,18
C20:0	0,81	0,53	0,16	0,15	0,16	0,79	0,63	0,53	0,63	0,82	0,84	0,61

Tablodaki değerler 2 paralel ve 2 tekrarın ortalamasını temsil etmektedir.

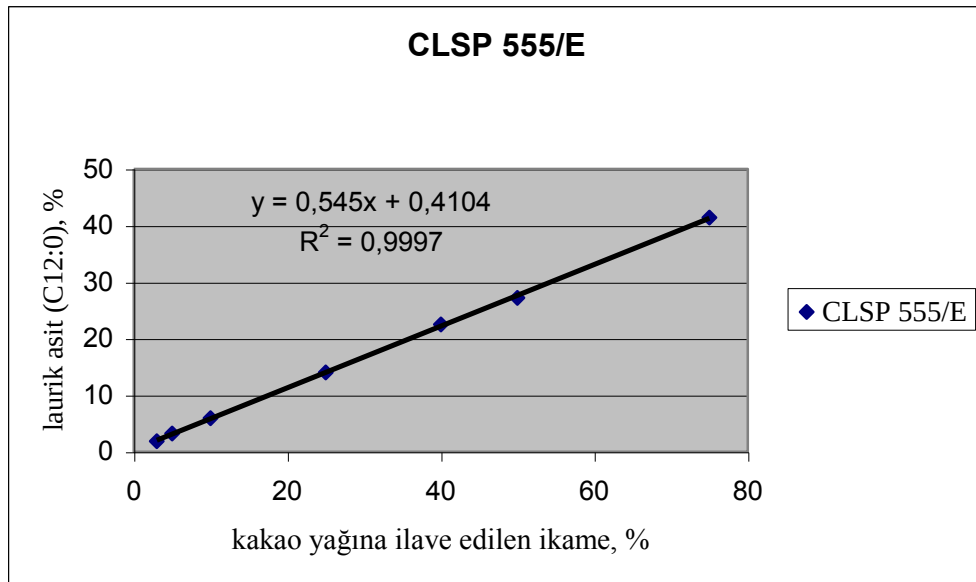
Sırası ile %3, 5, 10, 25, 40, 50 ve 75’lik laurik bazlı ikame:kakao yağı karışımlarının yağ asidi kompozisyon sonuçlarına göre çizilen, “% kakao yağına ilave edilen ikame”-“% laurik asit” grafikleri ve bunlardan elde edilen doğru denklemleri Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verilmiştir. Bu regresyon doğru denklemleri kullanılarak adı geçen ikamelerin çikolata örneklerinde hangi miktarlarda kullanılmış olabileceği tahmin edilmiştir. Laurik bazlı ikamelerde en belirleyici yağ asidi laurik asit olduğu için grafikler ikamelerin laurik asit miktarları baz alınarak çizilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda, 3 no’lu örnek için %92-95 arasında, 4 no’lu örnek için %94-97 arasında laurik bazlı ikamelerin kullanılmış olabileceği, yine çizilen “% kakao yağına ilave edilen ikame”-“% laurik asit” grafiklerinden elde edilen doğru denklemleri yardımıyla kullanılan laurik bazlı ikame miktarının 5 no’lu çikolata rneği için %47-48 , 9 no’lu örnek için %10, 12 no’lu örnek için ise %18 civarında olduğu tahmin edilmiştir.



Şekil 4.2. Kakao yağına ilave edilen Unika 44 miktarı yüzdesi ile laurik asit yüzdesi arasındaki ilişki



Şekil 4.3. Kakao yağına ilave edilen Beska miktarı yüzdesi ile laurik asit yüzdesi arasındaki ilişki



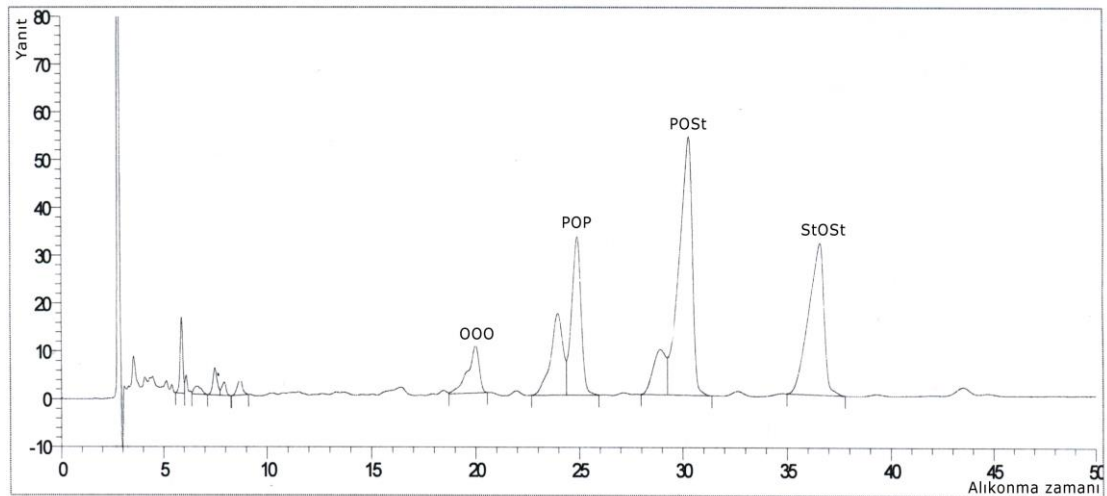
Şekil 4.4. Kakao yağına ilave edilen CLSP 555/E miktarı yüzdesi ile laurik asit yüzdesi arasındaki ilişki

Diğer yedi çikolata örneğinde laurik bazlı olmayan ikamelerin kullanılmış olma olasılığı düşünüldüğü için ve laurik bazlı olmayan ikameleri kakao yağından net

olarak ayırt edebileceğimiz belirleyici bir yağ asidinin olmaması nedeniyle, bu örneklerdeki ikame miktarlarının hesaplanabilmesi için hazırlanan karışımların her bir yağ asidi için “% ikame”-“% yağ asidi” grafikleri çizilmiştir ve bu grafiklerden elde edilen denklemler yardımıyla yedi çikolata örneğinin içerdiği ikame miktarları tahmin edilmeye çalışılmıştır. Ancak bu şekilde hesaplanan “laurik bazlı olmayan ikame miktarları” sonuçlarının istatistiksel olarak anlamsız olduğu görülmüştür. Ulberth ve Buchgraber de 2000 yılında yaptıkları çalışmada yağ asidi kompozisyonu analizinin sadece laurik bazlı yağların tespit edilmesinde başarılı sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle bu örneklerin içerebilecekleri % ikame miktarlarının net olarak tespit edilebilmesi için trigliserid analizlerinin de yapılmasının gerekli olduğu düşünülmüştür.

4.3. Trigliserid Kompozisyonu Analizi Sonuçları

Trigliseridlerin HPLC ile analizinde Tablo 3.4’te özetlenen HPLC çalışma koşulları uygulanmıştır. Şekil 4.5’de kakao yağına ait HPLC kromatogramı verilmiştir.



Şekil 4.5. Kakao yağına ait HPLC kromatogramı

Denemelerde kullanılan kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin göreceli yüzdesel trigliserid kompozisyonları Tablo 4.5’te verilmiştir.

Tablo 4.5. Denemelerde kullanılan kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin göreceli yüzdesel trigliserid bileşimi

Trigliseridler (%)	Kakao yağı	Coberine	Choclin
POP	15,28	30,38	49,48
POSt	34,39	12,26	8,34
StOSt	23,49	21,01	16,6
OOO	5,43	9,88	11,83
Diğerleri	21,41	26,47	13,75

Tablodaki değerler 2 paralel ve 2 tekrarın ortalamasını temsil etmektedir.

Tablo 4.5'teki bulgular değerlendirildiğinde ikamelerin kakao yağına göre daha yüksek oranda POP, daha düşük oranda POST ve StOSt içermesi ayırt edici bir özellik olarak düşünülebilir. Ulberth ve Buchgraber (2003) yaptıkları benzer bir çalışmada da ikamelerin kakao yağına oranla daha yüksek miktarda POP ve daha az miktarda POST içerdiği, fakat StOSt oranlarının kakao yağına yakın olduğunu öne sürmüşlerdir.

Rezenka ve Mares (1991) tarafından yapılan bir çalışmada, kakao yağının trigliserid bileşimi %18 POP, %30,8 POST, %22 StOSt ve %1,7 OOO olarak belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada POP, POST ve StOSt oranları sırasıyla %17,7, %40,46 ve %25,77 (Geeraert ve Sandra, 1987); Jeyarani ve Reddy (1999)'nin yaptıkları bir çalışmada bu oranlar sırasıyla %19,4, %43,6 ve %30,0; konuyla ilgili yapılan başka bir çalışmada ise POP %14,98, POST %34,09 ve StOSt %24,98 olarak saptanmıştır (Buchgraber ve diğ., 2000). Yine Simoneau ve diğ. (1999)'nin yaptıkları bir diğer çalışmada bu oranlar sırasıyla %21,8, %44,2, ve %24,2 olarak belirlenmiştir. Kakao yağlarının orijinleri dikkate alınarak yapılan bir diğer çalışmada, trigliserid bileşenleri POP, POST ve StOSt oranları sırasıyla %17,8-22,6, %37,1-40,6 ve %22,8-31,1 aralıklarında belirlenirken (Ulberth ve Buchgraber, 2003); Chaiseri ve Dimick (1989)'in yaptıkları bir başka çalışmada bu oranlar sırasıyla %17,5-22,6, %35,8-41,4 ve %22,8-31,3 aralıklarında saptanmıştır. Bulgularımız ve literatürdeki benzer çalışmaların sonuçları Tablo 4.6'da özetlenmiştir.

Tablo 4.6. Kakao yağının göreceli yüzdesel trigliserid bileşimi

Trigliseridler, %				
	POP	POSt	StOSt	OOO
Bu çalışmanın bulguları	15,28	34,39	23,49	5,43
Rezenka ve Mares, 1991	18	30,8	22	1,7
Geeraert ve Sandra, 1987	17,7	40,46	25,77	-
Jeyarani ve Reddy, 1999	19,4	43,6	30,0	-
Buchgraber ve diğ., 2000	14,98	34,06	24,98	-
Simoneau ve diğ., 1999	21,8	44,2	24,2	-
Ulberth ve Buchgraber, 2003	17,8-22,6	37,1-40,6	22,8-31,1	-
Chaiseri ve Dimick, 1989	17,5-22,6	35,8-41,4	22,8-31,3	-

GC ile yağ asidi kompozisyonu analizi ile laurik bazlı ikamenin yanı sıra laurik bazlı olmayan ikame de içerebilecekleri düşünülen tahmin edilen on çikolata örneğinin ikame miktarlarını belirleyebilmek amacıyla bu örneklerin trigliserid kompozisyonları da incelenmiştir. Ancak 7 no'lu örnekten düzgün pik dağılımı elde edilememesi nedeniyle bu örneğin trigliserid kompozisyonu Tablo 4.7'de verilememiş, diğer dokuz çikolata örneklerinin TG kompozisyonları Tablo 4.7'de özetlenmiştir.

Tablo 4.7. Çikolata örneklerinin göreceli yüzdesel trigliserid kompozisyonu

Trigliseridler (%)	1	2	5	6	8	9	10	11	12
POP	13,64	13,98	16,23	13,27	22,51	6,28	8,49	912	12,66
POSt	34,34	13,34	18,74	22,79	14,76	22,18	22,45	20,47	14,49
StOSt	18,85	12,13	1,21	20,38	5,96	12,80	13,40	13,81	13,85
OOO	9,48	3,48	3,29	2,33	16,43	0,00	3,02	2,69	4,65
Diğerleri	23,69	57,07	60,53	41,25	40,35	58,74	52,66	53,91	54,35

Tablodaki değerler 2 paralel ve 2 tekrarın ortalamasını temsil etmektedir.

Tablo 4.8'de ise sırası ile %5, %25 ve %50 oranlarında ikame içeren kakao yağı:ikame karışımlarının ve ikamelerin saf hallerinin trigliserid kompozisyonları

gösterilmiştir. Trigliserid kompozisyonunun analizi ile çikolata örneklerinde bulunabilecek laurik bazlı olmayan ikamelerin miktarlarının belirlenebilmesi esas alındığı için, sadece laurik bazlı olmadıkları düşünülen Choclin, Coberine ve Akomax R ikamelerinin analizi yapılmış ve ikame miktarlarının tayin edilmesinde bu üç ikamenin TG kompozisyonundan elde edilecek grafik ve denklemlerden yararlanılması düşünülmüştür. Ancak yağ asidi kompozisyonu analizi sonuçlarına göre laurik bazlı olmadığı düşünülen Akomax R adlı ikamenin TG kompozisyonu sonuçlarına göre laurik bazlı ikamelere benzer olarak düşük karbon sayılı trigliseridler de içerdiği tespit edildiğinden, saf bir ikame olmadığı, “laurik bazlı ikame” de içerebileceği düşünülmüş, ve bu nedenle değerlendirme dışı bırakılmıştır. Dolayısıyla çikolata örneklerinin içerebilecekleri “laurik bazlı olmayan ikame” miktarlarının tayini Choclin ve Coberine’nin TG kompozisyonu sonuçları baz alınarak yapılmıştır.

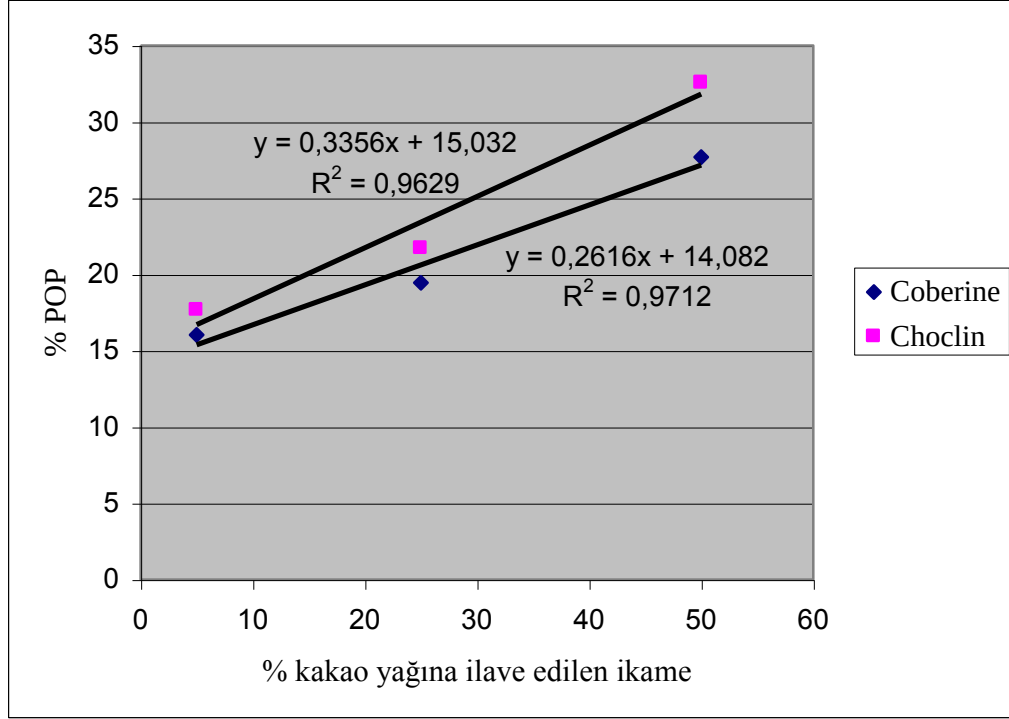
Choclin ve Coberine ile “kakao yağı: ikame” karışımları hazırlanırken ikame miktarlarının hesaplanabilmesi için gerekli doğru denkleminin elde edilebilmesi için üç değerin yeterli olduğu düşünüldüğünden %5, %25 ve %50 oranlarında kakao yağı: ikame karışımları hazırlanmıştır.

Tablo 4.8. Kakao yağı:ikame karışımlarının göreceli yüzdesel trigliserid kompozisyonu

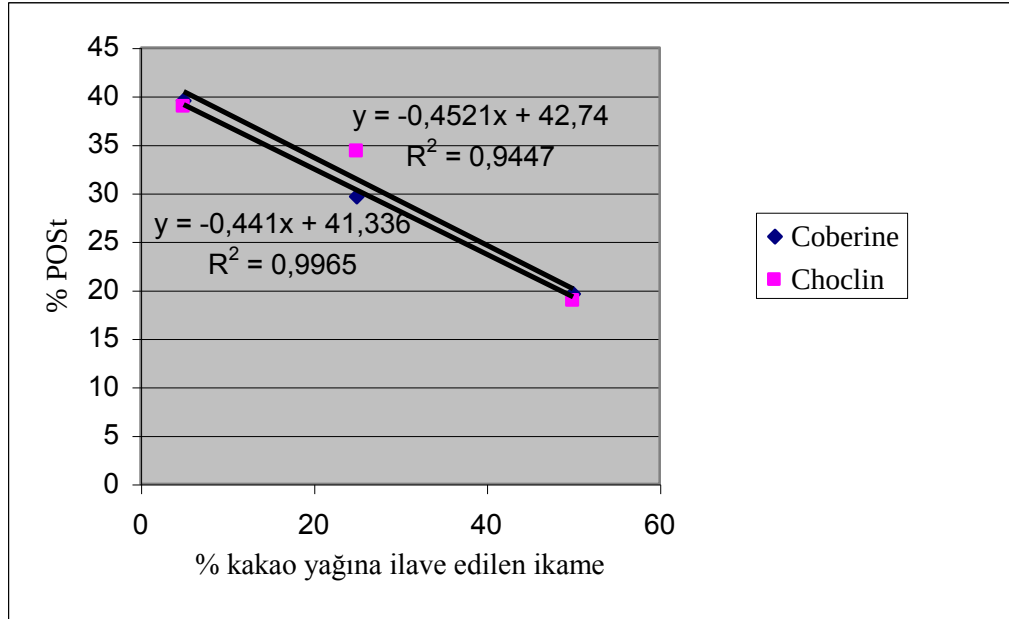
	ikame:kakao yağı karışımları	POP	POSt	StOSt	OOO
Coberine	%5	16,04	39,51	24,34	6,73
	%25	19,45	29,63	23,38	6,13
	%50	27,68	19,59	21,14	9,53
	%100	30,38	12,26	21,01	9,88
Choclin	%5	17,66	38,9	23,75	6,22
	%25	21,71	34,28	22,32	6,98
	%50	32,57	18,87	22,4	9,39
	%100	49,48	8,34	16,6	11,83

Tablodaki değerler 2 paralel ve 2 tekrarin ortalamasını temsil etmektedir.

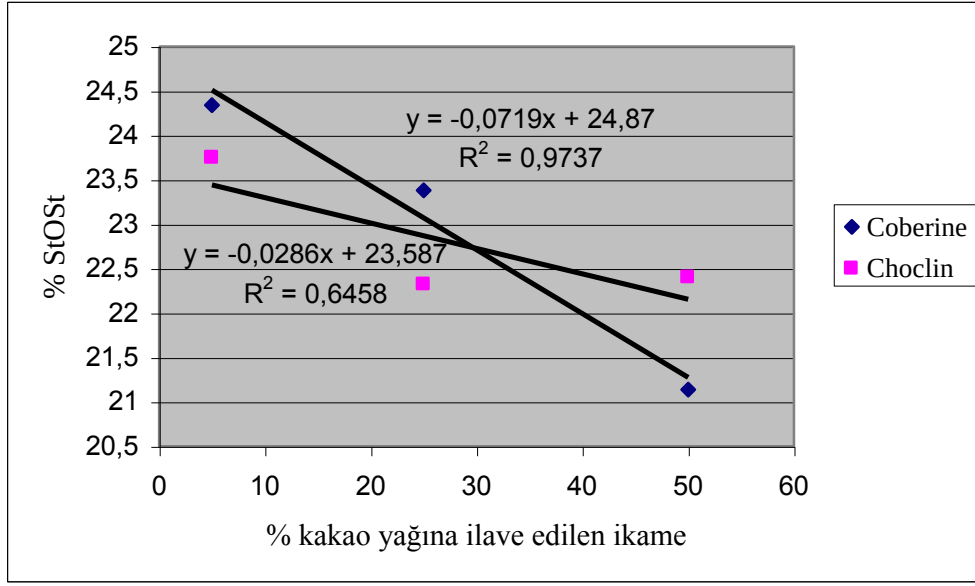
Tablo 4.8’de belirtilen değerler yardımıyla kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % POP ve % POST değerlerinin değişimi , Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de grafikler halinde gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % POP miktarı arasındaki ilişki



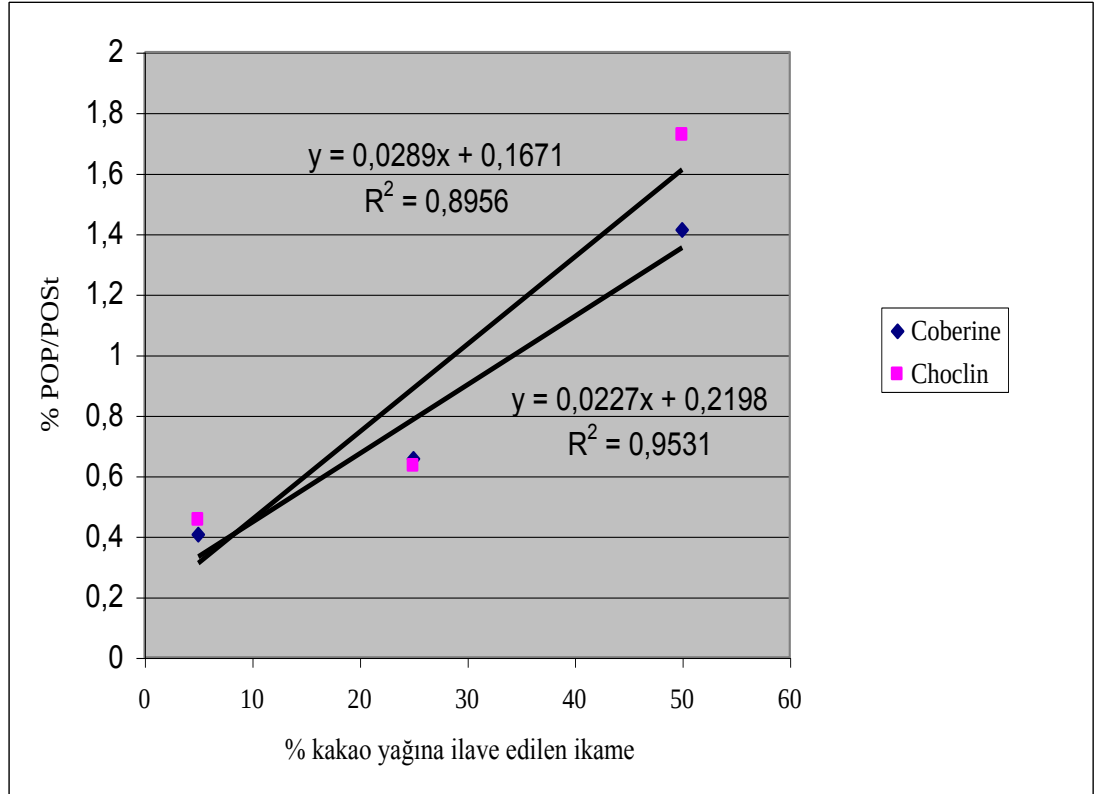
Şekil 4.7. Kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % POST miktarı arasındaki ilişki



Şekil 4.8. Kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % StOSt miktarı arasındaki ilişki

Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'deki grafiklerden de görüldüğü gibi, kakao yağına ilave edilen ikame miktarı arttıkça, POP oranı artarken, POST ve StOSt oranı azalmaktadır. Buna benzer olarak yapılan bir başka çalışmada da kakao yağına ilave edilen ikame miktarı arttıkça POP miktarının arttığı, buna karşılık POST miktarının azaldığı belirtilmektedir (Simoneau ve diğ., 1999).

İkamelerin POP içeriği, kakao yağının kine oranla daha yüksek olmasına karşılık, kakao yağının POST içeriği ikamelere oranla daha düşüktür. Bu nedenle bu iki trigliseridin % miktarlarının birbirine oranının (%POP/POST) çikolatalara ilave edilen ikame miktarlarının tesbitinde önemli bir kriter olabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla denemelerde %POP/POST oranına karşılık hazırladığımız karışımlardaki % ikame miktarı grafikleri çizilmiş (Şekil 4.9); elde edilen denklemler yardımıyla da çikolata örneklerinin içerebilecekleri % ikame miktarları tahmin edilmiştir. Buna göre çikolata örneklerinin tahmin edilen % ikame miktarları Tablo 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Kakao yağına ilave edilen ikame miktarı yüzdesi ile % POP/POST miktarı arasındaki ilişki

Tablo 4.9. Çikolata örneklerinde hesapla tahminlenen yaklaşık % ikame miktarları

Çikolata Örnekleri	Hesapla tahminlenen ikame miktarları (%)
1	7,8-8,2
2	31,5-36,5
5	25,0-28,5
6	14,8-16,0
8	48,5-57,5
9	2,8-4,1
10	7,0-7,5
11	9,9
12	25,2-28,8

Bu bulgulara göre, HPLC tekniği kullanılarak trigliserid kompozisyonunun belirlenmesi yöntemi ile çikolata örneklerindeki ikamelerin %5'in altındaki miktarlarının dahi belirlenebildiği görülmektedir.

4.4. İstatistiksel Analiz Sonuçları

Hazırlanan kakao yağı:ikame karışımlarının yağ asidi kompozisyonlarının hesaplanan değerleri ile ölçülen değerlerinin istatistiksel olarak birbirinden farklı olup olmadığını test etmek amacıyla SPSS programı kullanılarak elde edilen korelasyon katsayılarına göre hesaplanan ve ölçülen yüzde yağ asidi miktarlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Yağ asidi kompozisyonlarının hesaplanan değerleri ile ölçülen değerlerinin birbirinden farklı olup almadığının kıyaslanmasında kullanılan korelasyon katsayıları Ek A'da verilmiştir.

Aynı şekilde elde edilen korelasyon katsayısı sonuçlarına göre ölçülen ve hesaplanan yüzde trigliserid miktarlarının da birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Trigliserid kompozisyonlarının hesaplanan değerleri ile ölçülen değerlerinin birbirinden farklı olup almadığının kıyaslanmasında kullanılan korelasyon katsayıları ise Ek A'da verilmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada kakao yağı, kakao yağı ikameleri ve çikolata örneklerinin yağ asidi ve trigliserid kompozisyonları incelenmiş ve bu bulgular çikolata örneklerinde bulunabilecek ikame miktarlarını saptama amacı ile değerlendirilmiştir.

Çalışmada materyal olarak kullanılan piyasadan temin edilmiş on iki adet çikolata örneğinin toplam yağ miktarlarının analizinde AOAC 963.15 resmi metodu kullanılmıştır. Bu metot ile çikolata örneklerinin toplam yağ miktarları sırasıyla %32,9, %36,4, %35,1, %36,7, %36,4, %32,6, %34,7, %38,4, %35,3, %31,3, %26,9 ve %33,0 olarak bulunmuştur. Elde edilen bulgular seçilen tüm örneklerin bu açıdan Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Çikolata ve Çikolatalı Ürünler Tebliği'ne uygun olduğunu göstermiştir.

Kakao yağı ve kakao yağı ikamelerinin yağ asidi kompozisyonları AOAC 963.22 resmi metodu kullanılarak GC ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçların benzer çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, kakao yağının palmitoleik ve linolenik asit içerdiği, buna karşılık ikamelerini hiçbirinin bu iki yağ asidini içermediği saptanmıştır. Bu durum kakao yağının ikamelerden ayıran en belirgin farklılık olarak değerlendirilmiştir.

Yağ asidi kompozisyonu analizi yapılan ikamelerden Choclin, Coberine ve Akomax R'nin yaklaşık %0,2; Unika 44, Beska ve CLSP 555/E'nin ise %50 civarında laurik asit (C12:0) içerdiği saptanmıştır. Dolayısıyla Unika 44, Beska ve CLSP 555/E laurik bazlı ikameler olarak değerlendirilirken, Choclin, Coberine ve Akomax R laurik bazlı olmayan ikameler olarak değerlendirilmişlerdir.

Daha sonra, on iki adet çikolata örneğinin yağ asidi kompozisyonları belirlenmiş ve bu örneklerden 3, 4, 5, 9 ve 12 no'lu örneklerin laurik asit içeriklerinin diğer örneklerle oranla yüksek olması nedeniyle, bu örneklerde “laurik bazlı” ikamelerin, laurik asit içerikleri çok daha düşük olan diğer örneklerde ise “laurik bazlı olmayan” ikamelerin kullanılmış olabileceği düşünülmüştür.

Çikolata örneklerinin içerdikleri ikame miktarlarını kantitatif olarak tespit edebilmek amacıyla, öncelikle bilinen oranlarda (%3, %5, %10, %25, %40, %50 ve %75) ikame içeren kakao yağı:ikame karışımlarının yağ asidi kompozisyonları belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen sonuçlardan, “kakao yağına ilave edilen ikame miktarı (%)”– “yağ asidi (%)” grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerden elde edilen regresyon doğru denklemleri kullanılarak çikolata örneklerindeki ikame miktarları tahmin edilmiştir. Ancak bu yöntem, sadece laurik bazlı ikame içerdiği düşünülen örneklerdeki ikame miktarlarının belirlenmesinde anlamlı sonuçlar vermiştir. Buna göre; 3 no’lu örnekte %92-95, 4 no’lu örnekte %84-97, 5 no’lu örnekte %47-48, 9 no’lu örnekte %10 ve 12 no’lu örnekte % 18 civarında laurik bazlı ikame kullanılmış olabileceği tahmin edilmiştir. Diğer çikolata örneklerindeki ikame miktarlarının belirlenebilmesi için ise trigliserid kompozisyonlarının belirlenmesinin gerekli olacağı düşünülmüştür.

Kakao yağı ve ikamelerin trigliserid kompozisyonları AOCS Ce 5b-89 metoduna göre HPLC ile belirlenmiştir. Kakao yağı ikamelerinin kakao yağına göre daha yüksek oranda POP ve daha az oranda POST içerdiği, ancak StOSt oranlarının kakao yağına yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu metot kullanılarak kakao yağının trigliserid kompozisyonu %15,28 POP, %34,39 POST, %23,49 StOSt ve %5,43 OOO olarak tespit edilmiştir. Coberine’in trigliserid kompozisyonu %30,38 POP, %12,26 POST, %21,01 StOSt ve %9,88 OOO; Choclin’in ise %49,48 POP, %8,34 POST, %16,6 StOSt ve %11,83 OOO olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırıldığında uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Kakao yağı ile kakao yağı ikamelerini birbirinden ayıran belirleyici herhangi bir trigliserid cinsi olmaması, ancak farklılığın sadece göreceli %POP ve %POST miktarlarında belirgin olması nedeniyle, çikolata örneklerindeki ikame miktarlarının tespit edilebilmesinde %POP/POST oranının kriter olarak kullanılması düşünülmüştür. Bu amaçla, öncelikle bilinen oranlarda (%5, %25 ve %50) ikame içeren kakao yağı:ikame karışımlarının trigliserid kompozisyonları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, “kakao yağına ilave edilen ikame miktarı (%)”–“POP/POST (%)” grafikleri çizilmiştir. Daha sonra bu grafiklerden elde edilen regresyon doğru denklemleri kullanılarak çikolata örneklerindeki ikame miktarları tahmin edilmiştir. Buna göre; 1 no’lu örnekte %7,8-8,2, 2 no’lu örnekte %31,5-36,5, 5 no’lu örnekte %25-28,5, 6 no’lu örnekte %14,8-16 ve 8 no’lu örnekte % 48,5-57,5, 9 no’lu örnekte % 2,8-4,1, 10 no’lu örnekte % 7-7,5, 11 no’lu örnekte % 9,9 ve 12

no'lu örnekte %25,2-28,8 civarında laurik bazlı olmayan ikame kullanılmış olabileceği tahmin edilmiştir.

Ayrıca sonuçlar, kakao yağına ilave edilen ikame miktarının artmasıyla POP miktarının artması ve POSt ve StOSt miktarlarının azalması arasında bir ilişkinin de bulunduğunu ortaya koymuştur.

Özetle bu çalışmada gaz kromatografisi ile yağ asidi, HPLC ile ise trigliserid kompozisyonu analizleri yapılarak bu analizlerin bulgularının olası taşışları saptamadaki etkinlikleri değerlendirilmiştir. HPLC tekniği kullanılarak trigliserid kompozisyonunun belirlenmesi ile çikolata örneklerindeki ikamelerin %5'in altındaki miktarları dahi belirlenebilmiştir. Bu nedenle bu her iki yöntemin çikolatalarda yapılan taşışları saptamada birlikte değerlendirildiklerinde etkin bir araç olabileceği görüşüne varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akoh, C.C. and Min, D.B.**, 2002. Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology, 2nd ed. Marcel Dekker. New York.
- Ali, Md.A.R., Embong, M.S. and Tan, B.K.**, 1990. Palm Olein- Based Cococa Butter Equivalant, in Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices, pp. 236-238, Ed. Erickson, D.R., American Oil Chemists' Society, New York.
- Anon.**, 1992. Çikolata. Temel Britannica, 4, pp. 301-302, Ana Yayıncılık A.Ş., İstanbul.
- Anon.**, 1993. The cocoa manual: a guide to De Zaan's cocoa products. De Zaan Publication. Holland.
- Anon.**, 2000. Annual Report for 1999-2000. International Cocoa Organization, London.
- Anon.**, 2003a. www.carilat.de/suedamerika/venezuela/kakao_baum.jpg
- Anon.**, 2003b. www.biothemen.de/gifs/artikel/cacao/criolo.jpg
- Anon.**, 2003c. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Çikolata ve Çikolata Ürünleri Tebliği.(Tebliğ No: 2003/23) Resmi Gazete Sayı:25171, 17.07.2001, Başbakanlık Basımevi, Ankara.
- Anon**, 2003d. www.foreigntrade.gov.tr/pazaragiris/ulkeler/mal/mal-rap-sek-pal.htm - 13k –
- AOAC**, 1990a. Fat in Cacao Products, Soxhlet Extraction Method: Method 963.15, Ch. 31, in *Official Methods of Analysis*, pp. 770-771, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia, USA.
- AOAC**, 1990b. Fatty Acids in Oils and Fats, Preparation of Methyl Esters Boron Trifluoride Method: Method 969.33, Ch. 40, in *Official Methods of Analysis*, pp. 963-964, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia, USA.
- AOAC**, 1990c. Methyl Esters of Fatty Acids in Oils and Fats, Gas Chromatographic Method: Method 963.22, Ch. 40, in *Official Methods of Analysis*, pp. 964-965, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia, USA.
- AOCS**, 1992. Triglycerides in Vegetable Oils by HPLC: Method Ce 5b-89, in *Official Methods and Recommended Practises of the American Oil*

Chemist' Society, American Oil Chemists', Society, Champaign, USA.

- Arruda, D.H. and Dimick, P.S.,** 1991. Phospholipid Composition of Lipid Seed Crystal Isolated from Ivory Coast Cocoa Butter, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **68**, 6, 385-390.
- Beckett, S.T.,** 1999. Industrial Chocolate Manufacture and Use, 3th ed. Blackwell Science. Oxford.
- Belitz, H.D. and Groch, W.,** 1999. Food Chemistry, 2nd ed. Springer. Germany.
- Berger, K.G.,** 1981. Food Uses of Palm Oil. No.2, pp. 24-27. Porim Occasional Paper, The Palm Oil Research Institute of Malaysia.
- Bomba, P.C.,** 1993. Shelf Life of Chocolate Confectionery Products, in *Shelf Life Studies of Foods and Beverages*, pp. 341-351, Ed. Charalambous, G., Elsevier Appl. Sci. Publ., Amsterdam.
- Buchgraber, M., Ulberth, F. and Anklam, E.,** 2000. Comparison of HPLC and GLC Techniques for the Determination the Triglyceride Profile of Cocoa Butter. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 3359-3363.
- Chaiseri, S. and Dimick, P.S.,** 1989. Lipid and Hardness Characteristics of Cocoa Butters from Different Geographic Region, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **66**, 11, 1771-1776.
- EC,** 2000. Cocoa and Chocolate. Directive 2000/36/EC.
- Geeraert, E. and Sandra, P.,** 1987. Capillary GC of Triglycerides in Fats and Oils Using a High Temperature Phenylmethylsilicone Stationary Phase. Part II. The Analysis of Chocolate Fats. *Journal of American Oil Chemists' Society*, **64**, 1, 100-105.
- Gegiou, D. and Staphylakis, K.,** 1985. Detection of Cocoa Butter Equivalents in Chocolate, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **62**, 6, 1047-1051.
- Genç, M. ve Olçay, M.,** 2001. Kakao Yağları ve Alternatifleri, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, **9**, 4, 35-39.
- Gilabert-Escriva, M.V., Gonçalves, L.A.G., Silva, C.R.S. and Figueira, A.,** 2002. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behaviour of fats from seeds of Brazilian Amazonian Theobroma species, *J. Sci. Food Agric.*, **82**, 1, 1425-1431.
- Gunstone, F.D.,** 2001. Structured and Modified Lipids. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Gunstone, F.D.,** 2002. Vegetable Oils In Food Technology Composition, Properties and Uses. Blackwell Publishing, UK.

- Hachiya, I., Koyano, T. and Sato, K.,** 1989. Seeding Effect on Solidification Behavior of Cocoa Butter and Dark Chocolate. I. Kinetics of Solidification, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **66**, 12, 1757-1762.
- Hamm, W. and Hamilton, R.J.,** 1999. Edible Oil Processing. Sheffield Academic Press, England.
- Hoffman, G.,** 1989. The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and Their High Fat Products. Academic Press, London.
- Hui, Y.H.,** 1991. Encyclopedia of Food Science and Technology, Volume 1. John Wiley&Sons. New York.
- Kimmy, R.L. and Perkins, E.G.,** 1984. Confecrionery Fat Analysis with High Performance Liquid Chromatography, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **61**, 7, 1209-1211.
- Liendo R., Padilla, F.C. and Quintana, A.,** 1997. Characterization of cocoa butter extracted from Crillo cultivars of *Theobroma cacao* L., *Food Research International*, **30**, 3, 727-731.
- Jeyarani, T. and Reddy, S.Y.,** 1999. Heat-Resistant Cocoa Butter Extenders from Mahua (*Madhuca latifolia*) and Kokum (*Garcinia indica*) Fats, , *Journal of American Oil Chemists' Society*, **76**, 12, 1431-1436.
- Jinap, S., Ali, A.A., Che Man, T.B. and Suria, A.M.,** 2000. Use of palm mid-fraction in dark chocolate as base filling centre at different storage tempertures, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, **51**, 489-499.
- Kattenberg, H.R. and Muijnck, L.,** 1993. The Shelf Life of Cocoa Products Produced as Ingredients for the Food Industry, in *Shelf Life Studies of Foods and Beverages*, pp. 311-340, Ed. Charalambous, G., Elsevier Appl. Sci. Publ., Amsterdam.
- Keskin, H.,** 1982. Besin Kimyası, Cilt 2. Fatih Yayınevi, İstanbul.
- Lipp, M. and Anklam, E.,** 1998. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate-Part A. Compositional data, *Food Chemistry*, **62**, 1, 73-97.
- Loisel, C., Keller, G., Lecq, G., Bouraux, C. and Ollivon, M.,** 1998. Phase Transitions and Polymorphism of Cocoa Butter, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **75**, 4, 425-439.
- Macarthur, R., Crews, C. and Brereton, P.,** 2000. An improved method for the measurement of added vegetable fats in chocolate, *Food Additives and Contaminants*, **17**, 8, 653-664.

- Macrea, R., Robinson, R.K. and Sadler, M.J.,** 1993. Encyclopedia of Food Science Food Technology and Nutrition, Volume 2. Academic Press. London.
- Man, C.M.D. and Jones, A.A.,** 1994. Shelf Life Evaluation of Foods. Blackie Academic&Professional. London.
- Minifie, B. W.,** 1989. Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology, 3th ed. Van Nostrand Reinhold. New York.
- Nesaretnam, K. and bin Mohd Ali, A.R.,** 1992. Engkabang (Illipe)-An Excellent Component for Cocoa Butter Equivalent Fat, *J. Sci. Food Agric.*, **62**, 15-20.
- Pease, J.J.,** 1985. Confectionery Fats from Palm Oil and Lauric Oil, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **62**, 2, 426-430.
- Potter, N.N. and Hotchkiss, J.H.,** 1995. Food Science, Chapman&Hall. New York.
- Rezenka, T. and Mares, P.,** 1991. Determination of plant triacylglycerols using capillary gas chromatography, high-performance liquid chromatography and mass spectrometry, *Journal of Chromatography*, **542**, 145-159.
- Reddy, S.Y. and Prabhakar, J.V.,** 1994. Cocoa Butter Extenders from Kokum (*Garcinia indica*) and Phulwara (*Madhuca butyracea*) Butter, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **71**, 2, 217-219.
- Salunkhe, D.K. and Desai, B.B.,** 1986. Postharvest Biotechnology of Oilseeds. CRC Press. Florida.
- Shukla, V.K.S.,** 1990. Confectionery Fats, in Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices, pp. 228-232, Ed. Erickson, D.R., American Oil Chemists' Society, New York.
- Simoneau, C., Hannaert, P. And Anklam, E.,** 1999. Detection and quantification of cocoa butter equivalents in chocolate models systems: analysis of triglycerides profiles by high resolution GC, *Food Chemistry*, **65**, 111-116.
- Spangenberg, J.E. and Dionisi, F.,** 2001. Characterization of Cocoa Butter and Cocoa Butter Equivalents by Bulk and Molecular Carbon Isotope Analyses: Implications for Vegetable Fat Quantification in Chocolate, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 4271-4277.
- Stauffer, C.E.,** 1996. Fats and Oils. Eagan Press. USA.
- TS-7800,** 1990. Çikolata. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- Ulberth, F. and Buchgraber, M.,** 2003. Analytical platforms to assess the authenticity of cocoa butter, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **105**, 32-42.

Wilner, W., Sitzmann, W. and Munch, E.W., 1990. Production of Cocoa Butter Replacers by Fractionation of Edible Oils and Fats, in Edible Fats and Oils Processing :Basic Principles and Modern Practices, pp. 239-245, Ed. Erickson, D.R., American Oil Chemists' Society, New York.

EK A. İSTATİSTİK HESAPLAMA TABLOLARI

Tablo A.1. İkame:kakao yağı karışımlarının ölçülen ve hesaplanan yağ asidi kompozisyonları arasındaki korelasyon katsayıları

	Unika 44: Kakao Yağı Karışımları	Beska: Kakao Yağı Karışımları	CLSP 555/E: Kakao Yağı Karışımları	Choclin: Kakao Yağı Karışımları	Coberine: Kakao Yağı Karışımları	Akomax R: Kakao Yağı Karışımları
C8:0	0,998*	0,998*	0,999*	-	-	-
C10:0	1*	0,998*	1*	-	-	-
C12:0	1*	1*	1*	-	-	0,944*
C14:0	1*	1*	1*	0,997*	0,999*	0,985*
C16:0	0,999*	0,997*	0,998*	0,999*	0,980*	0,980
C16:1	0,991*	0,996*	0,984*	0,947*	0,968*	0,987*
C18:0	1*	0,999*	1*	0,999*	0,994*	0,950*
C18:1	1*	0,999*	1*	0,969	0,942	0,962*
C18:2	1*	0,999*	1*	0,963*	0,912*	0,971*
C18:3	0,944*	0,960*	0,953*	0,984*	0,991*	0,990*
C20:0	0,998*	0,991*	0,996*	0,850	0,989	0,976*

Önem düzeyi:0,05

Tablo A.2. İkame:kakao yağı karışımlarının ölçülen ve hesaplanan yağ asidi kompozisyonları arasındaki korelasyon katsayıları

	Choclin:Kakao Yağı Karışımları	Coberine:Kakao Yağı Karışımları
POP	0,981	0,985
POS	0,972	0,998*
SOS	0,978	0,985
OOO	0,974	0,972

Önem düzeyi:0,05

ÖZGEÇMİŞ

1978’de Sakarya’da doğdu. 1994 yılında Özel Tansel Lisesi’nden mezun oldu. 1995-1999 yılları arasında Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nde lisans öğrenimini tamamlayarak, 1999 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimi almaya başladı.