

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

57505

**KAKAONUN ALKALİZASYONUNA ETKİ EDEN
FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Kim. Müh. Ayşe GÜRSÜ

F.B.E. Kimya Anabilimdalı Analitik Kimya Programında

hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR

İSTANBUL , 1996

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	I
TABLO LİSTESİ	III
TEŞEKKÜR	IV
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
1. GİRİŞ	
1.1. KAKAO AĞACI	1
1.2. KAKAO ÇEKİRDEĞİ	1
1.3. KAKAO BİLEŞENLERİ	2
1.4. KAKAO LİKÖRÜ	4
1.5. ÇÖZÜNEN KAKAO	4
1.6. GIDA MADDELERİ TÜZÜĞÜNÜN KAKAO İLE İLGİLİ MADDELERİ	5
1.6.1. Çekirdek Kakao	5
1.6.2. Kakao Kitlesi	5
1.6.3. Kakao Tozu	5
1.6.4. Çözünen Kakao	5
2. ALKALİZASYON	6
2.1. ALKALİZASYON YÖNTEMLERİ	7
2.1.1. Çekirdeğin Alkalizasyonu	7
2.1.1.1. Kavrma sıcaklığı	8
2.1.1.2. Baz Miktarı ve Konsantrasyonu	9
2.1.2. Kakao Likörünün Alkalizasyonu	9
2.1.3. Kakao Kekinin Alkalizasyonu	11

2.2.	KAKAO ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ İÇİN YAPILAN ANALİZLER	12
2.2.1.	Kakao Yağında Sabunlaşmayan Maddelerin Eter Yönteniyle Tayini	12
2.2.2.	Serbest Yağ Asidi Tayini	13
2.2.3.	Sabunlaşma İndisi ve Tayini	14
2.2.4.	Potansiyometrik Yöntemle Kakao Yağında pH Ölçümü	15
2.2.5.	Kakaoda Kül Tayini	15
2.2.6.	Kakaoda Yağ Tayini	16
3.	DENEL BÖLÜM	17
3.1.	KULLANILAN MADDELER VE ÇÖZELTİLER	17
3.2.	KULLANILAN GEREÇLER	18
3.3.	KAKAO LİKÖRÜNDE SERBEST ASİT TAYİNİ	18
3.4.	ALKALİZASYON DENEMELERİ	19
3.4.1.	Karbonat Miktarı İle Renk Değişimi	20
3.4.2.	K_2CO_3 Konsantrasyonu İle Renk Değişimi	20
3.4.3.	Reaksiyon Sıcaklığı İle Renk Değişimi	21
3.4.4.	Alkalizasyon Süresi İle Renk Değişimi	22
3.4.5.	Su Miktarı İle Renk Değişimi	22
3.4.6.	Sabit Su ve Değişik Karbonat Miktarı İle Renk Değişimi	23
3.4.7.	Yağ Asidi İlavesinden Sonra Alkalizasyon	24
3.4.8.	Renk ölçülmesi	25
	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
	KAYNAKLAR	30
	EKLER	31
	ÖZGEÇMİŞ	32

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1. Winton, Silverman ve Bailey'nin araştırmalarına göre kavrulmuş kakao çekirdeği, kabuğu ve ticari kakao için analitik veriler.	3
Tablo 2.1. Kakao ekirdeğinin alkalizasyonu	8
Tablo 2.2. Kesikli proseste yapılmış alkalizasyon	10
Tablo 2.3. Flash prosesinde yapılmış alkalizasyon	10
Tablo 3.1. 50 gr. kakao likörü ve değişik hacimlerde 1M potasyum karbonat çözeltisi ile yapılan alkalizasyon	20
Tablo 3.2. 50 gr. kakao likörü ve değişik konsantrasyonlarda 25 mL potasyum karbonat ile yapılan alkalizasyon	21
Tablo 3.3. 50 gr. kakao likörü ve 20 mL 1M potasyum karbonat çözeltisi kullanılarak bir saat süre ile değişik sıcaklıklarda yapılan alkalizasyon	21
Tablo 3.4. 50 gr. kakao likörü ve 20 mL 1M potasyum karbonat çözeltisi kullanılarak bir saat süre ile 80°C'de değişik sürelerde yapılan alkalizasyon	22
Tablo 3.5. 50 gr. kakao likörü, 5 mL 4M potasyum karbonat çözeltisi kullanılarak bir saat süre ile 80°C'de değişik su miktarları ile yapılan alkalizasyon	23
Tablo 3.6. 50 gr kakao likörü ile 80°C'de bir saat süre ile değişik su ve 4M potasyum karbonat hacimleri ile yapılan alkalizasyon	24
Tablo 3.7. Palmitik asit katılmış kakao likörünün bir saat süre ile 80°C'de alkalizasyonu	25
Tablo 3.8. Çeşitli örneklerin renkleri	26

TEŐEKKÖR

Tezimin hazırlanmasında bilgi ve deneyimleriyle yol gösterip, destek olan değerli hocam Prof. Dr. Hüseym AFŞAR'a ,

Yardımlarını esirgemeyen Betöl AYCAN, Yıldız Teknik Üniversitesi Analitik Kimya bilim dalı araştırma görevlileri Özlem AKSU ve Banu ERATİK'e,

Yazımındaki yardımlarından dolayı eşim Ufuk GÜRSU'ya teşekkür ederim.

Ayşe GÜRSU

ÖZET

KAKAONUN ALKALİZASYONUNA ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, kakao likörünün alkali (K_2CO_3) ile değişik sıcaklık ve sürelerde reaksiyona girmesi sonucu oluşan renkler incelendi ve istenilen rengin elde edilmesi için gerekli koşullar araştırıldı. Bu amaçla değişik konsantrasyonlarda alkali kullanıldı.

Denemeler 50 gr. kakao likörünün 20 mmol K_2CO_3 ile $80^\circ C$ 'da bir saat süreli reaksiyonu sonunda çoğunlukla istenen kıvılcık kahve rengine ulaşıldığını gösterdi . Bu baz miktarı, kakao liköründeki serbest yağ asidinin % 70'ini nötralize eden alkali miktarıdır.

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar sayesinde, endüstride halen laboratuvar denemeleri ile arzu edilen rengine ulaşma koşulları, ham kakaoda serbest asid miktarına bağlı olarak yapılacak hesaplama ile tespit edilebilecektir.

ABSTRACT

STUDIES ON FACTORS EFFECTING CACAO ALKALIZATION

In this study, the color of cacaos obtained from the reactions between cacao liquor and alkali (K_2CO_3) at different temperatures and reaction times are examined and necessary conditions for obtaining the desired color are investigated .For this purpose alkali at several concentrations are used .

Experiments showed that at the end of the reaction between 50 gr. cacao liquor and 20 mmol K_2CO_3 at $80^\circ C$ for one hour, the desired color is obtained .This is the alkali quantity that neutralizes 70% of the fatty acids in cacao liquor .

With the help of the results of this study, laboratory experiments for obtaining the desired color in industry can be found by calculations depending on free fatty acid quantity in raw cacao .

1 . GİRİŞ

1 . 1 . KAKAO AĞACI

Kakao, Theobroma cacao adındaki kakao ağaçlarının meyvalarından elde edilir. Ticari kakaolar Gana, Nijerya, Brezilya, Java, Seylan ve Batı Endonezya'da yetiştirilmektedir. Bu ağaçlar gölgelik, yağışların fazla olduğu ve sıcaklığın genellikle pek değişmediği bölgelerde yetişirler. 4-15 m. boya ulaşabilirler. Yaprakları 30-50 cm. uzunluğunda olan kakao ağaçlarının meyvaları 15-20 cm. kadardır. Dışarıdan dilimli gibi görünen bu meyvalar 20-25 mm. uzunluğunda, 10-15 mm. genişliğinde ve 5-10 mm. kalınlığında 20-40 adet badem şeklinde çekirdek taşır .

1 . 2 . KAKAO ÇEKİRDEĞİ

Kakao çekirdekleri tazeyken acıdırlar. Bunlardan kakao elde etmek için; meyvanın et kısmından ayrılıp ya doğrudan güneşte kurutulması ya da yığın yapılarak veya çukurlara doldurularak bir kaç gün mayalanmaya tabi tutulması

gerekir. Bu sırada çekirdeklere yapışmış etli kısımlar gevşer, çekirdeğin acılığı değişir ve renk esmerleşir. (Keskin , 1959)

Mayalanmadan sonra çekirdekler eğer mevsim uygunsa güneşte, değilse yapay kurutucularda kurutulur. Kurutmadan sonra çekirdeklerdeki nem oranı yaklaşık %6-7 olmalıdır. Bu proses ilerdeki kademelerde çikolata lezzeti açısından önemlidir . (Lass et al , 1985)

Çekirdekler temizlenip, yıkanıp, kurutulduktan ve kavrulduktan sonra harmanlama ile fraksiyonlara ayrılır. Kakao ve çikolata fabrikalarında kakao baklaları yabancı maddelerden kurtarıldıktan sonra büyüklüklerine göre tasnif edilirler ve kahve gibi, küresel veya dikey fırınlarda kavrulurlar. Bu sırada fırının sıcaklığı 130-140 °C'da tutularak baklalar 15 dakika fırında tutulurlar. Bu süre sonunda baklalar 70-80 °C'ye ısınırlar. Bu kavrulma sırasında kakaonun kimyasal bileşiminde değişimler olur, koku ve tadı diasetil oluşumundan dolayı iyileşir. Baklaların kabuğu kolayca ayrılabilir biçime girer. Fırından çıkarılan baklalar ince tabakalar halinde yayılarak soğutulur. Soğuma sırasında yağlı kısımların katılaşması nedeni ile baklalar sertleşir. Makinalarda kabuğu ayrılır. (Keskin , 1959)

1 . 3 . KAKAO BİLEŞENLERİ

Bu şekilde elde edilen kabuksuz kakao çekirdeğinde ortalama %5-6 su, %14 bitkisel protein, %53 yağ, %9-10 nişasta, %5-6 tanen, %2-3 organik asitler, %1.5 pentozanlar , % 4 ham lif , %3 kül, % 0.3-0.5 fosfatidler , % 1 - 2.5 teobromin ve % 0.17 kafein bulunur .

Kakaonun en yüksek oranlı bileşeni yağdır (kakao tereyağı). Yağ asitlerinin

% 55 -57'sini doymuş asidler (palmitik ve stearik), %38'ini oleik asid ve % 2'sini linoleik asid oluşturur. Stearik asidden daha yüksek molekülü asidler ve düşük moleküllerden kaproik, kaprik ve laurik asidlerin esterleri kakao yağında bulunmazlar .

Kakao çekirdeği ve ürünlerinin bileşimi tablo 1.1'de verilmiştir. (Pearson,1978)

Kakao likörünün iyot indisi 34-36, sabunlaşma indisi 194, erime noktası 32-34°C dir. Karbonhidratların başlıcasını %9-10 oranı ile nişasta teşkil eder. Bunun yanında az miktarda, %0.17-1.26 indirgen şeker vardır. Yapılan analizlerde kakaodaki karbonhidratlar arasında dekstrin ve sakkarozu rastlanmamıştır .

Külün üçte ikisini potasyum fosfat oluşturur. Geriye kalan kısımda magnezyum bileşikleri çoğunluğu teşkil eder. Kakaoda tanenli maddelerin dönüşmesinden oluşmuş iki boyarmadde vardır. Bunlar kakao kırmızısı ve kakao esmeri olarak adlandırılır. Bu ikincisi mayalanma sırasında teşekkül eder.

Serbest organik asitlerden kakaoda bulunanlar başlıca tartarik asit ve asetik asittir. Eser miktarda oksalik asit saptanmıştır. Kakaonun kokulu maddeleri arasında eterik yağlar, diasetil ve asetilmetil karbinol bulunmuştur.

Kakaodaki alkaloidlerden teobrominin yarısı çekirdekte serbest halde, diğer yarısı ise kakao glikoziti (kakaonin) şeklinde bağlı olarak bulunur. Fakat mayalanma sırasında enzimatik reaksiyonla bu glikozit parçalanır ve teobromin serbest hale geçer. Teobrominin sinir sistemine etkisi kafeininkine benzer fakat daha zayıftır. (Keskin,1959)

Tablo 1 . 1 . Winton, Silverman ve Bailey' nin araştırmalarına göre kavrulmuş kakao çekirdeği , kabuğu ve ticari kakao için analitik veriler (değerler, örneğin yüzdesi cinsinden verilmiştir)

PARAMETRELER	KAKAO ÇEKİRDEĞİ			KAKAO KABUĞU			TİCARİ KAKAO		
	Min.	Max.	Ort.	Min.	Max.	Ort.	Min.	Max.	Ort.
Nem	2.3	3.2	2.7	3.7	6.6	4.9	2.7	7.8	5
Yağ	48	57	52	1.7	5.9	2.8	19	28	25
Toplam kül	2.6	4.2	3.33	7.1	20.7	10.5	3.8	8.9	5.4
Suda znen kl	0.7	1.9	1.2	2	5.7	3.7	3.2	5.7	4
znen külün alkalinitesi	1	2.3	1.7	3.5	4.1	3.8	1.3	4.8	2.5
Asidde çözünmeyen kül		0.07	0.02	0.05	11.2	2.5	0.01	1.4	0.24
Ham elyaf	2.2	3.2	2.6	12.8	19.2	16.6	2.3	5.2	3.9
Toplam azot	2.2	2.5	2.4	1.7	3.2	2.3	2.1	3.7	2.7
Teobromin	0.8	1.3	1	0.2	0.9	0.5	0.8	1.6	1.2
Kafein	0.1	0.7	0.4	0.04	0.3	0.6	0.04	0.3	0.2
Nişasta	6.5	9	8.1	3.4	5.2	4.1	8.7	13.5	11.2
Soğuk su ekstraktı	9	14	11	20	25	23	15	22	19

1 . 4 . KAKAO LİKÖRÜ

Kabuklarından temizlenmiş kakao baklaları kakao değirmenlerinde granit veya çift değirmen taşlı takımlardan geçirmek suretiyle ezilir. Bir takımdan diğerine geçer ve kakao gitgide incelik, akıcı bir kütle şeklinde değirmenden çıkar. Bu kütle su buharı ile ısıtılmış teknelere dökülür. Bu işlemle ele geçen ürüne “Kakao Likörü” denir. Kakao likörü doğrudan çikolata imalinde kullanılır. (Chatt,1953)

1 . 5 . ÇÖZÜNEN KAKAO

Kakao likörünün su buharı veya bazlarla muamelesi ile çözünen kakao denilen dönüşmüş kakao elde edilir. Kakao likörü alkalizasyondan önce veya sonra hidrolik presde preslenir ve yağ oranı %55'den %12-25'e düşürülür. Alkalizasyon işlemi NaOH, KOH, Na₂CO₃ veya K₂CO₃ çözeltisi ile yapılır. Gerekirse baz fazlası tartarik asitle giderilir. Su, buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Ürünü toz haline getirmek için yağın bir kısmı hidrolik preslerde sıkılarak alınır. Kısmen yağı alınmış kütle ince toz haline getirilerek kakao tozu adıyla piyasaya sürülür.

Alkalizasyon sırasında kakaonun bazı bileşenleri bazla reaksiyona girerler. Bu sayede toz çikolata daha iyi süspansiyon haline geçer, tortu ayrılmaz.

Çözünen kakaonun bileşiminde %5.5 su, % 26.5 kakao yağı, %31 karbonhidrat , % 22.3 azotlu maddeler bulunur. (Keskin ,1959)

1 . 6 . GIDA MADDELERİ TÜZÜĞÜNÜN KAKAO İLE İLGİLİ MADDELERİ

1 . 6 . 1 . Çekirdek Kakao

Madde 570 - Kakao ağacı meyvasının kurutularak kavrulmuş veya kavrulmamış olan çekirdeklerine çekirdek kakao denir.

1 . 6 . 2 . Kakao Kitlesi

Madde 571 - Kurutulmuş, temizlenmiş ve kavrularak mümkün olduğu kadar kabuk ve tohumlardan temizlenmiş kakao çekirdeklerinin ezilmesinden meydana gelen müstahzara kakao kitlesi denir.

1 . 6 . 3 . Kakao Tozu

Madde 572 - Kakao kitlesinin, olduğu gibi veya kısmen yağı alındıktan sonra öğütülmesiyle elde edilen toza kakao tozu denir.

1 . 6 . 4 . Münhal (Çözünen) Kakao

Madde 573 - Kalevi karbonatlar ve kalevi hidroksitler ile muamele edilmiş olan kakao tozuna çözünen kakao denir. (Keskin, 1959)

2 . ALKALİZASYON

Bu metod ilk kez 1828 yılında Van Houten tarafından kullanılmıştır ve bu şekilde muamele gören kakaoya alkalize edilmiş veya çözünen kakao denir. Aslında ‘çözünen’ terimi yanlıştır. Çünkü alkalize edilmiş kakaonun çözünürlüğünde artış olmaz, fakat daha iyi süspansiyon haline geçer.

Alkalizasyon esas olarak rengi ve lezzeti iyileştirmek için uygulanır. İşlem kakao likörü veya tozunun alkali çözeltileri veya süspansiyonlarıyla muamele edilmesidir. Alkali olarak genellikle potasyum veya sodyum karbonat kullanılır.

Sodyum veya potasyum hidrojen karbonat veya hidroksit, kalsiyum hidroksit, amonyum karbonat veya hidroksit gibi başka bazlar da kullanılabilir. Bunlardan amonyum bileşikleri kakao tozu ile yapılan çalışmalarda kullanılabilir ve fazla amonyak ısıtılarak giderilebilir.

Bir çok ülkede kullanılan baz ve diğer kimyasal bileşikler kanunlarla kontrol edilmektedir. Fakat bunların ne şekilde kullanılacağına dair bir yasa yoktur. İzin

verilen en fazla miktar 100 birim çekirdek için 2.5-3 birim potasyum karbonattır (veya eşdeğer başka baz).

Bazı ülkeler alkalizasyondan sonra bazı yağ asidlerinin kakaoya ilavesine izin verirler. Bu asitlerin kullanılmasının birinci amacı pH'ı kontrol etmek, ikincisi de kızıl rengin oluşumuna yardımcı olmaktır. Ancak bu ikinci etki, seyreltik alkali çözeltileri kullanılarak elde edilen renkle karşılaştırılırsa ihmal edilebilir düzeydedir.

Alkalizasyon işlemi sırasındaki kimyasal reaksiyonlar tam olarak bilinmemektedir. Serbest asitlerin nötralizasyonundan başka reaksiyonların da olduğu kesindir, fakat sabunlaşma yoktur. Polifenolik bileşiklerin değişimi çeşitli renk değişimleri ile görülür ve kakao taneciklerinde şişme gözlenir. Protin bozulması da oluşabilir. (Minifie,1985)

2 . 1 . ALKALİZASYON YÖNTEMLERİ

Üç çeşit alkalizasyon vardır: Çekirdeğin alkalizasyonu, kakao likörünün alkalizasyonu , kakao kekinin alkalizasyonu.

2 . 1 . 1 . Çekirdeğin Alkalizasyonu

Bu alkalizasyon yönteminde bütün çekirdek kullanılır ve Hollanda'da geliştirilmiştir. İlk zamanlardaki prosesde çekirdek tanklardaki ılık alkali çözeltilisine batırılır ve çekirdeğin tümüne alkalinin nüfuz etmesine kadar burada bekletilirdi. Bu daldırma işleminden sonra ıslak çekirdekler kurutulur ve kavrulurdu.

Bu konuda yapılmış bazı çalışmalarda değişik değerler elde edilmiştir . Tablo 2.1.de çekirdeğin alkalizasyonu sonucu elde edilen renkler görülmektedir.

Tablo 2 . 1 . Kakao çekirdeğinin alkalizasyonu

45350 gr. çekirdek için K ₂ CO ₃ (gr.)	45350 gr. çek. için su (gr.)	K ₂ CO ₃ çözelti kons. (%)	Kakaonun pH'ı	Renk
771	9070	8.5	7.3	Mat kahve
771	13605	5.6	7.1	Çok koyu kahve
771	22675	3.4	7.2	Kırmızımsı kahve
1133.75	9070	12.5	7.6	Koyu kahve
1133.75	13605	8.3	7.7	Koyu kızıl kahve
1133.75	22675	5.0	7.6	Koyu kızıl

Günümüzde alkalizasyon, kurutma ve kavurma sürekli bir prosesde yapılmaktadır. Makina öyle hassas yapılmıştır ki ıslak çekirdek dağılmamakta ve böylece kalıntı veya yağ ayrılması gibi durumlar söz konusu olmamaktadır.

Prosesteki bazı temel koşullar elde edilen kakaonun rengini ve tadını etkiler.

Bu koşulların başlıcaları :

2 . 1 . 1 . 1 . Kavurma sıcaklığı

Düşük kavurma sıcaklıkları kırmızımsı renkler, yüksek kavurma sıcaklıkları koyu kahve renkler ve sert lezzetler verir.

2 . 1 . 1 . 2 . Baz Miktarı ve Konsantrasyonu

Baz miktarının ve konsantrasyonunun elde edilen kakaonun rengi üstünde belirgin bir etkisi vardır. Kakao işleyen ve kullanan firmaların bazın cinsi, konsantrasyonu ve miktarı ile ilgili patentleri vardır.

Renkleri karşılaştırmak oldukça zordur fakat görülüyor ki, aynı baz miktarı için baz konsantrasyonu azaldıkça kızılılık artmaktadır.

Alkalizasyon süresi alkali çözeltisinin çekirdeğe tamamen nüfuz ettiği süreyle belirlenir ki bu genellikle bir saattir. Basınç ve / veya vakum, nüfuz etmeye yardım eder. Bu da süreyi etkileyebilir .

2 . 1 . 2 . Kakao Likörünün Alkalizasyonu

Likör alkalizasyonu sıkça uygulanmaktadır. Alkali süspansiyonlarında ve çözeltilerinde çekirdek alkalizasyonunda kullanılanlardan daha az su kullanılır ve bunun sonucu olarak kumlu kahve rengine kakaolar üretilir. Eğer seyreltik alkali çözeltileri kullanılırsa suyun uzaklaştırılması problem olur. Bunun için alkalizasyon yapılmış likör bir film kazanından geçirilir ve bu yeterli ısıda likörü ince bir tabaka haline getirerek suyun buharlaşmasını sağlar. Likör alkalizasyonunda sıcaklık çekirdektekinden daha yüksektir ve 115°C'a ulaşabilir. Bu da suyun buharlaşmasına olanak sağlar. Tipik bir likör alkalizasyonu ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir .

Likörün alkalizasyonu kesikli veya sürekli proseslerle yapılabilir. Kesikli proseste; ceketli veya karıştırıcılı dikey silindirik reaktörler kullanılır. Isıtma genellikle kızgın yağ dolaşımı ile yapılır. Reaktörde ısıtılarak akışkan hale getirilen kakao likörü üzerine sürekli karıştırma yapılarak yavaş yavaş baz çözeltisi katılır. Bu sırada sıcaklık 80-100°C arasında sabit tutulmaya çalışılır.

Toplam alkalizasyon süresi yaklaşık 8 saattir. Bu süre sonunda ortamdaki su da buharlaşarak uzaklaşır. Tablo 2.2.de kesikli proseste yapılmış alkalizasyon işlemindeki koşullar ve elde edilen ürünün renkleri görülmektedir.

Tablo 2 . 2 . Kesikli prosesle yapılmış alkalizasyon

45350 gr. çekirdek için K ₂ CO ₃ (gr.)	45350 gr. çekirdek için su (gr.)	K ₂ CO ₃ çözelti kons. (%)	Kakaonun pH'ı	Renk
63.5	1269.8	5.0	6.1	Sarımsı kahve
770.95	2267.5	25.0	7.0	Sarımsı kahve
1814	1995.4	47.0	8.5	Turuncumsu kahve

Sürekli proseste ise ; alkali çözeltisi ve ısıtılarak akışkan hale getirilmiş kakao likörü sisteme paralel olarak beslenir. Beslenen karışım dikey borulu veya eğik düzlemsel reaktörlerin cidarında ince bir film oluşturur. Bu prosese 'Flash Prosesi' de denir. Tablo 2.3.de bu tür bir sistemde yapılmış alkalizasyonla ilgili değerler görülmektedir .

Tablo 2 . 3 . Flash prosesinde yapılmış alkalizasyon

45350 gr. çekirdek için K ₂ CO ₃ (gr.)	45350 gr. çekirdek için su (gr.)	K ₂ CO ₃ çözelti kons. (%)	Kakaonun pH'ı	Renk
1814.0	1995.4	47.0	9.5	Koyu kahve
770.95	7256.0	10.0	7.0	Grimsi pembe

2 . 1 . 3 . Kakao Kekinin (Kalıbının) Alkilizasyonu

Üçüncü alkalizasyon metodunda hidrolik preslenmiş düşük yağ içeren veya iyi harmanlanmış çekirdekten elde edilen kalıp kakao kullanılır. Kalıp kakao expeller (vida) prosesi ile elde edilebilir. Bu proseste kavrulmuş çekirdek su buharı ile işleme sokulur. Bu işlem çekirdeği yumuşatır, ancak tam anlamıyla ıslatmaz. İşlemden çıkan çekirdek %5-6 nem içerir ve expeller (vida) presine gönderilir. Burada yağ içeriği %10'un altına düşürülebilir. Bu prese buharla yumuşatılmış çekirdek verilir ve dönen bir vida yardımıyla gittikçe artan bir basınçla ilerler. Yağ, presin gövdesindeki yarıklardan dışarı atılır. Yağı alınmış kakao, presden ince parçalar (yapraklar) halinde çıkar.

Alkalizasyon sırasında baz çözültisi kek tarafından hemen absorplanır ve bu, kimyasal reaksiyona yardım eder. Ancak kurutma aşaması kolay değildir. Vakumlu dolap kurutucu kullanılır ve bu işlem saatlerce sürer. Daha sonra öğütülür. Expellerde preslenmiş kakao keki kullanmak hidrolik preslerde preslenmiş kakao kullanmaktan daha ekonomiktir. Kakao kekinin hidrolik presle elde edilenden farklı bazı özellikleri vardır. Suyu kolayca absorplar ve sulu süspansiyonlarında çökme görülür. Araştırmalar bunun, vidayla sıkıştırma sırasındaki kesme işlemi sonucu hücre zarlarının parçalanmasından kaynaklandığını göstermiştir .

Bu cins kakaoda renk iyidir fakat lezzet aynı derecede iyi değildir. Süper ince toz elde etmek çok zordur. Bu kakao tanecik büyüklüğü önemli olmadığı için pişirme amaçlı kullanılabilir.

Hidrolik veya vida presle elde edilen kek, siyah kakao üretiminde kullanılır. Öğütülmüş kek alkali çözültisi ile ısıtılır. Sıcaklık çekirdek için kullanılan

daha yüksektir. Alkali miktarı da yüksektir ve yaklaşık kakao kekinin %5-8'i arasındadır. Alkalizasyon dönen tamburlarda yapılır ve ısıtma 24 saat devam eder. Aynı tamburlar, eğer vakum uygulanırsa kurutma için de kullanılabilir. Siyah kakaonun pH'ı 8.5 civarındadır ve bu işlem lezzeti istenen dereceye getirir. Siyah kakao çikolata yapımında, pastacılıkta kullanılır.

Eğer kakao likörü ve kakao keki su ile muamele ettirilirse pH değişimi olmaksızın bazı reaksiyonlar gerçekleşir. Doğal (alkalize olmamış) kakao ile daha kırmızımsı renkler elde etmek mümkündür.

Doğal kakaonun pH'ı 5.5 civarındadır. Alkalize olmuş kakaonunki ise 7.0 - 7.5 arasındadır, fakat bu değer kullanılan alkali miktarına göre değişir.

Görülüyor ki üretici için kesin bir standart belirlemek zordur. Prosesin her basamağında hassas kontrol gerekmektedir. (Minifie , 1985)

2.2 . KAKAO ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ İÇİN YAPILAN ANALİZLER

2.2.1 . Kakao Yağında Sabunlaşmayan Maddelerin Eter Yöntemiyle Tayini

5 gr. numune 250 mL'lik birerlende tartılır. 50 mL alkollü KOH ile geri soğutucu altında 1 saat kaynatılarak sabunlaştırılır. Sabun çözeltisi henüz sıcakken 100 mL damıtık su ile 500 mL'lik bir ayırma hunisine aktarılır, soğutulur, 100 mL peroksidsiz eter ile çalkalanır. Fazlar tamamen ayrıldıktan sonra, su fazı erlene alınır. Eterli faz, içinde 40 mL destile su bulunan diğer bir 500 mL ayırma hunisine aktarılır. Erlene alınmış olan sabun çözeltisi, tekrar birinci ayırma hunisine alınır ve bir kere daha 100 mL eterle çalkalanır. Sulu faz ayrılır, eterli faz ikinci ayırma hunisindeki ile birleştirilir. Sulu faz aynı şekilde

bir üçüncü defa eterle çalkalanır ve eterli faz diğerleri ile birleştirilir. Böylece biraraya getirilmiş olan eter çözeltileri damıtık su ile yıkanır, su ayrılır. Eğer eter içinde gözle görülen yabancı maddeler varsa bunlar süzülerek ayrılır. Eterli faz fenolftaleine karşı kalevi reaksiyon göstermeyinceye kadar damıtık su ile yıkanır. Bu yıkama sularıda ana sabun çözeltisi ile birleştirilir ve sabun çözeltisi başka tayinlerin yapılması için saklanır.

Eter çözeltisi, darası belli olan bir balona kantitatif olarak aktarılır. Huni birkaç kere eterle yıkanır ve bunlarda eter çözeltisine ilave edilir. Eter dikkatle bir su banyosunda buharlaştırılır. Bakiyeye 6 mL aseton ilave edilir, gene su banyosunda ve balon içine hava üfleyerek kuruluğa kadar buharlaştırılır. Balon 100°C'de sabit tartıma kadar kurutulur. Balon içindeki sabunlaşmayan madde miktarının ağırlığında %0.1 den fazla değişme olmayınca, sabit tartıma geldiği kabul edilir, balon tartılır. Tartım farkından sabunlaşmayan madde miktarı hesaplanır. (AOAC,1984)

2 . 2 . 2 . Serbest Yağ Asidi Tayini

Yağ asitlerinin gliserin esterleri olarak tarif ettiğimiz tabii yağların hemen hemen hepsi, az veya çok miktarda serbest yağ asitlerini ve bunlarla birlikte bir miktarda oksitlenmiş yağ asitlerini ve reçine asidini ihtiva ederler. Bunların toplamına Serbest Yağ Asitleri adı verilir, yağcılıkta yağın Asit Derecesi denilen ve yağın kalitesinin birimlerinden biri olan bu değer, yağ asitleri bütünüünün miktarından başka şey değildir.

Serbest yağ asitlerinin tayini için, numunedeki miktarına göre 2-10 gr. yağ nümunesi mg. hassasiyetinde bir erlene tartılır. 50-150 mL. etileter-etanol (1:1)

karışımında çözülür, bu karışımın önceden N/10 alkollü KOH ile fenolftalein karşı nötralleşmesi lazımdır.

Çözelti N/2 veya N/10 luk alkollü KOH ile %1 lik alkollü fenolftalein kullanarak titre edilir. Yağ çok koyu renkte ise fenolftalein yerine anilin mavisinin %99 isopropil alkoldeki %0.025 lik çözeltisi kullanılır. Renk dönüm noktasında alkali sarfiyatı kaydedilir.

a: N/10 alkollü KOH sarfiyatı ve e: nümune tartımı olduğuna göre serbest yağ asitleri aşağıdaki eşitliklerde, oleik, palmitik veya laurik asit cinsinden hesaplanır.

$$\% \text{ oleik asit} = (a/e) \cdot 28,2 \quad (\text{Oleik asidin molekül tartısı } 282)$$

$$\% \text{ Palmitik asit} = (a/e) \cdot 25,6 \quad (\text{Palmitik asit molekül tartısı } 256)$$

$$\% \text{ Laurik asit} = (a/e) \cdot 20,0 \quad (\text{Laurik asit molekül tartısı } 200)$$

Palmitik ve laurik asidin çok miktarda bulunduğu palmist ve koko yağlarından başka, diğer bütün yağların serbest yağ asitleri, oleik asit cinsinden verilir.

Yağlarda bulunan yağ asitlerinin ortalama molekül tartısı, yağın sabunlaşma indisinden yaklaşık olarak hesaplanabileceğine göre bu değer ile serbest yağ asitleri değeri bulunabilir.

Ortalama mol. tartısı = $56110 / \text{yağ asitleri bütünüünün sabunlaşma indisi}$

$$\% \text{ Serbest yağ asitleri} = (\text{ortalama mol. tartısı} \cdot a) / (10 \cdot e)$$

2 . 2 . 3 . Sabunlaşma İndisi ve Tayini

Bir yağın sabunlaşma indisi, 1 gr. yağda serbest halde veya ester yahut lakton halinde bağlı bulunan yağ asitlerinin sabun teşkil etmesi için gerekli olan mg. KOH miktarıdır.

Sabunlaşma indisinin tayini için, su ve anorganik asitlerden temizlenmiş olan 2 gr. yağ numunesi, kaleviye dayanıklı camdan yapılmış 250 mL'lik bir erlene tartılır. Buna 25mL ayarlı N/2'lik alkollü KOH ilave edilir. Bir kaynama taşı atılarak su banyosunda ve geri soğutucu altında, ara sıra çalkalamak suretiyle 30 dakika kaynatılır. Soğuyunca 4-5 damla %1'lik alkollü fenolftalein çözeltisi ilave edilir ve ayarlı N/2'lik HCL ile titre edilir. Aynı şartlar altında bir de şahit deneme yapılır.

A : numune ve B : şahit için N/2 HCL sarfiyatı (mL) ; E : numunenin tartımı olmak üzere , sabunlaşma indisi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

Sabunlaşma indisi = $(B - A) \cdot 28,05 / E$ (Alpar,1976)

2 . 2 . 4 . Potansiyometrik Yöntemle Kakao Yağında pH Ölçümü

Örnek eritilir ve eşit miktarda 50°C'deki su ile 5 dakika mekanik karıştırıcıda karıştırılır. Sulu faz ayrılır, 20-25°C'ye soğutulur ve süzülür. pH=4'de tamponlarla standartlanmış potansiyometre ve elektrodlarla pH ölçülür. (AOAC,1984)

2 . 2 . 5 . Kakoda Kül Tayini

5 gr. örnek 550°C'de kızdırılır. Alkalize olmamış kakaonun külü nadir olarak %5'I aşar. Alkalizasyon kül, çözünen kül ve alkaliniteyi yükseltir. Güney Afrika ve Avustralya kuru, yağsız kakaoda %8 toplam kül sınırı koymuştur. (Pearson,1978)

2 . 2 . 6 .Kakaoda Yağ Tayini

Yağ, soxhlet cihazında 12 saat boyunca hafif petrolle ayrılır. Çökelti öğütülür ve ekstraksiyona 3 saat daha devam edilir. Dietil eter, yağ, teobromin ve kafeini çözdüğü için kullanılmamalıdır.(Pearson,1978)

Bailey-Walker veya Bolton-Revis tipi cihazlarla toplam ekstraksiyon zamanı azaltılabilir.(Manley et al,1945)



3 . DENEYSEL BÖLÜM

3 . 1 . KULLANILAN MADDELER VE ÇÖZELTİLER

Deneyleerde ticari firmalardan temin edilmiş döküm halindeki kakao likörü kullanılmıştır. Mat esmer - kahverengi kakao liköründe serbest asid miktarı tayin edildikten sonra deneyleerde kullanılmak üzere soğukta muhafaza edilmiştir.

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler :

- susuz potasyum karbonat (Merck - 4928)
- palmitik asid (Fluka - 76120)

Deneyleerde kullanılan çözeltiler :

- 0.1 molar potasyum hidroksit çözeltisi :

8.00 gram granüle potasyum hidroksit konik kısmın tabanına cam yünü yerleştirilmiş huni içeresine konulduktan sonra yaklaşık 50 mL destile su ile hızla yıkandı. Böylece granüllerin yüzeyinde oluşmuş potasyum karbonat uzaklaştırılmış oldu. Hunide kalan potasyum hidroksit kapaklı erlen içeresinde yaklaşık 100 mL etanolde çözüldü. Alkollü hidroksit çözeltisinden alınan örnek,

fenol ftalein indikatörlüğünde, 0.1 molar klorür asidi çözeltisi ile titre edilerek 1.0 mL alkollü çözeltideki potasyum hidroksit miktarı tayin edildi. Erlendeki alkollü hidroksit çözeltisinden, büret yardımı ile, gerekli miktar 250 mL'lik ölçü balonuna alınıp, etanol ile hacmi tamamlanarak 0.1 molar potasyum hidroksit çözeltisi elde edildi.

- Potasyum karbonat çözeltileri :

555.0 gram K_2CO_3 yaklaşık 1 litre suda çözüldükten sonra; bu çözeltinin 1 mL'sinde bulunan K_2CO_3 titrimetrik yöntemle tespit edildi. Bu çözeltiden, gerekli seyreltmeler yapılarak 500'er mL'lik 4.0, 1.0, 0.5 ve 0.1 molar potasyum karbonat çözeltileri hazırlandı.

3 . 2 . DENEYLERDE KULLANILAN GEREÇLER

- sıcaklığı ayarlanabilir elektrikli ısıtıcı
- devri ayarlanabilir, ezici özellikte karıştırıcı
- çeşitli cam malzemeler

3 . 3 . KAKAO LİKÖRÜNDE SERBEST ASİT TAYİNİ

Yaklaşık 1 gram kakao likörü 100 mL'lik erlen içerisine duyarlı şekilde tartıldı. Üzerine 25 mL etil eter - etanol (1:1) çözeltisi ilave edilerek yağ ve yağ asidleri çözüldü. İndikatör olarak alkollü fenol ftalein ilave ettikten sonra 0.1 molar alkollü potasyum hidroksit çözeltisi ile titrasyona başlandı. Dönüm noktasına yaklaşıldığında her KOH damlatıldıktan sonra erlendeki çözeltinin durulması için beklendi ve berrak kısımda indikatörün rengi gözlemlendi.

Titrasyon bitiminde 1.000 gram kakao likörü için 6.0 mL 0.1 M potasyum hidroksit çözeltisi tüketildiği hesaplandı. Buna göre 1 gr. kakaoda ;

$6.0 \times 0.1 = 0.6$ milieşdeğer gram serbest asid bulunmaktadır.

100.0 gram kakao likörüne 21.0 gram palmitik asid ilave edilerek eritilip karıştırıldı. Soğutulan örnekten yaklaşık 1 gram alınarak serbest asid miktarı tayin edildiğinde 1 gram karışımda 1.2 milieşdeğer gram serbest asid bulundu.

1 gram karışımda ; $21.0 / (100+21.0) = 0.173$ gram veya $173 / 256.42 = 0.67$ mili eşdeğer gram palmitik asid bulunmaktadır. Geride kalan $1.2-0.67 = 0.53$ med - g. serbest asid, kakao liköründen kaynaklanmaktadır. 1 gram karışımda ; $(100 / 121) = 0.83$ gram kakao bulunduğuna göre, 1 gram kakaoda $(0.53 / 0.88) = 0.6$ med - g serbest asid bulunmaktadır. Bu değer kakao liköründe bulunana eşittir.

3 . 4 . ALKALİZASYON DENEMELERİ

Gıda sanayiinde alkalizasyon işleminden geçmiş, suyu ve yağı alınmış kakaonun rengi çok önemlidir. Hem renk tonunun amaca uygun, hem de standart olması isyenir. Yani her üretimde aynı renk ve tondaki kakao kullanmak gerekmektedir. Zaten çalışmanın amacı da buna ulaşma yollarının araştırılmasıdır. Bu amaçla çok sayıda alkalizasyon deneyi yapılmıştır.

Deneyin yapılışı : Bir çember kuşak yardımı ile tutucuya tutturulmuş olan 250 mL'lik beher ısıtıcı üzerine yerleştirildi. 50.0 gram kakao likörü behere konularak ısıtmaya başlandı. Erime gerçekleştikten sonra, ezici ve yoğurucu özelliğe sahip karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Sıcaklık 80°C'de sabit tutularak potasyum karbonat çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırmaya devam edildi. Hedeflenen reaksiyon süresi sonunda kütle soğutularak katılaştırıldı. Katılaşmış kütle filtre bezinden yapılmış torbacıklara konularak hidrolik pres altında yağı alındı. Yağı alınmış kakao 40-50°C sıcaklıkta yaklaşık bir saat bekletilerek nemi azaltıldı. Öğütülerek toz haline getirildikten sonra kapaklı cam kaplarda saklandı.

Aynı işlem, koşullar değiştirilerek tekrarlandı ve ele geçen ürünlerin renkleri gözlemlendi.

3 . 4 . 1 . Karbonat Miktarı ile Renk Değişimi

Değişik karbonat miktar ile yapılan alkalizasyon sonunda kakaonun renk değişimini izlemek amacı ile 50 gram kakao likörü 80 °C de, bir saat süre ile 10-15-20-25-27 ve 30 mL 1M potasyum karbonat kullanılarak alkalizasyon yapıldı. Sonuçlar tablo 3.1 de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. 50 gram kakao likörü ve değişik hacimlerde 1M potasyum karbonat çözeltisi ile yapılan alkalizasyon

No	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	1M K ₂ CO ₃ (mL)	$\frac{\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ (mmol)}}{\text{kakao lik. (gr)}}$	Renk
1	80	1	10.0	0.20	çok açık kahve
2	80	1	15.0	0.30	açık kahve
3	80	1	20.0	0.40	kızıl kahve
4	80	1	25.0	0.50	koyu kızıl
5	80	1	27.0	0.54	koyu kahve
6	80	1	30.0	0.60	çok koyu kahve

3 . 4 . 2 . K₂CO₃ Konsantrasyon ile Renk Değişimi

Yukardaki deneyin ışığı altında renk değişiminin su miktarından mı, baz miktarından mı kaynaklandığını araştırmak amacı ile 50 gram kakao likörü 80°C

de, bir saat süreyle 25.0 mL 1.0-0.5 ve 0.1 molar potasyum karbonat çözeltisi ile alkalizasyon reaksiyonuna sokuldu. Sonuçlar tablo 3.2 de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. 50 gram kakao likörü ve değişik konsantrasyonlarda 25 mL potasyum karbonat ile yapılan alkalizasyon

No	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	K ₂ CO ₃ çöz. kons. (M)	K ₂ CO ₃ (mmol)	Renk
				kakao lik.(gr.)	
4	80	1	1.0	0.50	koyu kırmızı
7	80	1	0.5	0.25	kahverengi
8	80	1	0.1	0.05	açık kahve

3 . 4 . 3 . Reaksiyon Sıcaklığı ile Renk Değişimi

Alkalizasyon reaksiyonu süresinin renk üzerine etkisini görmek amacı ile 50 gram kakao likörü, 20 mL 1 M potasyum karbonat çözeltisi ile 60-80 ve 85°C de bir saat süre ile alkalizasyon yapıldı. Sonuçlar tablo 3.3 de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. 50 gram kakao likörü ve 20mL 1 molar K₂CO₃ çözeltisi kullanılarak bir saat süre ile değişik sıcaklıklarda yapılan alkalizasyon

No	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	K ₂ CO ₃ (mmol)	Renk
			kakao lik. (gr.)	
9	60	1	0.4	koyu kırmızı
3	80	1	0.4	kırmızı
10	85	1	0.4	koyu kahve

3 . 4 . 4 . Alkalizasyon Süresi ile Renk Değişimi

Alkalizasyon süresinin renk üzerine etkisini araştırmak amacı ile 50'şer gram kakao likörü 1, 2 ve 3 saat süreyle 20mL 1 molar potasyum karbonat çözeltisi kullanılarak alkalizasyon yapıldı. Sonuçlar tablo 3.4'te gösterilmiştir.

Tablo 3.4. 50 gram kakao likörü ve 20 mL 1 molar K_2CO_3 kullanılarak $80^\circ C$ 'de değişik sürelerde yapılan alkalizasyon

No	Sıcaklık ($^\circ C$)	Süre (saat)	K_2CO_3 (mmol)	Renk
			kakao lik. (gr.)	
3	80	1	0.4	kızıl
11	80	2	0.4	koyu kahve
12	80	3	0.4	koyu kızıl
22	80	4	0.4	kızıl kahve

3 . 4 . 5 . Su Miktarı ile Renk Değişimi

Alkalizasyon sırasında su miktarının renk üzerine etkisini incelemek amacı ile 5'er mL 4M potasyum karbonat çözeltisi ; 50 gram kakao likörü ve 5-10-15-20-25 mL su kullanılarak $80^\circ C$ 'de bir saat süreyle alkalizasyon yapıldı. Sonuçlar tablo 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.5. 50 gram kakao likörü, 5mL 4 M K_2CO_3 kullanılarak bir saat süre ile 80°C’de değişik su miktarları ile yapılan alkalizasyon

No	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	İlave su (mL)	Toplam su (mL)	K ₂ CO ₃ (mmol)		Renk
					Kakao lik.(gr.)		
13	80	1	0.5	10.0	0.4		kahve
14	80	1	10.0	15.0	0.4		koyu kah.
15	80	1	15.0	20.0	0.4		kızıl
16	80	1	20.0	25.0	0.4		koyu kızıl
17	80	1	25.0	30.0	0.4		koyu kah.

3 . 4 . 6 . Sabit Su ve Değişik Karbonat Miktarı ile Renk Değişimi

3.4.1. başlığında yapılan alkalizasyonda hem baz hem de su miktarları değişik tutulmuştu. Su miktarından gelebilecek etkiyi sabit tutarak yalnız baz miktarından kaynaklanan etkiyi görmek amacı ile 50 gram kakao likörü 80°C’de bir saat süre ile 1 -3 - 7 ve 9 mL 4 M potasyum karbonat çözeltisi alınıp toplam hacim su ile 20 mL’e tamamlanarak alkalizasyon yapıldı. Sonuçlar tablo 3.6’da gösterilmiştir.

Tablo 3 . 6 . 50 gram kakao likörü ile 80°C’de bir saat süreyle değişik su
ve 4 M K₂CO₃ hacimleri ile alkalizasyon

No	Sıcaklık (° C)	Süre (sa.)	İla.su (mL)	4M K ₂ CO ₃	Top.su (mL)	$\frac{K_2CO_3 \text{ (mmol)}}{Kakao \text{ lik (mL)}}$	Renk
18	80	1	19	1.0	20	0.08	açık kahve
19	80	1	17	3.0	20	0.24	kahve
20	80	1	13	7.0	20	0.56	koyu kahve
21	80	1	11	9.0	20	0.72	çok koyu k.

3 . 4 . 7 . Yağ Asidi İlavesinden Sonra Alkalizasyon

Serbest yağ asidi miktarı ile alkalizasyonda kullanılan baz miktarı arasındaki ilişkiyi saptamak amacı ile 3.3. bölümünde anlatıldığı şekilde 100 gram kakao likörüne 21.0 gram palmitik asid katılarak, serbest yağ asidi oranı orijinal kakao liköründekinin iki katına çıkarıldı. Bu şekilde serbest asidi artırılmış olan kakao likörünün 50 gramı 20 mL 1M K₂CO₃ çözeltisi ile 80°C’de bir saat reaksiyona sokuldu. Bu denemede 1 gram kakao likörüne 0.4 mmol potasyum karbonat kullanılmış oldu (resim E 23). Diğer koşullar aynı olmak kaydıyla 25 mL 1.6 M potasyum karbonat çözeltisi ile alkalizasyon yapıldı. Bu denemede 1 gram kakao likörü için 0.8 mmol potasyum karbonat kullanılmış oldu (resim E 24).

Palmitik asid miktarını değiştirmek, daha değişik miktarda serbest asid içeren kakao likörü hazırlamak amacı ile 100’er gram kakao likörü 6.42 ve 22.1 gram palmitik asid ile eritilerek karıştırıldı. Böylece hazırlanan karışımların serbest asid miktarları tayin edilerek, 1 gram karışımda sırası ile 1.06 ve 1.6 med-g serbest asid bulundu. Bu karışımların 50’şer gramı 20’şer mL 1M potasyum

karbonat çözeltisi ile 80°C'de bir saat süre ile alkalizasyona tabi tutuldu (resim E 25 ve 27). Aynı koşullarda 1.06 med-g/g serbest asid içeren örnek 23 mL 1.6M potasyum karbonat çözeltisi, 1.6 med-g/g serbest asid içeren örnek 28 mL 2 M potasyum karbonat çözeltisi ile alkalizasyon reaksiyonuna sokuldu (resim E 26 ve 28). Toplu sonuçlar tablo 3.7'de gösterilmiştir.

Alkalizasyon uygulanmış örneğin renginin yeniden asid ilavesi ile geri dönüp dönmeyeceğini araştırmak üzere ; 24 numaralı örneğin 25 gramına 3 gram palmitik asid ilave edilip eritilerek karıştırıldıktan sonra soğumaya terk edildi. Soğumuş kakao örneğinin rengi yeniden alkalizasyon öncesi renge çok yakın bir renk aldı (resim E 29).

Tablo 3 . 7 . Palmitik asid katılmış kakao likörünün bir saat süre ile 80°C'de alkalizasyonu

No	Serbest asid (med-g/g kakao)	K ₂ CO ₃ (mmol) kakao lik.(gr.)	Renk
23	1.2	0.40	açık kızıl
24	1.2	0.80	kızıl
25	1.06	0.40	kahve
26	1.06	0.74	kızıl
27	1.6	0.40	açık kahve
28	1.6	1.12	kızıl

3 . 4 . 8 . Renk Ölçülmesi

Literatürde yer alan alkalizasyon çalışmalarında renkler yalnızca çıplak gözle izlenmiş ve kelimelerle tanımlanmıştır. Daha somut ve rakamsal yaklaşım

sağlamak amacı ile alkalizasyonda elde edilen örneklerin renkleri HUNDER LAP. D-2 S, D-2 P Renk Ölçme Cihazı ile ölçülmüştür. Cihaz özel bir firmanın laboratuvarında bulunduğundan tüm örneklerin renkleri ölçülememiş, matematiksel bir bağıntı üretmeye yetecek kadar, sınırlı sayıda örneğin rengi ölçülmüştür. Sonuçlar tablo 3.8’de görülmektedir.

Tablo 3.8. Çeşitli örneklerin renkleri

No	RENK			K ₂ CO ₃ (mmol)
	x eksen	y eksen	z eksen	kakao lik.(g.)
1	1.67	1.49	0.94	0.20
2	1.51	1.31	0.81	0.30
16	0.81	0.68	0.51	0.40
4	0.66	0.55	0.40	0.50
5	1.02	0.82	0.54	0.54
6	0.97	0.79	0.51	0.60

Ayrıca renklerin daha kolay belirtilebilmesi için alkalizasyonda elde edilen kakao örnekleri 3 mm. kalınlığında 10 mm. çapında halkalar içerisine preslenerek tablet şekline getirilmiş ve bu tabletlerin renkli fotoğrafı çekilmiştir (resim E 1-29).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kakaonun alkalizasyonu ile ilgili çalışmalar mevcut olmakla birlikte, katılan alkali miktarı ile kakaonun serbest yağ asidi içeriği arasında bir bağıntının kurulduğu çalışmalara rastlanmamıştır. Her üretimde aynı renk ve tondaki kakaoya ulaşmak için böyle bir bağıntının türetilmesi gereği ortaya çıkmaktadır.

Bunu araştırmak amacı ile ticari bir firmadan elde edilen döküm halindeki kakao likörü denemelerde kullanılmıştır. Bölüm 3.3'de anlatıldığı gibi kakao liköründe serbest asit tayini yapılmıştır.

Denemelerde alkali olarak potasyum karbonat kullanılmıştır. Karbonat miktarı, konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, alkalizasyon süresi, su miktarı değiştirilerek, değişik su ve karbonat miktarları kullanarak ve yağ asidi ilavesinden sonra alkalizasyon yaparak renk değişimi gözlenmiştir.

Bunları sırası ile ele alacak olursak :

Tablo 3.1'de görüldüğü gibi değişik hacimlerde 1M potasyum karbonat çözeltisi ile yapılan alkalizasyonda potasyum karbonat hacmi arttıkça renk koyulaşmakta, 20 mL karbonat hacmi ile çalışıldığında istenen kızıl renk elde edilmektedir.

Tablo 3.2’de değişik konsantrasyonlarda 25mL potasyum karbonat ile yapılan alkalizasyon sonuçları görölmektedir. Konsantrasyon azaldıkça renk açılmıştır.

Tablo 3.3’de reaksiyon sıcaklığı değiştirilmiş, yüksek sıcaklıkta koyu renk elde edildiği görölmüş, istenen rengin eldesi için ideal sıcaklığın 80°C olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.4’de reaksiyon süreleri değiştirilmiş, süre arttıkça rengin koyulaştığı görölmüştür.

Tablo 3.5’de potasyum karbonat hacim ve konsantrasyonu sabit tutularak su miktarları değiştirilmiş, 15 mL su ilavesiyle istenen renk elde edilmiştir.

Tablo 3.6’da değişik su ve karbonat miktarları kullanılmış, su miktarı azalıp karbonat miktarı arttıkça rengin koyulaştığı gözlenmiştir.

Serbest yağ asidi miktarı ile alkalizasyonda kullanılan baz miktarı arasındaki ilişkiyi saptamak için bölüm 3.4.7.’de anlatılan denemeler yapılmıştır. Palmitik asit ilavesi ile serbest asidi iki katına çıkartılan 100 gr. kakaonun yarısı önceki denemelerde istenen rengi sağlayan 20 mL 1M potasyum karbonat ile (resim E 23), diğer yarısı 25 ml 1.6M potasyum karbonat ile (resim E 24) alkalizasyona sokulduğunda istenen rengin resim E 24’de elde edildiği görölmüştür.

Daha sonra katılan palmitik asit miktarı değiştirilerek değişik miktarlarda serbest asit içeren 100’er gramlık kakao likörü örnekleri hazırlanmıştır. Bunlar ikiye bölünerek birinci bölümler 20 mL 1M potasyum karbonat çözeltisi ile 80°C’de bir saat alkalizasyona tabi tutulmuşlardır (resim E 25, 27). Diğer yarıları

içerdikleri serbest miktarının yaklaşık %70'ini nötrale edecek potasyum karbonat çözeltileri ile alkalizasyona girmişlerdir (Resim E26, 28).

Tablo 3.7'de toplu sonuçlarda görüldüğü gibi serbest asit miktarının yaklaşık %70'ini nötrale edecek kadar potasyum karbonat ile 80°C'de bir saat süre ile yapılan alkalizasyon sonucunda istenen kırmızı rengin elde edildiği saptanmıştır.

Bölüm 3.4.7.'de anlatıldığı gibi, alkalize edilmiş örneğin renginin asit ilavesi ile geri dönüp dönmeyeceğini araştırmak için yapılan deneme sonucu nötrale edilen kadar asidin eklenmesi ile kakaonun önceki rengine ulaştığı tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

Alpar , Saffet R. , 1976 , Sınai Kimya Analiz Metodları , Cilt 1

AOAC , 1984 , Official Methods of Analysis

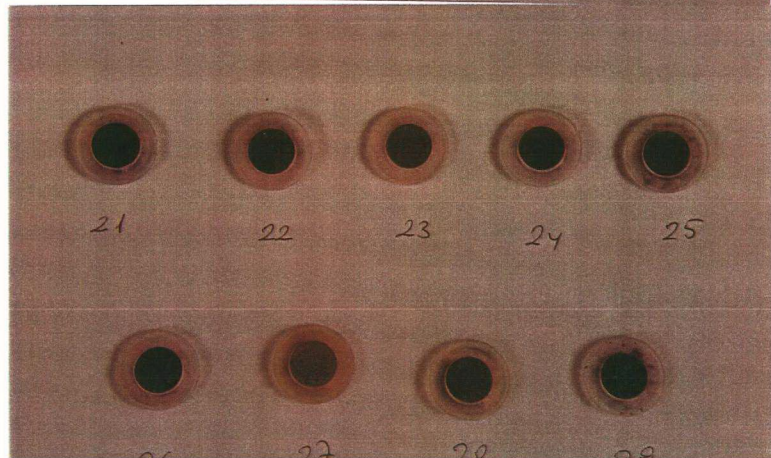
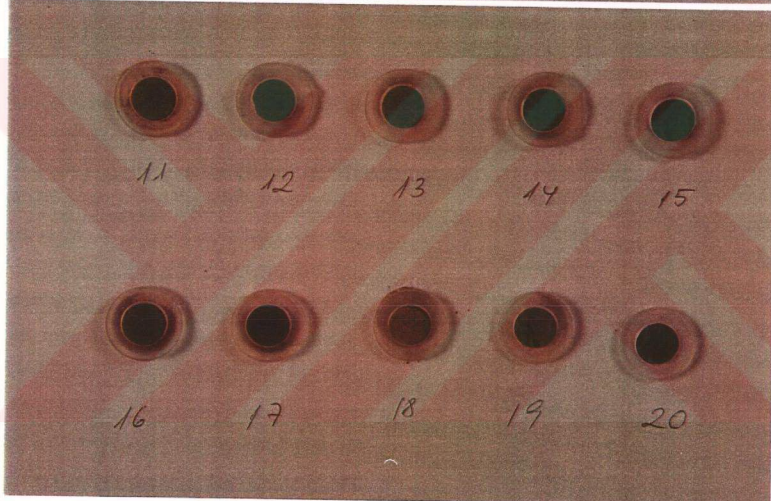
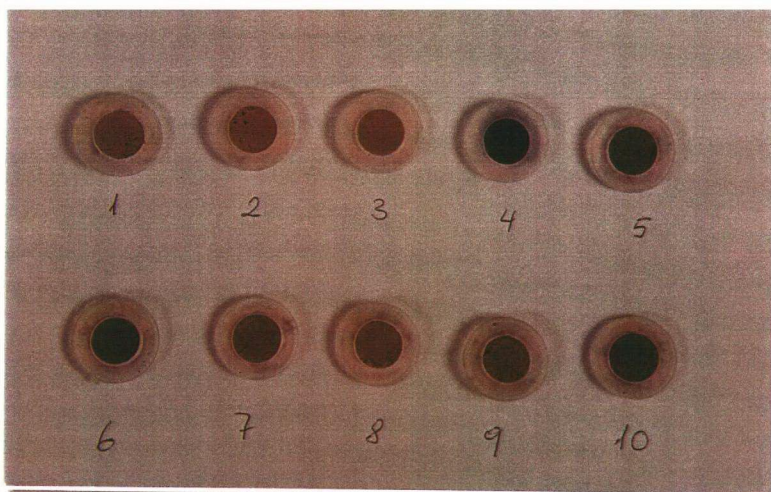
Chatt , 1953 , Cocoa: Cultivation , Processing , Analysis , Interscience , London

Keskin , Halit , 1959 , Gıdai Kimya , İstanbul Üniversitesi Yayınları , Sayı:822

Manley , C. ve Wood , E. , 1945 , Analyst , London

Minifie , B. , W. , 1985 , Chocolate , Cocoa and Confectionery , Science and Technology

Pearson David , 1978 , The Chemical Analysis of Foods , Chemical Publishing Company Inc. , New York .



ÖZGEÇMİŞ

- Doğum Tarihi : 16 Temmuz 1971
Doğum Yeri : İstanbul
Üniversite : 1989 - 1994 , İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : 1994 - , Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

1996 yılında Birlik Mensucat San. A.Ş.'de boya terbiye mühendisi olarak çalışmaya başladım. Halen görevime devam etmekteyim.