

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SARAY HELVASININ KALİTESİNE
BAĞIL NEMİN VE SICAKLIĞIN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özer ATIL

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SARAY HELVASININ KALİTESİNE
BAĞIL NEMİN VE SICAKLIĞIN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özer ATIL
(506091528)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meral KILIÇ AKYILMAZ

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091528 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Özer ATIL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SARAY HELVASININ KALİTESİNE BAĞIL NEMİN VE SICAKLIĞIN ETKİSİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Meral KILIÇ AKYILMAZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr.Zeki DURAK**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ebru FIRATLIĞİL DURMUŞ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **24 Nisan 2015**
Savunma Tarihi : **11 Mayıs 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince desteklerini benden esirgemeyen, çalışmamı yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Meral Kılıç Akyılmaz'a teşekkürü bir borç bilirim. Her zaman yanımda olup destekleri ile çalışmamı sonlandırmama katkıda bulunan dostlarım, Özge İlgöy Gözükara, Merve İşlek, Ezgi Tuna ve Buket Yıldırım'a yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Hayatımın her anında yanımda olup bana güvenen ve beni destekleyen annem, babam ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2015

Özer Atıl
(Gıda Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. UNLU ŞEKERLEMELER.....	3
2.1 Unlu Şekerlemelerin Raf Ömrüne Etki Eden Faktörler	4
2.2 Depolama Süresince Görülebilecek Bozulmalar.....	7
3. SORPSİYON İZOTERMLERİ	9
4. MATERYAL VE METOT	11
4.1 Materyaller	11
4.2 Saray Helvasının Sorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi	11
4.2.1 Sorpsiyon izotermlerinin oluşturulması	11
4.2.2 Sorpsiyon izotermlerinin modellenmesi	12
4.3 Saray Helvasının Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi	13
4.3.1 Nem miktarı	13
4.3.2 Su aktivitesi.....	14
4.3.3 Tekstür analizi.....	14
4.3.4 Renk analizi.....	14
4.3.5 Yükseklik ve hacim.....	14
4.3.6 Oksidasyon analizi	14
4.3.7 X-ışını kırınımı (XRD).....	16
4.3.8 İstatiksel analiz.....	17
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
5.1 Saray Helvasının Sorpsiyon Özellikleri	19
5.1.1 Sorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi	19
5.1.2 Sorpsiyon izotermlerinin modellenmesi	21
5.2 Saray Helvasının Fiziksel ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi.....	23
5.2.1 Tekstür analizi.....	23
5.2.2 Renk analizi.....	24
5.2.3 Hacim analizi	28
5.2.4 Oksidasyon analizi	30
5.2.5 X-ışını kırınımı.....	31
6. SONUÇLAR	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	41

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1	: Saray helvası üretim reçetesi	11
Çizelge 4.2	: Doymuş tuz çözeltilerinin farklı sıcaklıktaki su aktivitesi değerleri ve çözelti için gerekli su ve tuz miktarları	12
Çizelge 4.3	: Su sorpsiyon izotermilerinin matematiksel modellenmesinde kullanılan bazı modeller	13
Çizelge 5.1	: Saray helvasının sorpsiyon model parametreleri.....	22
Çizelge 5.2	: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının sertlik değerleri.....	23
Çizelge 5.3	: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının L* değerleri	25
Çizelge 5.4	: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının a* değerleri	25
Çizelge 5.5	: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının b* değerleri.....	26
Çizelge 5.6	: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının ΔE^* değerleri.....	26
Çizelge 5.7	: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının hacim değerleri	28
Çizelge 5.8	: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının yükseklik değerleri	29
Çizelge 5.9	: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının oksidasyon değerleri.....	30

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Saray helvası üretimi	4
Şekil 2.2 : Hal diyagramı örneği.....	6
Şekil 4.1 : TBA metodunda kullanılan kalibrasyon grafiği.....	16
Şekil 5.1 : Saray helvasının 25°C'deki sorpsiyon izotermi.....	19
Şekil 5.2 : Saray helvasının 35°C'deki sorpsiyon izotermi.....	20
Şekil 5.3 : Taze saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği.....	31
Şekil 5.4 : Sukroz X-ışını kırınımı grafiği	31
Şekil 5.5 : 25°C ve %24 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği	32
Şekil 5.6 : 25°C ve %33 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği	33
Şekil 5.7 : 25°C ve %54 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği	33
Şekil 5.8 : 35°C ve %22 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği	34
Şekil 5.9 : 35°C ve %32 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği	34
Şekil 5.10 : 35°C ve %52 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği	35
Şekil 5.11 : 25°C ve %54 bağıl nem, 35°C ve %32 ve %52 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafikleri	36

SARAY HELVASININ KALİTESİNE BAĞIL NEMİN VE SICAKLIĞIN ETKİSİ

ÖZET

Saray helvası, ülkemize özgü geleneksel unlu bir şekerlemedir. Üretiminde başlıca şeker, yağ ve un kullanılmakta ve geleneksel yöntemle üretilmektedir. Saray helvası şeker içeriği yüksek ve su aktivitesi düşük bir üründür. Su aktivitesi düşük şekerlemelerin depolama kalitesine etki eden en önemli faktörler bağıl nem ve sıcaklıktır. Saray helvası nem almaya eğilimli bir üründür. Bu tip ürünlerde en çok rastlanan kalite sorunu, nem almaya bağlı olarak üründe yapı değişimidir.

Bu çalışmada, saray helvasının kalitesine depolama sıcaklığı ve bağıl nemin etkisi incelenmiştir. Saray helvası numuneleri 25 ve 35°C’de %22-90 arasında farklı bağıl neme sahip ortamlarda denge nemine ulaşıncaya kadar depolanmış ve depolama sonrasında üründeki kalite değişimleri belirlenmiştir. Üründe su aktivitesi, hacim değişimi, tekstür, oksidasyonun göstergesi olarak TBA değeri ve renk analizleri yapılmıştır. Üründe sıcaklık ve bağıl neme bağlı olarak hal değişimlerinin belirlenmesi için X-ışını kırınımı cihazı ile kristal varlığı araştırılmıştır. Ayrıca saray helvasının bu iki sıcaklıktaki adsorpsiyon izotermi çizilerek ürüne uygun bir sorpsiyon modeli belirlenmiştir.

Saray helvası 25°C’de bağıl nemin %21’den yüksek olduğu koşullarda depolandığında sertlik değeri artış göstermiş, %44 bağıl nemde en yüksek sertliğe ulaşmış ve bu bağıl nemden daha yüksek bağıl nem koşullarında sertlik değeri azalmıştır. Sıcaklık 35°C olduğunda sertlikte benzer bir eğilim gözlenmiş ve en yüksek sertlik %32 bağıl nem değerinde saptanmıştır.

Saray helvasının hacminin her iki sıcaklıkta da, %75 bağıl nem değerinden yüksek bağıl nemlerde azaldığı, ürünün yapısını koruyamadığı ve eridiği gözlenmiştir. Bağıl nem arttığında saray helvasının renginde koyulaşma olduğu gözlenmiştir. Ölçülen L* değerinin iki sıcaklık için de %64 bağıl nem değerinden yüksek bağıl nemlerde azaldığı saptanmıştır. a* değerinin sürekli bir artış gösterdiği ve %64 bağıl nem değerinden sonra bu artışın daha fazla olduğu belirlenmiştir. b* değerinde %64 bağıl nem değerine kadar artış sonra da azalma saptanmıştır. Her iki sıcaklıkta da %44-54 bağıl nemlerde oksidasyon minimum düzeyde gerçekleşmiş, bu nem değerlerinden daha düşük ve yüksek nem değerlerinde oksidasyonda artış görülmüştür. En fazla oksidasyon %75’ten daha yüksek bağıl nemlerde gözlenmiştir.

Saray helvasının adsorpsiyon izotermi, şeker içeriği yüksek ürünlerde görülen J tipi, Tip 3 izotermine benzer çıkmıştır. Halsey, Henderson ve Iglesias ve Chirifie modelleri ürüne uygun model olarak bulunmuştur.

X-ışını kırınımı cihazı ile yapılan ölçümlerde, saray helvasının üretimden sonra camsı halde olduğu bulunmuştur. Sıcaklık 25°C ve bağıl nem %54 ve sıcaklık 35°C ve bağıl nem %32 olduğunda kristal yapıların var olduğu gözlenmiştir.

Saray helvasının kalitesi üzerinde bağıl nem ve sıcaklığın önemli düzeyde etkisi olduğu saptanmıştır. Üründe sıcaklık ve bağıl neme bağlı olarak meydana gelen hal değişimleri ürünün yapısını, kimyasal reaksiyonlar ürünün rengi ve tadını değiştirebilir. Bu nedenle üretildikten sonra oluşabilecek kalite kayıplarını önlemek için uygun bir ambalaj kullanılmalı ve ortam sıcaklık ve bağıl nemi kontrol edilmelidir.

STABILITY OF PALACE HALVA IN RELATION TO STORAGE TEMPERATURE AND RELATIVE HUMIDITY

SUMMARY

Palace halva is a traditional confectionery product of Turkey. Sugar, wheat flour and milk fat are the main components of this halva. It has a special fibrous, soft and brittle structure, which melts in the mouth. The product has low water activity hence tendency to adsorb water. Physical deterioration is observed in the product during storage. Storage relative humidity and temperature are the major factors affecting quality and shelf life of the product.

Changes in quality of palace halva were investigated in this research at different storage relative humidities and temperatures. Halva samples were stored at different relative humidity values in the range of 22-90% at 25 and 35°C until equilibrium was reached. Changes in quality of palace halva were followed by measurements of volume change, hardness, lipid oxidation and color. Physical state of the product was determined by X-ray diffractometry. Adsorption isotherms were determined for 25 and 35°C and modelled and compared by using isotherm models published in the literature.

Adsorption isotherms were established by applying isopiestic method. Halva samples were stored in eight different jars with different relative humidity. Different relative humidities were obtained by preparing supersaturated solutions of salts including CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaBr , NaCl , KCl and BaCl_2 in the jars to have relative humidities in the range of 22-90% in the headspace. Halva samples were kept on a stand in the headspace of the jars. Jars were stored in incubators at 25 and 35°C. Gravimetric method was used to determine the time when the samples reached equilibrium.

Eight different isotherm models were tested to choose the best fitting model to water adsorption data. These models were Oswin, Henderson, Halsey, Iglesias-Chirife, Caurie, Chung-Pfost, Kuhn and Bradley models. Regression coefficients (R^2), mean relative error (MRE) and standart of the mean (SEM) were calculated by using a computer program and best model was chosen by comparing the results.

Hardness of the samples were measured by applying penetration method with a 2 mm-diameter probe. The color was mesured by using a colorimeter. L^* , a^* and b^* values were measured and total color change (ΔE^*) relative to color values of the original sample was calculated. Volume of the samples was calculated from their heights and base areas.

Lipid oxidation was measured by using thiobarbituric acid (TBA) method. In this method, oxidation products were seperated by Kjeldahl distillation and reacted with TBA reagent. Amount of TBA reactive substances (TBARS) in the samples was determined spectrophotometrically.

X-ray diffractometry was used to determine physical state of palace halva samples. The instrument was run with a 1 minute dwell time at each 1° from 5° to 27° 2-theta

angles. Computer software was used to generate the X-ray diffraction plot of intensity vs. 2-theta angle. Samples stored at three relative humidity levels at two temperatures were chosen for X-ray diffraction analysis to explain physical changes observed in the product.

Adsorption isotherms of palace halva were found to be similar to those of other foods with high amounts of sugar. Halsey, Henderson and Iglesias-Chirifie models were found to be suitable for adsorption isotherm of palace halva.

Hardness of palace halva increased when stored at 25°C and higher than 21% relative humidity. Highest hardness value was obtained at 44% relative humidity at 25°C. Halva samples softened at relative humidities higher than this value. A similar trend was observed in halva samples stored at 35°C. Highest hardness value was measured at 32% relative humidity at this temperature. Changes in the hardness value of halva was found to be more at 35°C compared to those occurred at 25°C.

There was no difference in the volume of palace halva at both temperatures upto 75% relative humidity. At relative humidities higher than this value, samples' height and volume decreased. Halva samples could not maintain their original shape and they melted at relative humidity values higher than 75%. They lost their brittle and fibrous structure.

Color of the palace halva tended to darken as relative humidity was increased. The L^* indicating the lightness of the color of the samples were found to decrease at relative humidity values higher than 64% at both temperatures. The a^* value, indicating green-red tones of the color, was found to increase as relative humidity was increased and the increase was higher at relative humidity values higher than 64%. The b^* value, showing the blue-yellow tones, was found to increase upto 64% relative humidity but it decreased after this value. ΔE^* value slightly changed upto 64% relative humidity, but it increased dramatically at higher relative humidities at both temperatures.

Amount of TBARS in palace halva samples was found to be at a minimum at 44-54% relative humidity values at both temperatures. At higher and lower relative humidities, TBARS tended to increase. The increase was more at relative humidities higher than 54%. The trend observed in the amount of TBARS with increasing relative humidity was in accordance with the lipid oxidation-water activity relationship at both temperatures.

Changes in the physical state of the palace halva were found to be related with the changes in the hardness of the product. Physical state of halva was found to be changed from glassy to crystalline with increasing relative humidity. Fresh palace halva was found to be in glassy state by X-ray diffraction analysis. Crystalline state was observed in the halva samples stored at 54% relative humidity at 25°C and 32% relative humidity at 35°C. Temperature increase was found to accelerate this change and allowed the state transition to take place at a lower relative humidity. These findings also showed that physical state of the samples changed within the time required for reaching equilibrium at certain relative humidities during the determination of adsorption isotherm.

Stability of palace halva was determined in relation to storage temperature and relative humidity. It was found that storage temperature and relative humidity had important influence on the quality of palace halva. Changes in storage temperature and relative humidity may cause changes primarily in the structure of the product. In

addition, chemical reactions may cause changes in color and taste of the product. For this reason, palace halva should be packed in moisture-proof packaging and stored at controlled temperature and relative humidity to avoid quality loss during storage.

1. GİRİŞ

Unlu şekerlemeler ülkemizde yaygın olarak tüketilen tatlı türlerinden biridir. Unlu şekerlemeler sınıfına örnek olarak pişmaniye ve saray helvası verilebilir. Bu iki ürün de ülkemizde özellikle İzmit yöresinde üretilmekte olup Türkiye'de yaygın olarak ve yurt dışında da tüketilmektedir. Saray helvasının içeriğindeki temel bileşenler şeker, un ve yağdır. Üretiminde temel olarak, kaynamış şeker, yağ ile kavrulmuş unla karıştırılır ve şekillendirilir.

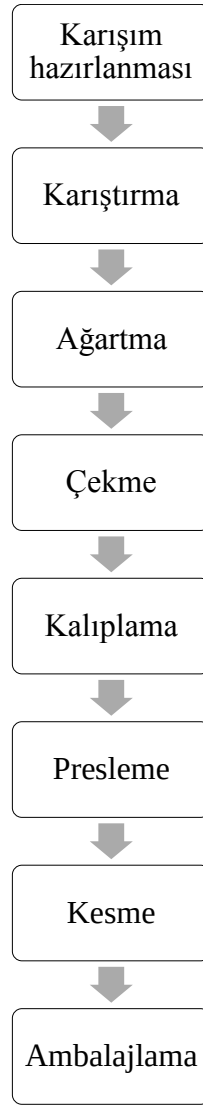
Üretim prosesi ve ürünün bileşiminden dolayı unlu şekerlemeler düşük su aktivitesine sahiptirler. Bu yüzden mikrobiyoluk bozulma riski taşımazlar. Ancak bu ürünlerin depolanması sırasında meydana gelen nem ve sıcaklıktaki değişimler, başlıca yapı olmak üzere renk ve tatta değişime, şekerlemenin bayatlamasına, kalite ve raf ömrünün azalmasına sebep olmaktadır.

Literatürde unlu şekerlemelerin fiziksel özelliklerine etki eden faktörleri inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmanın amacı, unlu şekerlemelere model bir ürün olarak saray helvasında meydana gelen bozulmaları karakterize etmek ve depolama koşullarının bozulma reaksiyonlarına etkisini belirlemektir. Çalışmada öncelikle saray helvası için sorpsiyon grafiği oluşturulmuş ve daha sonra farklı sıcaklık ve bağıl nemde depolanan saray helvası numunelerindeki kalite değişimleri belirlenmiştir.

2. UNLU ŞEKERLEMELER

Unlu şekerlemeler temel bileşenleri un, şeker ve yağ olan kendilerine has üretimi olan ülkemize özgü geleneksel bir üründür. Bu çalışma kapsamında incelenen saray helvasının Türk Standartları Enstitüsü'nün TS 9999 sayılı standardına göre tanımı şöyledir: “Beyaz şeker, buğday unu, tereyağı bitkisel margarin ve/veya yemeklik bitkisel sıvı yağlar, sitrik asit, gerektiğinde katkı ve çeşni maddeleri de ilave edilerek tekniğine uygun şekilde hazırlanan bir mamuldür” (TSE, 1992). TSE 9999 Saray Helvası Standart'ına göre saray helvasındaki su, şeker ve yağ oranları sırasıyla %6, %50 ve %16'dır (TSE, 1992).

Saray helvasının üretimi şeker ve su karışımının yaklaşık 130°C'de kaynatılarak homojen bir yapıya getirilmesi ile başlar (Şekil 2.1). Bu karışıma sitrik asit eklenir. Sitrik asit eklenmesinin sebebi rengin matlaşmasının ve şeker kristalizasyonun önlenmesidir (Karaman ve diğ., 2004). Sarı-kahverengi arasında bir renge sahip olan kaynamış şekerin renginin beyazlaşması için ağartma işlemi yapılır. Bu işlem için şeker karışımı metal askıya asılabilir veya iki ucundan çekilebilir. Bu çekme işlemi esnasında karışımın içine hava girmekte ve rengin beyazlaşmasına yardımcı olmaktadır (Karaman ve diğ., 2004). Başka bir kazanda un ve tereyağı yaklaşık 8 saat kavrularak ve karıştırılarak miena adı verilen bir hamur hazırlanır (Karaman ve diğ., 2004). Hazırlanan şeker ve miena çekme makinelerinde homojen hale gelene kadar 30 dakika çekilerek karıştırılır ve bu işlem esnasında lifli yapı meydana gelir (Karaman ve diğ., 2004). Bu kısma kadar saray helvasının üretimi pişmaniye üretimi ile aynıdır. Bu aşamadan sonra lifli hale gelen karışım kalıplanır ve preslenir. Kalıp halindeki saray helvası baklava şeklinde kesilerek ambalajlanır ve piyasaya sürülür. Ambalaj olarak, saray helvasının özelliklerini koruyacak nitelikte kağıt, selofan, alüminyum, mevzuata uygun plastik esaslı maddeler veya bunların kombinasyonları kullanılır (TSE, 1992). En yaygın olarak kullanılan iç ambalaj malzemesi selofandır.



Şekil 2.1: Saray helvası üretimi (Karaman ve diğ., 2004).

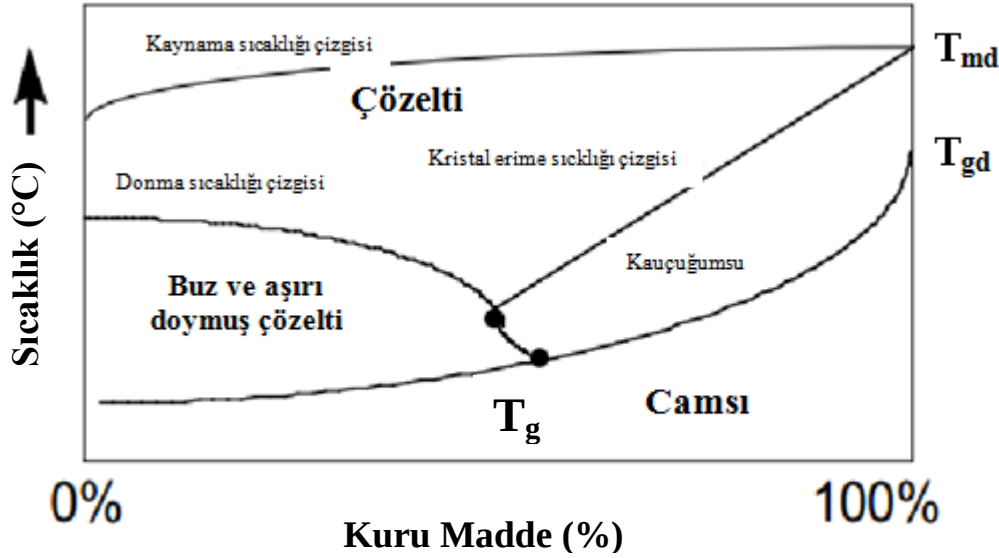
2.1 Unlu Şekerlemelerin Raf Ömrüne Etki Eden Faktörler

Genel olarak şekerlemeler diğer gıda ürünlerine göre daha dayanıklıdırlar ve daha uzun raf ömrüne sahiptirler (Kilcast ve Subramaniam, 2000). Depolama süresince ürünün raf ömrünü etkileyecek faktörler ürünün bileşimi, depolama koşulları ve ambalaj türüdür.

Ürün bileşimi gıda bozulmaları üzerinde oldukça etkili bir faktördür. Unlu şekerlemelerin bileşimindeki yüksek şeker oranı bozulmalarda kritik bir rol oynamaktadır. Şekerin hal değiştirmesiyle üründe yapısal bozukluklar meydana gelebilir (Kilcast ve Subramaniam, 2000). Şekerli ürünlerin bir kısmı camsı yapıya sahiptir ve bu yapının korunması ürünün yapısal kalitesi açısından önemlidir. Camsı

hal nem ve sıcaklığa bağı olarak zamanla kauçuğumsu hale ve bu halden de kristal hale geçebilir. Bu hal değişimleri sonucunda camsı haldeki ürünün sahip olduğu sert, berrak ve gevrek yapı yumuşak, mat ve yapışkan bir duruma gelebilir.

Camsı hal ve su aktivitesi farklı kriterler olsa da beraber incelenmeleri gıdaların dayanıklılığı ve raf ömrü hakkında önemli bilgiler vermektedir. Özellikle düşük su aktivitesine sahip gıdalarda raf ömrünü belirleyen faktör olarak su aktivitesi seçilse bile kristalizasyon gibi reaksiyonlar da raf ömrünü olumsuz etkileyebilir ve bu etkinin incelenmesi için camsı geçiş sıcaklığı değerlendirmeye alınmalıdır (Roos, 2007). Camsı hal özellikle şeker oranı yüksek gıdalarda görülür ve yapısal kalite açısından önem taşır. Bir ürünün camsı yapıya sahip olabilmesi için amorf yapıda olması gerekir. Kaynatılmış ve hızlı soğutulmuş şekerler camsı yapı oluştururlar. Bu şekerleri içeren ürünler sert yapıdadır ve berrak bir görünüşe sahiptirler. Camsı yapının elde edilmesi için şekerle aşırı doygun çözeltinin yüksek sıcaklıklara kadar kaynatılıp hızlıca soğutulması gerekir böylece kristal yapı sağlanmadan ara bir hal olan camsı hal elde edilir. Son üründe yaklaşık %1-2 oranında su kalır (Kilcast ve Subramaniam, 2000). Hal diyagramları gıdaların hangi sıcaklık ve nemde hangi halde olduklarını belirlemede faydalı olurlar. Özellikle şekerlerin hangi koşullarda camsı, kauçuğumsu veya kristal yapıda olduklarının belirlenmesi için özellikle kullanılırlar (Labuza ve Hyman, 1998). Şekil 2.2'de genel olarak bir hal diyagramı örneği verilmiştir.



Şekil 2.2: Hal diyagramı örneği (T_g camsı geçiş sıcaklığı, T_{md} nem içermeyen kristal halin erime sıcaklığı, T_{gd} nem içermeyen ürünlerin camsı geçiş sıcaklığı) (Labuza ve Hyman, 1998).

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi nem içermeyen gıdalarda camsı geçiş sıcaklığı en yüksek değerdeyken ürün nem aldıkça camsı geçiş sıcaklığı da düşmektedir. Bu durum gıdaların saklanması açısından nem absorpsiyonunun engellenmesinin önemini vurgulamaktadır. Camsı yapı içeren gıda ürünlerinin camsı geçiş sıcaklığının altında saklanması ve nem alımının önlenmesi durumunda hal değişimleri engellenir ve bu şekilde ürün yapısı korunur. Susuz glukoz, sukroz ve nişastanın camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 31, 62 ve 243 °C olarak bildirilmiştir (Bhandari ve Howes, 1999).

Depolama koşulları raf ömrü üzerinde etkili olan bir başka faktördür. Ürünün bağıl nemi ile depolama ortamının bağıl nemi arasındaki farka bağlı olarak ürün nem alabilir veya nem kaybedebilir. Unlu şekerlemeler göz önüne alındığında ürünlerin düşük nem içeriği sebebiyle ortamdan nem alma ihtimali olup bu durumda başlıca yapısal bozulmalar olmak üzere çeşitli bozulmalar gözlenebilir.

Doğru ambalaj seçimi her ürün açısından kaliteyi muhafaza etmek için en önemli unsurdur. Düşük nem içeriğine sahip unlu şekerlemeler için kullanılacak ambalaj ürünün bu özelliğini korumasına yardımcı olup ürünün nem almasını engellemelidir. Diğer açıdan oksidasyon riskine karşı oksijen geçirgenliğine de dikkat edilmelidir.

2.2 Depolama Süresince Görülebilecek Bozulmalar

Unlu şekerlemeler ürün içeriği ve üretim yöntemi bakımından düşük su aktivitesine sahiptir. Mikrobiyolojik bozulmaların 0,6'dan daha düşük su aktivitesi değerlerinde gerçekleşmediği gözönüne alınarak unlu şekerlemelerde depolama süresince mikrobiyolojik bozulma beklenmemektedir. Ancak fiziksel ve kimyasal bozulmalar meydana gelebilir.

Düşük ve orta nemli gıdaların kalite özelliklerini korumak için su aktivitesinin tek başına yeterli olmadığı, sıcaklığın ve gıdanın bileşiminde bulunan şekerlerin su tutma özelliklerinin de kaliteye etkisi gözönünde bulundurulması gerektiği bildirilmektedir (Evranuz ve Kılıç, 2006). Şekerler nem içeriğine bağlı olarak hal değişimlerine uğrayabilir, bu da başlıca fiziksel bozulma olmak üzere üründeki tüm bozulmaların hızını etkileyebilir.

Unlu şekerlemelerde meydana gelebilecek en önemli bozulma türü fiziksel bozulmalardır. Nem ve sıcaklık değişimlerine bağlı olarak fiziksel bozulmalar meydana gelebilir.

Şeker kristalizasyonu, yüksek şeker içeren gıdaların kalitesini doğrudan etkilemektedir. Özellikle üretimden sonra camsı halde olan ve o yapıda kalması istenen gıdaların nem alması ya da sıcaklığın artması ile kristalizasyon olabileceği gibi moleküler hareketliliğin artmasıyla kaliteyi olumsuz etkileyecek diğer reaksiyonların da hızlarının artmasına sebep olabilir (Labuza ve Hyman, 1998). Belirli bir sıcaklık ve nem değerinden sonra şeker içeren gıdalarda yapışkanlık görülebilir. Yapışkanlık ve kristalizasyon tüketici gözünde olumsuz etki yapar (Labuza ve Hyman, 1998). Ayrıca camsı haldeki şekerin kristallenmesi sonucunda su açığa çıkar ve bu su ile şekerler daha da yapışkan bir hale gelir (Mathlouthi, 2001). Saray helvası gibi gevrek ve ağızda dağılması beklenen bir üründe yapışkanlık görülmesi istenilmeyen bir durumdur.

Ayrıca ürünün içeriğindeki yüksek yağ oranı oksidasyona sebep olabilir (Kilcast ve Subramaniam, 2000). Yağ oksidasyonu hem düşük hem de yüksek su aktivitesinde gerçekleşebileceğinden ürünün oksijenle teması engellenmemişse nem değişimi kontrol edilmelidir (Labuza ve Hyman, 1998).

Literatürde saray helvasındaki bozulmalar hakkında yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak benzer bir ürün olarak pamuk şeker incelenebilir. Pamuk

şeker camsı yapıdaki gıdalara iyi bir örnektir. Pamuk şeker, kristal sukrozun 210°C üzerinde eritildikten sonra havaya püskürtülerek hızla soğutulması ve kurutulması ile amorf camsı bir katı hale dönüşmesi sonucu elde edilmektedir (Labuza ve Labuza, 2004). Yapılan bir çalışmada, sıcaklık ve bağıl nemin pamuk şekerin fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemek için pamuk şeker 25°C sıcaklıkta ve %0.5 ile %75 aralığında değişen bağıl nemlerde depolanmıştır (Labuza ve Labuza, 2004). Sonuçlar incelendiğinde %0,5 ile 11 bağıl nem aralığında ve 23°C’de depolanan pamuk şekerin camsı yapısının en az 12 ay boyunca korunduğu, %35 bağıl nemde depolanan pamuk şekerde 3 gün içinde çökmenin ve kristalizasyonun gerçekleştiği, %45 ve üzeri bağıl nemlerde depolanan pamuk şekerde ise çökme ve kristalizasyonun 1 günden daha kısa süre içinde gerçekleştiği belirlenmiştir (Labuza ve Labuza, 2004).

Saray helvasına benzerlik gösterebilecek bir başka örnek olarak içerdiği tereyağı ve undan dolayı gofret verilebilir. Gofret, çok az miktarda tereyağı, şeker, tuz, sodyum bikarbonat, un ve su karışımından oluşan akışkan bir hamurun pişirilmesiyle elde edilmektedir (Martinez-Navarrete ve diğ., 2004). Gofretin gevrek, sert, kırılabilir fakat ufalanmayan yapıda olması istenir. Yapılan bir çalışmada, %6-11 arasındaki nem seviyelerinin ürünün camsı halde olmasını ve istenilen fiziksel özelliklerin elde edilmesini sağladığı tespit edilmiştir (Martinez-Navarrete ve diğ., 2004). Bu aralığın dışında ise ürünün istenilen özelliklerden uzaklaştığı, aralığın altında yapının kırılğanlaştığı ve aralığın üzerinde ise ürünün kauçuğumsu hale geçerek yapısının yumuşadığı bulunmuştur (Martinez-Navarrete ve diğ., 2004).

3. SORPSİYON İZOTERMLERİ

Nem alışverişi gıdaların kalitesini, raf ömrünü ve dayanıklılıklarını etkileyen önemli bir olaydır. Sabit sıcaklıkta gıdanın su içeriğinin, su aktivitesine karşı gösterilmesi ile elde edilen grafiğe sorpsiyon izotermi denir. Sorpsiyon izotermi kullanılarak belirli bir sıcaklık ve basınçta gıda maddelerinin su aktivitesi ve denge bağıl nemi arasındaki ilişki belirlenebilir. İki çeşit sorpsiyon izotermi eğrisi vardır, nem alınarak çizilen izoterm adsorpsiyon izotermi, nem kaybederek çizilen izoterm desorpsiyon izotermi denir. Gıdanın spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek büyüklük dağılımı gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde sorpsiyon izotermi kullanıldığı gibi depolama ve paketlenme koşullarının seçimi veya gıdanın nem alışverişiyle etkilenebilecek aroma, renk, doku ve bileşenlerinin en üst düzeyde korunması için sistemin optimizasyonunda da kullanılmaktadır (Debnath ve diğ., 2002). Sorpsiyon izotermiğinde, genel olarak sabit su aktivitesinde sıcaklık arttıkça, ürünün absorbe ettiği su miktarı azalmaktadır. Ortam sıcaklığın yüksek olması nem absorpsiyonunu olumsuz yönde etkileyen bir faktördür (Işıksal ve diğ., 2009).

Sorpsiyon izotermiğinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan metot izopiestik yöntemdir. Bu yöntemde gerekli olan farklı bağıl nem ortamlarını sağlamak için doymuş tuz çözeltileri kullanılır. Kullanılan tuz çözeltileri LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaBr, NaCl, KCl ve BaCl₂ olarak örneklendirilebilir. (Işıksal ve diğ., 2009).

Gıdalar bileşimi ve yapılarındaki farklılıklar nedeniyle nem alışverişinde de farklılıklar göstermektedirlerdir. Bu nedenle sorpsiyon izotermiğinin şekli de farklılık gösterir. Genel olarak beş tip sorpsiyon izotermi belirlenmiştir (Mathlouthi ve Roge, 2003). Tip 1, Langmuir izotermi olarak bilinir ve sıvıların gaz moleküllerini absorpsiyonunu gösterir, belirli bir su aktivitesi değerinden sonra absorpsiyon gözlenmez; Tip 2, sigmoid izotermi olarak adlandırılır ve çözünür katı içeren ürünlerde gözlenir, bu izotermde su aktivitesi değeri 1'e yaklaştıkça izoterm asimptotik davranış gösterir; Tip 3, Flory-Huggins izotermi olarak bilinir ve gliserol gibi çözünenlerin absorpsiyonunu gösterir, Tip 4, hidrofilik bir katının nem

almasını gösterir ve Tip 5 izotermi Tip 2 ve Tip 3 ile benzerlik gösterir ve B.E.T. izotermi olarak adlandırılır (Mathlouthi ve Roge, 2003).

Şekerlemeler için düşük-orta su aktivitelerinde su içeriğinin fazla değişmediği ve belli bir su aktivitesi değerinden sonra ani ve sürekli bir artış gösterdiği tespit edilmiştir ve bu sonuca bağlı olarak şeker oranı yüksek olan gıdalar genellikle J tipi sorpsiyon izotermi gösterirler (Tip 3) (Fennema, 1996).

Sorpsiyon izotermlerinin modellenmesi için birçok eşitlik türetilmiştir. Ancak tüm gıdalar için tüm su aktivite değerlerinde doğru sonuç veren bir modelin olması mümkün değildir. Suyun farklı mekanizmalar ile gıda matrikslerine bağlı olması bunun sebebidir (Al Muhtaseb ve diğ., 2002). Amerikan Ziraat Mühendisleri Derneği (American Society of Agricultural Engineers) tarafından standart sorpsiyon izoterm modelleri olarak değiştirilmiş Henderson, Halsey, Oswin ve Guggenheim Anderson–de Bour (GAB) belirlenmiştir (Arslan ve Toğrul, 2006).

4. MATERYAL VE METOT

4.1 Materyaller

Bu çalışmada kullanılan saray helvası numuneleri İzmit'te üretim yapmakta olan Kar Pişmaniye'nin üretim tesisinden taze olarak satın alınmıştır. Ürünün reçetesi Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Nem absorpsiyonu için kullanılan tuzlar Merck KGaA (Darmstad, Almanya)'dan alınmıştır. Depolama kabı olarak dışarıdan hava girişini engelleyecek kilitli kapaklı kavanozlar kullanılmıştır.

Çizelge 4.1: Saray helvası üretim reçetesi.

Bileşen	Miktar (%)
Şeker	65
Un	20
Yağ	15

4.2 Saray Helvasının Sorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi

4.2.1 Sorpsiyon izotermlerinin oluşturulması

Saray helvasının absorpsiyon izotermi 25 ve 35°C'de gravimetrik metot kullanılarak belirlenmiştir. Analizler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. İki sıcaklık için %22 ile %90 bağıl nem aralığında sekiz bağıl nem düzeyini sağlamak amacıyla aşırı doymuş tuz çözeltileri (CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaBr , NaCl , KCl ve BaCl_2) depolama kaplarının içinde hazırlanmıştır. Kullanılan tuz çözeltilerinin hazırlanması için gereken tuz ve su miktarları ile bu sıcaklıklarda elde edilen su aktivitesi değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Üç tekrarlı olarak hazırlanan saray helvası numuneleri (21 g) her saklama kabındaki çözeltinin üzerindeki boşluğa yerleştirilen bir platform üzerinde olacak şekilde birer adet konularak kapların ağızları kapatılmıştır. Küf oluşumunu engellemek amacı ile su aktivitesi 0,75'ten fazla olan kavanozlardaki çözelti kaplarına iki damla toluen ilave edilmiştir. Hazırlanan kavanozlar sıcaklığı 25 ve 35°C'ye ayarlı inkubatöre konularak,

örneklerin denge nemine erişmesi beklenmiştir. Örneklerin denge nemine erişip erişmediği iki günde bir yapılan tartımlarla kontrol edilmiştir. İki tartım arasındaki fark 2 mg/g kuru kütle değerinden düşük olduğu anda dengeye geldiği kabul edilmiştir (Labuza, 1984). Örneklerin denge nemine gelmesi 25°C'de 12 gün 35°C'de ise 18 gün sürmüştür. Örnekler dengeye geldikleri günlük tartımlar ile ilk günlük tartımlar arasındaki fark hesaplanıp örneklerin ne kadar su absorbe ettiği ve son nem miktarı hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermeleri, % bağıl neme karşı kuru bazda % nem içeriğinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir.

Çizelge 4.2: Doymuş tuz çözeltilerinin farklı sıcaklıktaki su aktivitesi değerleri ve çözelti için gerekli su ve tuz miktarları.

Tuz Çözeltisi	Çözelti bileşimi (Fıratlıgil-Durmuş, 2008)		Su Aktivitesi (Bertuzzi ve diğ., 2007)		
	Su (ml)	Tuz (g)	25°C	35°C	45°C
CH ₃ COOK	37,5	100	0,237	0,216	0,198
MgCl ₂	12,5	100	0,329	0,318	0,308
K ₂ CO ₃	45	100	0,443	0,436	0,430
Mg(NO ₃) ₂	15	100	0,536	0,516	0,497
NaBr	35	100	0,653	0,638	0,624
NaCl	30	100	0,762	0,743	0,726
KCl	40	100	0,934	0,855	0,791
BaCl ₂	35	125	0,900	0,881	0,867

4.2.2 Sorpsiyon izotermelerinin modellenmesi

Gıdalarda su sorpsiyon izotermelerini belirlemek amacıyla önerilen modeller Çizelge 4.3'te gösterilmiştir (Arslan ve Toğrul, 2006). Saray helvasının iki farklı sıcaklıktaki deneysel adsorpsiyon verileri Oswin, Henderson, Halsey, Iglesias ve Chirife, Caurie, Chung ve Pfost, Kuhn ve Bradley sorpsiyon eşitliklikleri ile modellenmiştir. Adsorpsiyon modellerinin parametreleri (A, B, C ve M0), deneysel verilerden lineer olmayan regresyon analizi ile SPSS 13.0 (IBM, ABD) programı kullanılarak belirlenmiştir. Modellerin uygunluğu, regresyon katsayısı (R²), ortalama bağıl hata (MRE), ortalamanın standart hatası (SEM) ile belirlenmiştir. MRE ve SEM sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$MRE = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{M_{deneysel} - M_{tahminlenen}}{M_{tahminlenen}} \right| \quad (4.1)$$

$$SEM = \sqrt{\frac{\sum (M_{deneysel} - M_{tahminlenen})^2}{df}} \quad (4.2)$$

Bu eşitliklerde, $M_{deneysel}$ ve $M_{tahminlenen}$ sırasıyla deneysel ve tahminlenen nem içeriği değerleri, N deneysel veri sayısı ve df serbestlik derecesidir.

Çizelge 4.3: Su sorpsiyon izotermelerinin matematiksel modellenmesinde kullanılan bazı modeller (X ; denge bağıl nemi, X_m ; tek katman nem miktarı, a_w ; su aktivitesi, C , K , A , B , n_1 ve n_2 model parametreleridir) (Arslan ve Toğrul, 2006).

Model	Matematiksel Denklem
GAB	$X = X_m C K a_w / [(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)]$
BET	$X = X_m C a_w / [(1 - a_w)(1 - a_w + C a_w)]$
Henderson	$X = \left[-\frac{\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{1/B}$
Iglesias ve Chirife	$X = \ln \left[X + \left(X^2 + X_{0.5}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] = a + b a_w$
Oswin	$X = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B$
Halsey	$X = \left[\frac{-A}{\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{B}}$
Peleg	$X = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2}$
Smith	$X = c_1 - c_2 \ln(1 - a_w)$
Caurie	$X = \exp(a + b a_w)$

4.3 Saray Helvasının Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

4.3.1 Nem miktarı

Saray helvasının nem miktarını belirlemek amacı ile homojen hale getirilmiş 4 g numune darası alınmış alüminyum nem kaplarına tartılmıştır ve 70°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Tartım değerleri sabitlenene kadar her yarım saatte bir tartım yapılmıştır. Saray helvasının nem miktarı, ilk ağırlık değerinden son ağırlık değerinin çıkarılması ile hesaplanmıştır.

4.3.2 Su aktivitesi

Taze saray helvası numunesinin su aktivitesini ölçmek için 5 g saray helvası numunesi tartılmış ve homojen hale getirilmiştir. Su aktivitesi dijital su aktivite cihazı (Protimeter, PLC, İngiltere) yardımıyla oda sıcaklığında ölçülmüştür.

4.3.3 Tekstür analizi

Saray helvasının sertliği, tekstür cihazı (Texture Analyzer Plus, Lloyd Instruments, İngiltere) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümlerinde 50 ve 100N'luk yük hücresi kullanılmış ve penetrasyon medoduna göre ölçüm yapılmıştır. Örneğin ortasına denk gelecek şekilde ayarlanmış 2 mm çaplı metal prob kullanılmıştır.

4.3.4 Renk analizi

Saray helvasının renk ölçümleri renk ölçüm cihazı ile (Konica Chromameter CR-400, Minolta, Japonya) gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucu L^* , a^* ve b^* renk değerleri elde edilmiştir. L^* değeri parlaklığı, $+a^*$ değeri kırmızıyı, $-a^*$ değeri yeşili, $+b^*$ değeri sarıyı ve $-b^*$ değeri maviyi göstermektedir. Kalibrasyon için beyaz seramik tabla kullanılmıştır. Toplam renk değişimi (ΔE^*), taze saray helvasının değerleri referans alınıp aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (4.3) (Telis ve Navarrete, 2009).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4.3)$$

4.3.5 Yükseklik ve hacim

Saray helvasının yüksekliği ölçülmüştür. Paralel kenar prizma şeklindeki saray helvasının hacmi taban alanı ve yüksekliğinin çarpımı ile bulunmuştur.

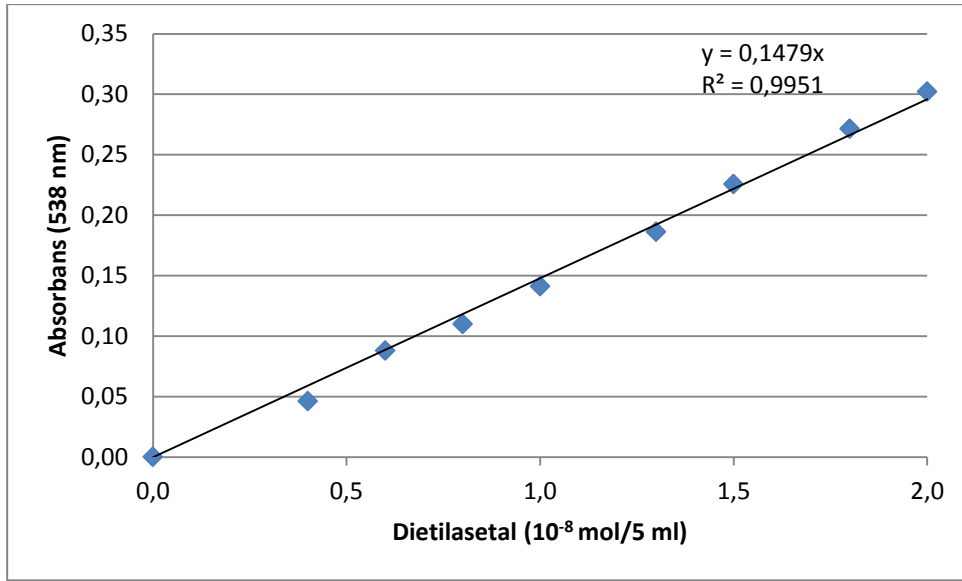
4.3.6 Oksidasyon analizi

Saray helvası numunelerinde depolama süresince meydana gelen yağ oksidasyonu tiyobarbitürik asit (TBA) yöntemi ile belirlenmiştir (Tarladgis ve diğ.,1960). Bu yöntemle göre, distilasyon ile oksidasyon ürünü olarak malondialdehit ayrılarak toplanmış ve 2-tiyobarbitürik asidin (TBA) malondialdehit ile verdiği reaksiyon sonucu oluşan kırmızı renkteki ürünün spektrofometrik olarak ölçülmesi ile oksidasyon düzeyi belirlenmiştir.

Analizler yapılırken 30 g saray helvası 50 ml distile su ile karıştırılıp daha sonra bu karışıma 47,5 ml distile su ve 2,5 ml 4N HCl eklenmiştir. Elde edilen karışım Kjeldahl tüplerine eklenip daha iyi karışma sağlamak ve köpüklenmeyi engellemek için cam boncuklar eklenmiştir. Distilasyon kabında 50 ml distilat toplanıncaya kadar kaynama işlemine devam edilmiştir. Distilattan 10 ml deney tüpüne alınmış ve üzerine 5 ml 0,02 M TBA eklenip karıştırılmıştır. Ayrıca ölçümlerde kör olarak 10 ml saf su ile 5 ml 0,02 M TBA karışımı kullanılmıştır. Bütün tüpler kaynatılmış su banyosunda 35 dakika bekletilmiş ve ardından soğutulmuştur. Örneğin absorbansı spektrofotometrede 538 nm dalga boyunda köre karşılık okunmuştur. Ölçümler sonrası elde edilen absorbans değerleri K sabiti ile çarpılıp TBA sayısı veya 1000 g üründeki mg TBA ile reaksiyona giren madde (TBARS) olarak belirtilmiştir. Tarladgis ve diğ. (1960)'nin yaptığı çalışmaya göre K sabiti aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Formüldeki M, malonaldehitin molekül ağırlığıdır. 10^6 rakamı g malonaldehitin mg malonaldehite ve 1 g ürünün 1000 g ürüne dönüştürmeyi ifade etmektedir.

$$K = \frac{\text{mol/5ml distilat}}{\text{optik yoğunluk}} \times M \times \frac{10^6}{\text{örnek ağırlığı}} \times \frac{100}{\% \text{ Geri kazanım}} \quad (4.4)$$

Kalibrasyon grafiği çizilirken kullanılan standart çözeltiler dietil asetal (Merck, Almanya) kullanılarak hazırlanmıştır. Stok olarak 10^{-3} M çözelti hazırlanmış ve 5 ml çözelti içindeki mol sayısı $0,4 \times 10^{-8}$ ile 2×10^{-8} aralığında olacak şekilde seyreltilmiştir. K sabiti hesaplanırken kullanılan kalibrasyon grafiği Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: TBA metodunda kullanılan kalibrasyon grafiği.

Malonaldehit mol ağırlığı 72 g ve ürün ağırlığı 30 g olarak alınmıştır. Geri kazanım, belirtilen metot uygulanarak, homojenizasyon esnasında ürün üzerine 10-8 mol malonaldehit içeren 5 ml standart çözelti eklenmiş ve metottaki işlemler uygulanmıştır. Taze üründen ve standart çözeltiden ölçülen absorbans değerlerinin toplamına yapılan deneme sonucunda ölçülen absorbans değeri oranlanmış ve bunun sonucunda metodun geri kazanımı %73 olarak hesaplanmıştır. Bütün bu değerler 4.4'te belirtilen formülde yerine koyulduğunda 4.5'te görülen formül elde edilmiş K sabiti 2,24 olarak bulunmuştur.

$$K = \frac{(10^{-8}/5ml \text{ distilat}) \times (10 \text{ ml distilat}) \times \left(\frac{50 \text{ ml distilat}}{10 \text{ ml distilat}}\right)}{0,1479} \times 72 \times \frac{10^6}{30} \times \frac{100}{73} \quad (4.5)$$

Spektrofotometrede ölçülen değerlerle K sabitinin çarpılması sonucunda 1000 gram saray helvasında kaç mg TBARS bulunduğu belirlenmiştir.

4.3.7 X-ışını kırınımı (XRD)

Taze ve depolanan saray helvası numunelerinin fiziksel halini belirlemek için X-ışını cihazı (Miniflex, Rigaku, Japonya) kullanılmıştır. Numune ezilip karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Cihazın numune kabını doldurulmuş ve yüzey düzleştirildikten sonra X-ışını şiddeti, 5°-50° 2-theta açısı aralığında 1°/dk hız ile okunmuştur. Bilgisayar programı ile grafikler çizilmiştir. Ölçüm yapılırken kullanılan theta açısı X-ışınının örnek üzerine geliş açısıdır. Kristal yapılarda atom veya molekül dizilimine bağlı olarak belirli açı değerlerinde ışınlar kırılır ve bu açı

değerleri grafiklerde pik olarak görünür. Camsı yapılarda ise belirli bir atom dizilimi olmadığı için her açıda kırınım gözlenir ama belirgin pikler bulunmaz. Ayrıca camsı yapılarda ölçülen X-ışını şiddeti kristal yapılara göre daha düşüktür. Saray helvasında gözlenen sertleşmenin sebebini araştırmak için hal değişimleri incelenmiştir. Bunun için 25°C’de %24, %33 ve %54 bağıl nemde, ve 35°C’de %22, 32 ve 52 bağıl nemde saklanan numunelerin ölçümü yapılmıştır.

4.3.8 İstatiksel analiz

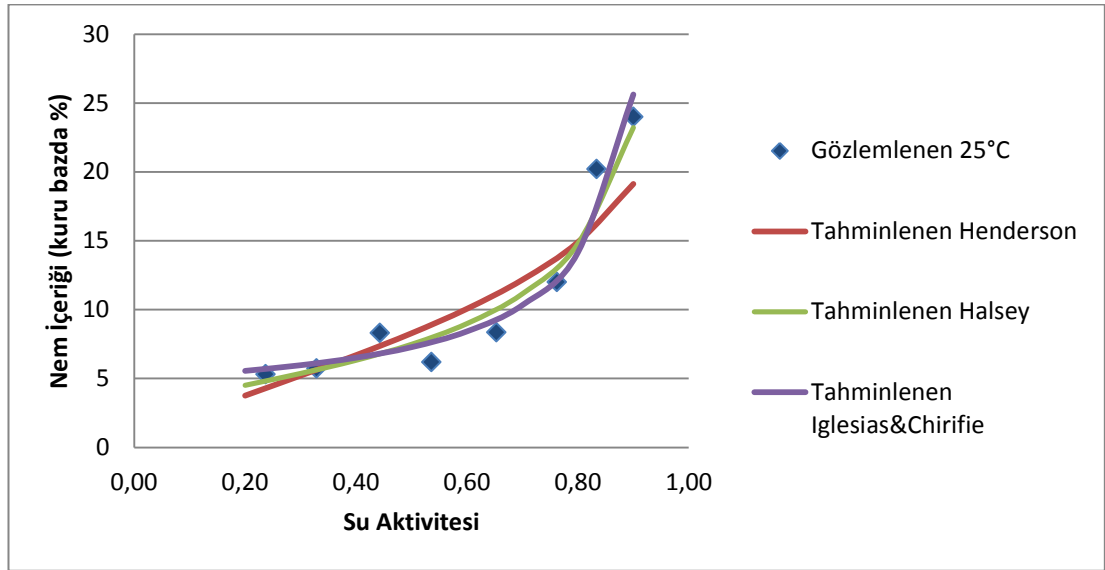
İstatistiksel analizler Minitab (Minitab Release 17.0) programı yardımıyla yapılmıştır. Bağıl nemin örneğin özelliklerine etkisinin belirlenmesi için 0,05 önem düzeyinde tek yollu varyans analiz (ANOVA) yapılmış ve ortalamalar Tukey testi ile karşılaştırılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

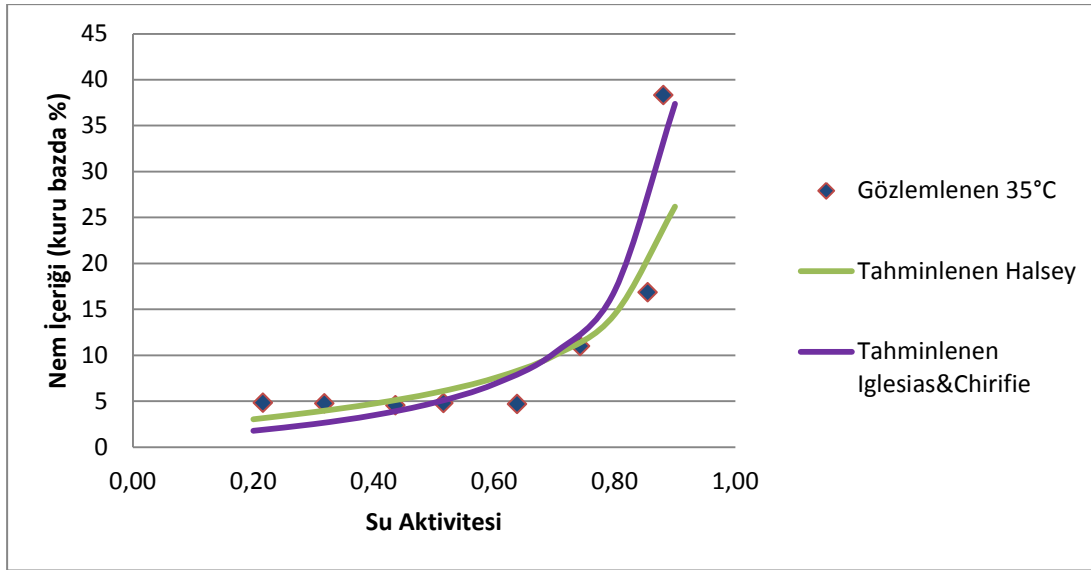
5.1 Saray Helvasının Sorpsiyon Özellikleri

5.1.1 Sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi

Sorpsiyon izotermeleri çizilirken farklı bağıl nem ortamlarında bekletilen saray helvası numuneleri dengeye geldikten sonra tartım yapılmıştır. Bu tartım ile ilk tartım arasındaki fark kazanılan nem olarak başlangıç nem miktarına eklenmiş ve son nem miktarı belirlenmiştir. Su aktivitesi değerleri denge nemini sağlayan su aktivite değerleri olarak alınmıştır. Saray helvasının 25°C'deki gözlemlenen ve tahminlenen adsorpsiyon izotermeleri Şekil 5.1'de, 35°C'deki gözlemlenen ve tahminlenen adsorpsiyon izotermeleri Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: Saray helvasının 25°C'deki sorpsiyon izotermeleri.



Şekil 5.2: Saray helvasının 35°C'deki sorpsiyon izotermi.

Saray helvasının sorpsiyon izotermi incelendiğinde iki sıcaklıkta da benzer bir eğilim gösterdiği görülmektedir. Su aktivitesi 0,2-0,6 aralığında olduğunda fazla bir artış görülmesine de 0,6'dan yüksek su aktivitesi değerlerinde ani ve büyük bir artış görülmektedir. Bu tip bir izoterm grafiği, daha çok şekerli ürünlerde görülen Tip 3 izotermi olarak değerlendirilebilir (Mathlouthi ve Roge, 2003). Elde edilen izoterm, Mathlouthi ve Roge (2003)'nin de çalıştığı sukrozun sorpsiyon izotermine benzemektedir. Yüksek bağıl nem değerlerinde dengeye getirilen saray helvası numunelerinin krema gibi kıvamlı akışkan bir yapı kazandığı gözlenmiştir.

Saray helvasının 35°C'deki izotermi sabit su aktivitesinde 25°C'deki izoterm ile kıyaslandığında daha az nem absorbe ettiği gözlenmiştir. Sıcaklık, gıdaların nem sorpsiyon özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Genel olarak, sabit su aktivitesi değerlerinde, sıcaklık arttıkça denge nem miktarı azalmaktadır (Gabas ve diğ., 2007). Bu durum sıcaklığın artmasıyla moleküller arasındaki mesafenin de artması ve aralarındaki çekim gücünün azalması ile nem alma eğiliminin azalması ile açıklanmıştır (Bejar ve diğ., 2012). Bir başka açıklamaya göre ise, bağlanan su miktarı, gıdaların içeriğindeki su bağlama özelliğine sahip hidrofilik grupların varlığına ve bunların sayısına göre artmakta veya azalmaktadır (Işıksal ve diğ., 2009). Sıcaklık artışı ile, suyu bağlayan hidrofilik gruplarının sayısı azaldığı ve hidrofobik grupların sayısının arttığı öngörülmektedir. Böylece sıcaklık artarken gıdaların nem absorplama kabiliyetleri de azalmaktadır.

Adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulması sırasında, bazı bağıl nemlerde örneklerin dengeye gelmesi için gereken sürede örneklerde hal değişimi (camsı-kristal) meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durum adsorpsiyon izotermlerinin kullanımında gözönünde bulundurulmalıdır. Örneklerin denge nemine gelmesi için gereken süre kısaltılarak bu durum önlenabilir. Bunun için örnek miktarı azaltılabilir ve örneğin dinamik koşullarda dengeye ulaşması sağlanabilir.

5.1.2 Sorpsiyon izotermlerinin modellenmesi

Saray helvasının adsorpsiyon verileri, Smith, Oswin, Henderson, Halsey, Chung ve Pfost, Bradley, Kuhn, Iglesias ve Chirif ve BET eşitlikleri kullanılarak modellenmiştir. Modellerin istatistiksel olarak uygunluğunun belirlenebilmesi için, regresyon katsayısı (R^2), ortalama bağıl hata (MRE) ve ortalama standart hatası (SEM) parametreleri kullanılmıştır. Uygun model seçilirken elde edilen sonuçlardaki R^2 değerinin 1'e en yakın, MRE değerinin en düşük ve SEM değerinin de 0'a en yakın değerlerde olmasına dikkat edilmiştir. Saray helvasının sorpsiyon izotermlerinin modellenmesi kullanılan eşitliklerin model parametreleri ve model uygunluk parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Saray helvasının sorpsiyon model parametreleri.

Model	T (°C)	Model Parametreleri		Model Uygunluk Parametreleri		
		A	B	R ²	MRE	SEM
Smith	25	21,7404	25,3834	0,7460	29,07	3,57
	35	25,9884	34,8122	0,5230	68,95	8,16
Oswin	25	7,8193	0,4632	0,8874	14,66	2,15
	35	6,3233	0,5862	0,7350	28,80	7,03
Henderson	25	0,0333	1,4355	0,8271	18,25	2,94
	35	0,0690	1,1969	0,6397	33,48	8,17
Halsey	25	19,7734	1,6646	0,9160	11,97	1,79
	35	6,5474	1,2647	0,7975	25,50	6,21
Chung&Pfo	25	2,1475	0,1382	0,8685	23,10	2,57
	35	1,3768	0,0951	0,6520	58,95	6,97
Bradley	25	1,7504	0,8869	0,8685	27,20	2,76
	35	0,9501	0,9399	0,6520	90,65	8,63
Kuhn	25	4,4048	17,7736	0,4919	39,06	5,05
	35	4,9891	19,0355	0,2790	82,31	10,04
Harkins-Jura	25	33,9790	-0,0602	0,8586	11,22	0,99
	35	17,2195	-0,1358	0,5485	18,31	4,34
Iglesias&Chirif	25	4,9874	2,2923	0,9374	10,57	1,77
	35	0,7643	4,0681	0,8524	30,65	4,54

Sonuçlar incelendiğinde, modeller arasında 25°C için Iglesias & Chirif, Henderson ve Halsey metotlarının, 35°C için de Iglesias & Chirif ve Halsey metotlarının en iyi sonuçları verdiği gözlenmektedir. Halsey metodu Tip 3 sorpsiyon izotermelerinde gözlenir ve nişasta içeren gıdaların davranışını gösterir ve Iglesias & Chirif metodu yüksek oranda şeker içeren gıdalarda görülmektedir (Andrade et al., 2011).

5.2 Saray Helvasının Fiziksel ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi

5.2.1 Tekstür analizi

Tekstür, saray helvasının yapısı hakkında bilgi veren bir kalite özelliğidir ve özellikle raf ömrünü doğrudan etkilediği için dikkate alınması gereken bir özelliktir. Depolama sırasında saray helvasında meydana gelebilecek değişimler ürünün tekstürel özelliklerini olumsuz yönde etkileyip ürünün raf ömrü azaltabilir. Depolama sıcaklığı 25 ve 35°C olduğunda saray helvasının farklı nemlerdeki sertlik değerleri Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının sertlik değerleri.¹²

Sıcaklık			
25°C		35°C	
Bağıl Nem (%)	Sertlik (N)	Bağıl Nem (%)	Sertlik (N)
Kontrol	1,2±0,13 ^a	Kontrol	1,2±0,13 ^a
24	8,85±0,89 ^b	22	22,00±0,29 ^b
33	5,16±0,62 ^c	32	52,16±1,06 ^c
44	11,15 ±1,15 ^d	44	42,18 ±3,68 ^d
54	9,73 ±1,48 ^{bd}	52	28,74 ±5,95 ^b
65	4,38 ±0,73 ^c	64	23,42 ±1,87 ^b
76	0,65±0,08 ^a	74	1,52 ±0,13 ^a
83	0,25±0,07 ^a	86	0,13 ±0,04 ^a
90	0,04±0,002 ^a	88	0,10±0,04 ^a

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır (P < 0,05)

Saray helvasının depolama başlangıcında bulunan sertlik değeri 1.20 N'dur. Sonuçlar incelendiğinde iki sıcaklıkta da başlangıçta sertlikte hızlı bir artış ve daha sonra nem değeri yükseldikçe bir azalış görülmüştür. En yüksek sertlik değeri sıcaklık 25°C olduğunda %44 bağıl nemde, 35°C olduğunda %32 bağıl nemde saptanmıştır. Özellikle en yüksek üç bağıl nem değerindeki örnekler iyice yumuşayıp akışkan bir hale gelmişlerdir. Sıcaklık arttıkça ürünün sertliğinde meydana gelen değişimlerin daha fazla olduğu saptanmıştır. Sonuçlar istatistiksel olarak incelendiğinde iki sıcaklık için de son üç bağıl nem değerinin başlangıç değeri ile

benzerlik gösterdiği tespit edilmiş, farklılıklar orta bağıl nem değerlerinde gözlenmiştir.

Taze saray helvası depolama başlangıcında gevrek, kırılgan ve ağızda dağılan bir yapıya sahiptir. Yapılan çalışmada, nem içeriği yükseldikçe yapısının önce sertleştiği sonra da yumuşadığı gözlenmiştir. Bu değişimlerin saray helvasının bileşiminde bulunan şeker ve yağdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Saray helvasının bileşiminde bulunan şeker nem aldıkça yapışkan hale geçmiş ve ürünün iç yapışkanlığını artırarak daha bütün bir yapıya sebep olmuştur. Sertliğin arttığı bu değerlerde şekerin önce kauçuğumsu sonra da kristal yapıya geçmesi ile yapışkanlık artmıştır. Bu aşamadan sonra nem artışı şekerin çözünmesine sebep olarak ürünün yumuşamasına sebep olmuş olabilir. Sıcaklık arttıkça tereyağın yumuşaması ile birlikte yapının gevşemesi sonucunda da sertlikteki değişimler daha fazla meydana gelmiş olabilir.

5.2.2 Renk analizi

Son üründe renk tüketici üzerinde doğrudan etki sağlayan önemli bir özelliktir. Saray helvasının L^* , a^* ve b^* değerleri üzerinde bağıl nemin etkisinin olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlarda L^* değeri parlaklığı, $+a^*$ değeri kırmızılığı ve $-a^*$ değeri yeşilliği, $+b^*$ değeri sarılığı ve $-b^*$ değeri de maviliği belirtmektedir (See ve diğ., 2007). Taze saray helvasının L^* , a^* ve b^* değerleri sırasıyla 84,72, -0,69 ve 13,99 olarak bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında L^* ve b^* değerleri iki sıcaklık için benzer davranış göstermiştir ve farklılıklar oldukça azdır. Fakat a^* değerinde iki sıcaklık benzer davranış göstermiştir. 25 ve 35°C’de saklanan saray helvalarının L^* , a^* ve b^* değerleri Çizelge 5.3, 5.4 ve 5.5’te gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.6’da toplam renk değişimi (ΔE^*) sonuçları bulunmaktadır.

Çizelge 5.3: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının L* değerleri.¹²

Sıcaklık			
25°C		35°C	
Bağıl Nem (%)	L*	Bağıl Nem (%)	L*
Kontrol	80,37±0,73 ^a	Kontrol	80,37±0,73 ^a
24	80,32±1,35 ^a	22	78,52±0,50 ^{ab}
33	77,43±1,16 ^a	32	77,40±0,86 ^b
44	77,90±0,61 ^a	44	77,24±0,24 ^b
54	77,89±1,02 ^a	52	77,81±0,84 ^{ab}
65	77,11±0,55 ^{ab}	64	78,76±1,39 ^{ab}
76	73,80±1,03 ^b	74	69,06±1,53 ^c
83	61,96±2,18 ^c	86	55,93±1,05 ^d
90	58,25±1,6 ^d	88	53,27±0,84 ^d

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır (P < 0,05)

Çizelge 5.4: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının a* değerleri.¹²

Sıcaklık			
25°C		35°C	
Bağıl Nem (%)	a*	Bağıl Nem (%)	a*
Kontrol	-0,46±0,05 ^a	Kontrol	-0,46±0,045 ^a
24	-0,45±0,04 ^a	22	-0,35±0,05 ^a
33	-0,35±0,05 ^a	32	0,37±0,05 ^b
44	-0,32±0,02 ^a	44	0,83±0,14 ^c
54	0,24±0,096 ^b	52	0,99±0,1 ^c
65	0,37±0,058 ^b	64	0,99±0,17 ^c
76	1,00±0,054 ^c	74	2,45±0,075 ^d
83	1,13±0,23 ^c	86	3,44±0,24 ^e
90	1,19±0,07 ^c	88	3,84±0,1 ^f

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır (P < 0,05)

Çizelge 5.5: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının b* değerleri.¹²

Sıcaklık			
25°C		35°C	
Bağıl Nem (%)	b*	Bağıl Nem (%)	b*
Kontrol	14,84±0,28 ^a	Kontrol	14,84±0,28 ^{ab}
24	14,80±0,76 ^a	22	16,98±1,5 ^c
33	16,15±0,19 ^{ab}	32	17,72±0,57 ^c
44	16,34±0,67 ^b	44	17,64±0,44 ^c
54	17,26±0,20 ^b	52	17,95±0,37 ^c
65	17,06±0,48 ^b	64	17,63±0,63 ^c
76	16,25±0,11 ^b	74	16,21±0,48 ^{ac}
83	12,90±0,33 ^c	86	13,23±0,75 ^b
90	11,90±0,29 ^c	88	13,77±0,22 ^b

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır (P < 0,05)

Çizelge 5.6: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının ΔE* değerleri.¹²

Sıcaklık			
25°C		35°C	
Bağıl Nem (%)	ΔE*	Bağıl Nem (%)	ΔE*
Kontrol	0	Kontrol	0
24	0,54 ± 0,34 ^a	22	2,88 ± 0,85 ^a
33	3,22 ± 0,35 ^b	32	4,23 ± 0,09 ^{ab}
44	2,90 ± 0,25 ^b	44	4,40 ± 0,39 ^b
54	3,01 ± 0,03 ^b	52	4,28 ± 0,01 ^{ab}
65	4,03 ± 0,21 ^b	64	3,59 ± 0,04 ^{ab}
76	6,88 ± 0,26 ^c	74	11,76 ± 0,60 ^c
83	18,58 ± 1,16 ^d	86	24,81 ± 0,26 ^d
90	22,38 ± 0,70 ^e	88	27,46 ± 0,08 ^e

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütundaki farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır (P < 0,05)

Genel olarak bakıldığında ortam neminin artması ile L^* değeri azalmakta yani ürün daha koyu renkte olmaktadır. Yine parlaklıktaki azalmanın %64 bağıl nemde başladığı bunun altındaki bağıl nemlerde ürünün parlaklığını raf ömrü boyunca koruyabildiği görülmüştür.

Fildişi renkteki saray helvasının pozitif b^* değerinde olması beklenir ve sonuçlar da bu doğrultuda elde edilmiştir. Bağıl nem %64'ten yüksek olduğunda ise renkteki koyulaşma ile b^* değerinde düşüş meydana gelmiştir. Yüksek nemlerde ürün sarı rengini kaybedip kahverengine dönüşmüştür. Renkteki en belirgin değişim a^* değerinde görülmüştür. Yüksek nemlerdeki koyulaşma ile kırmızılılık düzeyinde artış görülmüştür.

Ortalamalar karşılaştırıldığında, %64 bağıl nem değerine kadar bağıl nemin L^* değeri üzerinde bir farklılık yaratmadığı fakat %75 bağıl nem ve üzerinde bağıl nemin sonuçlar üzerinde farklılığa sebep olduğu görülmüştür. Bu bağıl nem değeri ayrıca ürünlerin koyulaşmaya başladığı değerdir. a^* ve b^* değerlerinde iki sıcaklık karşılaştırılırsa farklı bağıl nemlerde 25°C'deki numunelerin 35°C'deki numunelere göre daha az farklılık gösterdiği görülmüştür. L^* değerinde iki sıcaklık için de %64 bağıl nem değerine kadar sonuçların benzerlik gösterdiği bu değerden sonra farklılıkların başladığı gözlenmiştir. b^* değerlerinde 25°C için %76, 35°C için %74 bağıl nem değerlerine kadar sonuçlar benzerlik göstermiştir. a^* değerinde sıcaklığın artması bağıl nemde daha fazla farklılığa sebep olmuştur.

Toplam renk değişimi incelendiğinde iki sıcaklık için de %74 bağıl nemden sonra büyük bir renk değişimi olduğu görülmektedir. Saray helvalarında esmerleşme reaksiyonu bu değerlerin yüksek olmasına sebep olmuştur. Ayrıca sıcaklık arttıkça toplam renk değişimi de artmıştır.

Renk, tüketici tarafından ilk görülen özellik olduğu için ürünün beğenilmesinde doğrudan etkilidir ve bu yüzden en önemli parametrelerden biridir. Genel olarak saray helvası fildişi renkte parlak bir üründür. Depolama sıcaklığı ve bağıl nemine bağlı olarak üründe oluşabilecek Maillard reaksiyonu ürünün rengini değiştirerek tüketici beğenisini olumsuz yönde değiştirebilir. Sherwin ve Labuza (2003)'nın yaptığı çalışmada 25°C'de saklanan model sistemlerde en yüksek esmerleşme hızının 0,65-0,75 su aktivitesi değerlerinde görüldüğü belirtilmiştir. Literatürdeki bu sonuçlar yapılan çalışma ile paralellik göstermektedir.

5.2.3 Hacim analizi

Saray helvası numunelerinin 25 ve 35°C'de yükseklik ve hacim değişimleri Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8'de gösterilmiştir. Saray helvasının şekli depolama süresince korunması gereken önemli özelliklerinden biridir. Saray helvasının başlangıç hacmi 21,4 cm³ ve yüksekliği 1,9 cm olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.7: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının hacim değerleri.¹²

Sıcaklık			
25°C		35°C	
Bağıl Nem (%)	Hacim (cm ³)	Bağıl Nem (%)	Hacim (cm ³)
Kontrol	21,11 ± 0,37 ^a	Kontrol	21,11 ± 0,37 ^a
24	21,37 ± 0,29 ^a	22	20,65 ± 0,93 ^a
33	20,29 ± 0,27 ^a	32	20,23 ± 0,81 ^a
44	21,30 ± 0,29 ^a	44	20,60 ± 0,35 ^a
54	21,18 ± 0,83 ^a	52	20,34 ± 0,64 ^a
65	20,39 ± 0,31 ^a	64	20,03 ± 0,86 ^a
76	20,44 ± 0,65 ^a	74	19,48 ± 1,50 ^a
83	16,86 ± 0,28 ^b	86	13,57 ± 0,28 ^b
90	14,97 ± 1,08 ^b	88	12,03 ± 0,66 ^b

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır (P < 0,05)

Çizelge 5.8: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının yükseklik değerleri.¹²

Sıcaklık			
25°C		35°C	
Bağıl Nem (%)	Yükseklik (cm)	Bağıl Nem (%)	Yükseklik (cm)
Kontrol	1,97 ± 0,05 ^a	Kontrol	1,97 ± 0,05 ^a
24	1,93 ± 0,09 ^a	22	1,93 ± 0,09 ^a
33	1,93 ± 0,05 ^a	32	1,90 ± 0,00 ^a
44	1,97 ± 0,05 ^a	44	1,87 ± 0,09 ^a
54	1,97 ± 0,05 ^a	52	1,90 ± 0,08 ^a
65	1,87 ± 0,05 ^{ab}	64	1,87 ± 0,05 ^a
76	1,87 ± 0,09 ^{ab}	74	1,80 ± 0,00 ^a
83	1,70 ± 0,00 ^{bc}	86	1,43 ± 0,05 ^b
90	1,53 ± 0,09 ^c	88	1,27 ± 0,05 ^b

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır (P < 0,05)

Sonuçlar incelendiğinde sıcaklık arttıkça hacimdeki azalmanın da arttığı görülmektedir. En büyük düşüşler en yüksek iki nem yüzdesinde olmuşlardır. Diğer nem miktarlarında önemli bir farklılık görülmemekle birlikte saray helvasının hacminde ufak düşüşler gözlenmiştir. Bağıl nemin %75'e kadar artırılması hacimde önemli düzeyde bir değişim yaratmamış, daha yüksek bağıl nemlerde hacimde azalma meydana gelmiştir. Bağıl nemin %75'ten az olduğu koşullarda ürünündeki şekerin yapışkanlığının artması hacimde önemli düzeyde bir değişime sebep olmamıştır. Ancak %75'ten daha yüksek nem düzeylerinde şekerin çözünmesi sonucunda hacimde azalma meydana gelmiştir. Sıcaklığın artması ile hacimde bir azalma meydana gelmiştir, bu da tereyağın yumuşaması ile ilişkilendirilebilir. İstatistiksel incelenme yapıldığında hacim ve yükseklik değerlerinin benzer davranış sergilediği, 25°C için %84 ve %90 bağıl nem, 35°C için de %86 ve %88 bağıl nem değerleri dışındaki sonuçlar arasında farklılık olmadığı tespit edilmiştir.

5.2.4 Oksidasyon analizi

İçerdiği yağ sebebiyle saray helvasında oksidasyon meydana gelmesi beklenmektedir. Özellikle düşük su aktiviteli gıdalarda yağ oksidasyonu riskinin artması bu özelliğin incelenmesini gerektirmektedir. Saray helvası numunelerindeki oksidasyon değerleri 25 ve 35°C'deki değişimi Çizelge 5.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.9: 25 ve 35°C'de saklanan saray helvalarının oksidasyon değerleri.¹²

Sıcaklık			
25°C		35°C	
Bağıl Nem (%)	Oksidasyon (TBARS mg /1000 g saray helvası)	Bağıl Nem (%)	Oksidasyon (TBARS mg/1000 g saray helvası)
Kontrol	0,134 ± 0,0014 ^a	Kontrol	0,134 ± 0,0014 ^a
24	0,129 ± 0,0014 ^a	22	0,109 ± 0,0022 ^b
33	0,101 ± 0,0028 ^b	32	0,091 ± 0,0022 ^c
44	0,075 ± 0,0012 ^c	44	0,071 ± 0,0008 ^d
54	0,075 ± 0,0008 ^c	52	0,073 ± 0,0017 ^d
65	0,088 ± 0,0043 ^d	64	0,091 ± 0,002 ^c
76	0,095 ± 0,0016 ^{bd}	74	0,094 ± 0,0014 ^c
83	0,325 ± 0,0024 ^e	86	0,342 ± 0,0022 ^e
90	0,393 ± 0,0048 ^f	88	0,355 ± 0,0029 ^f

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır (P < 0,05)

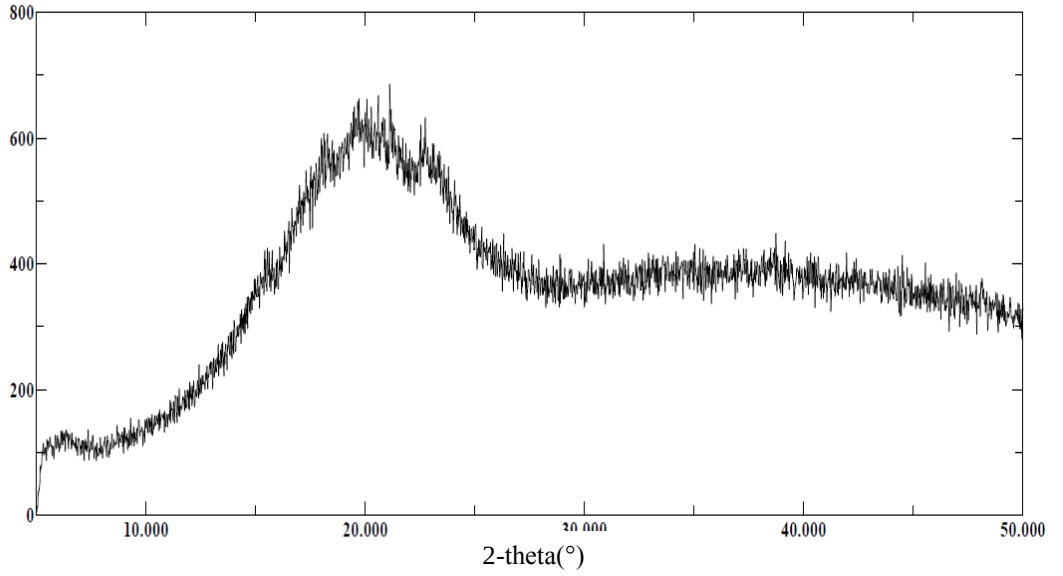
Taze saray helvasındaki malonaldehit miktarı 0,134 TBARS mg /1000 g saray helvası olarak bulunmuştur. Yağ oksidasyonu bağıl nemin 25°C için %44-54 ve 35°C için de %44-%52 olduğu koşullarda en düşük düzeyde gerçekleşirken, daha düşük ve yüksek bağıl nem koşullarında artış göstermiştir. Bu durum oksidasyon-su aktivitesi ilişkisine uyumludur. Saray helvası numunelerindeki TBARS miktarlarının iki sıcaklık için de benzer sonuçları verdiği görülmektedir.

Yağ oksidasyonu sonucunda acılaşma tatlı bir üründe istenmeyecek bir durumdur ve engellenmelidir. Düşük su aktivitesine sahip olan saray helvası normal koşullarda bile yağ oksidasyonu riski taşıırken yüksek nemli ortamda saklanmasıyla bu risk daha da artmaktadır.

5.2.5 X-ışını kırınımı

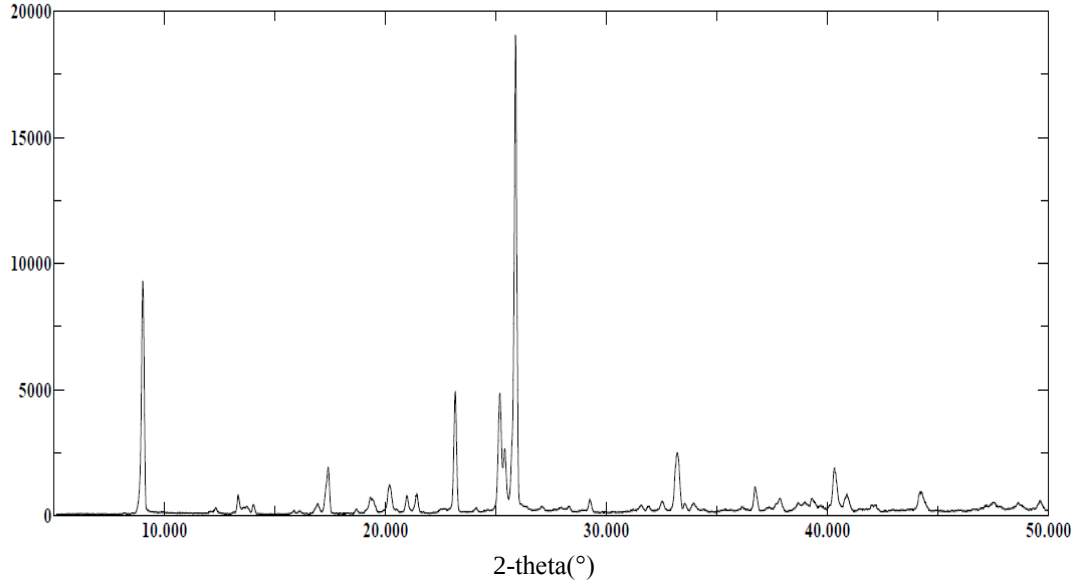
X-ışını ölçümlerinde grafikler incelenirken camsı yapıdaki maddelerin net pikler göstermeyip her açıda tepki vermesi ve kristal yapıda ise ürüne bağlı olarak belirli açılarda net pikler vermesi beklenir. Taze saray helvasının X-ışını kırınımı ölçümü Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Bu grafiğe göre saray helvasının başlangıçta camsı halde olduğu belirlenmiştir. Saray helvasının temel bileşenlerinden olan kristal sükrozun X-ışını ölçüm grafiği Şekil 5.4 'te gösterilmiştir.

Şiddet (sayım/sn)



Şekil 5.3: Taze saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği.

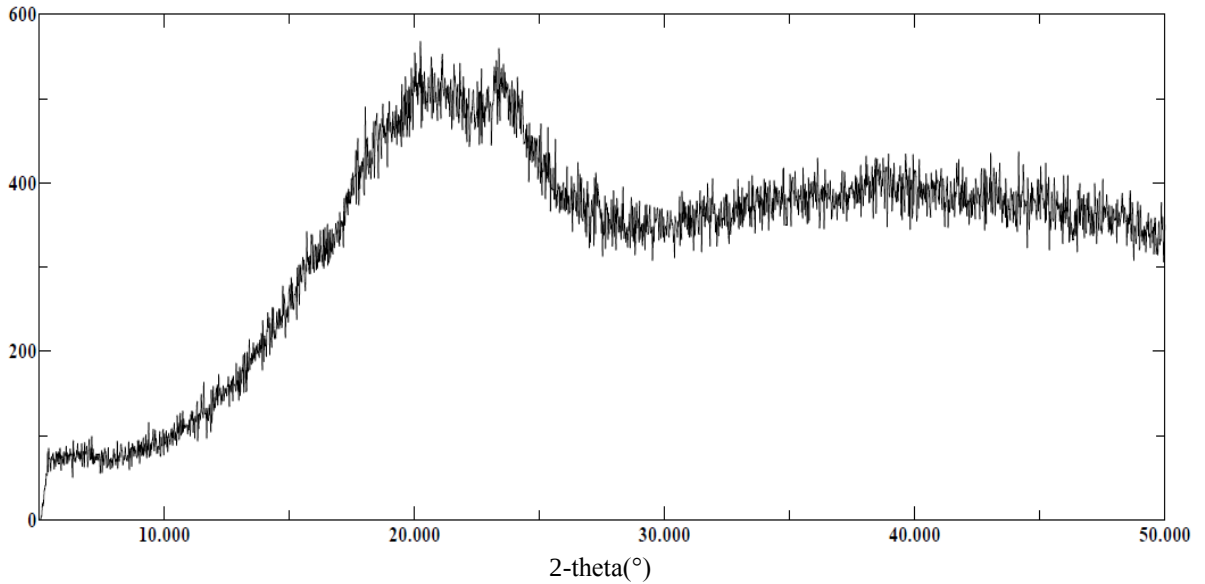
Şiddet (sayım/sn)



Şekil 5.4: Sukroz X-ışını kırınımı grafiği.

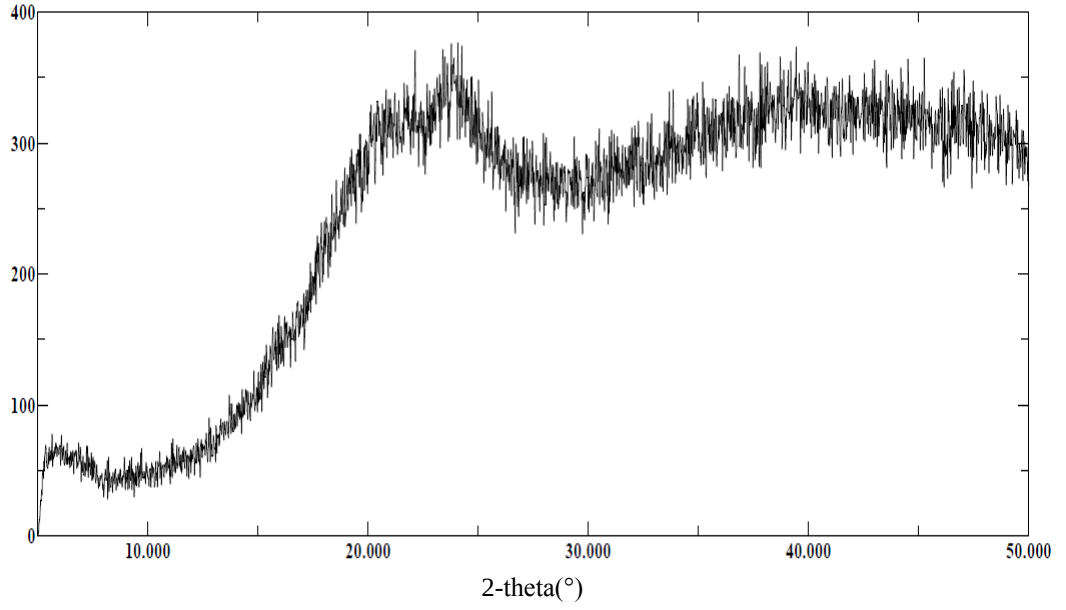
Saray helvasında meydana gelen sertleşmenin sebebini açıklayabilmek için, sertliğin en yüksek olduğu bağıl nem ve bunun altında ve üstünde olan iki bağıl nem değerindeki örneklerde X-ışını kırınımı ölçümleri yapılmıştır. 25°C’de %24, 33 ve 54 bağıl nemlerdeki, 35°C’de %22, 32 ve 52 bağıl nemlerdeki örneklerde ölçümler yapılmıştır. 25°C’de %24 ve 33 bağıl nemlerde, 35°C’de %22 bağıl nemde camsı yapı, 25°C’de %54 bağıl nem değerinde ve 35°C’de %32 ve 52 bağıl nem değerlerinde olan örneklerde kristal yapı görülmüştür. 25°C ve %24 bağıl nemdeki numunenin X-ışını kırınımı grafiği Şekil 5.5’te, 25°C ve %33 bağıl nemdeki numunenin X-ışını kırınımı grafiği Şekil 5.6’da, 25°C ve %54 bağıl nemdeki numunenin X-ışını kırınımı grafiği Şekil 5.7’de, gösterilmiştir.

Şiddet (sayım/sn)



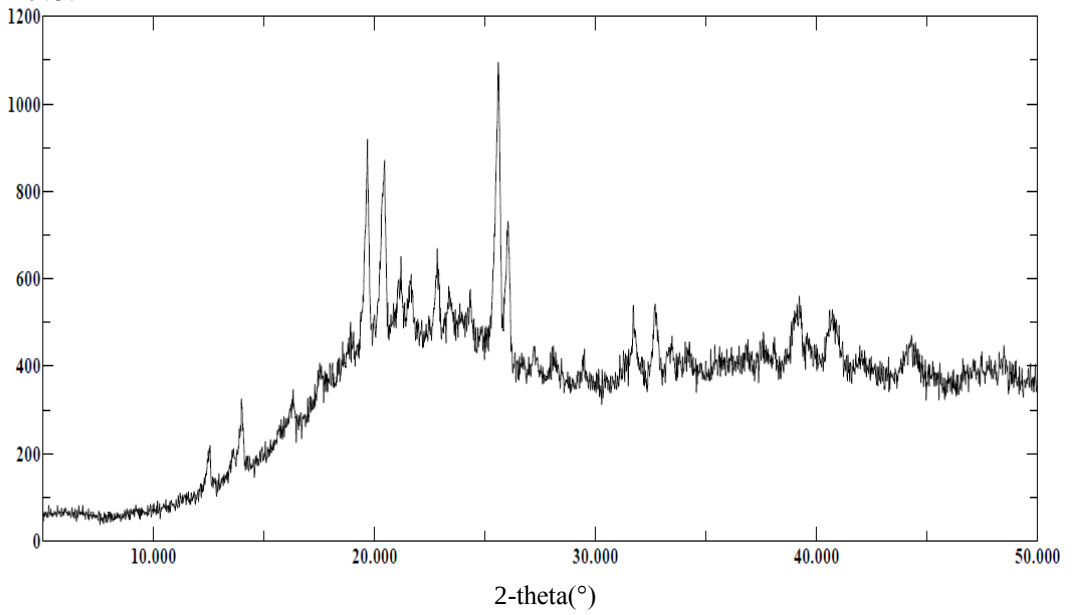
Şekil 5.5: 25°C ve %24 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği.

Şiddet (sayım/sn)



Şekil 5.6: 25°C ve %33 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği.

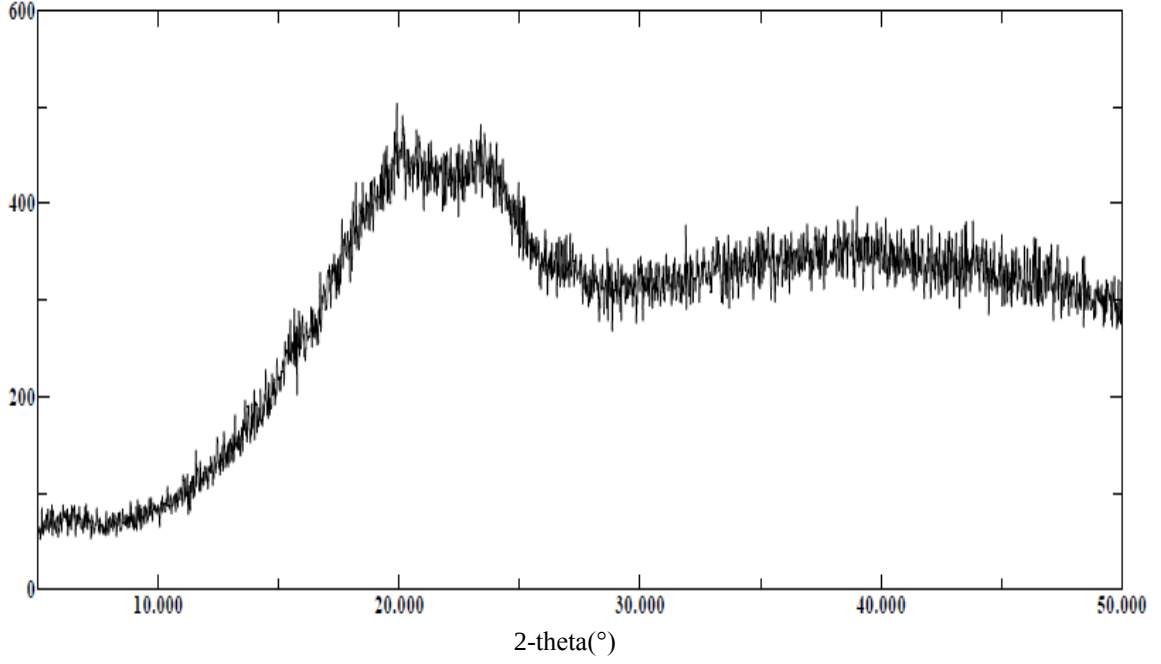
Şiddet (sayım/sn)



Şekil 5.7: 25°C ve %54 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği.

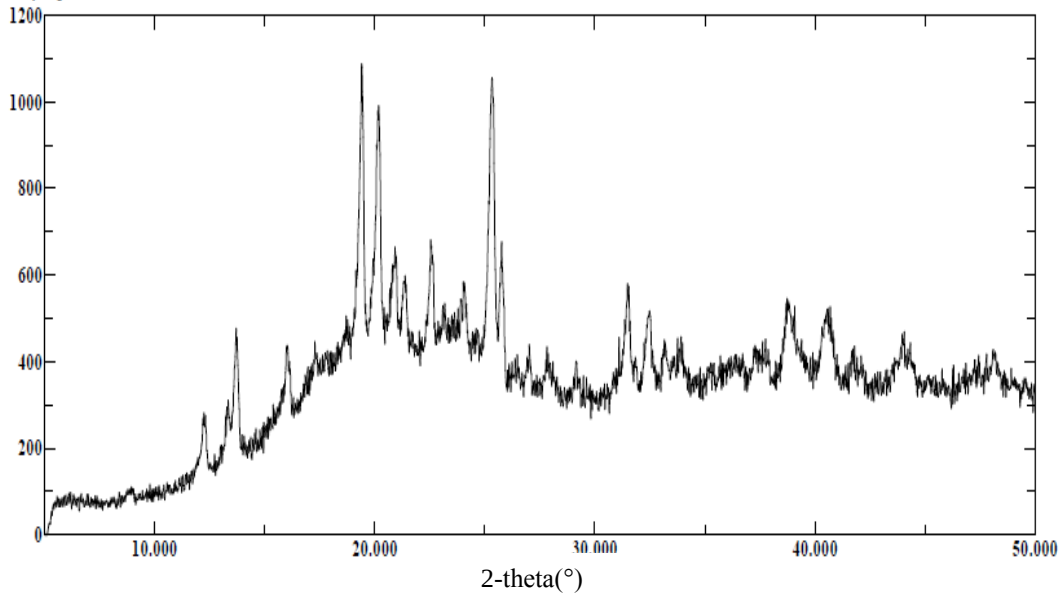
35°C ve %22 bağıl nemdeki numunenin X-ışını kırınımı grafiği Şekil 5.8’de, 35°C ve %32 bağıl nemdeki numunenin X-ışını kırınımı grafiği Şekil 5.9’da, 35°C ve %52 bağıl nemdeki numunenin X-ışını kırınımı grafiği Şekil 5.10’da, gösterilmiştir.

Şiddet (sayım/sn)

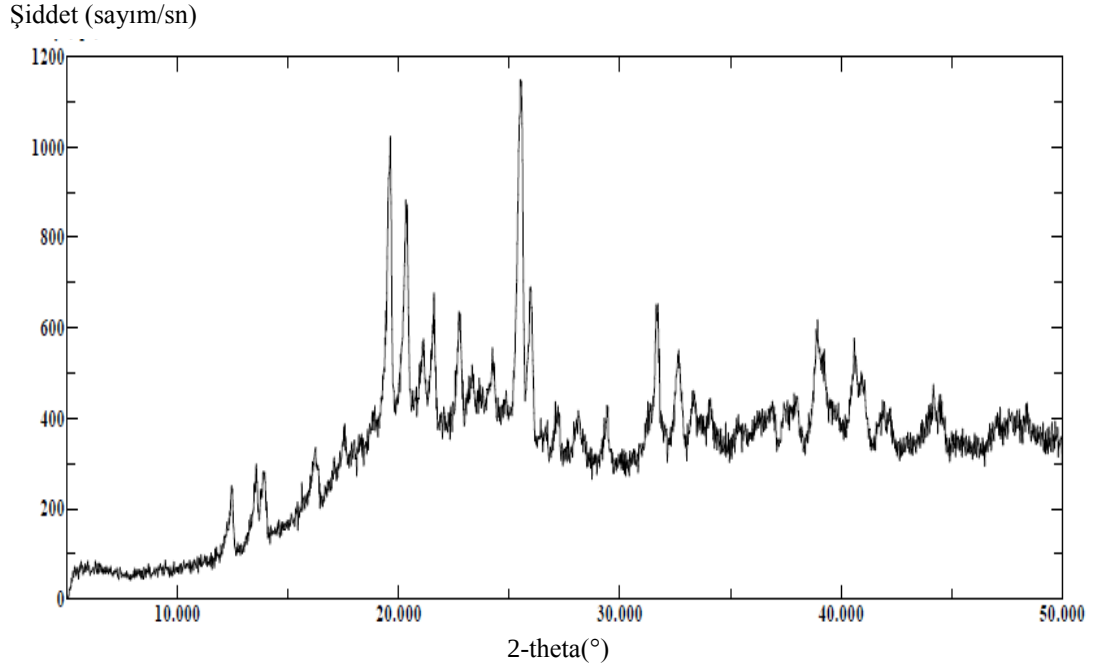


Şekil 5.8: 35°C ve %22 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği.

Şiddet (sayım/sn)



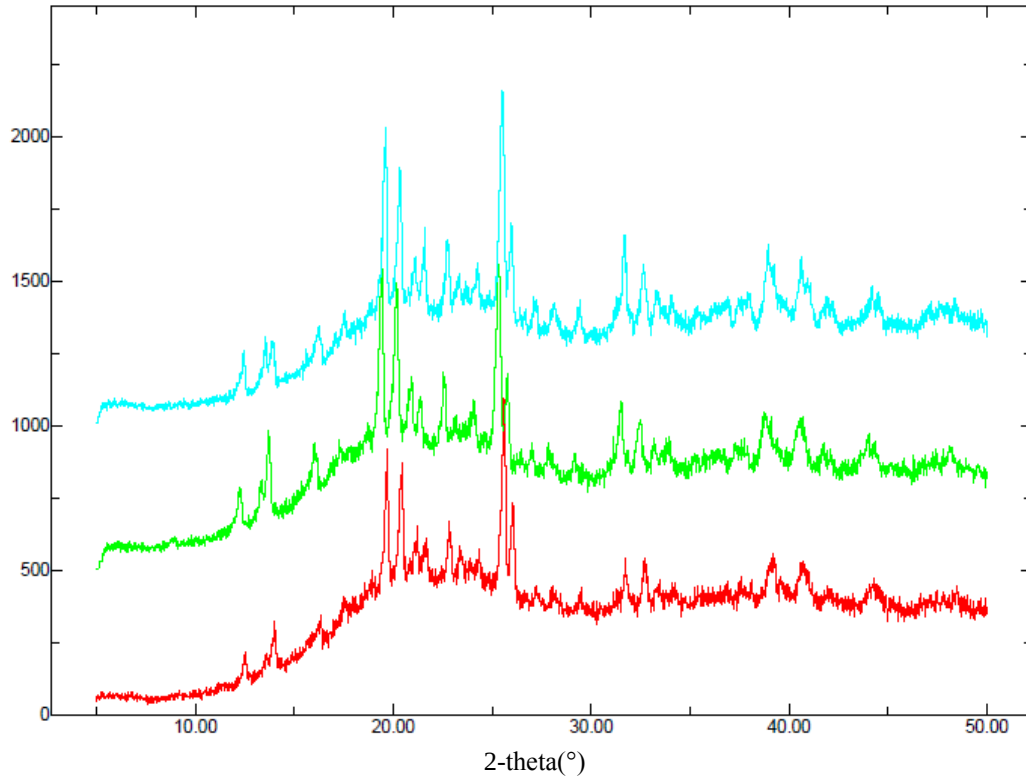
Şekil 5.9: 35°C ve %32 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği.



Şekil 5.10: 35°C ve %52 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği.

Şekil 5.11'de kristal yapının elde edildiği üç koşul (25°C ve %54 bağıl nem, 35°C ve %32 ve %52 bağıl nem) grafikleri beraber gösterilmiştir. Bu üç koşulda da aynı açılar değerlerinde aynı pikler elde edilmiştir. Bu grafikler ile saray helvasının başlangıçta camsı halde olup, 25°C'de %55 bağıl nemde ve 35°C'de ise %32 bağıl nemde kristallendiği söylenebilir. Sıcaklığın artması ile kristalizasyon daha düşük nem seviyelerinde meydana gelmiştir. Labuza ve Labuza (2004)'nın yaptıkları çalışmada elde ettikleri camsı haldeki pamuk şekerin X-ışını grafiği ile bu çalışmada kullanılan saray helvasının başlangıç koşulundaki X-ışını grafikleri benzer davranış sergilemiştir. Depolama bağıl nemi arttıkça pamuk şeker, kristal sukroz ile aynı açı değerlerinde pikler vermeye başlamıştır ve nem arttıkça da bu pikler kristal sukroz ile bire bir aynı noktaya gelmiştir (Labuza ve Labuza, 2004). Yapılan çalışmada 25°C ve %54 bağıl nem ile 35°C ve %32 bağıl nemde saklanan saray helvalarının sukroz ile benzer açı değerlerinde pikler verdiği görülmüştür.

Şiddet (sayım/sn)



Şekil 5.11: 25°C ve %54 bağıl nem, 35°C ve %32 ve %52 bağıl nemde saklanan saray helvasının X-ışını kırınımı grafikleri (Kırmızı - 25°C ve %54 bağıl nem, Yeşil - 35°C ve %32 bağıl nem, Mavi - 35°C ve %52 bağıl nem).

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, geleneksel bir ürünümüz olan saray helvasında görülebilecek bozulmalara depolama bağıl nemi ve sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Ayrıca ürünün sorpsiyon izotermi elde edilmiş ve modellenmiştir. Bu amaçla, iki farklı sıcaklıkta ve farklı bağıl nem koşullarında dengeye getirilen saray helvasının hacim, sertlik ve renk özellikleri ile oksidasyon düzeyi ölçülmüş ve değerlendirilmiştir. Sertlikte meydana gelen değişimlerin sebebinin araştırılması için X-ışını kırınımı ölçümleri ile fiziksel haldeki değişimler incelenmiştir.

Saray helvasının 25 ve 35°C’de elde edilen sorpsiyon izotermi benzer bulunmuştur. Sıcaklık artışı ürün tarafından absorbe edilen nem miktarını azaltmıştır. Modelleme sonuçları incelendiğinde, 25°C için Oswin, 35°C için Iglesias ve Chirifie modelleri en uygun sonucu vermiştir. İki sıcaklık değeri için ortak bir model seçilmek istenirse Halsey modelinin en iyi model olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izotermi oluşturma sırasında, bazı bağıl nemlerde dengeye ulaşmak için gereken sürede örneklerde hal değişimi (camsı-kristal) meydana geldiği tespit edilmiştir. Örneğin denge nemine ulaşması için gereken süre kısaltıldığı takdirde bu durum önlenir. Bunu sağlamak için, denemeler daha az bir örnek miktarı ile ve dinamik koşullarda yapılabilir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, saray helvasının hacim ve renginde bağıl nemin %74’ten düşük olduğu koşullarda önemli düzeyde bir değişiklik olmadığı, %74’ten daha yüksek bağıl nem düzeylerinde hacimde düşüş ve renkte koyulaşma meydana geldiği gözlenmiştir. Sertlik değeri 25°C’de depolanan örneklerde %44, 35°C’de depolanan örneklerde %32 bağıl nem düzeyine kadar artış, bu bağıl nem değerlerinden daha yüksek nem düzeylerinde ise bir azalış meydana gelmiştir. Yüksek bağıl nem koşullarında karşılaşılan hacim düşüşü sertlik ölçümleri ile de desteklenmektedir. Bu durum ürünün yapısını koruyamayıp dağıldığını göstermektedir. Üründe farklı bağıl nemlerde elde edilen oksidasyon sonuçları, oksidasyon ile su aktivitesi arasındaki ilişki ile uyumlu bulunmuştur.

X-ışını kırınımı ölçümleri ile saray helvasının başlangıçta camsı halde olduğu ve bağıl nem artışına bağlı olarak kristallendiği belirlenmiştir. Sıcaklık 25°C olduğunda %54, 35°C olduğunda ise %32 bağıl nemde kristallenme meydana geldiği saptanmıştır. Üründeki bu hal değişimlerinin ürünün sertliğindeki değişim ile ilişkili olduğu saptanmıştır.

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar, depolama ortamının sıcaklık ve bağıl neminin saray helvasının kalitesi üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Üretilen ürünün ilk günkü kalitesini koruması istendiğinde bu parametreler kontrol altına alınmalı ve uygun bir ambalaj ile muhafaza yapılmalıdır. İleride yapılacak çalışmalarda, ürün ambalaj içerisinde normal ve farklı iklim koşullarında raf ömrü boyunca depolanarak depolama süresinde meydana gelen kalite değişimleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Al Muhtaseb, H., McMin, W. A. M., Magee, T. R. A.** (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Trans IChemE*, **80** (C), 118-128.
- Andrade, R. D., Lemus, R., Perez, C. E.** (2011). Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. *Vitae*, **18** (3), 325-334.
- Arslan, N. ve Toğrul, H.** (2006). The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity. *Journal of Stored Products Research*, **42**, 112-135.
- Bejar, A. K., Mihoubi, N. B., Kechaou, N.** (2012). Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, **132**, 1728-1735.
- Bertuzzi, M. A., Castro Vidaurre, E. F., Armada, M., Gottifredi, J. C.** (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, **80**, 972-978.
- Bhandari, B. R., Howes, T.** (1999). Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering*, **40**, 71-79.
- Debnath, S., Hemavathy, J., Bhat, K. K.** (2002). Moisture sorption studies on onion powder. *Food Chemistry*, 479-482.
- Evranuz, Ö. ve Kılıç, M.** (2006). Su aktivitesi ve camsılığa geçiş sıcaklığının şeker içeriği yüksek gıdaların dayanma süresi fizikokimyasal kalite özelliklerine etkisi. Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu, 24-26 Mayıs, 899-902.
- Fennema, O. R.** (1996). Water and ice in *Food Chemistry*, p. 17-94, Eds Fennema, O.R. Marcel Dekker Inc., New York.
- Fıratlıgil-Durmuş, F. E.** (2008). Kırmızı biber tohumunun endüstriyel olarak değerlendirilmesi, protein ekstraksiyonu, fonksiyonel özellikleri ve mayonez üretiminde kullanımı (doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Gabas, A. L., Telis, V. R. N., Sobral, P. J. A., Telis-Romero, J.** (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, **82**, 246-252.
- Işıksal, S., Soyer, A., Ercan, E.** (2009). Sucuk ve pastırmanın desorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi. *Gıda Dergisi*, **34** (1), 11-20.
- Karaman, B., Tamer, C.E., Aydoğan, N., Çopur, Ö.U.** (2004). Geleneksel gıdalarımızdan pişmaniye, cezerye ve pestil. In: Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, Ed. Gıda Müh. Odası, Ankara, 67-71.

- Kilcast, D. ve Subramaniam, P.** (2000). Confectionery products. In: *The Stability and Shelf-Life of Food*, Woodhead Publishing, 222-248.
- Labuza, T. P.** (1984). Isotherm procedure in *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use*, American Association of Cereal Chemist, Minnesota.
- Labuza, T.P. ve Hyman, C.R.** (1998). Moisture migration and control in multi-domain foods. *Trends in Food Science and Technology* **9 (1)**, 47-55.
- Labuza, T.P. ve Labuza, P.S.** (2004). Influence of temperature and relative humidity on the physical states of cotton candy. *Journal of Food Processing Preservation* **28**, 274-287.
- Martinez-Navarrete, N., Moraga, G., Talens, P. and Chiralt, A.** (2004). Water sorption and the plasticization effect in wafers. *International Journal of Food Science and Technology* **39**, 555-562.
- Mathlouthi, M.** (2001). Water content water activity water structure on the stability of foodstuffs. *Food Control* **12**, 61-71.
- Mathlouthi, M. ve Roge, B.** (2003). Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chemistry* **82**, 409-417.
- Roos, Y.H.** (2007). Water activity and glass transition in *Water Activity in Foods Fundamentals and Applications*, p. 29-46, Eds Barbosa-Canovas, G.V., Fontana, Jr., A.J., Schmidt, S.J., Labuza, T.P. Blackwell Publishing ve Institute of Food Technologist, Oxford.
- See, E. F., Wan Nadiah, W. A., Noor Aziah, A. A.** (2007). Physico-chemical and sensory evaluation of breads supplemented with pumpkin flour. *Asean Food Journal*, **14 (2)**, 123-130.
- Sherwin, C.P., Labuza, T.P.** (2003). Role of moisture in Maillard browning reaction rate in intermediate moisture foods: comparing solvent phase and matrix properties. *Journal of Food Science*, **68 (2)**, 588-593.
- Tarladgis, B. G., Watts, B. M. ve Younathan, M. T.** (1960). A Distillation Method for the Quantitative Determination of Malonaldehyde in Rancid Foods. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **37 (1)**, 44-48.
- Telis, V. R. N. ve Martínez-Navarrete N.** (2009). Collapse and color changes in grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophysics*, **4**, 83-93.
- TS-9999** (1992). Helva - Saray Helvası, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyadı: Özer ATIL

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul - 11.01.1986

E-Posta: ozeratil@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği (2004-2009)