

DEPO BAĞIL NEMİ VE SICAKLIĞININ SARAY HELVASININ KALİTESİNE ETKİLERİ

Özer Atıl¹, Zehra Gülsünoğlu², Meral Kılıç-Akyılmaz^{2*}

¹Polen Un ve Gıda Katkı Maddeleri San. Tic. A.Ş., İstanbul

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul

Geliş / Received: 16.04.2018; Kabul / Accepted: 04.02.2019; Online baskı / Published online: 15.03.2019

Atıl, Ö., Gülsünoğlu, Z., Kılıç-Akyılmaz, M. (2018). Depo bağıl nemi ve sıcaklığının saray helvasının kalitesine etkileri. *GIDA* (2019) 44 (2): 260-273 doi: 10.15237/gida.GD18050

Atıl, O., Gülsunoglu, Z., Kılıç-Akyılmaz, M. (2018). Effects of storage relative humidity and temperature on quality of palace halva. *GIDA* (2019) 44 (2): 260-273 doi: 10.15237/gida.GD18050

ÖZ

Saray helvası Türkiye'ye özgü geleneksel unlu bir şekerlemedir. Gevrek, lifli ve düşük su aktiviteli bir ürün olmasından dolayı depolama sırasında öncelikle fiziksel bozulmalar görülmektedir. Bu çalışmada, depo bağıl neminin ve sıcaklığının saray helvasının kalitesine etkileri incelenmiştir. Saray helvası numuneleri 25 ve 35°C'de %22-90 arasında farklı bağıl nemlerde denge nemine ulaşıncaya kadar depolanmıştır. Üründeki kalite değişimlerini belirlemek amacıyla, depolama öncesi ve sonrasında nem içeriği, su aktivitesi, sertlik, oksidasyon düzeyi, renk ve X-ışını kırınımı ölçümleri yapılmıştır. Saray helvasının adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Taze saray helvasının su aktivitesinin 0.21 olduğu ve camsı halde bulunduğu saptanmıştır. Saray helvasının camsı yapısının 25°C'de %54 ve 35°C'de %32 bağıl nemde korunmadığı ve hal değişimi sonucunda kristal yapı oluştuğu gözlenmiştir. Her iki sıcaklıkta da bağıl nemin artmasıyla sertlikte önce bir artış daha sonra bir azalış gözlenmiştir. Bağıl nem ve sıcaklık arttıkça üründe Maillard reaksiyonu sonucunda renk değişimi ve oksidasyon sonucunda TBARS değerinde artış meydana gelmiştir.

Anahtar kelimeler: Saray helvası, depolama, bağıl nem, bozulma.

EFFECTS OF STORAGE RELATIVE HUMIDITY AND TEMPERATURE ON QUALITY OF PALACE HALVA

ABSTRACT

Palace halva is a traditional flour-containing confectionery of Turkey. Primarily, physical deterioration is observed in this halva due to its brittle-fibrous structure and low a_w . In this study, effects of storage relative humidity (RH) and temperature on quality of palace halva were investigated. Halva samples were stored at different RH (22-90%) at 25-35°C until equilibrium moisture content was reached. Moisture content, a_w , hardness, oxidation, color and X-ray diffraction measurements were made before and after storage. Adsorption isotherms of palace halva were determined. Fresh palace halva had a_w of 0.21 and glassy structure. Glassy structure of palace halva was not preserved at RH of 54% at 25°C and 32% at 35°C and crystalline structure formed because of state change. Hardness of halva increased and then decreased as RH was increased. Color change by Maillard reaction and increase in TBARS by oxidation occurred in the product as RH and temperature were increased.

Key words: Palace halva, storage, relative humidity, deterioration.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ meral.kilic@itu.edu.tr

☎ (+90) 212 285 6016

☎ (+90) 212 285 8333

GİRİŞ

Unlu şekerlemeler temel bileşenleri un, şeker ve yağ olan ülkemize özgü geleneksel ürünlerdir. Unlu şekerlemeler sınıfına örnek olarak pişmaniye ve saray helvası verilebilir. Bu iki ürün de özellikle İzmit ve Kastamonu yöresinde üretilmekte olup Türkiye'de yaygın olarak ve yurt dışında da tüketilmektedir. Saray helvası, Türk Standartları Enstitüsü'nün TS 9999 sayılı standardına göre "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 mamul" olarak tanımlanmaktadır (TSE, 1992). Standartta göre saray helvasında bulunabilecek en fazla su, şeker ve yağ oranları sırasıyla %6, %50 ve %16'dır.

Saray helvası bileşimi ve üretimi konusunda literatürdeki bilgiler kısıtlıdır. Ancak şekerlemelerin genel üretim yöntemleri esas alınarak ve kısıtlı kaynaklara dayanarak üretim hakkında bilgiler verilebilir. Saray helvasının üretiminde öncelikle yaklaşık olarak %75 şeker ve %25 su karışımı 160-170°C'ye ısıtılır ve bu karışıma yaklaşık %0.05 oranında sitrik asit eklenir ve karıştırılır (Y. Üçcan, kişisel görüşme, 2018). Sitrik asit eklenmesinin amacı rengin matlaşmasının ve şeker kristalizasyonunun önlenmesidir (Karaman vd., 2004). Karışımın şeker çözünene kadar karıştırılması önemlidir, şekerin çökmesi ve yanması bu şekilde engellenir. Isıtma sırasında şekerin çözündürülmesi, karamelize edilmesi ve inversiyonu gerçekleşir (Karaman vd., 2004). Ayrıca ısıtma işlemi sırasında su kaybı meydana gelir ve şeker konsantre olur. Sıcak karamelize şeker çözeltisi daha sonra soğuk bir yüzeye dökülerek soğutulur ve ağartma işlemi yapılır. Ağartma işleminde şeker karışımı metal bir askıya asılarak elle veya makine ile gerilerek (çekme) katlanır ve tekrar gerilir. Bu işlem defalarca tekrarlanarak şeker karışımına hava girmesi sağlanır ve daha yumuşak ve beyaz bir şeker hamuru elde edilir. Ayrı bir tankta un ve tereyağı karıştırılarak kavrularak miena adı verilen bir hamur hazırlanır. Hazırlanan şeker hamuru ve miena dairesel olarak germe uygulanan bir makinede homojen hale gelene kadar 30 dakika karıştırma, germe ve katlama uygulanarak lifli yapı

kazandırılır (Karaman vd., 2004; Y. Üçcan, kişisel görüşme, 2018). Bu aşamadan sonra ürün kalıplanır ve preslenir. Kalıp halindeki saray helvası baklava şeklinde kesilerek ambalajlanır. Ambalaj olarak, saray helvasının özelliklerini koruyacak nitelikte kağıt, selofan ve mevzuata uygun plastik esaslı maddeler veya bunların kombinasyonları kullanılır (Karaman vd., 2004).

Genel olarak şekerlemeler düşük su aktivitesine sahip olmalarından dolayı diğer gıda ürünlerine göre daha dayanıklıdır ve daha uzun raf ömrüne sahiptirler. Ancak raf ömürleri yapısal bozulmalar nedeniyle kısıtlanmaktadır. Şekerlemelerin bileşimindeki yüksek şeker oranı, yapılarının proses sonrasında oluşmasında ve depolama sırasında bozulmasında kritik bir rol oynamaktadır. Yapıda bulunan diğer bileşenler de proses koşullarına bağlı olarak yapıya katkıda bulunabilirler. Şekerli ürünler bileşim, üretim yöntemi ve parametrelerine bağlı olarak camsı, kauçuğumsu veya kristal yapıya sahip olabilir. Ürün camsı halde berrak, sert veya gevrek yapıdayken, kauçuğumsu halde yapışkan ve nispeten yumuşak, kristal halde ise mat ve kırılğan bir yapı gösterir. Taze ürünün mevcut halinin korunması ürünün kalitesini ve raf ömrünü etkiler. Ürünün hal değiştirmesiyle depolama sırasında yapısal bozukluklar meydana gelmektedir (Bhandari ve Howes, 1999; Subramaniam, 2000). Kristal hal en düşük enerjiye sahip denge hali olduğundan camsı ve kauçuğumsu hal zamana bağlı olarak depolama koşullarına bağlı olmaksızın kendiliğinden kristal hale doğru bir dönüşüm gösterirler. Ürünün bileşimi, üretim koşulları, ambalajı ve depolama koşullarının kontrolü ile hal değişimlerini yavaşlatmak ve ürünü raf ömrü boyunca mevcut halinde ve yapısında tutmak mümkündür. Ayrıca camsı halden kauçuğumsu hale geçiş ile moleküler hareketlilik artar, başta fiziksel bozulmalar olmak üzere difüzyona bağlı tüm bozulmaların hızları artar. Oda sıcaklığında depolanan ürünlerde depolama sıcaklığı ve bağlı nemine ve ambalajın geçirgenliğine bağlı olarak ürünün nemi ve sıcaklığı değiştiğinde ürünün yapısı korunamayabilir ve bozulmalar hızlı gerçekleşebilir (Bhandari ve Howes, 1999; Subramaniam, 2000).

Şekerlemeler geleneksel ürünler olduğundan üretim ve depolama koşullarının ürün kalitesine etkileri kısmen bilinmemekte, bu tip ürünlerin yapılarının oluşumu ve bozulmalarının bilimsel temelleri ve etkili faktörler daha sonra yapılan araştırmalarla ortaya koyulmaktadır. Bu araştırmalarda gıdanın bileşimi ve fiziksel halini gösteren hal grafiklerinin üretim ve depolama koşullarına uygulanması ile ürünlerdeki hal değişimleri belirlenmekte ve bu veriler ışığında ürünün kalitesinin yükseltilmesi ve raf ömrünün uzatılması için uygun yöntemler belirlenmektedir (Roos, 2010; Ergun vd., 2010; Hartel ve Nowakowski, 2017). Bu tip çalışmalar, gofret, sert şeker, yumuşak şeker, karamel ve pamuk şeker gibi ürünlerde yapılmıştır (Labuza ve Labuza, 2004; Payne ve Labuza, 2005; Ergun vd., 2010; Hartel vd., 2013; Mendenhall ve Hartel, 2014, 2016).

Şekerlemelerin depolanması sırasında meydana gelen sıcaklık ve nem değişiklikleri, başlıca yapı olmak üzere renk ve tatta değişime, kalitede kayıplara ve raf ömrünün kısalmasına sebep olmaktadır. Unlu şekerlemeler nem içeriklerinin düşük olması sebebiyle ortamdaki nem alma eğilimindedir. Sıcaklık artışı tüm bozulmaların hızını artıran önemli bir faktördür. Literatürde unlu şekerlemelerdeki bozulmalar ve etkili faktörler konusunda bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmanın amacı, unlu şekerlemelere model bir ürün olarak saray helvasında meydana gelen bozulmaları karakterize etmek ve depolama sıcaklık ve bağıl neminin bozulma reaksiyonlarına etkilerini belirlemektir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Saray helvası İzmit'te yerleşik bir firmadan taze olarak temin edilmiştir. Ürün bileşiminde %78.6 karbonhidrat (%49.0 sukroz), %14.7 yağ, %4.5 protein ve %0.3 kül bulunmaktadır.

Saray helvasının nem ve su aktivitesinin belirlenmesi

Taze saray helvasının nemi, homojenize edilmiş numune kullanılarak 70°C'de 80 mmHg basınçta vakumlu etüv yöntemine göre belirlenmiştir. Su aktivitesi homojenize edilmiş numunedeki dijital

higrometre cihazı (Protimeter, PLC, İngiltere) ile oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Saray helvası örneklerinin depolanması

Sabit bağıl nemli ortamlar (%22-90) sızdırmaz kapaklı kavanozlar içinde aşırı doymuş tuz çözeltileri (CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaBr , NaCl , KCl ve BaCl_2) kullanılarak hazırlanmıştır (Labuza, 1984). Birer helva numunesi (~20 g, 35x30x20 mm) kavanozların içindeki ayaklı bir platforma yerleştirilmiş ve kapakları kapatılarak 25 ve 35°C'deki etüvlerde denge nemine ulaşıncaya kadar depolanmıştır. Mikrobiyal gelişimi engellemek amacıyla bağıl nemin %65'ten fazla olduğu kavanozlara iki damla toluen ilave edilmiştir. 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 örneğin dengeye geldiği kabul edilmiştir (Labuza, 1984). Bağıl nemi en yüksek ortamda depolanan örneklerin denge nemine ulaşma süresi baz alınarak tüm örnekler 25°C'de 14 gün ve 35°C'de 18 gün depolanmıştır. Örneklerin denge nem içeriği, taze helvanın nem içeriği ve kazandıkları nemden hesaplanmış ve kuru bazda nem (%) olarak ifade edilmiştir. Denge nemine gelmiş örneklerde adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi için su aktivitesi ölçümü yapılmıştır. Örneklerdeki kalite değişimini belirlemek için doku, renk, oksidasyon ve X-ışını kırınımı analizleri yapılmıştır. Sabit bağıl nemli ortamlarda depolama denemeleri her seferinde taze numune kullanılarak üç tekrarlı olarak yapılmıştır.

Doku analizi

Saray helvasının sertliği tekstür cihazı (Texture Analyzer Plus, Lloyd Instruments, İngiltere) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümlerde 50 ve 100 N'luk yük hücreleri kullanılmıştır. Penetrasyon yöntemine göre ölçüm yapılmıştır (Bourne, 2002). Örneğin merkezine gelecek şekilde ayarlanmış 2 mm çaplı metal prob örneğe 5 mm derinliğe kadar batırılmış ve uygulanan kuvvet sertlik olarak belirlenmiştir.

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 Denklem 1'e göre saptanmıştır (Telis ve Martínez-Navarrete, 2009).

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

Oksidasyon analizi

Saray helvası numunelerinde depolama süresince meydana gelen yağ oksidasyonu tiyobarbitürik asit (TBA) yöntemi ile belirlenmiştir (Tarladgis vd., 1960). Bu yöntemle göre, distilasyon ile oksidasyon ürünü olan malondialdehit ayrılarak toplanmıştır. TBA'nın malondialdehitte verdiği reaksiyon sonucu oluşan kırmızı renkteki bileşiğin konsantrasyonunun spektrofotometrik olarak saptanması ile oksidasyon düzeyi belirlenmiştir.

Analiz için homojenize edilmiş 30 g örnek, 97,5 mL distile su ve 2,5 mL 4 N HCl Kjeldahl tüplerine aktarılmıştır. Toplama kabında 50 mL distilat toplanıncaya kadar distilasyon işlemi sürdürülmüştür. Distilattan 10 mL deney tüpüne alınmış ve üzerine 5 mL 0,02 M TBA eklenip karıştırılmıştır. Tüp kaynar su banyosunda 35 dakika bekletilmiş ve ardından soğutulmuştur. Örneğin absorpsiyonu spektrofotometrede 538 nm dalga boyunda okunmuştur. Ölçümler sonrası elde edilen absorpsiyon değerleri K sabiti ile çarpılıp 1000 g üründeki mg TBA ile reaksiyona giren madde (TBARS) olarak belirtilmiştir. K sabiti aşağıdaki denklem (2) kullanılarak hesaplanmıştır (Tarladgis vd., 1960).

$$K = \frac{72 \times 50 \text{ mL}}{7,4 \times \frac{10^7 \text{ mL}}{\text{mol}}} \times \frac{10^6}{\text{Örnek kütlesi (g)}} \times \frac{100}{\% \text{ Geri kazanım}} \quad (2)$$

Denklemdeki 72 malondialdehitin molar kütlesi ve 10^6 çevirme faktörüdür. Kalibrasyon eğrisi 1,1,3,3-tetraoksipropan standart olarak kullanılarak oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisinden molar absorpsiyon katsayısı $7,4 \times 10^7$ mL/mol.cm olarak bulunmuştur. Geri kazanımın

belirlenmesi için, ürün üzerine 10^{-8} mol standart içeren 5 mL standart çözelti eklenmiş ve metottaki işlemler uygulanmıştır. Metotta geri kazanım %73 olarak hesaplanmıştır. Bütün bu değerler denklemde yerine koyulduğunda K sabiti 2,22 olarak bulunmuştur.

X-ışını kırınımı (XRD)

Taze ve depolanan saray helvası numunelerinin fiziksel halini belirlemek için X-ışını cihazı (Miniflex, Rigaku, Japonya) kullanılmıştır. Örnek ezilip karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve cihazın numune kabına doldurulmuştur. Örnek yüzeyi düzleştirildikten sonra X-ışını şiddeti, 5° - 50° 2-theta açısı aralığında $1^\circ/\text{dk}$ hız ile okunmuştur (Labuza ve Labuza, 2004). 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. Üründeki hal değişimlerini sertlikteki değişimlerle ilişkilendirmek için sertlikte en çok değişim gözlenen bağıl nemlerde (%22-53) ölçüm yapılmıştır.

İstatistiksel analiz

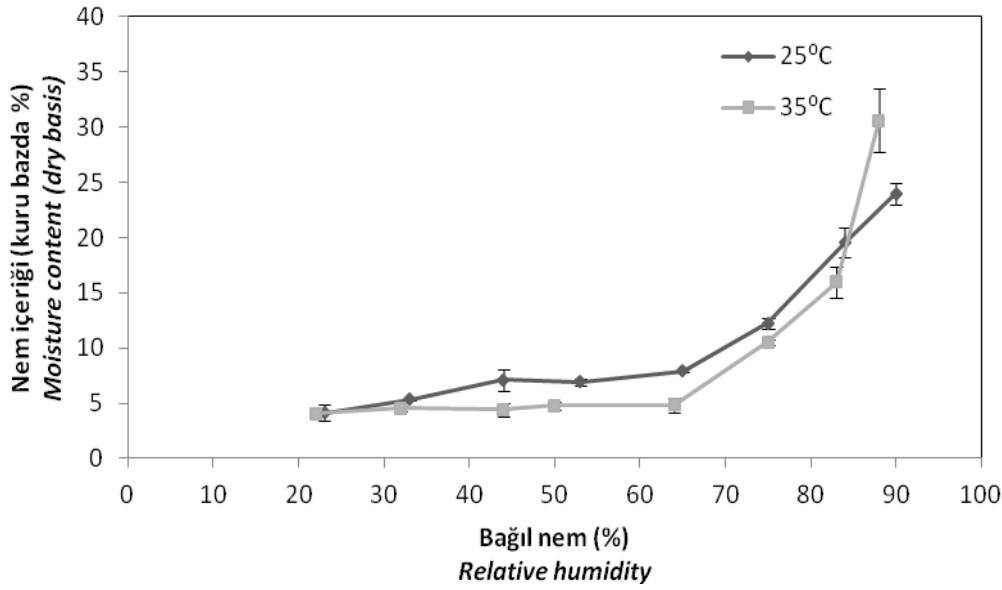
İstatistiksel analizler Minitab (Minitab Release 17.0, Minitab Ltd., Coventry, Birleşik Krallık) programı ile yapılmıştır. Her sıcaklıkta bağıl nemin örneğin kalite özelliklerine etkisinin belirlenmesi için 0,05 önem düzeyinde ($P < 0,05$) tek yönlü varyans analiz (ANOVA) yapılmış ve ortalamalar Tukey testi ile karşılaştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Taze saray helvasının nem içeriği yağ bazda %1,88 ve su aktivitesi 0,21 olarak ölçülmüştür. Saray helvasının adsorpsiyon izotermi Şekil 1'de gösterilmektedir. Saray helvası çözünür katılar ve polimerik bileşenler içeren gıdalarda gözlenen tipik sigmoid bir izoterm eğrisi göstermiştir (Mathlouthi ve Roge, 2003). Bu tip izoterm eğrisi çeşitli şekerli ürünler için de bildirilmiştir (Ergun vd., 2010). Bağıl nem %22-65 aralığında

değiştirildiğinde ürünün nem içeriği fazla değişmemiş, ancak %65'ten yüksek bağıl nemlerde önemli düzeyde artmıştır. Bu durumun kristal halde sukrozun bulunması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Katıların kristal halde iken suyu sadece yüzeyde hidrojen bağları ile bağlayabildiği ve bu nedenle su aktivitesinin düşük ve orta bağıl nemlerde fazla artmadığı, ancak yüksek bağıl nemlerde kristallerin yüzeyden çözünmeye başlaması ile su aktivitesinin önemli düzeyde arttığı bildirilmiştir (Ergun vd., 2010). Öte yandan

izotermeler kristal sukrozun izotermi ile tam olarak benzerlik göstermemektedirler. Kristal sukroz düşük ve orta bağıl nemlerde neredeyse sabit nem içeriğindedir, %80 bağıl nemde ise nem içeriğinde keskin bir artış göstermektedir, yani J harfi şeklindedir (Mathlouthi ve Roge, 2003). Bu durumun örneklerde bulunan nişasta ve gluten gibi polimerik bileşenlerden dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 1. Saray helvasının 25 ve 35°C'de elde edilen adsorpsiyon izotermeleri
Figure 1. Adsorption isotherms of palace halva at 25 and 35 °C

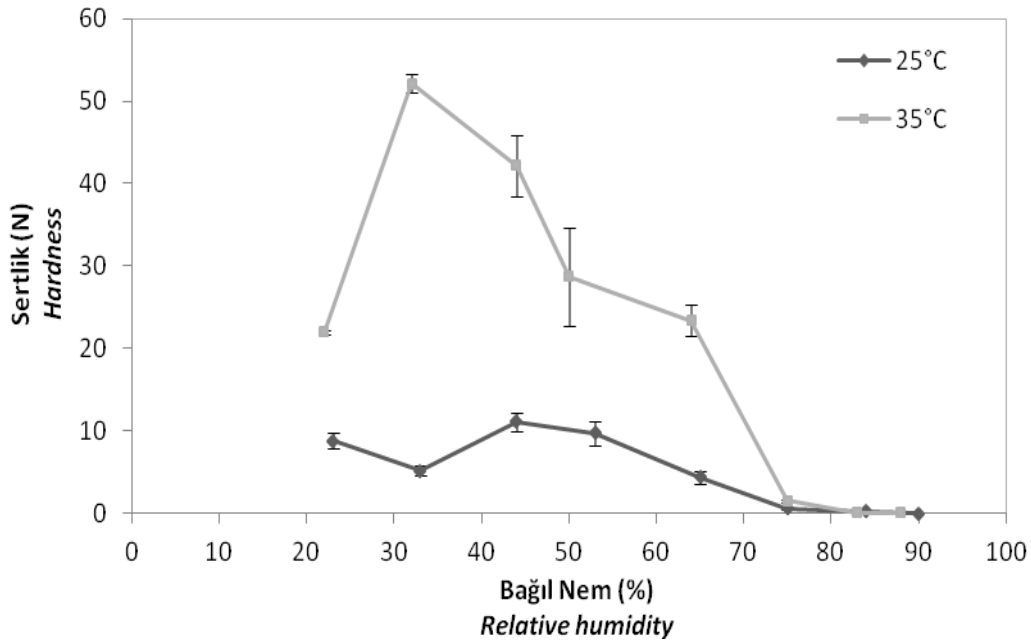
Saray helvasının denge nemine gelme süresi literatürde bildirilen sürelerle benzer bulunmuştur. Çikolatalı gevrek gofret tipi kurabiyelerde denge nemine gelme süresi 21 gün olarak bildirilmiştir (Payne ve Labuza, 2005). Örneklerin dengeye gelme süresi uzun olduğunda bazı bağıl nemlerde hal değişimi meydana gelebilmektedir. Bu durum, adsorpsiyon izotermelerinin kullanımında gözönünde bulundurulmalıdır. Örneklerin denge nemine gelmesi için gereken süre kısaltılarak bu durum önlenebilir. Bunun için örnek miktarı azaltılabilir ve örneğin dinamik koşullarda dengeye ulaşması sağlanabilir.

Dokusal değişimler

Taze saray helvasının depolama başlangıcında gevrek, kırılgan ve ağızda dağılan bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Saray helvasının depolama başlangıcında sertlik değeri 1.2 ± 0.13 N olarak belirlenmiştir. Her iki sıcaklıkta da nem içeriğindeki artışla birlikte, sertlikte önce artış daha sonra azalış gözlenmiştir (Şekil 2). En yüksek sertlik değeri 25°C'de %44 bağıl nemde, 35°C'de %32 bağıl nemde saptanmıştır. Depolama sıcaklığı 25°C olduğunda, %44 bağıl nemdeki örneğin sertliği %23 ve 53 bağıl nemdeki örneklerin sertliğine istatistiksel olarak benzer bulunmuştur. Yüksek bağıl nem değerlerinde (≥ 75) dengeye getirilen saray helvası

numunelerinin krema gibi kıvamlı akışkan bir yapı kazandığı ve yayıldığı gözlenmiştir. Bu bağıl nem değerlerinde örneğin sertliğinin taze ürünün sertliği ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak bağıl nemin artışı, ürünün yapısının taze ürünün yapısından çok farklı bir hale gelmesine

sebepe olmuştur. Sertlikte 25°C sıcaklıkta bağıl neme bağlı olarak meydana gelen değişimler Martínez-Navarete vd. (2004) tarafından gofret için bildirilen değişime benzer bulunmuştur.



Şekil 2: Saray helvasının 25 ve 35°C'de depolama sonrasında sertlik değerleri.

Figure 2. Hardness values of palace halva at 25 and 35 °C

Renk değişimi

Saray helvasının L*, a* ve b* değerleri üzerinde bağıl nemin ve sıcaklığın önemli düzeyde etkisinin olduğu saptanmıştır (Çizelge 1). L* değeri bağıl nem arttıkça azalmış, bu da örneklerin matlaştığını göstermiştir. Bağıl nem arttıkça a* değeri artmış yani ürünün kırmızılığı artmıştır. Sarılıktaki değişimi gösteren b* değeri ise %50-53 bağıl neme kadar bir artış göstermiş, daha sonra sabit kalmış ve %83-90 bağıl nemlerde ise azalmıştır. Ancak istatistiksel olarak 25°C'de %44-75 bağıl nemlerde, 35°C'de ise %22-64 bağıl nemlerde elde edilen b* değerleri benzer bulunmuştur.

Toplam renk değişimi incelendiğinde iki sıcaklık için de %64-65 bağıl nem değerlerine kadar hafif

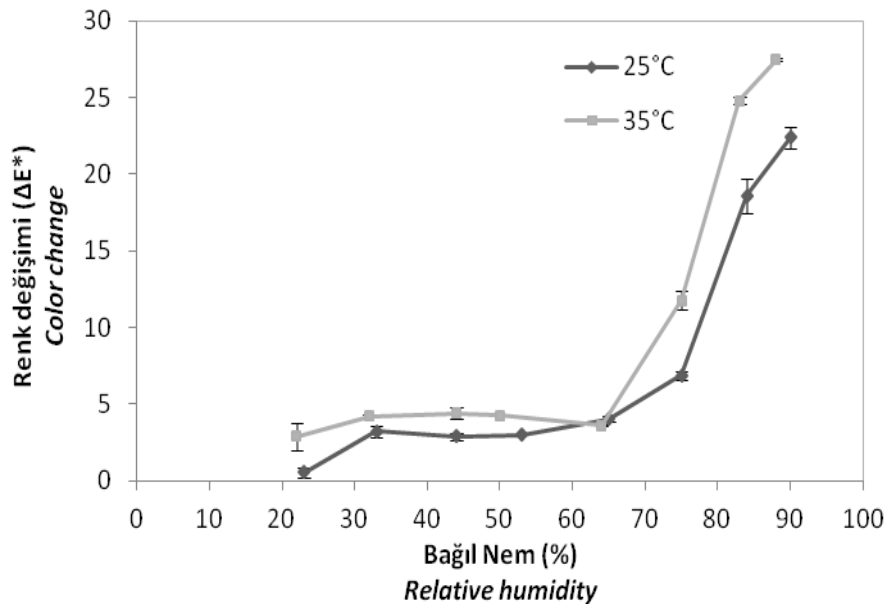
bir renk değişimi ve bu bağıl nemden daha yüksek bağıl nemlerde ise önemli düzeyde bir renk değişimi olduğu görülmektedir (Şekil 3). Saray helvasının bileşiminden dolayı Maillard esmerleşme reaksiyonunun renk değişimine sebep olduğu düşünülmektedir. Sherwin ve Labuza (2003) tarafından yapılan bir çalışmada 25°C'de depolanan model sistemlerde en yüksek esmerleşme reaksiyonu hızının 0.65-0.75 su aktivitesi değerlerinde görüldüğü bulunmuştur. Bu çalışmada da, esmerleşme reaksiyonu için optimum su aktivitesi değerlerinde renkteki değişim yüksek düzeyde meydana gelmiştir. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı arttığı için 35°C'de meydana gelen renk değişimi 25°C'deki renk değişimine göre daha fazla olmuştur.

Çizelge 1. Saray helvasının 25 ve 35°C'de renk değerleri^{1,2}
 Table 1. Color values of palace halva at 25 and 35°C^{1,2}

25 °C				35 °C			
Bağıl nem (%) Relative humidity	L*	a*	b*	Bağıl nem (%) Relative humidity	L*	a*	b*
Kontrol Control	80.37±0.73 ^a	-0.46±0.05 ^a	14.84±0.28 ^a	Kontrol Control	80.37±0.73 ^a	-0.46±0.05 ^a	14.84±0.28 ^{ab}
23	80.32±1.35 ^a	-0.45±0.04 ^a	14.80±0.76 ^a	22	78.52±0.50 ^{ab}	-0.35±0.05 ^a	16.98±1.50 ^c
33	77.43±1.16 ^a	-0.35±0.05 ^a	16.15±0.19 ^{ab}	32	77.40±0.86 ^b	0.37±0.05 ^b	17.72±0.57 ^c
44	77.90±0.61 ^a	-0.32±0.02 ^a	16.34±0.67 ^b	44	77.24±0.24 ^b	0.83±0.14 ^c	17.64±0.44 ^c
53	77.89±1.02 ^a	0.24±0.09 ^b	17.26±0.20 ^b	50	77.81±0.84 ^{ab}	0.99±0.10 ^c	17.95±0.37 ^c
65	77.11±0.55 ^{ab}	0.37±0.05 ^b	17.06±0.48 ^b	64	78.76±1.39 ^{ab}	0.99±0.17 ^c	17.63±0.63 ^c
75	73.80±1.03 ^b	1.00±0.05 ^c	16.25±0.11 ^b	75	69.06±1.53 ^c	2.45±0.08 ^d	16.21±0.48 ^{ac}
84	61.96±2.18 ^c	1.13±0.23 ^c	12.90±0.33 ^c	83	55.93±1.05 ^d	3.44±0.24 ^e	13.23±0.75 ^b
90	58.25±1.60 ^d	1.19±0.07 ^c	11.90±0.29 ^c	88	53.27±0.84 ^d	3.84±0.10 ^f	13.77±0.22 ^b

¹ Ortalama ± standart sapma

² Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak birbirlerinden farklıdır ($P < 0.05$).

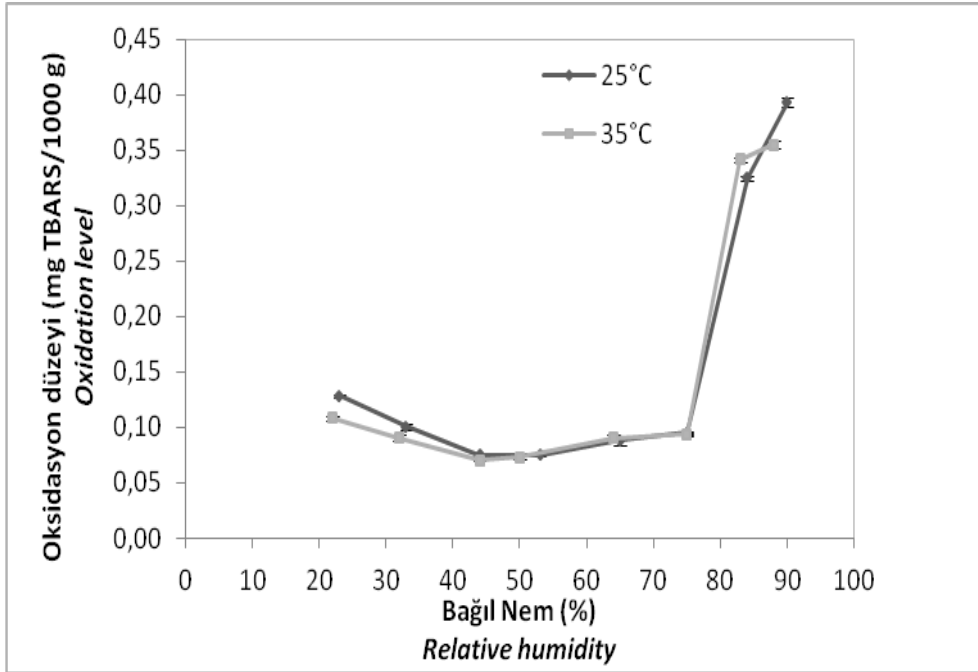


Şekil 3. Saray helvasında 25 ve 35°C'de depolama sonrasında renk değişimi
 Figure 3. Color change in palace halva after storage at 25 and 35°C

Oksidasyon

İçerdiği yağ ve su aktivitesi sebebiyle saray helvasında oksidasyon meydana gelmesi beklenmektedir. Saray helvası numunelerinde depolama sonrasında TBARS değerindeki değişimler Şekil 4'de gösterilmiştir. Taze saray helvasının 0.134 mg TBARS/1000 g değerine sahip olduğu bulunmuştur. Yağ oksidasyonu bağıl nem %44-53 aralığında olduğunda en düşük düzeyde gerçekleşirken, daha düşük ve yüksek bağıl nem koşullarında artış göstermiştir. Bu

durum oksidasyon-su aktivitesi ilişkisiyle uyumludur. Yağ oksidasyonunun hızı 0.4 su aktivitesi civarında minimum iken bu değerden düşük ve yüksek su aktivitelerinde artmaktadır. Düşük ve orta bağıl nemlerde yağın matris tarafından korunduğu söylenebilir. Ancak oksidasyon düzeyinin özellikle %75'ten yüksek bağıl nemlerde yüksek bir artış gösterdiği görülmektedir.



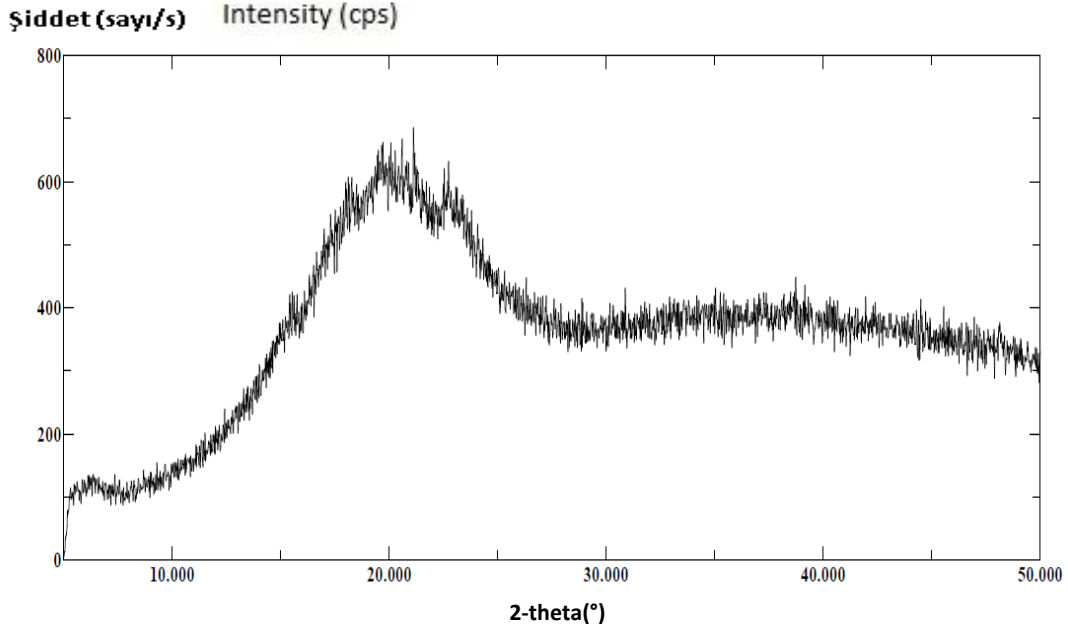
Şekil 4: Saray helvasında 25 ve 35°C'de depolama sonrasında oksidasyon düzeyi

Figure 4. Oxidation in palace halva after storage at 25 and 35 °C

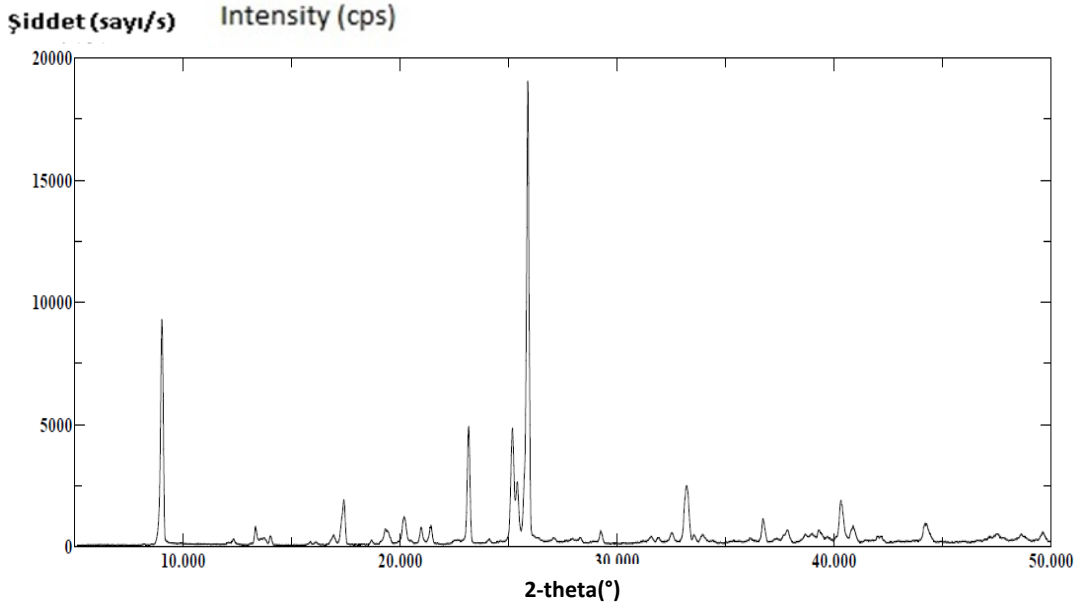
Yağ oksidasyonu sonucunda meydana gelen acılaşma bir gıda ürünüde kabul edilebilirliği olumsuz yönde etkiler. Yağ oksidasyonu hem düşük hem de yüksek su aktivitesinde gerçekleşebileceğinden üründeki nem değişimi kontrol altında tutulmalıdır (Labuza ve Hyman, 1998). Düşük su aktivitesine sahip olan saray helvası yağ oksidasyonu riski taşımaktadır ve yüksek nemli ortamda depolanmasıyla bu risk daha da artmaktadır.

Hal değişimi

X-ışını kırınımı ölçümlerinde, camsı yapıdaki maddelerin net pikler göstermeyip her açıda tepki vermesi, kristal yapıda ise maddeye bağlı olarak belirli açılarda net pikler vermesi beklenir. Taze saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği Şekil 5'de gösterilmiştir. Bu grafiğe göre saray helvasının taze iken camsı halde olduğu belirlenmiştir. Saray helvasının temel bileşenlerinden olan ve hal değişimine sebep olan sukrozun kristal yapıdaki X-ışını kırınımı grafiği Şekil 6'da gösterilmiştir.



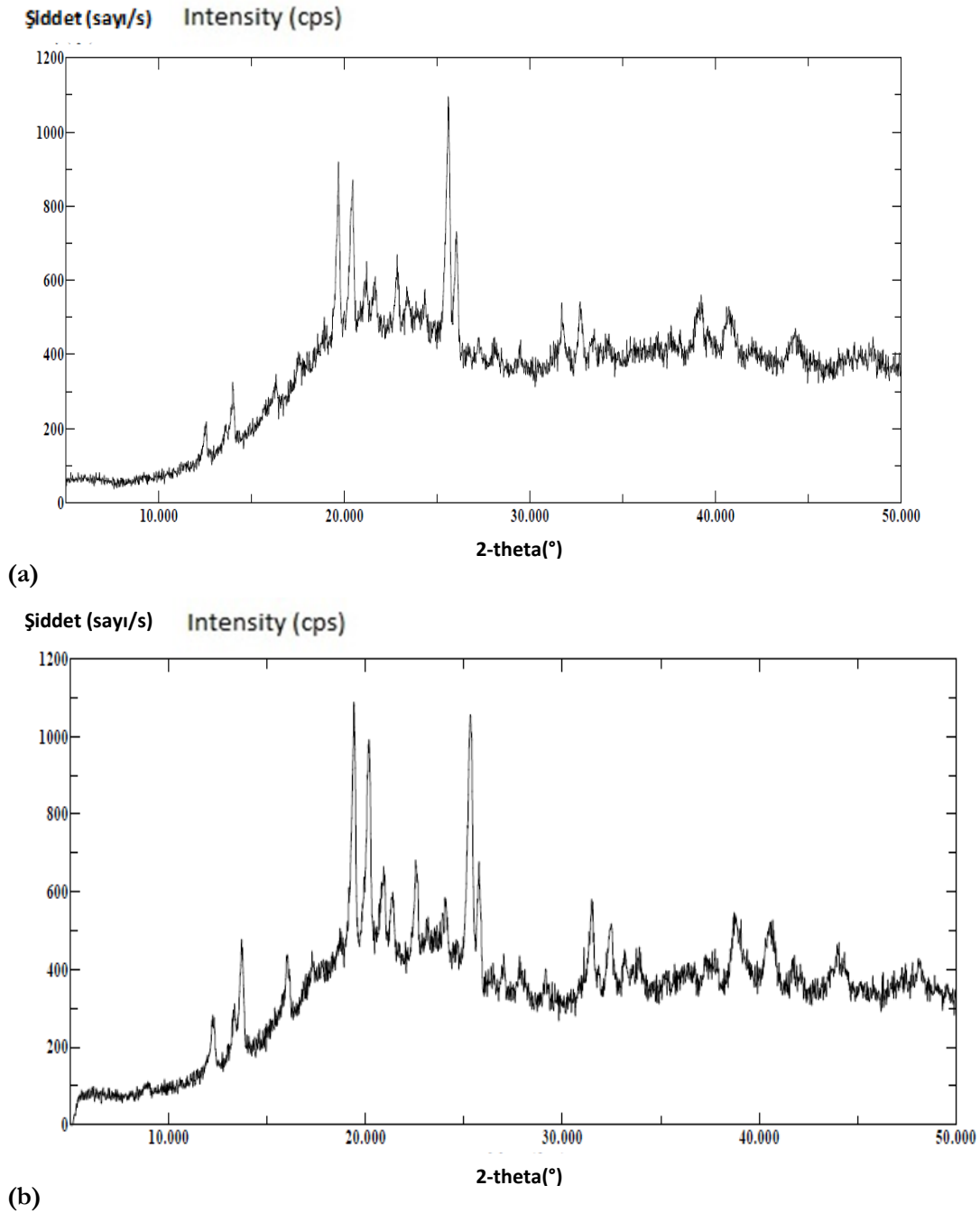
Şekil 5: Taze saray helvasının X-ışını kırınımı grafiği
Figure 5. X-ray diffraction profile of fresh palace halva



Şekil 6: Kristal sukrozun X-ışını kırınımı grafiği
Figure 6. X-ray diffraction profile of crystalline sucrose

Saray helvasında meydana gelen sertleşmenin sebebini açıklayabilmek için sertlikte en fazla değişim gözlenen bağıl nemlerdeki örneklerde X-ışını kırınımı ölçümleri yapılmıştır. Depolama sıcaklığı 25°C iken %23 ve 33 bağıl nemlerde camsı yapı ve %54 bağıl nemde kristal yapı

gözlenmiştir (Şekil 7a). Sıcaklık 35°C olduğunda ise, %22 bağıl nemde camsı yapı ve %32 ve 50 bağıl nemlerde kristal yapı saptanmıştır (Şekil 7b). Kristalize örneklerin X-ışını kırınımı grafiklerinde kristal sukrozun pik gösterdiği açılarda pikler görülmüştür.



Şekil 7: Kristalizasyon gözlenen sarayı helvası numunelerinin X-ışını kırınımı grafikleri, (a) 25°C-53%, (b) 35°C-32.

Figure 7. X-ray diffraction profile of crystallized palace halva, (a) 25°C-54%, (b) 35°C-32.

Elde edilen sonuçlara ve literatürde yayınlanan sukroz ve un bileşenleri gluten ve nişastanın hal grafiklerine dayanarak sarayı helvasında yapının oluşumu ve depolama sırasında değişimi açıklanabilir (Roos, 2010). Sarayı helvası

üretiminde ürün yapısı üç aşamada oluşturulmaktadır. Birinci aşamada şeker-su-sitrik asit karışımı 160-170°C'ye ısıtılmaktadır. Isıtma işleminde şeker çözündürülmekte ve konsantre edilmektedir. Aynı zamanda şeker karamelize

olmakta ve kısmi inversiyon meydana gelmektedir. Şeker çözündükten sonra karıştırma sonlandırılmakta, kaynama başlamakta ve kaynatma işlemi 160-170°C'de sonlandırılmaktadır. Bu işlem sırasında su kaybı olmakta ve şeker konsantre olmaktadır. Sukrozun hal grafiğine bakıldığında kaynama sıcaklığı 170°C olduğunda nem içeriğinin %5'ten düşük olacağı tahmin edilmektedir (Hartel vd., 2011). Karışım bu durumda aşırı doymuş viskoz bir çözelti haldedir. Kaynatma sonrasında şeker çözeltisi soğuk bir yüzeye dökülerek hızla elle şekil verilebilecek bir sıcaklığa soğutulmaktadır. Nem içeriği %5'ten düşük olan şeker çözeltisinin oda sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta kauçuğumsu halde olacağı düşünülmektedir. Çözeltinin viskozitesi çok yüksektir, ancak germe (çekme) ve katlama işlemleri sırasında hava yapı içine girerek yapı yumuşamaktadır. Germe ve katlama işlemleri sırasında hem şeker kitlesi hem de hava kabarcıkları uzatılarak şeker ve hava katmanları oluşmakta ve sonuçta macun kıvamında bir yapı elde edilmektedir.

Üretimde ikinci aşamada, un ve tereyağı karışımı kavrulmaktadır. Kavurma işleminde ürünün sıcaklığının 100-140°C civarlarında olduğu varsayılabilir. Bu ısıtma işleminde ortamda, tereyağı ve undan gelen su bulunmakta ve karışımın yaklaşık %14 civarında bir nem içeriğine sahip olması beklenmektedir. Bu nem içeriği hem glutenin hidrasyonu hem de nişastanın jelatinizasyonu için yeterli değildir. Nişasta büyük oranda granül içinde kalacak ve proteinle etkileşime girmeyecektir (Kulp vd., 1991; Belcourt ve Labuza, 2007). Bu nedenle bu iki bileşen tarafından ağ yapısı oluşturulamayacağı ancak destekleyici dolgu maddeleri olarak yapıda yer alacakları düşünülmektedir (Kulp vd., 1991). Sıcaklık değişimlerine bağlı olarak nişasta ve gluten de hal değişimi gösterebilirler. Kavurma işlemi sonunda nemi azaltılmış bir un-tereyağı karışımı elde edilmektedir.

Üçüncü aşamada, macun kıvamındaki şeker hamuru ve kavrulmuş un-tereyağı karışımı sıcak bir yüzeyde birleştirilmekte ve germe ve katlama yapılarak uzamış şeker katmanları arasına un-yağ karışımı eklenmektedir. Bu işlem sırasında un ve

yağ, hava kabarcıkları ile de yer değiştirecektir. Ürün oda sıcaklığına soğutulurken yaklaşık %2 nem içeriğinde şeker camsı hale geçecektir. Bu şekilde camsı şeker, nişasta, gluten, yağ ve hava kabarcıklarından oluşan bir yapı oluşmaktadır. Hava kabarcıklarının protein ve yağ tarafından stabilize edilebildiği bildirilmiştir (Hartel ve Nowakowski, 2017). Undaki nişasta ve gluten ile yağ, şeker liflerini kaplayarak yapışmalarını engellemekte ve dış ortamdan koruyan bir bariyer görevi görmektedirler (Hartel ve Nowakowski, 2017).

Bir gıdanın Tg değeri nem içeriği arttıkça düşmekte ve içerdiği bileşenlerin molar kütlesi arttıkça yükselmektedir. Susuz sukrozun Tg değeri 62-70°C iken, %2.5 nem içeriğinde 60°C ve %5 nem içeriğinde 25°C olarak bildirilmiştir (Hartel vd., 2011; Kawai, 2018). Yüksek molekül ağırlıklı nişasta ve glutenin katkıları da düşünülecek olursa saray helvasının Tg değeri 60°C'den yüksek olacaktır (Payne ve Labuza, 2005). Ortamdan nem alımı sonucunda Tg değeri düşecek ve belirli bir kritik nem içeriğinde oda sıcaklığına ulaşacaktır. Bu durumda camsı/kauçuğumsu hal değişimi oda sıcaklığında meydana gelecektir. Kauçuğumsu halde yapışkanlık artacak şeker lifleri birleşerek yapının bütünleşmesine sebep olacaktır, bu durum bağıl nem artışına bağlı olarak saray helvasının sertliğinde görülen artışı açıklamaktadır. Nem, nişasta ve gluten tarafından da adsorbe edilerek iç yapışkanlığı arttıracak ve bu da sertlik artışına katkıda bulunacaktır. Kauçuğumsu halde moleküler hareketliliğin artması sonucunda başta şeker kristalizasyonu olmak üzere tüm bozulma reaksiyonlarının hızı artacaktır. Depolama sıcaklığı artırıldığında da tüm bozulma reaksiyonlarının hızı artacaktır. Kristalizasyonun başladığı bağıl nemlerde üründe maksimum sertlik gözlenmiş ve 35°C'deki sertlik değerleri 25°C'deki değerlerden daha yüksek bulunmuştur.

Maksimum sertliğin gözlemlendiği bağıl nemlerden daha yüksek bağıl nemlerde kristalizasyon daha yüksek düzeyde meydana gelmiş, buna bağlı olarak yapının bütünlüğünün azalması ve kırılabilirliğinin artması sonucunda sertlikte bir düşüş gözlenmiş olabilir. Ürünün %65 bağıl

nemde, nem içeriği sıcaklığa bağlı olarak %5-8 civarındadır, bu nem içeriğinde sukroz aşırı doymuş viskoz amorf çözelti yapıdadır (Hartel vd., 2011). Nem içeriği arttıkça sukroz konsantrasyonu azalacak ancak halen aşırı doymuş bir çözelti olacaktır. Çözelti konsantrasyonu azaldıkça yapışkanlığı ve viskozitesi de azalacak, artan moleküler hareketlilik sonucunda daha fazla kristalizasyon meydana gelecektir. Ancak aynı zamanda sukroz kristalleri nem içeriği arttıkça yüzeyden kısmen çözünmeye başlayacaktır. Bütün bu değişimler sonucunda %75 ve üzerindeki bağıl nemlerde ürünün iç yapışkanlığı azalmış, parçacıklı ve kendi ağırlığını taşıyamayan akışkan bir yapı ortaya çıkmıştır. Sıcaklık 35°C olduğunda, tereyağının erimesi de yapının yumuşamasına katkıda bulunmuştur.

Kristalizasyon hızının bağıl nemdeki artış ile birlikte arttığı bildirilmiştir. Sukrozun oda sıcaklığında %33.6 bağıl nemde depolandığında 2 gün sonra, %28.2 bağıl nemde ise 42 gün sonra kristalize olduğu, %11.8 bağıl nemde ise 800 gün sonra bile kristalize olmadığı bildirilmiştir (Makower ve Dye, 1956; Payne ve Labuza, 2005). Labuza ve Labuza (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, pamuk şekerin %0.05 nem içeriğinde ve %11 bağıl nemde 25°C'de 1 yıl kristalize olmadığı, %33 bağıl nemde ise 3 gün sonra yapının çöktüğü ve kauçuğumsu kristal, kumsu ve yapışkan bir yapı oluştuğu bildirilmiştir. Bu durum %33 bağıl nemde nem içeriğinin artışına bağlı olarak Tg değerinin oda sıcaklığının altına düşmesi ve kristalizasyonun meydana gelmesi ile açıklanmıştır. Gevrek kurabiyede yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Payne ve Labuza, 2005). Gevrek kurabiyede nem içeriği %6.44 ve su aktivitesi 0.44 olduğunda Tg değeri 13°C'ye düşmüş, oda sıcaklığında gevrekliğin kaybolduğu ve kristalizasyon meydana geldiği gözlenmiştir. Yumuşak kurabiyede, sukrozun Tg değerini ve sertlikteki değişimleri etkilediği bildirilmiştir (Kawai vd., 2014). Saray helvasında ise camsı yapı, 25°C'de %33 bağıl nemde denge nemine gelme süresi (14 gün) boyunca korunmuştur. Saray helvası bileşiminde bulunan ilave un ve yağdan dolayı pamuk şekere göre daha dayanıklı bir yapıya sahiptir. Un

bileşenleri Tg değerini yükseltirken, un ve yağ nem bariyeri olarak şekerin nem almasını geciktirebilirler. Ancak sıcaklık 35°C olduğunda, sıcaklık artışı ile viskozite azalmış, moleküler hareketlilik artmış ve %32 bağıl nemde kristalizasyon meydana gelmiştir. Viskozitenin azalmasında ve moleküler hareketliliğin artmasında tereyağının erimesinin de etkili olabileceği düşünülmektedir.

Gofrette yapılan bir çalışmada, %6-11 arasındaki nem içeriğinin ürünün camsı halde ve istenen gevreklikte olmasını sağlarken, bu aralığın altındaki nem içeriklerinde istenmeyen kırılğan camsı bir yapı, üzerindeki nem içeriklerinde ise ürünün kauçuğumsu halde olduğu bulunmuştur (Martinez-Navarrete vd., 2004). Gofrette camsı/kauçuğumsu hal değişimi için 20°C'deki kritik bağıl nem ve nem içeriği sırasıyla %59.1 ve %11.8 olarak bildirilmiştir. Bu çalışmada ise, saray helvasının 25°C'de %54 bağıl nem ve %6.9 nem içeriğinde kristal halde olduğu bulunmuştur. Sıcaklık 35°C olduğunda ise %33 bağıl nem ve %4.5 nem içeriği kristalizasyonun başlaması için yeterli olmuştur.

Bağıl nem arttıkça üründe esmerleşme ve oksidasyon artmış, özellikle bağıl nem %65 ve üzerinde olduğunda yüksek düzeyde renk değişimi ve oksidasyon meydana gelmiştir. Bu iki reaksiyonun su aktivitesi ile ilişkileri bilinmektedir. Buna ilaveten, camsı halde yapı içinde yağ oksijenden korunmuş ancak özellikle %75'ten yüksek bağıl nemlerde yapının dağılması, moleküler hareketliliğin artması ve yağın oksijene daha açık hale gelmesiyle reaksiyon hızı önemli düzeyde artmıştır (Hartel ve Nowakowski, 2017).

SONUÇ

Saray helvasının kalitesi, depolama sıcaklığı ve bağıl nemden önemli düzeyde etkilenmektedir. Ürünün yapısında sıcaklık ve bağıl nemden kaynaklanan dalgalanmalar sonucu oluşan değişimler üründeki bozulmaları da hızlandırmıştır. Ürünün sertliği %75'ten düşük bağıl nemlerde artarken, %75 ve üzerindeki bağıl nemlerde azalmıştır. Üründe bağıl nem artışına bağlı olarak oluşan Maillard reaksiyonu ürünün fildişi renginin mat ve kahverengiye dönüşmesine sebep olmuştur. Üründe %44-53 bağıl nemlerde

oksidasyon düzeyi minimumdur, bu değerlerin altındaki ve üstündeki bağıl nemlerde oksidasyonda artış saptanmıştır.

Saray helvasının bileşiminde bulunan yüksek orandaki şeker ürününün hal ve yapısında başlıca etkili bileşendir. Un ve yağ bileşenlerinin de yapının korunmasında ve değişiminde etkileri bulunmaktadır. X-ışını kırınımı ölçümleri ile saray helvasının taze iken camsı halde olduğu ve bağıl nem ve sıcaklık artışına bağlı olarak kristalize olabildiği belirlenmiştir. Üründeki bu hal değişimi kalitedeki değişimleri tetiklemiştir. Saray helvasının kalitesinin korunması için, depo sıcaklığı ve bağıl nemi kontrol altında tutulmalı, uygun bir ambalaj ile muhafaza yapılarak nem değişimi engellenmelidir. Bu çalışmada elde edilen veriler saray helvası ve benzer ürünlerin üretimi ve depolanması sırasında kalitenin korunması ve dayanıklılığın geliştirilmesinde kullanılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 34426 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Belcourt, L.A., Labuza, T.P. (2007). Effect of raffinose on sucrose recrystallization and textural changes in soft cookies. *J Food Sci*, 72(1): C65-C71.

Bhandari, B.R., Howes, T. (1999). Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *J Food Eng*, 40(1-2): 71-79.

Bourne, M.C. 2002. *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement*. 2nd ed. Academic Press, California, the USA, 423 p.

Ergun, R. Lietha, R. Hartel, R.W. (2010). Moisture and shelf life in sugar confections. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 50(2): 162-192.

Hartel, R.H., Ergun, R., Vogel, S. (2011). Phase/state transitions of confectionery sweeteners: Thermodynamic and kinetic aspects. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 10: 17-32.

Hartel, R.W., Labuza, K., Labuza, T.P., 2013. Shelf life of high-moisture confections: the case of the hardening marshmallow. *The Manufacturing Confectioner*, 93(3): 50-54.

Hartel, R.W., Nowakowski, C.M. (2017). Non-equilibrium states in confectionery. In: *Non-Equilibrium States and Glass Transitions in Foods*, Bhandari, B., Roos Y.H. (ed.), Woodhead Publishing, the UK, pp. 283-301.

Karaman, B., Tamer, C.E., Aydoğan, N., Çopur, Ö.U. (2004). Geleneksel gıdalarımızdan pişmaniye, cezerye ve pestil. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, 23-24 Eylül 2004, Van, Türkiye, 448 s.

Kawai, K. (2018). Glass transition properties and quality control of food. *J Food Eng*, 19(1): 9-14.

Kawai, K., Toh, M., Hagura, Y. (2014). Effect of sugar composition on the water sorption and softening properties of cookie. *Food Chem*, 145: 772-776.

Kulp, K., Olewnik, M., Lorenz, K., Collins, F. (1991). Starch functionality in cookie systems. *Starch*, 43(2): 53-57.

Labuza T.P. (1984). *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota, USA, 150 p.

Labuza, T.P., Hyman, C.R. (1998). Moisture migration and control in multi-domain foods. *Trends Food Sci Technol*, 9(1): 47-55.

Labuza, T.P., Labuza, P.S. (2004). Influence of temperature and relative humidity on the physical states of cotton candy. *J Food Process Preserv*, 28(4): 274-287.

Makower, B., Dye, W.B. (1956). Equilibrium moisture content and crystallization of amorphous sucrose and glucose. *J Agric Food Chem*, 4: 72-77.

Martínez-Navarrete, N., Moraga, G., Talens, P., Chiralt, A. (2004). Water sorption and the plasticization effect in wafers. *Int J Food Sci Technol*, 39(5): 555-562.

Mathlouthi, M., Roge, B. (2003). Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders, *Food Chem*, 82: 402-417.

Mendenhall, H., Hartel, R.W. (2016). Protein content affects caramel processing and properties. *J Food Eng*, 186: 58-68.

- Mendenhall, H.N., Hartel, R.W. (2014). Control of caramel texture through formulation. *The Manufacturing Confectioner*, 94(1): 57-67.
- Payne, C.R., Labuza, T.P. (2005). Correlating perceived crispness intensity to physical changes in an amorphous snack food. *Drying Technol*, 23(4): 887-905.
- Roos, Y.H. (2010). Glass transition temperature and its relevance in food processing. *Annu Rev Food Sci Technol*, 1: 469-496.
- 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. *J Food Sci*, 68(2): 588-593.
- Subramaniam, P. (2000). Confectionery products. *The Stability and Shelf-Life of Food*, Kilcast, D. ve Subramaniam, P. (Ed.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, pp. 222-248.
- Tarladgis, B.G., Watts, B.M., Younathan, M.T. (1960). A Distillation Method for the Quantitative Determination of Malonaldehyde in Rancid Foods. *J Am Oil Chem Soc*, 37(1): 44-48.
- Telis, V.R.N., 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 Biophys*, 4(2): 83-93.
- TSE. (1992). TS 9999 Saray Helvası Standardı. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, Türkiye.