T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA BİLİMLERİ BİLİM DALI

VAKUM PİŞİRMENİN SERT ŞEKER KALİTE KARAKTERİSTİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN BELİRLENMESİ VE İŞLEM PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

Yakup ŞEN

Danışman
Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU



MANİSA–2017

TEZ ONAYI

Yakup ŞEN tarafından hazırlanan **" Vakum Pişirmenin Sert Şeker Kalite Karakteristikleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi ve İşlem Parametrelerinin Optimizasyonu"** adlı tez çalışması 19/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU** .....
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Özgül ÖZDESTAN OCAK** .....
Ege Üniversitesi

Jüri Üyesi **Yrd. Doç. Dr. İsmail EREN** .....
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Yakup ŞEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLO DİZİNİ	viii
TEŞEKKÜR	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Sert Şeker Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	4
2.2. Sert Şeker Üretimi	5
2.2.1. Açık Ateşte Pişirme	7
2.2.2. Vakumlu Pişiriciler	8
2.2.3. Kesikli Pişiriciler	8
2.2.4. Sürekli Pişiriciler	9
2.2.5. Ön Pişirme	11
2.2.6. Sert Şeker için Bazı Reçeteler	11
2.3. Soğutma ve Şekil Verme	11
2.4. Son Soğutma	12
2.5. Sert Şeker Çeşitleri	13
2.5.1. Dolgusuz Sert Şeker	13
2.5.2. Dolgulu Sert Şeker	13
2.6. Ambalajlama ve Depolama	13
2.7. Sert Şeker Üretimi Sırasında Oluşan Fiziksel ve Kimyasal Değişmeler	14
2.7.1. Karamelizasyon	14
2.7.2. Karamelizasyon Sırasında Oluşan Bileşikler	16
2.7.3. Şeker Pişirmede Sıcaklık Zaman İlişkisi	17
2.7.4. Şeker Çeşitlerini Belirleme	18
2.7.5. Nem İçeriği	18
2.7.6. İnversiyon	19

2.7.7. Sert Şekerlemelerde Kalite Parametreleri ve Karşılaşılan Problemler 23
2.8. Optimizasyon 25
2.9. Yanıt Yüzey Yöntemi Deney Tasarımı 30
2.9.1. İstatistiksel Deney Tasarımı 31
2.9.2. Ürün ve Süreç Geliştirmede Deney Tasarımı 33
2.9.3. Yanıt Yüzey Yöntemi (Yanıt Surface Methodology) 34
2.9.4. Yanıt Yüzey Modelinin Oluşturulması 38
2.9.5. Model Parametrelerinin Tahminlenmesi 39
2.9.6. Model Uygunluğunun Test Edilmesi 42
2.9.7. Model Uygunsuzluğu (lack of fit) Testi 43
2.10. Yanıt Yüzey Metodunun Sert Şeker Kalite Karakteristikleri Üzerine İşlem Parametrelerinin Optimizasyonda Kullanımı 44
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER 46
3.1. Materyal 46
3.2. Yöntem 47
3.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Analiz Yöntemleri 50
3.2.1.1. Suda Çözünür Kuru Madde Analizi 50
3.2.1.2. Renk Analiz 52
3.2.1.3. Tad Analizi 52
3.2.1.4. Sertlik Analizi 52
3.2.1.5. Çözünürlük ve Çözünmeye Karşı Direnç Analizi 53
3.2.1.6. Raf Ömrü Analizi 53
3.2.1.6.1. Hızlandırılmış Raf Ömrü Çalışmaları 54
3.2.1.6.2. Raf Ömrü Duyusal Analizleri 56
3.2.1.7. Higroskopite (Nem çekme) Analizi 56
3.2.1.8. Hidroksimetilfurfural (HMF) Analizi 57
3.2.1.8.1. Ekstraksiyon 57
3.2.1.8.2. HPLC ile HMF Analizi 57
3.2.1.8.3. Standartların Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisi 58
3.2.1.8.4. HMF geri kazanım testi 59
3.2.1.8.5. Alıkonma zamanı ve tekrarlanabilirlik testi 60
3.3. İstatistiksel Değerlendirme ve Ön Denemeler 60
3.3.1. Optimizasyon 62

4. BULGULAR VE TARTIŞMA ……..……...…. 67
4.1. Yanıt Yüzey Grafiklerinin ve İzohips Eğrilerinin Çizilmesi …...…. 84
5. SONUÇ ……..... 101
6. KAYNAKLAR ……. 103
EKLER ……. 109
Ek Tablo 1. Briks (AWS) için Varyans Analizi Tablosu ……..…. 110
Ek Tablo 2. Renk (C) için Varyans Analizi Tablosu…….. 111
Ek Tablo 3. Tad (T) için Varyans Analizi Tablosu ……. 112
Ek Tablo 4. Sertlik (HN) için Varyans Analizi Tablosu ……. 113
Ek Tablo 5. Çözünürlük (R) için Varyans Analizi Tablosu ……. 114
Ek Tablo 6. Higroskopite (H) için Varyans Analizi Tablosu …….. 115
Ek Tablo 7. Raf Ömrü (SL) için Varyans Analizi Tablosu ……. 116
Ek Tablo 8. HMF Miktarı (HMF) için Varyans Analizi Tablosu ……. 118
Ek Tablo 9. Sert Şeker Duyusal Analiz Formu Örneği ……. 122
Ek Tablo 10. HMF alıkonma zamanları ve alanları ……. 126
Ek Tablo 11. HMF standartlarına ait yükseklikler ve alanlar …….. 130
Ek Şekil 1. Her bir Yanıt için Normal %Olasılık Grafikleri …….. 134
Ek Şekil 2. Her bir Yanıt için Kalıntıya Karşı Model Tahminleri Grafikleri . 134
Ek Şekil 3. Her bir Yanıt için Gözlem Sırasına Karşı Kalıntı Grafikleri … 135
Ek Şekil 4. Her bir Yanıt için Model Tahminlerine Karşı Deneysel Veriler .. 135
Ek Şekil 5. HMF standartlarına ait kalibrasyon grafiği …… 136
Ek Şekil 6. HMF alıkonma zamanına ait HPLC kromatogramı …… 137
Ek Şekil 7. Bazı Sert Şeker örneklerine ait HMF kromatogramları …… 138
ÖZGEÇMİŞ ……..… 143

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi
HMF	Hidroksimetilfurfural
DE	Dekstroz Eşdeğeri
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
HAF	Hidroksiasetilfuran
HDF	Hydroxydimethylfuranone
DDF	Dihidrosidimetilfuranon
SÇKM	Suda Çözünür Kuru Madde
PB	Placket Burman
y	Yanıt
η	Direkt olarak gözlemlenemeyen yanıtın gerçek (ortalama) değeri
ε	Ölçüm Hatası
d_f	Serbestlik Derecesi
E	Beklenen Değer Fonksiyonu
ANOVA	Varyans Analizi
adj-R^2	Düzeltilmiş Regresyon Katsayısı
SS_E	Kalıntı Kareler Toplamı
PRESS	Tahminlenmiş Hata Kareler Toplamı
f	Gerçek Yanıt Fonksiyonu
F_0	F-istatistiği
F_{cal}	Deneysel Verilerden Hesaplanan F-değeri
F_{tab}	Tablodan Okunan F-değeri
L_f	En Küçük Kareler Fonksiyonu
m	Bağımsız Değişken Sayısı
MSE	Hata Kareler Ortalaması
MSREG	Regresyon Kareler Ortalaması
n_0	Deneysel Dizaynın Merkez Noktasındaki Tekrar Sayısı
p	Modeldeki Katsayı Adeti
Pre-R^2	Tahminlenmiş Regresyon Katsayısı
r	Her hangi bir Dizayn Noktasındaki Tekrar Sayısı
R	Deneysel Bölge
R^2	Regresyon Katsayısı

$\mathbf{SS_{LOF}}$	Lack of fit Kareler Toplamı
SSPE	Saf Hata Kareler Toplamı
$\mathbf{SS_{REG}}$	Regresyon Kareler Toplamı
$\mathbf{SS_T}$	Genel Kareler Toplamı
X	Dizayn Matrisi (n x p)
y	Bağımlı Değişken
$\mathbf{y_i}$	Deneysel Gözlemlerin Ortalaması
β	Regresyon Katsayıları
$\mathbf{\sigma^2}$	Rasgele Hata Varyansı
ξ	Doğal Değişken
α	İstatistiksel Önemlilik Seviyesi
AWS	Suda Çözünen Kuru Madde Miktarı
C	Renk
T	Tad
HN	Sertlik
R	Çözünürlük
H	Higroskopite
SL	Raf ömrü
A	Pişirme Sıcaklığı (°C)
B	Vakum Şiddeti (mmHg)
C	Glukoz Miktarı (%)
D	Vakum Süresi (saniye)
mmHg	Milimetre civa

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Açık Ateş Pişirme Kazanı ……. 8
Şekil 2.2. Kesikli Vakumlu Pişirici ……. 9
Şekil 2.3. Sürekli Vakumlu Pişirici ……... 9
Şekil 2.4. Otomatik Dozajlamalı Sürekli Vakumlu Pişiriciler ……...… 10
Şekil 2.5. Otomatik Dozajlamalı Sürekli Vakumlu ve Mikrofilm Pişiriciler ..… 10
Şekil 2.6. Lolipop Pres ve Çubuk Takma Makinesi ……...…. 12
Şekil 2.7. Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri ……..... 26
Şekil 2.8. Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri …… 27
Şekil 2.9. Eyer noktası için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri ……..... 27
Şekil 2.10. Hedef değer atanması durumunda desirability fonksiyonu ……..... 29
Şekil 2.11. Hedef belli bir aralık olarak seçildiğinde Desirability Fonksiyonu ... 29
Şekil 2.12. Sistem Modeli ……... 34
Şekil 2.13. Yanıt Yüzey Yönteminin Akış Şeması …….…..... 37
Şekil 3.1. İstenilen Sert Şeker (Lolipop) Ürünü ……..……. 46
Şekil 3.2. Vakumlu Sürekli Pişirici Sistem ……..……. 47
Şekil 3.3. Sert Şeker Üretim Akış Şeması ……..…. 48
Şekil 3.4. Altı Gözlü ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ……..…….. 50
Şekil 3.5. Masa Tipi Refraktometre ……. 51
Şekil 3.6. Kırma Makinesi ……. 53
Şekil 3.7. Hızlandırılmış raf ömrü testlerinde veri ekstrapolasyonunun sistematik diyagramı …….…… 55
Şekil 3.8. Sert şeker örneklerinin HMF değerleri belirlenmesinde kullanılan HPLC cihazı ……..… 58
Şekil 4.1. Briks değeri (AWS) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler …….…..... 85
Şekil 4.2. Pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının briks değeri için yanıt yüzey ve izohips eğrileri ……..…... 86
Şekil 4.3. Renk Değeri (C) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler …….. 87
Şekil 4.4. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Renk değeri için yanıt yüzey ve izohips eğrileri …..…..... 88
Şekil 4.5. Tad (T) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler ……... 89

Şekil 4.6. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Tad için yanıt yüzey ve izohips eğrileri ……..…..….. 90
Şekil 4.7. Sertlik (HN) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler ..… 91
Şekil 4.8. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Sertlik için yanıt yüzey ve izohips eğrileri ……... 92
Şekil 4.9. Çözünürlük (R) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler 93
Şekil 4.10. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Çözünürlük için yanıt yüzey ve izohips eğrileri …….. 94
Şekil 4.11. Higroskopite (H) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler …….. 95
Şekil 4.12. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Higroskopite için yanıt yüzey ve izohips eğrileri ……..… 96
Şekil 4.13. Raf Ömrü (SL) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler …….. 97
Şekil 4.14. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Raf Ömrü için yanıt yüzey ve izohips eğrileri ……..…. 98
Şekil 4.15. HMF Miktarı (HMF) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler …….……..…… 99
Şekil 4.16. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının HMF Miktarı için yanıt yüzey ve izohips eğrileri …..... 100

TABLO DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Şeker çeşitlerine göre karamelizasyon sıcaklıkları ……..... 15
Tablo 2.2. Sakarozun karamelizasyon basamakları (şeker tablosu) ……. 16
Tablo 2.3. Sakaroz çözeltilerinin kaynama noktaları ……... 17
Tablo 2.4. Şeker çeşitleri ……..... 18
Tablo 2.5. Sakarozun sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla ilişkisi…… 19
Tablo 2.6. Sert şekerin karakteristik kimyasal bileşimi ……..... 23
Tablo 2.7. Desirability fonksiyonunun standart tahminleme skalası …..…….. 28
Tablo 2.8. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun önemliliği için varyans Analizi ……..……. 44
Tablo 3.1. Denemelerde kullanılan hammadde listesi ……..... 46
Tablo 3.2. HMF analizi için HPLC koşulları……..…… 58
Tablo 3.3. Plackett Burman Dizaynı ……..……..… 60
Tablo 3.4. Gerçek değerlere ait sonuç değerleri ……. 61
Tablo 3.5. Etkili Faktörler ve Yanıtlar ……..…….. 62
Tablo 3.6. Central Composite Rotatable Dizayn için değişkenler ve seviyeleri .. 63
Tablo 3.7. Central Composite Rotatable Dizayn deneme planı ……. 63
Tablo 4.1. Plackett Burman Dizaynı Ön Deneme Sonuçları ……... 67
Tablo 4.2. Brix için beklenen ve gözlenen değerler ……..……. 68
Tablo 4.3. Renk için beklenen ve gözlenen değerler ……. 69
Tablo 4.4. Tad için beklenen ve gözlenen değerler ……..... 70
Tablo 4.5. Sertlik için beklenen ve gözlenen değerler …… 71
Tablo 4.6. Çözünürlük için beklenen ve gözlenen değerler ……... 72
Tablo 4.7. Higroskopite için beklenen ve gözlenen değerler ……. 73
Tablo 4.8. Raf ömrü için beklenen ve gözlenen değerler …….. 74
Tablo 4.9. HMF miktarı için beklenen ve gözlenen değerler ……. 75
Tablo 4.10. Optimizasyon Verileri …… 78
Tablo 4.11. Yanıt Yüzey Analizi için Deneysel Sonuçlar ……..……... 79
Tablo 4.12. Her bir yanıt üzerinde işlem parametrelerinin bağımsız değişkenlerinin etkisinin önemini gösteren ANOVA Tablosu ……..... 81
Tablo 4.13. Her bir yanıt üzerinde lineer, quadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu …..... 82
Tablo 4.14. Modellerin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler .. 83

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince derin bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren ve her zaman teşvik eden değerli hocam Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU'na ilgisinden ve sabrından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve yılmadan her konuda desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. İsmail EREN'e teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen, her zaman yanımda olan ve her şeyimi borçlu olduğum, eşim Havva ŞEN'e, annem Zeynep ŞEN'e, babam İsmail ŞEN'e içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmasında denemelerin ve analizlerin yapılmasında desteğini esirgemeyen KERVAN Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş. Akhisar Organize Şubesine teşekkürlerimi sunarım.

Yakup ŞEN
MANİSA, 2017

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Vakum Pişirmenin Sert Şeker Kalite Karakteristikleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi ve İşlem Parametrelerinin Optimizasyonu

Yakup ŞEN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU

Sert şeker, sakarozun glukoz şurubu ve su ile 145°C'lere kadar pişirilerek 105°C'ye kadar soğutulup, içerisine asitlik düzenleyici, aroma verici ve gıda renklendiricisi katılıp karıştırılarak, şekillendirilen ve karbonhidrat açısından yüksek değere sahip bir üründür. Sert şekerin raf ömrü 28-32°C'de %41-55 bağıl nemli ortamda 18 ay, 22-28°C'de %30-40 nemli ortamda 30 aydır. Sert şekerin raf ömrünün uzunluğu ticari anlamda sert şeker endüstrisinin en önemli avantajıdır. Bu çalışma ile sert şekerde pişirme sıcaklığı minimize edilerek HMF oluşumunun artması önlenecektir.

Bu çalışmada vakumlu pişiricide sert şeker üretimi için öncelikle etkili proses parametreleri Placket Burman dizaynı, optimum pişirme koşulları ise yanıt yüzey yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmasında sakaroz /glukoz şurubu oranı (%10-90), pişirme sıcaklığı (125-165°C), vakum şiddeti ((0)-(-760) mm-Hg) ve vakum süresi (120–600 saniye) bağımsız değişkenler olarak; suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı ise bağımlı değişkenler olarak seçilmiştir.

Pişirme işlemi 4 faktörlü "Central Composite Rotatable" dizayn deneme planı izlenerek gerçekleştirilmiştir. Her bir bağımsız değişken için, uygulanacak deneysel tasarıma göre belirlenmiş merkez ve eksenel noktaları da içeren 8 farklı seviyede çalışılmıştır.

Optimum işlem koşulları; desirability fonksiyonu yaklaşımı uygulanarak, sakaroz/glukoz şurubu oranı (%50.00), pişirme sıcaklığı 139.50°C, vakum şiddeti -760.00 mmHg ve vakum süresi 466.46 saniye olarak belirlenmiştir. Optimum noktada sert şekerde suda çözünür kuru madde miktarı %96.50, raf ömrü 12 ay, HMF miktarı 73.00 mg/kg, toplam duyusal özellikler; renk 53, çözünürlük %70.27, higroskopite %13.04, sertlik %43.93 ve tad %70.27 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar sözcükler: şeker, vakum, optimizasyon, renk, tad, nem, HMF
2017, 143 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Determination of the Effect of Vacuum Cooking on Hard Candy Quality Characteristics and Optimization of Process Parameters

Yakup ŞEN

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU

Hard sugar is cooked with sucrose glucose syrup and water to 145°C, cooling to 105°C, mixed with acidity regulator, flavor and food coloring agent, shaped and high value in terms of carbohydrate. Hard sugar shelf life is 29 months at 28-32°C, 18 months at 41-55% humidity and 30-40% at 22-28°C. The length of the hard sugar shelf life is the most important advantage of the hard sugar industry in the commercial sense. This study will prevent the increase of HMF formation by minimizing the hard sugar cooking temperature.

In this study, the effective process parameters for the production of hard sugar in the vacuum cooker were determined by Placket Burman design and optimum cooking conditions using the Response Surface Method. In the optimization study sucrose / glucose syrup ratio (10-90%), cooking temperature (125-165°C), vacuum intensity 0-760 mm-Hg and vacuum time (120-600 seconds) hardness, dissolution resistance, hygroscopicity, shelf life and HMF amount were chosen as independent variables.

The cooking process was carried out by following the 4-factor "Central Composite Rotatable" design trial plan. For each argument, it was studied at 8 different levels, including center and axial points determined according to the experimental design to be applied.

Optimum processing conditions; sucrose / glucose syrup ratio (50.00 %), cooking temperature of 139.50°C, vacuum intensity of -760.00 mm-Hg and duration of vacuum of 466.46 seconds by applying the desarability function approach. The amount of water-soluble dry substance at the optimum point was 96.50%, the shelf life was 12 months, the amount of HMF was 73.00 mg/kg, total sensory characteristics; Color 53.16, solubility 70.27, hygroscopicity 13.04, hardness 43.93 and taste 70.27.

Key words: sugar, vacuum, optimization, color, taste, humidity, HMF
2017, 143 pages

1. GİRİŞ

Sert şekerin geçmişi Osmanlı mutfağına dayanmaktadır. Sert sözcüğü Arapçadaki "akit" kelime kökünden türemiş ve sözleşme, bağlılık, yapışkanlık anlamlarına gelmektedir. Osmanlı Devletinde sert şeker Yeniçerili askerlere Ulufe Divanı günü dağıtılmaktaydı. Yeniçerililerin devlete olan bağlılık ve sözünü simgelediği için dağıtılan şekere "Akide şekeri" adı verilmiştir [1].

Türkiye'de 16. yüzyılda başlayan şekerleme imalatında tatlandırıcı olarak şeker, pekmez; su bağlayıcı ve doku oluşturucu olarak da un kullanılmaktaydı. 18. y.y. sonlarında Avrupa'da kurulan rafinerilerde üretilen şekerin, o günlerin adıyla "Kelle Şeker" olarak Türkiye'ye gelmesiyle, İstanbul'un meşhur şekercileri, günümüzde hala mevcut olan dükkânlarında, bu şekeri havanlarda dövüp eriterek, gül, tarçın vb. doğal aroma ve boyalarla pişirip, şekillendirerek akide şekeri imalatını geliştirmiştir [2, 3].

Dünyada kişi başına düşen ortalama şekerleme tüketimi 5 kg olup; Almanya, İngiltere, İsviçre, Belçika ve Rusya'da 6-8 kg, ABD, Avustralya ve diğer Avrupa ülkelerinde 4-6 kg, Japonya ve Türkiye'de ise 2 kg'dır [4].

Şekerleme sektörü, büyük oranda iç piyasaya yönelik çalıştığından ihracatta istenen seviyeye gelinememiştir. Dış rekabete yeterince açık olmayan ve ithalata nispeten kapalı bir sektördür. Dış piyasalarda şekerlemenin tanıtımı yeterince yapılmamaktadır [4].

Sert şekerin raf ömrü 28-32°C'de %41-55 nemli ortamda 18 ay, 22-28°C'de %30-40 bağıl nemli ortamda 30 aydır. Sert şekerin raf ömrünün uzunluğu ticari anlamda sert şeker endüstrisinin avantajlarındandır [4].

Şekerlemelerin özellikle nem, sıcaklık ve oksidasyondan korunması, hava ile teması minimize edilerek serin ve kuru ortamda saklanması, doğrudan güneş ışığı görmeyecek şekilde ve koku veren maddelerden uzakta tutmak gerekirlidir. Sıcaklık 32°C'nin, nisbi nem ise %60'ın üzerinde olmadığı takdirde ürünler son kullanma tarihine kadar kalitesini korur. Şekerlemelerin olumsuz nem koşullarına dayanımı

ambalaj şekli ve malzemesiyle de ilgilidir. Örneğin sarım şeklinde ambalajlanıp dökme olarak satılan ürünler veya kağıt ambalajlı ürünler aşırı nemli ortamlarda çok çabuk etkilenmektedir. Sert Şekerler nemli ortamlara daha hassastırlar, yüzeylerinde yapışkan bir tabaka oluşur ve ambalaja yapışırlar, sonra yüzeyleri matlaşmaktadır [5].

Başlangıçta camsı yapıda olan bu şekerlemeler, muhafaza şartlarına da bağlı olarak havadan nem çekmekte, camsı olan yapı mat, yani opak görünüm kazanmakta, kırılmaya karşı dirençleri düşmekte, ağızda daha kolay eriyebilmektedirler. Bu durum şekerin ağız hissiyatı ve albenisini düşürmekte, raf ömrü kısalmaktadır [5].

Gıda sektöründeki gelişen teknolojiye paralel olarak tüketici istekleri çeşitlenmiş, bu da gıda üreticisine her zaman en iyi ve en kaliteli ürün üretme zorunluluğu getirmiştir. Bunun yanı sıra gıda endüstrisine direkt olarak yansıyan teknolojik gelişmeler, gıda katkı maddelerinin kullanımını da gözle görülür şekilde attırmıştır. Gıda katkı maddelerinin bir grubunu oluşturan renk maddeleri, ayrı ve özel bir önem taşımaktadır. Çünkü renk, gıda ile ilgili en temel duyusal kaliteyi oluşturmaktadır. Bir gıda, teknolojik kalite açısından ne kadar üstün özellik gösterirse göstersin, ne kadar besleyici, ne kadar iyi tat ve koku ya da iyi tekstür özelliğine sahip olursa olsun, renk özelliği iyi değilse, kişide tüketme isteği yaratmayacaktır [6].

Diğer katkı maddeleri gibi renk maddeleri de, uluslararası ve ulusal yasalar çerçevesinde kullanımına izin verilen ve denetlenen maddeler olmalarına rağmen, bugüne kadar yapılmış çalışmalar bu maddelerin ülkemiz gıda endüstrisinde çok yaygın olarak ve çoğu kez de bilgisizce kullanıldığını göstermektedir. Ülkemizde renk maddelerini en yoğun şekilde kullanan üretim birimlerinin daha çok, ilkel üretim yapan üreticilerden oluştuğu da bilinen bir gerçektir. Bu nedenle gıda katkı maddelerinin ve bu çalışmanın kapsadığı şekilde renk maddelerinin ulusal ve uluslararası yasalara uygunluğunun araştırılması, ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır.

Ülkemizde renk maddelerinin kullanım miktarını ortaya koyan ve genel bir durum değerlendirmesi yapan az sayıda çalışma bulunmaktadır. Renk maddelerinin

kullanıldığı ürünlerin son derece çeşitli olması nedeniyle, çalışma kapsamına sadece renk maddelerinin en yoğun biçimde yer aldığı ve çocuk tüketiminde önemli yer tutan şekerlemeler grubu alınmıştır. Özellikle ilkel üretimin egemen olduğu bir alt sektör durumunda olması, çalışmanın bu kapsamda ağırlıklı olarak yapılmasını gerekmiştir. Türkiye'nin içinde bulunduğu ekonomik sıkıntılar, tüketicileri modern teknoloji ile sağlıklı ve Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne uygun bir şekilde üretilen şekerlemeleri değil de, kaynağı bilinmeyen pazar yerlerinde açıkta satılan ucuz şekerlemeleri tüketmeye zorlamaktadır. Gelişmiş teknoloji ve yetişmiş insan gücü kullanılarak üretilen şekerlemelerin fiyatları ekonomik düzeyi iyi olmayan kişilerin alamayacağı şekilde yüksek olmaktadır. Ancak ülkemizde iyi bir teknoloji kullanılarak üretilen fabrikasyon üretim biçimi de yaygın değil, oldukça sınırlıdır [6].

Son yıllarda şerbet tanklarına yalnız sıvı yüzeyinden etkili olabilen vakum uygulaması yapılarak kalitede bir miktar artış sağlanabilmiştir. Ürün ve süreçlerin geliştirilmesi rekabet ortamındaki tüm işletmeler için öncelikli çalışma alanlarından biridir ve üretim kalitesinin artmasıyla birlikte işletme karlılığında önemli derecede artış sağlamaktadır. Ürün ve süreçlerin geliştirilmesinde sürecin çıktısı ile süreci etkileyen faktörlerin birlikte değerlendirildiği deney tasarım yöntemleri bu tür problemlerin çözümünde etkin sonuç vermektedir.

Bu tezin amacı; istenilen kalitede sert şekeri (istenilen sertlikte, esmerleşmemiş, ağızda uzun süre aroma sağlayan, muhafaza sırasında hava şartlarından daha az etkilenen, HMF miktarı minimum değerlerde) üretebilmek için etkili proses parametrelerinin belirlenebilmesidir.

Bu tez çalışması, sert şeker üretiminde optimizasyon parametrelerinin ürün özelliklerine etkisinin anlaşılmasına ve bilinçli olarak daha kaliteli ürünler elde edilmesine katkı sağlayacaktır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Sert Şeker Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Sert şekerlerin hepsinde temel bileşenler; şeker, glukoz şurubu, invert şeker, organik asitler, lezzet maddeleri, renk maddeleri, dolgular gibi bileşenlerden oluşmaktadır.

Şeker; Türkiye'de sadece şeker pancarından üretilen şekerin içeriği sert şekeri üretimi için büyük önem taşır. Büyük kristaller güzel renkli, temiz ve saydam şeker eldesi verir fakat çözünmesi zor olduğu için çok fazla su eklemek gerekmektedir. Küçük kristaller ise yüzey alanlarının geniş olması sebebiyle yabancı maddelerle kolayca ilişki kurabilirler. Bu sebeplerden dolayı sert şeker üretimi için en ideali orta büyüklükte kristallerden oluşan bir şekerdir. Şekerde bulunan protein ve kül soruna neden olan diğer faktörlerdir. Proteinler pişirme sırasında esmerleşme reaksiyonu vererek rengin koyulaşmasına neden olmaktadır. Kül ise yağlarla sabunlaşma tepkimesine girerek sabun oluşturur ve köpürmeye neden olur [5].

Glukoz şurubu; Türkiye'de genelde mısır nişastasında asit hidroliziyle elde edilmektedir. Sert şeker üretiminde genellikle %40-46 DE glukoz şurupları kullanılmaktadır. Glukoz şurubunda inversiyon düzeyi Dekstroz Ekivilant (Dekstroz Eşdeğeri) terimi ile ölçülür. DE; glukoz içindeki kuru maddeye göre dekstroz olarak hesaplanmış toplam indirgen şeker miktarı demektir [5].

Glukoz şuruplarının pH derecesi 4.8 - 5.2 arasındadır. Glukoz şuruplarının sert şekeri üretimindeki ilk işlevi kristalizasyonu kontrol etmesidir. Ayrıca diğer kristalizasyon önleyici maddelere göre ucuz olması tercih sebebidir. Glukoz şuruplarının içerdiği serbest asit miktarı depolama açısından çok önemlidir. Yüksek sıcaklıkta uzun süre depolandığında glukoz şurubunun rengi sarıya döner. Bu yüzden 45ºC üzerindeki sıcaklıklarda depolanmamalıdır [5].

İnvert şeker; tamamen ya da kısmen inversiyona uğramış şeker demektir. İnversiyonun gerçekleşmesi için şekere asit ilave edildikten sonra ısıtılması gerekmektedir. İnversiyon amacıyla en çok kullanılan bileşenler; sitrik asit, asetik

asit, formik asit vb. asitlerdir. Sert şeker ya da diğer sert şekerlerin üretim aşamasında hazır olarak bu inversiyon bileşenleri kullanılır [5].

Asitler; genellikler şekerin lezzetini kuvvetlendirmek amacıyla kullanılır. Çoğunlukla meyve asitleri tercih edilir. En çok kullanılan asitler, sitrik asit, tartarik asit ve malik asittir. Tartarik asit keskin bir tat ve üzüm tadı verir. Nemlendiğinde kurutulup tekrar kullanılabilir. Sitrik asit en fazla kullanılan asittir, hoş bir tat verir fakat nemlendiğinde tekrar kullanılamaz, sıvılaşır [5].

Lezzet ve tat vericiler; doğal ve yapay olarak sınıflandırılmaktadır. Sert şeker ve malt gibi doğal lezzet maddeleri pişirme sırasında eklenmektedir. Aroma maddeleri pişirme işlemi bittikten sonra eklenmektedir.

Renk maddeleri; genellikte su, glukoz şurubu veya gliserinle karıştırılarak hazırlanır ve çoğunlukla pişirme sonunda ilave edilirler.

Dolgu maddelerinin; katı ve sıvı olarak iki farklı çeşidi vardır. Sıvı dolgu maddeleri jel, sert şeker ve şuruplardır. Katı dolgu maddeleri ise sakız, çikolata vb. gibi maddelerdir. Yağın ısı iletimini engellemesi nedeni ile dolgu maddelerinin yağ içermemesi önemli bir kriterdir.

2.2. Sert Şeker Üretimi

Türk Standartları Enstitüsü, Sert Şekerlemeyi - Dolgulu ve Dolgusuz, "Sert şekerleme, şeker ve içme suyu karışımının yüksek sıcaklık ve vakumda ısıl işlemden geçirilerek, içine gerektiğinde ürünün grup, tip ve çeşidine göre mevzuatına uygun gıda katkı maddelerinden bir veya bir kaçı ile çeşidine göre çeşni maddesi ilave edilerek tüketime sunulan sert yapılı, camsı görünüşlü mamul" olarak tanımlamaktadır (TSE, 2013. Sert şekerleme - dolgulu ve dolgusuz, Türk Standardı, TS 13555/Nisan 2013, ICS 67.180.10). Sert şeker zengin bir karbonhidrat kaynağıdır. Kendine özgü hoş aroması ve tekstürü nedeniyle özellikle çocukların beğenerek tükettiği bir üründür.

Pişirme tekniklerine göre farklı kalite ve farklı görünüşlerde şekerler elde edilir. Sert şekerlerden olan çubuklu yapıdaki lolipoplar yüksek sıcaklıkta su içeriği

en az %2'ye kadar düşürülmüş, saydam, berrak, kırılgan, sert, renklendirilmiş ve aromatize edilmiş şeker eriğidir. Sert Şekerlere; akide, bonbon ve dropslar da örnek olarak verilebilir. Üretimde kullanılan ana maddeler, glukoz şurubu, sitrik asit ve sudur. Bu grubun en önemli örneği sade, çeşnili veya dolgulu akide şekerleridir. Çeşni olarak aromave renklendirici katkı maddeleri, dolgu olarak özellikle fındık, fıstık gibi gıda maddeleri kullanılır. Tat, renk ve lezzet arttırıcı olarak süttozu, peynir altı suyu tozu, yağ, meyve konsantreleri, asit ve çeşitli aroma maddeleri kullanılabilir. Normalde şeker çözeltisinin konsantrasyonu yükseltildiğinde doyma noktası aşıldıktan sonra kristalizasyon başlar ve şeker kristalize olur. Ancak doyma noktası aşılacak şekilde konsantrasyonu yükseltip kristalizasyon engellendiğinde sert şeker dediğimiz ürünler elde edilir. Kristalizasyonu önleyici maddeler (glukoz şurubu, invert şeker) kullanarak bu işlemi gerçekleştirmek mümkündür. Fakat kristalizasyonu önleyen bu maddelerin higroskopik özellikleri yüksek olduğundan yeterli düzeyde ve havadan uzak kullanılmaları gerekmektedir.

Akide şekerleri, yüksek sıcaklıkta pişirilmiş şeker ve su karışımıdır. Su içerikleri, yüksek sıcaklıkta %2'ye düşene kadar pişirilir, ardından çoğunlukla renklendirilip, aromalandırılırlar [5].

Atmosferik şartlarda yürütülen pişirme işlemi sırasında sıcaklığın en az 145-147°C olması gerekir. Ancak bu şartlarda yeterli raf ömrüne ulaşılamamaktadır [5].

Akide şekerlerinin imalatında daha yüksek sıcaklık uygulaması, düşük nem ve düşük hava kabarcığı düzeyine sebep olup, şeker özelliklerini etkileyerek, daha camsı yapıda akide şekeri elde edilebilmekte, raf ömrü uzamaktadır. Ancak yüksek sıcaklık uygulamaları (160-170°C) şekerde karamelizasyon sonucu aşırı esmerleşmeye sebep olmaktadır [7].

Vakumda pişirmede, daha düşük sıcaklıklar kullanılabildiğinden daha az inversiyon ve karamelizasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonları daha fazla önlemek için, açık renkli sert şekerlerin üretiminde daha yüksek oranlarda glukoz şurubu kullanılır. Düşük sıcaklıkta çalışmak şeker kitlesine sitrik asit ve lezzet maddeleri katılmasını kolaylaştırır, kayıpları azaltır [8].

Üretimde sıcaklık kontrolünün yapıldığı noktalar:

- Su ve şekerin eritilmesi (110°C)
- Pişirme (145°C)
- Vakumlu Soğutma (115-120°C)
- Şekillendirme (85-90°C)
- Ambalajlamak için soğutma (35-38°C)

Pişirme işlemi için ateşte açıkta pişirme, vakum altında pişirme, kesikli pişiriciler ve sürekli pişiriciler olmak üzere 4 farklı yöntem kullanılmaktadır. İşletmeler büyüklüklerine göre bu yöntemlerden uygun olanı tercih etmektedirler. Bu metodlardan en eski olanı ateşte açıkta pişirmedir. Günümüzde hala küçük imalathanelerde kullanılmaktadır [8].

2.2.1. Açık Ateşte Pişirme

Bu pişiriciler kendi aralarında atmosferik pişiriciler ve hava akımlı pişiriciler olarak ikiye ayrılmaktadır. Atmosferik pişiriciler daha yavaş olduğu için genelde hava akımlı pişiriciler tercih edilir. Şeker ve uygun miktardaki su şekil 2.1. deki gibi bir kazan içerisinde ısıtılarak çözülür. Pişirme esnasında kenarda oluşan kristaller su ile yıkanarak kazana eklenir ve üzerine bir kapak kapatılır. Sıcaklık 110ºC olduğunda glukoz şurubu ve inversiyon asidi eklenir. Sıcaklık 145-156ºC oluncaya kadar pişirme işlemine devam edilir.

140ºC üzerinde hızlı bir inversiyon başladığı ve 160ºC de şeker yandığı için ateşte açıkta pişirme yöntemini kullanırken dikkatli olmak gerekmektedir.

Özellikle;

- Şeker kristallerinin iyice eritilip çabuk pişirilmesi,
- Pişirme kazanının derin olması,
- Kazan kenarında yanmaları önlemek için ateş hizasından yüksek konumda bulunmasına, dikkat edilmesi gerekmektedir [10].



Şekil 2.1.Açık Ateş Pişirme Kazanı [10]

2.2.2. Vakumlu Pişiriciler

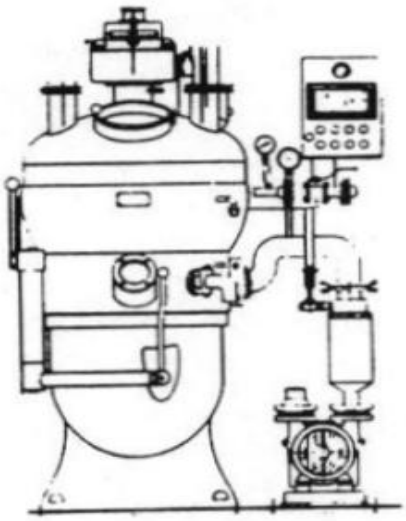
Vakumlu pişiriciler açıkta ateşte pişiricilerin sakıncalarını yok etmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Vakumlu pişirmenin ilkesi şeker çözeltisini basınç altında kaynatarak daha düşük sıcaklıkta suyu buharlaştırmaktır. Böylece sıcaklıkla meydana gelecek esmerleşme reaksiyonları, inversiyon oluşumu ve erken kristallenme sorunları en aza indirilmiş olmaktadır.

Bu yöntem uygulanırken öncelikle şeker + glukoz şurubu + su karışımı 138-142ºC'ye kadar pişirilir. Daha sonra vakum uygulanır. Yeterli miktarda su uzaklaşınca işleme son verilir [9].

2.2.3. Kesikli Pişiriciler

Sert şeker üretiminde oluşan şeker hamurunun karıştırılması önemli bir faktördür. Şeker hamurunun sıcaklık düşerken karıştırılması kristalleşmeye sebep olurken, sıcaklık yükselirken karıştırılan şeker hamurunda kristalleşme meydana gelmez üstelik çok büyük yarar da sağlar. Çözeltinin devamlı olarak karıştırılması ısı aktarımını kolaylaştıracağı için daha hızlı ısınma sağlayacaktır. Çözelti daha çabuk kaynadığından dolayı daha berrak, temiz ve kaliteli bir ürün elde edilmiş olacaktır.

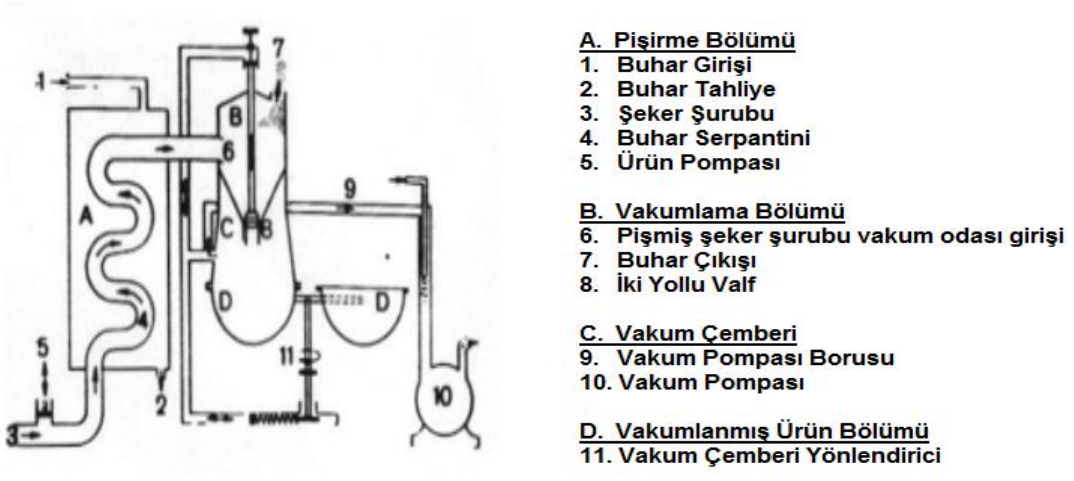
Şekil 2.2. deki kesikli vakum pişiricide şeker şerbeti buhar ile pişerken bir taraftan da karıştırıcı ile karıştırılarak pişirme süresi kısalmakta ve ürün kalitesini olumlu yönde etkilemektedir.



Şekil 2.2. Kesikli Vakumlu Pişirici [10]

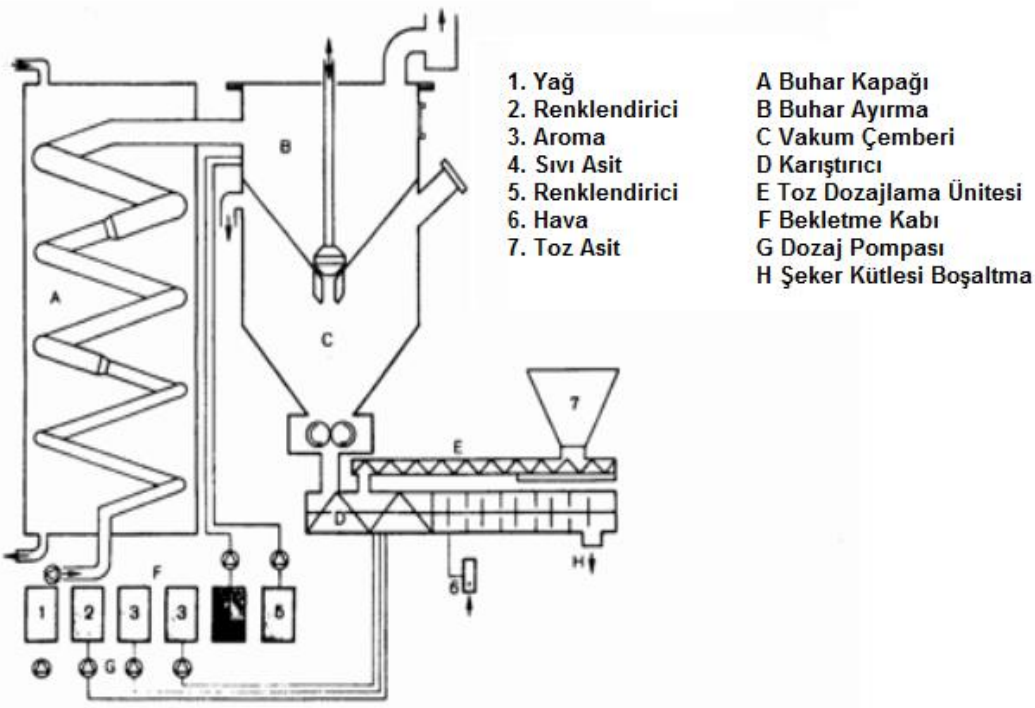
2.2.4. Sürekli Pişiriciler

Bu cihazlarda daha önceden eritilmiş ve ön pişirmeye tabi tutularak 110ºC'ye kadar pişirilmiş çözeltiler kullanılır. Şekil 2.3. de gösterildiği gibi dıştan buharla ısınan kazanlarda ürün yüksek sıcaklıklara kadar pişirilir ve vakum hücresine boşaltılır. Bu sırada çözelti hızla kaynadığı için ısı transferinin çok hızlı gerçekleşmesi sağlanır. Bu yöntemde diğer yöntemlere göre önemli bir ısı tasarrufu sağlanmakta ve şurup çok kısa bir zamanda hızlı bir şekilde pişirilmektedir. Fakat bu durum daha fazla glukoz şurubu ve inversiyon bileşiği eklenmesine sebep olur. Sonuç olarak berrak ve temiz bir ürün elde edilir ve ürünün dayanıklılık süresi diğer yöntemlere göre daha uzun olmaktadır [10].

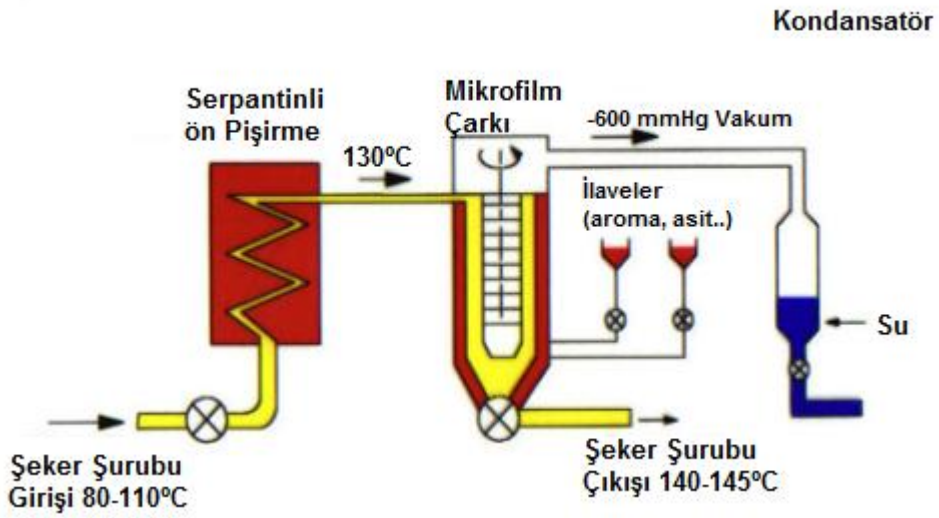


Şekil 2.3. Sürekli Vakumlu Pişirici [10]

Sürekli Vakumlu Pişiricilerin Şekil 2.4'de görüleceği gibi aroma, asit, boya gibi hammaddeleri otomatik olarak dozajlayan sistemleri de bulunmaktadır.



Şekil 2.4. Otomatik Dozajlamalı Sürekli Vakumlu Pişiriciler [10]



Şekil 2.5. Otomatik Dozajlamalı Sürekli Vakumlu ve Mikrofilm Pişiriciler [10]

Şekil 2.5'de pişirme işlemi; diğer sistemlerdeki gibi serpantinler vasıtası ile değil, şeker şurubunun düşey hareketle çok küçük gözeneklerden aşağıya doğru akarken daha hızlı ve daha düşük derecelerde olmaktadır. Burada da aroma, asit, boya gibi hammaddeler otomatik olarak dozajlanmaktadır.

2.2.5. Ön pişirme

Şeker kristalleri yeterli miktar su içerisinde 106ºC'de tamamen çözünebilmektedir. Bu sıcaklıkta belirli bir düzeyde köpük oluşmakta ve bu sıcaklık aşıldığında çözelti berrak bir hal almaktadır. Fakat şekerin 110ºC'ye kadar pişirilmesi uzun bir süre almaktadır. Bu yüzden şeker miktarına uygun su miktarı hesaplanıp daha önceden 110ºC'ye pişirildikten sonra pişirme kazanlarına alınması tüm yöntemlerde işlem açısından büyük kolaylık sağlamaktadır [9].

2.2.6. Sert Şekerler İçin Bazı Reçeteler

Şeker hamurunun bileşimi, glukoz şurubu, asit katkısı, bu katkıların özellikleri ve pişirme metodlarına göre değişmektedir.

Sadece glukoz şurubu kullanılırsa;

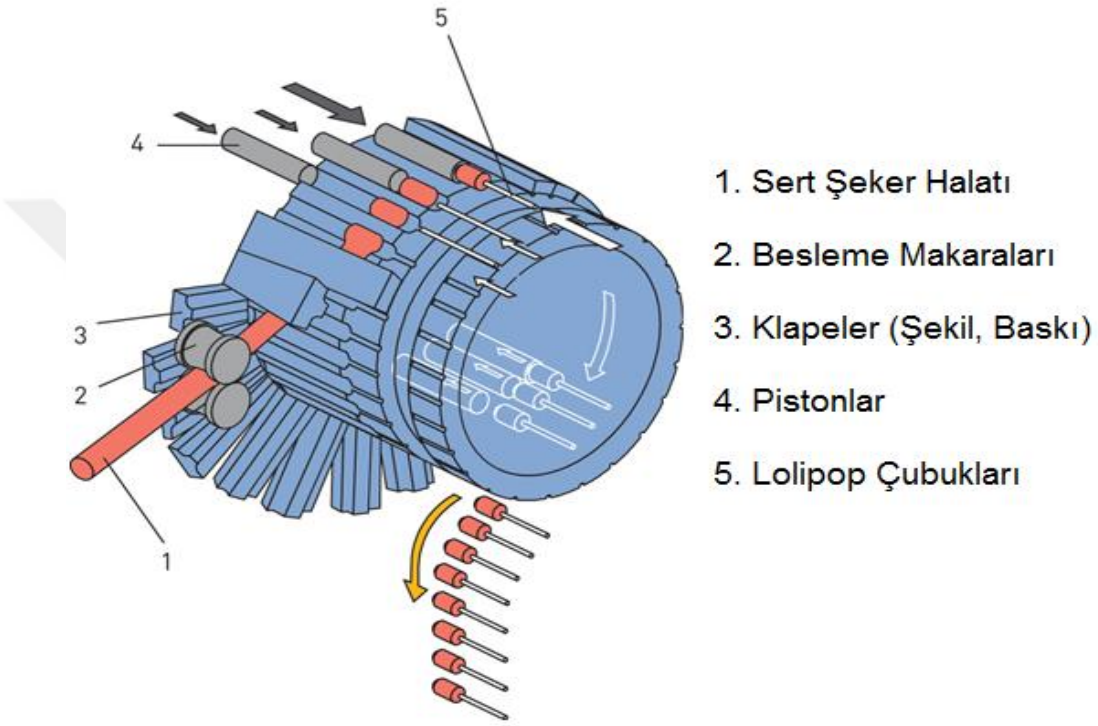
Açıkta pişirme : 100 kg şeker + 10-30 kg glukoz şurubu
Vakumlu, kesikli pişirme : 100 kg şeker + 30-50 kg glukoz şurubu
Ön pişirme, sürekli pişirme : 100 kg şeker + 50-100 kg glukoz şurubu
Tam otomatik pişirme : 100 kg şeker + 80-160 kg glukoz şurubu

2.3. Soğutma ve Şekil Verme

Pişirilen şekerler soğutma amacıyla soğuk tezgah üzerine ya da ısı değiştiricilere aktarılır. Sürekli pişiricilerden çıkan hamura renk ve lezzet maddeleri hemen ilave edilir ve ardından soğutma otomatik sistemlerde gerçekleştirilir. Kesikli pişiricilerden çıkan hamurlar ise çevre sıcaklığında bulunan içten su sirkülasyonlu tezgahlarda kendi halinde soğutulur. Fakat bu işlem uzun sürmemelidir aksi halde topaklar oluşur ve hamurun işlenmesi zorlaşır. Şeker hamuru tezgahtan soğuk taraf daima içeri doğru gelecek şekilde katlanarak alınır ve katlama sırasında adeta yoğurulur. Hamuru temiz ve saydam tutmak için gereğinden fazla yoğurulmamalıdır. Soğuk tezgahtan alınan hamurun sıcaklığı 90ºC civarında olmalıdır [10].

Şekerleme bir ip şeklinde işleneceği zaman kitle yuvarlayıcıları kullanılır. Bu sistem dairesel hareketlerle kitleyi ileri geri yuvarlar. Dolgulu ve dolgusuz sert şekerlerin farkı hamurun soğutulmasından sonra başlar. Dolgulu veya dolgusuz türe göre işlemler farklılaşır.

Sert şekerleri şekillendirmek için çeşitli şekillendirme makinaları kullanılır. Şekil 2.6'da Lolipop Pres ve Çubuk Takma Makinesi verilmiştir.



Şekil 2.6. Lolipop Pres ve Çubuk Takma Makinesi [10]

2.4. Son Soğutma

Şekerler presten çıktıktan sonra hızlı bir şekilde 37-38ºC'ye soğutulmalıdır. Soğutmada kullanılan hava kuru olmalı ve sıcaklığı 18ºC altında olmamalıdır. Soğutmada başarılı olmak için bantların enleri fazla, hızları ise az olmalıdır. Şekerlerin dış kısımları iç kısımlarına göre daha çabuk soğuyacağı için çekilmeler, gerilmeler ve dengesiz basınçlar meydana gelir ve bunlar sonucunda şekerlerde çatlama, kırılma veya patlamalar meydana gelebilir. Bu olaylar şekerlemede istenmez. Bu nedenle soğutma işlemi kriterlerine dikkat edilmeli ve uyulmalıdır [10].

2.5. Sert Şeker Çeşitleri

2.5.1. Dolgusuz Sert Şeker

Soğutulmuş hamur tek bir parça olarak konik merdaneye doldurulur. Merdane içten sıcak su ile ısıtılabilen konik merdanelerden oluşmaktadır. Bu merdaneler yardımıyla şeker hamuruna döndürülerek konik bir şekil verilir. Daha sonra preslere gönderilen şeker hamuruna presler esas şeklini verir. Şeker hamuru preslerden 75ºC olarak çıkar ve hızla çevre sıcaklığına soğutulur [10].

2.5.2. Dolgulu Sert Şeker

Sert şekerlerin ortası çeşitli özelikteki dolgu maddeleri ile doldurulabilir. Bunlar sakız, jel, meyveli şerbetler, çikolata vb. maddelerdir. Dolgulama işlemi konik merdanede dönmekte olan şeker hamurunun kalın tarafından ince ucuna doğru uzanan bir boru içerisine bir pompa yardımı ile verilmektedir. Dolgu maddesinin sıcaklığı şekerin şekillenmesini sağlayan önemli faktörlerden birisidir. Dolgu ve dış tabaka birbirlerine temas etikleri anda hemen hemen aynı sıcaklıkta olmalıdır. Dolgu maddesi daha soğuksa iç kısmın daha çabuk sertleşmesine neden olur. Bu durumda presde şekillendirme düzgün yapılamaz ve dolgu maddesinin dışarı akmasına sebep olur. Eğer dolgu daha sıcaksa şeker presten biraz yumuşak çıkar ve soğutma aşamasında alta gelen kısımlar yassılaşır. Sonuç olarak dolgu maddesinin sıcaklığı 3-4ºC gibi düşük olduğunda ideal şekilde kaplanmış şekerlemeler elde edilir [10].

2.6. Ambalajlama ve Depolama

Üretilen şekerler belli bir miktarda invert şeker içermektedir. Bu içerik şekerin higroskopik özellikte olmasına neden olmaktadır. Bu yüzden sert şekerlerin ve diğer sert şekerlerin de nemden uzak bir şekilde depolanmasına dikkat edilmelidir. Depolama için cam veya teneke kutular ideal ortamlardır.

Şekerler tek tek ambalajlanarak da nemden korunabilirler. Fakat iç kısımları kuruduktan sonra ambalajlanmaya hazır olurlar. Bu sırada cam ya da teneke kutularda bekletilebilirler. Kaliteli şekerlemelerin denge bağıl nemi %35'dir.

Ambalajlanan şekerlerin depolandığı ortamın nemi yine mümkün olduğunca düşük olmalı ve büyük sıcaklık değişimlerinden korunmalıdır.

Higroskobik özellikte olduğundan havadan kolaylıkla nem alıp yapısı ve rengi bozulur. Dolgu maddelerinin mikrobiyal, böceklenme ve oksidasyon açısından kontaminasyon riskleri önemlidir. Teknik kurallara uygun olarak yapılmadığı takdirde imalat sonrasında kısa sürede kristalizasyon bozulması, ağarma ve yapışkanlık gibi kusurlar ortaya çıkabilmekte, raf ömrü kısalmaktadır. Bu bakımlardan şekerlemelerin ambalajlanması ve muhafazası önemlidir [10].

2.7. Sert Şeker Üretimi Sırasında Oluşan Fiziksel ve Kimyasal Değişmeler

2.7.1. Karamelizasyon

Karamelizasyon, serbest amino gruplarının olmadığı ortamlarda basit şekerlerin asidik ve bazik koşullarda erime noktalarından daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla oluşur. Isıtmayla sekerler önce erir daha sonra asit ya da baz katalizörlüğünde kahverengileşme meydana gelir. Karamelizasyonun gerçekleşmesi için ısıtma ya tamamen susuz ortamda ya da çok konsantre çözeltilerde gerçekleştirilmelidir. Isıtma şekerlerin halka yapılarında değişikliklere neden olur. Glukozidik bağlar kırılır ya da yenileri oluşur. Termoliz sırasında çift bağlar ve anhidro halkalar olusur. Konjuge çift bağlar ışığı absorbe eder ve renk değişimlerine neden olur. Doymamış yapıdaki bu halkaların polimerlerle kondenzasyonu sonucu arzu edilen karamel tat ve aroması olusur. Şekerin oksitlenmesi sonucu ise kahverengi renk oluşumudur. Karamelizasyon işlemi enzim içermediği için enzimatik olmayan bir esmerleşme reaksiyonudur. Proses sırasında uçucu bileşikler ortaya çıkar ve karakteristik bir karamel aroması oluşur. Proses genel olarak birçok aşamadan oluşur. Bu aşamalar [9]:

a) Şekerin yüksek sıcaklıklarda erimesi ile başlar, bunu köpürme (kaynama) takip eder. Bu aşamada (şeker), glukoz ve fruktoza parçalanır.

b) Şekerler su kaybeder ve diğerleri ile tepkimeye girdiği kondensasyon basamağı izler, örneğin difruktoz-anhidrin.

c) Aldozların ketozlara izomerizasyonu ve daha ileri dehidrasyon reaksiyonlarıdır.

d) Son aşamada ise son reaksiyon dizisi, parçalanma reaksiyonlarını (lezzetin üretimi) ve polimerizasyon reaksiyonlarını (renk üretimi) içerir.

Karamelizasyonun istenmeyen etkileri, örneğin yanmış şeker kokusu ve kararmanın oluşmasıdır. Eğer karemelizasyon çok yüksek oranda gerçekleşirse istenmeyen acı bileşikler, aromalar ve böylelikle istenmeyen tatlar oluşur [10].

Tablo 2.1'den de anlaşıldığı gibi şekerler arasında en hızlı karamelize olan şeker fruktozdur. Fırın ürünleri, sert şeker veya fruktoz şurubundan yapılır. Bu sebeple şeker ile yapılandan daha koyu bir renk olur [10].

Tablo 2.1. Şeker çeşitlerine göre karamelizasyon sıcaklıkları [10]

Şeker	**Sıcaklık (°C)**
Fruktoz	110
Galaktoz	160
Glukoz	160
Sakaroz	160
Maltoz	180

Karamelizasyon boyunca farklı lezzet bileşikleri kadar polimerik karameller de üretilir. Karameller, yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin, değişik kompleks karışımlarıdır. Üç grupta sınıflandırılırlar:

- Karamelanlar ($C_{24}H_{36}O_{18}$)
- Karamelenler ($C_{36}H_{50}O_{25}$)
- Karamelinler ($C_{125}H_{188}O_{80}$)

Bu polimerler, renklendirici olarak, kolalı içeceklerden soya sosu, şekerlemeler ve dondurma gibi ticari gıda üretimlerinde sıklıkla kullanılır. E150 olarak etiketlenirler.

Tablo 2.2. Sakarozun karamelizasyon basamakları (şeker tablosu) [9]

Basamaklar	Sıcaklık (ºC)	Tarif ve kullanım
Suyun buharlaştırılması	100	Şeker erir ve yüzeyden safsızlıklar uzaklaşır;
Küçük lif	102	Renk yoktur; yumuşak soğutma; lezzette değişiklik yok. Buz kullanılır.
Büyük lif	104	Renk yoktur; yumuşak soğutma; lezzette değişiklik yok. Korumada kullanılır.
Küçük kabarcık	110 - 115	Renk yoktur; yarı-yumuşak soğutma; lezzette değişiklik yok. Şeker kremasında, dolgularda, Italian meringue, fondanlarda, fudge, ve lokumda kullanılır.
Büyük kabarcık	119 - 122	Renk yoktur; sert soğutma; renk değişimi yok. Yumuşak karamellerde kullanılır.
Zayıf patlama	129	Renk yoktur; sert soğutma; renk değişimi yok. Yarı sert şekerlemelerde kullanılır.
Güçlü patlama	165 - 166	Renk yoktur; sert soğutma; lezzette değışıklik yok. Butterscotch ve sert şekerlemelerde kullanılır.
Ekstra güçlü patlama	168	Açık renk; soğutma boyunca cama benzer bir kırılma; lezzette değışıklik yok. Sert şekerlemelerde kullanılır.
Açık karamel	180	Soluk kehribardan altın kahverengi; zengin lezzet.
Orta karamel	180 - 188	Altın kahve renginden kestane kahverengi; zengin lezzet.
Koyu karamel	188 - 204	Çok koyu ve acı; yanık kokusu. Renklendirmek için kullanılır, ama tatlılıktan yoksundur.
Black Jack	210	"Maymun kanı" olarak da bilinir bu noktada, şeker saf karbonlara parçalanmaya başlar. Yanık lezzet.

Tablo 2.2'de lif, şekerin yumuşak ya da sert liflerde iplik haline gelebileceğini gösterir, kabarcık, şekerin kolayca özel şekilli kalıba girebildiğini gösterir, patlama, şekerin soğutma sonrası sertleşeceğini gösterir (ve kırıldığında patlar) sadece renk göründüğü zaman karamel adını alır [9].

2.7.2. Karamelizasyon Sırasında Oluşan Bileşikler

Diasetil önemli bir lezzet bileşiğidir. Diasetil çoğunlukla tereyağı ya da butterscotch lezzetinin oluşumundan sorumludur [9].

Diasetilin yanısıra yüzlerce diğer lezzet verici bileşen üretilir; furanlara örnek olarak hidroksimetilfurfural (HMF) ve hidroksiasetilfuran (HAF); furanonlara, hydroksidimethylfuranone (HDF), dihidroksidimetilfuranon (DDF) ve disakkaritlerden maltol ve monosakkaritlerden hydroksimaltol verilebilir [9].

Hidroksimetilfurfural (HMF) sert şekerde, meyve sularında, sütte hatta sigarada bile bulunur. Hidroksiasetilfuran (HAF) tatlı bir aromaya sahiptir ve düşük koku eşiğindedir. Maltol, taze fırın ekmeğini hatırlatan tada sahiptir, ekmeklerde ve keklerde lezzet attırıcı (E636) olarak kullanılır [9].

2.7.3. Şeker Pişirmede Sıcaklık Zaman İlişkisi

Pişirme sıcaklığı şeker üretiminde çok önemlidir, çünkü en önemlisi son şeker konsantrasyonunu ve nem içeriğini belirler. Herbir çeşit şekerin farklı bir kaynama noktası vardır.

Tablo 2.3. de görüldüğü gibi çözeltilerdeki sakaroz konsantrasyonu arttıkça, çözeltilerin kaynama noktaları da artmaktadır.

Tablo 2.3. Sakaroz çözeltilerinin kaynama noktaları [11].

Konsantrasyonu (%)	Kaynama Noktası (°C) *
40	101
50	102
60	103
70	105
75	108
80	111
85	116
90	122
95	130

*deniz seviyesi

2.7.4. Şeker Çeşitlerini Belirleme

Kaynama noktasındaki değişimler şekerin yapısında değışıkliklere neden olur. Şeker diğer sıvılarda (örneğin, süt, su) belirli bir sıcaklıkta pişer. Şeker konsantrasyonu arttıkça kaynama noktasıda artar. Su buharlaştıkça, çözelti aşırı doymuş hale gelir. Kaynama sıcaklığı ise 100°C'yi aştıktan sonra ise devam eder. Sıcaklık ne kadar çok artarsa şeker bir o kadar da sert olur. Bazıları yapışkan, bulutlu, kuru veya berrak olabilir. Sıcaklığı ölçmenin en doğru yolu şeker termometresi kullanmaktır. Herbir sıcaklık şekerlerde farklı isimlerle adlandırılır [12].

Tablo 2.4'de farklı şeker çeşitlerine ait kaynama noktası sıcaklık aralıkları verilmektedir.

Tablo 2.4. Şeker çeşitleri [13]

Şeker türü	Kaynama noktası sıcaklık aralığı (ºC)
Yumuşak (fondan, fudge)	116-121
Firm or hard (Sert Şeker), (karamel, marsmellov ve nugat)	118-130
Soft crack (toffee) (kırılgan olmayan)	132-143
Hard crack (sert toffee) (kırılgan)	149-154
Karamel (pralin) (kırılgan ve altın kahve renginde)	154üstü

2.7.5. Nem İçeriği

Şeker pişirildikten sonra şekerde kalan su miktarı şekerin hem depolama koşullarını hem de ürünün nem alıp almayacağını belirler. %4 oranından daha fazla nem içeriğine sahip olan şekerlerde şeker kristalize olur. Şekerin yüzey kısmı suyu emer ve şeker çözeltisi seyrelir. Yüzeyde kristalizasyon oluşur. Bu durum ise zamanla tüm şekere yayılır. Bu sebeple şeker pişirmede sıcaklık kontrolü yapılarak şekerdeki nem miktarı tespit edilmelidir. Ancak böylelikle kusursuz bir ürün elde edilmiş olunur [11].

2.7.6. İnversiyon

İnvert, şeker şurubu temellidir ve glukozit hidrolaz grubu enzim olan invertaz veya asitle üretilir. Disakkarit olan glukoza ve fruktoza ayrılır, bu olaya inversiyon denir. İnvert şuruplar çözeltilere göre daha tatlıdır. İnvert şekerdeki fruktoz sakarozdan daha higroskopiktir [10].

$C_{12}H_{22}O_{11}$ (sakaroz) + H_2O (su) → $C_6H_{12}O_6$ (glukoz) + $C_6H_{12}O_6$ (fruktoz)

Reaksiyon, sıcaklığa, reaktanların konsantrasyonuna ve zamana bağlıdır. Asidik türdeki reaksiyonlar için yüksek sıcaklık çevrimi arttırır.

İnvert terimi şeker şuruplarını ölçmede kullanılan metottan gelir. Düzgün polarize ışık saf çözeltisinden geçer ve rotasyona uğrar (optik rotasyon). Çözelti, fruktoz ve glukoza çevrildikçe rotasyon miktarı azalır [10].

Sakarozun sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla doğru orantılıdır, bu durum Tablo 2.5'de gösterilmektedir. İnversiyon sıcaklıkla doğru, pH ile ters orantılıdır. Asidik ortamda meydana gelir. Şeker üretimde ortama kireç ilave edilir ve pH arttırılır, kendine 4 tane su bağlayarak hidrat formuna gelebilir.

Tablo 2.5. Sakarozun sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla ilişkisi [10]

ºC	Çözünürlük (g/100 g su)
0	64.2
50	72.3
100	162.9

İnversiyon iki nedenden dolayı istenmez. Birincisi Maillard reaksiyonu (renk değişimi), ikincisi ise kristallenmeyi güçleştirmesidir.

Yüksek oranda şeker konsantrasyonu olan şekerler ya üretim sırasında ya da depolamada kristalize olurlar. Her ne kadar bu durum fondant, fudge gibi ürünlerde istense de, birçok koşulda istenmeyen bir özelliktir. Şeker çözeltisi yüksek sıcaklıkta pişirildikten sonra, un büyük bir çoğunluğu parçalanır ve invert şeker oluşturur. İnvert şeker kristalizasyonu engeller ve şeker konsantrasyonunu arttırır. İnversiyonu kontrol etmek için ingrediyen olarak tartarik asit, sitrik asit kullanılabilir. Bu

ingrediyentler (sitrik asit, tartarik asit) invert şeker oranını dengelemek için kullanılır. Bunların dışında direk olarak glukoz şurubu da eklenebilir. Eğer çok fazla invert şeker varsa bu da bir dezavantajdır. Çünkü bu durumda şeker havadan su çekmeye başlar ve yapışkan hale gelir. %10-15 oranında İnvert şeker miktarı kristalize olmamış bir ürün elde etmemek için yeterlidir. İnvert şekerin su aktivitesi sakarozdan daha düşüktür. Bu nedenle raf ömrü daha uzundur [14].

Sert şekerlemeler yüksek katı madde içeriğine kadar kaynatılmış glukoz şurubu ve sakaroz karışımlarıdır. Sert şeker üretiminde şekerin istenen konsantrasyona, nem içeriğine, yapısal özelliklere sahip olması ve karamelizasyona uğramaması amacıyla pişirme sıcaklığının kontrolü gerekmektedir. Bu kontrol kapalı döngü kontrol sistemi ile sağlanmakta, sistemin kontrol elemanlarını termokupl, elektriksel iletim hattı, PID kontrol cihazı ve elektriksel vana oluşturmaktadır.

Sert şekerlemeler temelde soğutulmuş sıvı formunda ve aşırı doymuş şeker çözeltileridir. Sert şekerlemeler katı olarak görünseler de sıvıların süper soğutulmasıyla oluşan kristal olmayan amorf halidir. Diğer bir ifadeyle sert şekerlemeler yüksek viskoziteli sıvılar olarak da tanımlanmaktadır [15, 16].

Camsı yapı çözeltilerin erime sıcaklığının altında soğutulmasıyla oluşmaktadır. Camsı yapının kristal yapıdan farkı amorf (düzensiz) katı yapıda olmasıdır. Kristallerde moleküller düzenli haldeyken camsı yapıda düzensiz sıvı faz düzensiz katı faza dönüşmektedir [17].

Bu tip ürünlerde kristalizasyon ve dekompozisyon gibi fiziksel ve kimyasal değişimlerin hızı düşük seviyelerde olmaktadır. Düşük bozulma hızlarına rağmen çok uzun raf ömrü koşullarında bu gibi değişimler göz ardı edilemeyecek seviyelere gelmektedir. Özellikle difüzyon kontrollü sistemlerde reaktivite doğrudan moleküler mobilite ile ilgilidir [18].

Sert şekerlemelerde sıcak ve nemli atmosfer koşullarında moleküler mobilitenin hızı artarak inversiyon ve kristallenme gibi istenmeyen değişimler meydana gelmektedir. Şekerleme endüstrisi tüketicilerin artan talepleri doğrultusunda hızlı bir gelişme göstermektedir. Buna bağlı olarak şekerleme

ürünlerinin raf ömrü süresince kalitesinin ve stabilitesinin korunmasının garanti edilmesi gerekmektedir [19].

Bunun yanında sert şekerlemeler sahip olduğu yüksek sakaroz içeriği nedeniyle sıcaklığın ve nemin etkisiyle inversiyona uğramaktadır. İnversiyon sonucu oluşan invert şekerin higroskopikliği fazla olduğu için sert şekerlemeler hızlı bir şekilde nem absorblayarak tekstürel özelliklerini kaybetmektedir. Bu nedenle sert şekerlemelerde oluşan inversiyonun azaltılması sert şekerlemelerin daha stabil bir yapıya kavuşmasını sağlamaktadır.

Tatlı ürünler endüstrisi üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; unlu tatlılar, çikolatalı tatlılar ve şekerlemelerdir. Unlu tatlılar, doğal olarak un ile yapılan ve pişirilerek üretilen ürünlerdir. Çikolatalı tatlılar, çikolata içeriğine sahip ürünlerdir. Geri kalan tatlı ürünleri ise şekerlemeler oluşturmaktadır. Şekerleme üretimi 19. yüzyılda gelişimine başlayıp günümüzde uluslararası bir sektör haline gelmiştir. Sert şekerlemeler, sakızlar, jöle şekerlemeler, meyan şekerlemeleri, havalandırılmış şekerlemeler, yumuşak şekerlemeler gibi ürünler şekerleme sektöründe üretilen bazı ürünlerdir. Şekerlemeler uzun raf ömürleri ve kontrollü olmayan sıcaklıktaki depolanabilirliği ile avantaj sağlamaktadır. Genel olarak şekerlemelerdeki kavramlar su aktivitesi, nicel özellikler, çözünürlük ve şekerlerin oranları olarak sıralanabilmektedir. Sert şekerlemelerin üretimindeki en önemli nokta ise camsı formdaki şekerin oluşturulmasıdır [20].

Sert şekerlemeler sakaroz, glukoz, fruktoz ve glukoz veya maltoz şurubundan oluşan camsı yapıdaki amorf ürünlerdir [20]. Diğer bir değişle genel olarak mısır şurubu ve sakaroz karışımının pişirilerek suyunun uzaklaştırılması ile kuru madde oranının %96 civarına çıkarıldığı ürünlerdir. Bazen tatlılığı artırmak için invert şeker de katılabilmektedir [21, 20]. İnvert şeker içerisinde glukoz ve fruktoz bulunan ve kristal formdaki sakarozun indirgenmesiyle oluşan bir üründür [22, 14]. Fruktoz genellikle sert şekerleme formülasyonunda bulunmayıp üretim prosesi süresince sakarozun inversiyonu sonucu oluşmaktadır [21].

Ürünün camsı geçiş sıcaklığı arttıkça stabilitesi de artmaktadır. Bir plastikleştirici olan nem, sistemin viskozitesini ve camsı geçiş noktasını

azaltmaktadır. Son ürünün nem içeriği pişirme sıcaklığına bağlıdır. Formülasyonda sakarozun ve glukoz şurubunun oranı önemli bir parametredir. Higroskopik özellik gösteren son ürün yapışkanlaşarak daha kısa raf ömrüne sahip olmaktadır. Glukoz şurubu oranının artırılması glukozu ve yüksek molekül ağırlıklı glukoz oligomerlerini de artırmaktadır. Glukoz oranının artırılması ürünü daha higroskopik yapmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı maddelerin artırılması ise sıvı formda viskoziteyi artırmaktadır. Sert şekerlemelerde yaşanan viskozite ve higroskopiklik problemleri glukoz şurubunun kullanılmasını kısıtlamaktadır. Geleneksel, asit parçalanması ile elde edilmiş farklı glukoz eşdeğerliliğine (DE) sahip glukoz şuruplarında bu iki problemden birinin var olması kaçınılmazdır. Kaynatılmış sert şekerlemeler çoğunlukla 70:30 ile 45:55 oranları arasında sakaroz-glukoz şurubu ile hazırlanmaktadır. Genel olarak ise, 60:40 ve 50:50 sakaroz-glukoz şurubu oranları tercih edilmektedir. Şekerlemelerdeki glukoz ve yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin yerine yüksek maltoz şurubu kullanılmasıyla bu kısıtlamalar azaltılabilmektedir [20].

Şekerleme endüstrisinde birçok şekerleme çeşidi bulunmaktadır. Bazı şekerleme çeşitleri şunlardır:

- Sert şekerleme
- Yumuşak şekerleme
- Jöle şekerleme benzerleri
- Draje şekerleme
- Tablet şekerler
- Dolgulu şekerleme ürünleri

Sert şeker beslenme değeri bakımından karbonhidratça çok zengin bir üründür. Sert şekerin karakteristik kimyasal bileşimi Tablo 2.6'da gösterilmiştir.

Tablo 2.6. Sert şekerin karakteristik kimyasal bileşimi [21].

BESİN TABLOSU		
Servis Miktarı : 100 g		
		Günlük Karşılama Miktarı
Kalori	348 kcal/1456 kj	% 16,2
Yağ	0 g	% 0
Doymuş Yağ	0 g	% 0
Protein	0 g	% 0
Sodyum	0 g	% 0
Toplam Şeker	73 g	% 50,9
Karbonhidrat	86 g	% 32,1
Diyet Lifi	0 g	% 0

Değerler 2000 kcal üzerinden hesaplanmış olup cinsiyete, yaşa, fiziksel aktiviteye ve diğer faktörlere göre değişebilir.

2.7.7. Sert Şekerlemelerde Kalite Parametreleri ve Karşılaşılan Problemler

Sert şekerleme gibi talep miktarı sürekli artan gıda ürünlerinde, ürünlerin satış miktarları duyusal özelliklerine ve fiyatına bağlıdır. Bir ürünün duyusal özellikleri onun dış görünümüne, rengine, tadına ve tekstürüne direkt olarak bağlı olmaktadır. Uzun zamandan beri tekstür, gıdaların duyusal özellikleri bakımından ikincil olarak derecelendirilmektedir. Ancak son yıllarda tüketici pazarında yapılan detaylı çalışmalar tekstürün gıdanın tadından daha ön plana çıktığını göstermektedir. Tekstür gıdanın yapısını, şeklini, kimyasal kompozisyonunu, viskozitesini ve diğer fiziksel özelliklerini de içine alan ve bir gıdanın kabul edilebilirliğini gösteren önemli bir özelliktir [25].

Sert şekerlemelerin yapısında bulunan su gıda güvenliğini, kalitesini ve fiziksel özelliklerini etkileyen bir bileşendir [26].

Suyun sert şekerlemeler gibi düşük su içeriğine sahip gıdalardaki özellikleri ve dağılımı tekstürü etkileyen bir diğer parametredir [27].

Sert şekerlemelerin üretimi sırasında uygulanan kondüksiyonla ısı transferi ve son ürünün kalitesini kompozisyondaki katı madde ve su oranı belirlemektedir. Özellikle tam kapasiteli çalışan endüstrilerde bu durum üretim performanslarını

büyük ölçüde etkilemektedir. Üretim açısından üründeki su oranının artırılması termal direnci düşürmektedir. Bu durum üretim maliyetlerini düşürmektedir ancak üründe bazı dezavantajlar ortaya çıkarmaktadır. Sert şekerlemelerde artan su içeriği soğutma, ambalajlama ve depolama sırasında yapışkanlık problemlerine neden olmaktadır [28].

Sert şekerlemelerde kullanılan içeriklerin özellikleri ve miktarları ile bu içeriklerin birbirleri ile interaksiyonları ürünlerin fiziksel, kimyasal ve duyusal özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Tüketici tercihleri ve ürünün prosesinin anlaşılması tüketiciler tarafından kabul edilebilir ürünlerin geliştirilmesinde önemli bir basamak oluşturmaktadır [29].

Sert şekerlemeler tüketiciye ulaşırken ürünü dış etkenlerden koruyan, pazarlayan ve ürünün tutulmasını sağlayan taşıyıcılar olan ambalaj materyalleri kullanılmaktadır. Ürünün dış kısmını saran bu ambalajların üzerinde ürüne ait bilgilerin yanı sıra ürünle ilgili onu çekici kılabilecek öğeler yer almaktadır. Özellikle sert şekerlemelerin üzerinde tüketiciyi cezbeden parlak ve renkli ambalaj malzemeleri kullanılmaktadır. Ambalaj malzemeleri sert şekerlemelerin atmosferden nemi almasını engellemesi açısından sert şekerlemeler için önemli bir yere sahiptir [30].

Sert şekerlemeler yüksek bağıl nemli ve sıcak ortamlarda kristalize olarak opak bir yapıya kavuşmakta, daha ileri seviyelerde soğuk erime yaşamakta ve tüketim açısından istenmeyen ve uygun olmayan bir görünüme kavuşmaktadır. Bu durum sert şekerlemelerde en büyük kalite problemini oluşturmaktadır. Ayrıca sert şekerlemelerde çok miktarda bulunan sakaroz yüksek sıcaklık ve düşük pH seviyelerinde inversiyona uğrayarak sert şekerlemeyi daha higroskopik yaparak kristalizasyonu ve soğuk erimeyi artırmaktadır. Sert şekerlemelerde yanlış oranlarda kullanılan sakaroz ve glukoz şurubu kristalizasyonun başlamasına yardımcı olmaktadır. Sert şekerlemelerdeki kristalizasyon, soğuk erime ve inversiyon formülasyonun, zamanın, sıcaklığın, tamponların ve ürünün uygun koşullarda depolanmasının ayarlanmasıyla ve uygun hale getirilmesiyle minimize edilebilmektedir [31].

2.8. Optimizasyon

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıta) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için (örneğin; ürün kalitesi veya kâr) karar (bağımsız) değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir.

Bugün, rekabete dayalı piyasada optimizasyon teorisinin ve tekniklerinin uygulanması gereklidir. Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek (üretimi ve kaliteyi iyileştirmek ve maliyeti minimize etmek) için kullanılmaktadır. Bilgisayar yazılımlarında matematiğin, sayısal analizin ve mühendisliğin uygulanması ile son yirmi yılda optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir. Gıda mühendisliği, proseslerde ve araştırmalarda, optimizasyon tekniklerinin uygulanması konusunda diğer mühendislik disiplinlerinden geride kalmıştır. Bu durumun en önemli nedeni gıda maddelerinin fizikokimyasal karakteristiğinin fazlasıyla karmaşık olması sebebiyle gıda maddelerinin çeşitli proseslerdeki davranışlarının simülasyonu ve modellenmesinin zor olmasıdır [32].

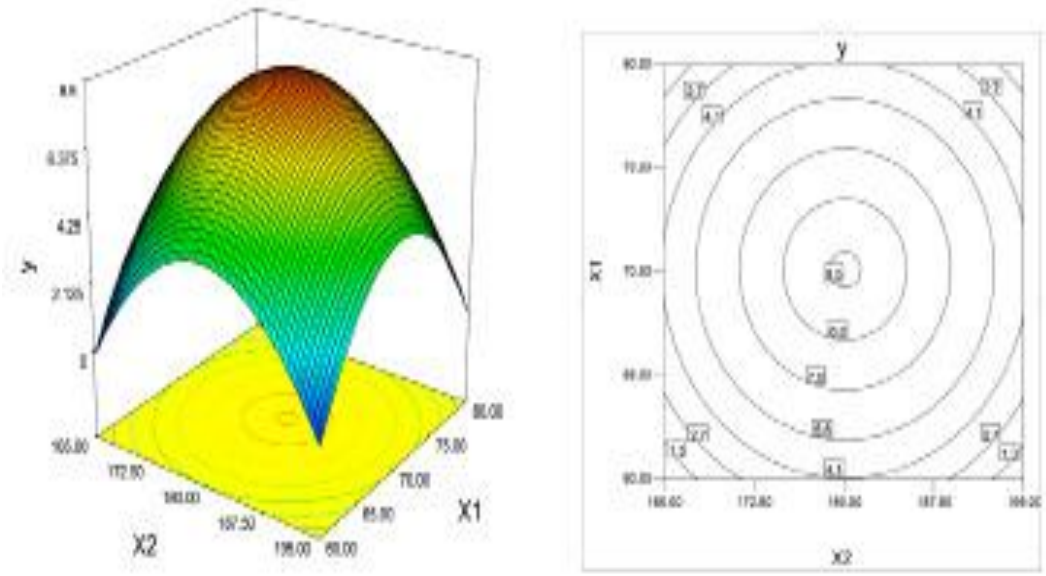
Deneme setlerinden türetilen basit empirik modellerin kullanıldığı Yanıt Yüzey Yöntemi (Yanıt Surface Methodology), gıda bilimi ve teknolojisi alanında yaygın olarak kullanılan bir optimizasyon tekniğidir.

Proseslerin optimizasyonunda genellikle sistemin performansını veya ürünün kalite kriterlerini belirleyen çok sayıda yanıtla eş zamanlı olarak çalışılır. Bu yanıtların bazılarının maksimum seviyede tutulması, bazılarının minimum seviyede tutulması, bazılarının da kabul edilebilir değerler veya hedef değer alması istenir. Birçok durumda, yanıtlar birbirleri ile rekabet halindedir, diğer bir ifadeyle bir yanıtın geliştirilmesi diğer bir yanıt üzerinde olumsuz bir etki oluşturabilir. Bu yüzden, optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm yanıtların hep birlikte ele alınması gerekmektedir.

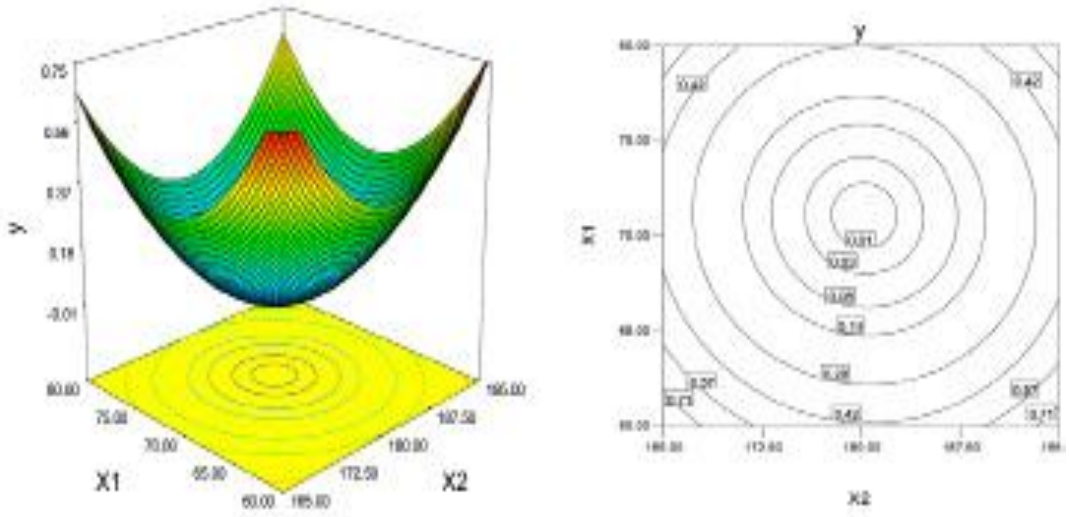
Çok yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözümünde: [32]

Lineer olmayan programlama yaklaşımı; Bu yaklaşımda, çok yanıtlı optimizasyon problemi, kısıtlanmış(constrained) optimizasyon problemi olarak formüle edilerekçözülmektedir. Seçilen bir tane yanıt $[\hat{y}(x_i) = f_1(x_i, x_2, \ldots, x_m)]$ edilirken diğer yanıtların belirli kısıtlamalar konularak kabul edilebilirsınırlar içerisinde tutulması amaçlanmaktadır.

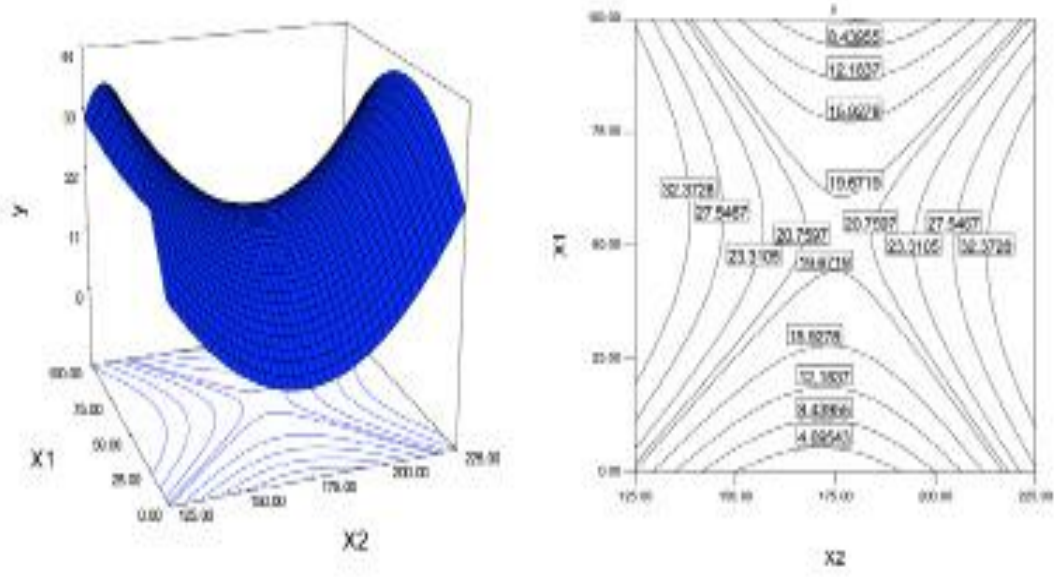
Yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing), çok yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılan diğer bir yaklaşımdır. Her bir izohips eğrisi, bir bağımsız değişken merkezdeyken, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir. Katsayılara bağlı olarak izohips eğrilerinin dairesel, eliptik ya da eğer şeklinde olması; maksimum nokta, minimum nokta, (eyer noktası (saddle point)) durgun tepe ya da yükselen/azalan tepe koşularını verebilmektedir. Maksimum nokta, minimum nokta ve eğer noktası için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri sırasıyla Şekil 2.7. ve Şekil 2.8. ve Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. Yanıt yüzeyinin dairesel olması, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu, elips ya da eyer şeklindeki yüzeyler iç etkileşimin önemli olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.7. Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri



Şekil 2.8. Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri



Şekil 2.9. Eyer noktası için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri

Desirability (istenilen hedefe ulaşma) fonksiyonu yaklaşımı; Desirability fonksiyonu yaklaşımı, ilk olarak Harrington (1965) tarafından ortaya atılmış, sonra Derringer and Suich (1980) tarafından geliştirilmiştir. Desirability fonksiyonu yaklaşımı, çok yanıtlı optimizasyon ile iliskili endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Desirability fonksiyonun ilkesi, tüm yanıtların, boyutsuz desirability skalasını içeren "desirability fonksiyonu" olarak tanımlanan tek bir fonksiyon altında toplanmasını ve bu fonksiyonun arzuedilen sonuçları verecek

sekilde maksimize edilmesini içermektedir. Farklı skalaya sahip yanıtların birlikte incelenebilmesi, yanıtların tek bir fonksiyona kolayca dönüştürülebilmesi ve kalitatif ve kantitatif yanıtların kullanılabilmesi bu yöntemin önemli avantajları arasındadır.

Desirability fonksiyonu yaklaşımı aşağıdaki adımları içermektedir [33].

· Bütün yanıtlar için denemeler yürütülür ve modele fit ettirilir.

· Her bir yanıt için bireysel olarak desirability fonksiyonları tanımlanır

· Toplu desirability fonksiyonunu maksimize eden değişken seviyesi kombinasyonu bulunur.

Desirability Fonksiyonu metodu, araştırmacının sistemin yanıtları üzerindeki önceliklerini ve arzularını desirability fonksiyonları oluşturarak optimizasyon işlemine dahil etmesini sağlamaktadır. Desirability fonksiyonu, tüm yanıtların bir araya getirildiği, 0 ile 1 arasında değisen tek bir yanıt indeksidir ve bu değerin 1'e yaklaşması araştırmacının belirlediği kriterlerin sağlandığını belirtmektedir.

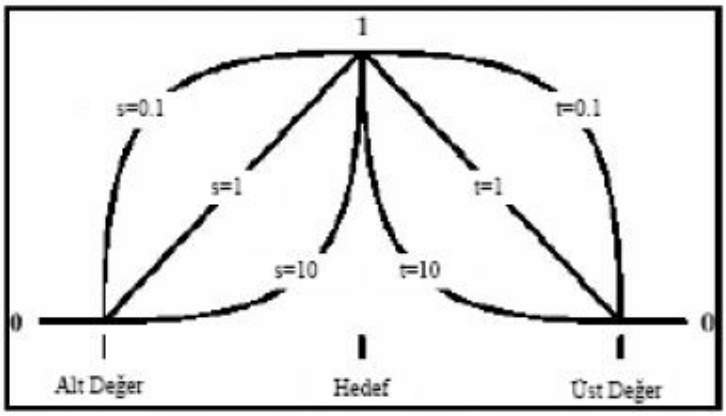
Desirability fonksiyonun standart tahminleme skalası Tablo 2.7'de gösterilmiştir.

Tablo 2.7. Desirability fonksiyonunun standart tahminleme skalası [33].

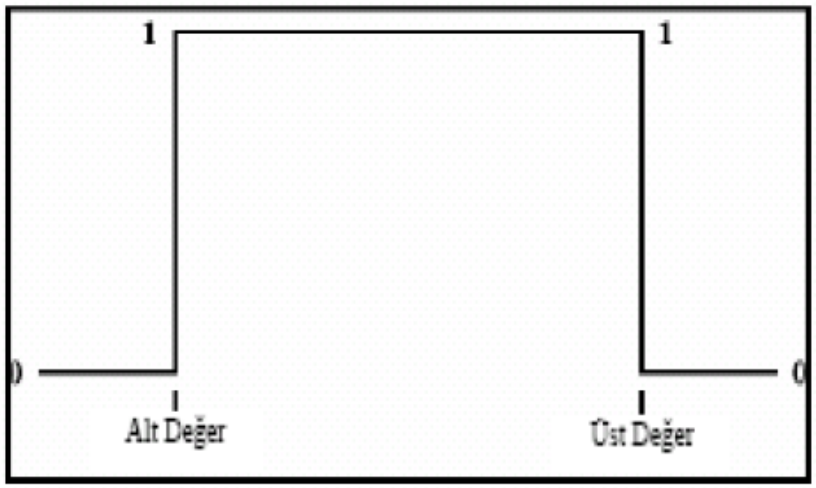
Standart Tahminleme	İstenen
1	Mükemmel
1 – 0.8	Çok iyi
0.8 – 0.63	İyi
0.63 – 0.37	Yeterli
0.37 – 0.20	Kötü
0.20 – 0	Çok kötü

Optimizasyon çalısmasında her bir yanıt için seçilen kritere (maksimum, minimum, hedef değer atanması veya belli bir aralıkta olması) bağlı olarak farklı desirability fonksiyonları kullanılmaktadır [33].

Örneğin, yanıtların bazılarının hedeflenen belli bir değere olabildiğince yakın olması arzulandığında (hedef değer en iyi olacak şekilde) desirability fonksiyonuyanıtlar hedef değerden her iki yönde de uzaklastıkça sıfıra yaklaşacak şekilde tasarlanır.



Şekil 2.10. Hedef değer atanması durumunda desirability fonksiyonu



Şekil 2.11. Hedef belli bir aralık olarak seçildiğinde Desirability Fonksiyonu

2.9. Yanıt Yüzey Yöntemi Deney Tasarımı

Bir deney tasarımı çalışması temel olarak aşağıda bulunan adımların gerçekleştirilmesi ile yapılmaktadır [35].

- İlk aşamada test edilecek kalite değişkeni tespit edilir. Kalite değişkeni ya da deney çıktısı, iyileştirilmesi amaçlanan değişkendir. Bu değişenin değeri nitel ya da nicel olabilmektedir.

- Sonuç üzerinde etkili olduğu düşünülen tüm faktörler tespit edilerek deneye dahil edilir.
- Faktörlerin belirlenmesinden sonra bu faktörlerin birbirleri arasında etkileşim olup olmadığına bakılır.
- Deneye dahil edilmesine karar verilen faktörlere ve bunların etkileşim durumlarına göre uygulanacak deney tasarımının türü belirlenir.
- Her bir faktör için seviye tespiti yapılır. Faktörlerin seviyeleri arasındaki fark ne çok küçük ne de çok büyük olmamalıdır.
- Deneye dahil edilmeyen diğer tüm faktörlerin deney sonuna kadar sabit olması gerekir.
- Faktör düzey kombinasyonları belirlenir.
- Deneyde kullanılacak olan makine, ekipman, çalışacak personel tespit edilir. Deney esnasında bunların değiştirilmemesi istenir.
- Bütün deneylerin tamamlanmasına istinaden elde edilen sonuçlar, hesap tablolarına veya paket programlara girilerek sonuçlar yorumlanır. Hesap tabloları çoğunlukla kullanımının kolaylığı nedeniyle işletmelerde tercih edilmektedir.
- Hesap tabloları kullanılacak ise normal olasılık grafiği çizilerek, etkilerin ve/veya etkileşimlerin sonuç üzerindeki etkisi tespit edilir.
- Etkili olduğu belirlenen faktör ve etkileşimlerin düzeyleri belirlenerek kalite değişkeninin değeri hesaplanır.
- Son olarak ise doğrulama deneyleri yapılarak bulunan sonuçlardan emin olunur.

2.9.1. İstatistiksel Deney Tasarımı

Bir deneyin tasarlanması temel olarak iki başlıkta incelenebilir. Bunlardan ilki olan klasik deney tasarımında, faktörlerin her biri tek tek değiştirilerek diğer faktörler sabit tutulur ve her kombinasyon için deneyler tekrarlanır. Bu yaklaşımın dezavantajı faktörlerin birbirleri arasındaki etkileşimi ihmal ediyor olmasıdır. Her kombinasyon için deneylerin tekrarlanması çalışma için harcanan zaman ve maliyeti arttırmaktadır [36].

İkincisi ise istatistiksel deney tasarımıdır. Bu yöntemde her faktörün tüm farklı seviyeleri için deneylerin tekrarlanmasına gerek yoktur. Kullanılan çeşitli

yöntemler ile bütünü temsil eden az sayıda deney yapılarak çalışma tamamlanır. Kesirli deneyler adı verilen bu deneylerle pratikte uygulamacılara büyük kolaylıklar sağlanır.

Her deneyde bir faktörün ele alındığı durumlarda ilgili faktörün sonuç değişkeni üzerindeki etkisi analiz edilir. Örnek olarak 1, 2 ve 3 numaralı üç faktörün etkisi ölçülmek isteniyor olsun.

Yapılacak ilk deneyde 1. faktörün farklı her seviyesi için deney yapılır ve diğer tüm faktörler sabit tutulur. Aynı işlem 2 ve 3 numaralı faktörlerin her bir seviyesi için tekrarlanır. Bu yöntem olası tüm değişik durumları ele aldığından en iyi kombinasyonu sağlamaktadır. Ancak bu olumlu yanına rağmen, her faktörün ortalama etkilerinin, sonuç değişkenine olan etkisini ve faktör etkileşimlerinin etkisini vermemektedir [36].

Yukarıda bahsedilen şekilde deney yapmanın dezavantajlarından biri, faktörlerin tüm sınır değerlerinin tanımlanmış olmasıdır. Diğer bir dezavantajı ise faktörler arasındaki etkileşimlerin göz ardı ediliyor olmasıdır [37]. Bu yöntemde, tüm faktörlerin sonuç üzerindeki etkileri tek tek incelendiğinden, deney sayısı artmakta ve buna bağlı olarak deney maliyetleri yükselmektedir. Bu durum pratik uygulamalarda tercih edilmediğinden istatistiksel deney tasarım yöntemlerinin önemi artmaktadır.

Deneysel tasarım deneyleri iki aşamalı yapılmıştır. İlk aşamada Placket-Burman (PB) tarama deneyleri ikinci aşamada ise etkin olan parametrelerin sonuç değişkenine ve etkilerinin ortaya konulduğu yanıt surface metodu kullanılmıştır.

Yeni bir sürecin tasarlanmasında ya da var olan bir sürecin performansının artırılmasında mühendislik tasarım faaliyetleri ve var olan bir ürünün geliştirilmesi, özelliklerinin ya da görünümünün değiştirilmesi gibi amaçlar için deney tasarımı büyük önem taşımaktadır [38].

Ürün ve süreçlerin geliştirilmesi için yapılabilecek çalışmalar aşağıda verildiği şekilde özetlenebilmektedir [39].

- Ürün ve süreç tasarımında tasarım süresinin kısaltılması,
- Mevcut işletim koşullarından daha geniş bir aralık için süreç davranışını araştırmak,
- Üretim koşullarındaki değişkenliğin etkisinin minimize edilmesine çalışmak,
- Sürecin çalışma koşullarındaki davranışını anlamak ve performansını geliştirmek,
- Süreç prodüktivitesini (productivity) arttırmak ve hurda ve yeniden işleme vb. oranını azaltmak,
- Üretim sürecinin verimliliğini ve kararlılığını arttırmak,
- Ürünleri nem, titreşim, sarsıntı gibi çevresel değişkenlere karşı duyarsız yapmak,
- Sistem çıktısı ve bağımsız süreç değişkenleri arasındaki ilişkiyi araştırmak.

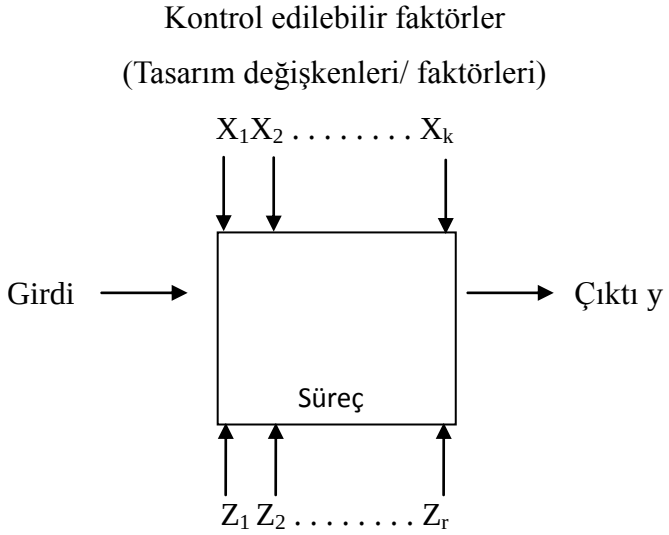
2.9.2. Ürün ve Süreç Geliştirmede Deney Tasarımı

Sistem; insan, makine, malzeme, yöntem, donanım ve diğer kaynakların girdi olarak kombine edildiği ve bir ya da daha fazla yanıt değişkeni (yanıt variable) ile ifade edilen çıktıya (y) dönüşüm sürecidir. Bu değişkenlerin bazıları, x_1, x_2, …,x_k olarak gösterilen ve istenilen bir hedef değere göre ayarlanabilen kontrol edilebilen faktörlerdir (controllable factors, parametre, tasarım değişkenleri).

Buna karşın; z_1, z_2, …, z_r faktörleri kontrolü zor olan ya da kontrol edilemeyen faktörler yani gürültü faktörleridir (uncontrollable factors, noise factors). Burada k, kontrol edilebilir faktör sayısı, r ise kontrol edilemeyen faktör sayısı olduğunda sistem performansını etkileyen p=k+r faktör bulunmaktadır [38].

Ürün ve süreçlerin geliştirilmesi için ele alınan bir sistemde amaç, sistem yanıtının sahip olduğu kontrol edilebilir ve kontrol edilemeyen faktörlerin etkisine karar vermektir.

Ancak, faktörleri iki kategoriye bölmek için kesin bir sınıflandırma sistemi mevcut değildir. Bunun için kontrolün fiziksel ve ekonomik uygunluğu göz önüne alınmalıdır [40]. Aşağıda verilmekte olan Şekil 2.12'de bir sistem ya da sürecin modeli görülmektedir [41].



Şekil 2.12. Sistem Modeli

Burada kontrol edilemeyen faktörler ve üretim performansı arasındaki matematik ilişki çoğu zaman çok karmaşık olmakta ya da bilinememektedir. Gerekli özelliklerin sağlanması için de deneysel yaklaşım yoluna gidilmektedir. Bir ürün veya sistem tasarımı için bu nedenle yapılacak deneyin amaçları; [42]

- Çıktı değişkeni y üzerindeki en etkili faktörlerin belirlenmesi,
- En etkili x'ler kümesinin belirlenmesiyle y'nin arzulanan ortalama değere yaklaşması,
- En etkili x'ler kümesinin belirlenmesiyle y'nin değişkenliğinin azaltılması,
- En etkili x'ler kümesinin belirlenmesiyle kontrol edilemeyen Z_1, Z_2, …, Z_r faktörlerinin etkisinin azaltılması şeklinde sıralanabilir.

2.9.3. Yanıt Yüzey Yöntemi (Yanıt Surface Methodology)

Geleneksel optimizasyon yöntemlerinin temelini, sadece bir parametreyi zamanla değiştirirken diğerlerini sabit tutmak oluşturur. Bu yaklaşım, araştırmacıya hem maliyet hem de zaman açısından önemli dezavantajlar getirmektedir. Ayrıca, bu yaklaşımla çeşitli işlem parametreleri arasındaki intereksiyonların belirlenmesi ve prosesin tam anlamıyla tanımlanabilmesi için yeterli veri elde etmek oldukça güçtür [43].

Yanıt yüzey yöntemi ise, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişkeni bir arada ve eş zamanlı olarak incelemektedir. Bu sayede, prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir.

Yanıt yüzey yöntemi, "Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması" ismi ile 1951 yılında Box and Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. İlk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır [44]. Son 50 yılda fiziksel bilimler ve mühendislik, sosyal bilimler, biyoteknoloji ve gıda endüstrisini de içeren çeşitli dallarda da uygulama alanı bulmuştur. Ürün ve proses tasarımında, tanımlanmasında, geliştirilmesinde ve optimizasyonunda, belirsizlik (uncertainty) analizlerinde, kalitenin iyileştirilmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir [29]. Yanıt yüzey yöntemi, gıda bilimi ve teknolojisi alanında da yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Fırında pişirme, osmotik dehidrasyon, kurutma, fırında kavurma, ekstraksiyon, ekstrüzyon, pastörizasyon ve biyoteknolojik işlemler, enzim üretimi, fermentasyon gibi çeşitli alanlarda pek çok araştırmacı tarafından başarılı bir şekilde kullanılmıştır [46].

Khuri and Cornell, (1996), yanıt yüzey yöntemini, bir işletim sisteminde problemlerin analiz edilmesi ve modellenmesi için, deneysel faktörlerle bunların ölçülen yanıtları arasında bağlantılar kuran matematiksel ve istatistiksel teknikler olarak tanımlamaktadır. Myers and Montgomery, (1995) ve Montgomery (2001) ise yanıt yüzey yöntemini, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır. Box and Draper, (2007) yanıt yüzey yöntemini tanımlarken; empirik model geliştirmek ve bu modeli değerlendirmek için kullanılan bir grup istatistiksel teknikleri kapsamaktadır. Dikkatlice dizayn ve analiz edilmiş denemelerle, bağımlı bir değişken veya yanıt ile bu yanıtı etkileyen bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi araştırmaktadır, ifadelerine yer vermiştir. Yanıt yüzey yöntemi, deneysel tasarımı, emprik model geliştirmeyi ve bu modeli değerlendirmeyi içeren iterative bir prosestir. Yanıt yüzey yönteminin ilkesini, bir dizi istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir biri ardına uygulanması ve her bir aşamada elde edilen verilerin bir sonraki aşamada kullanılması oluşturmaktadır. Genel olarak yanıt yüzey yöntemi 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Sistemi karakterize eden performans ölçülerinin

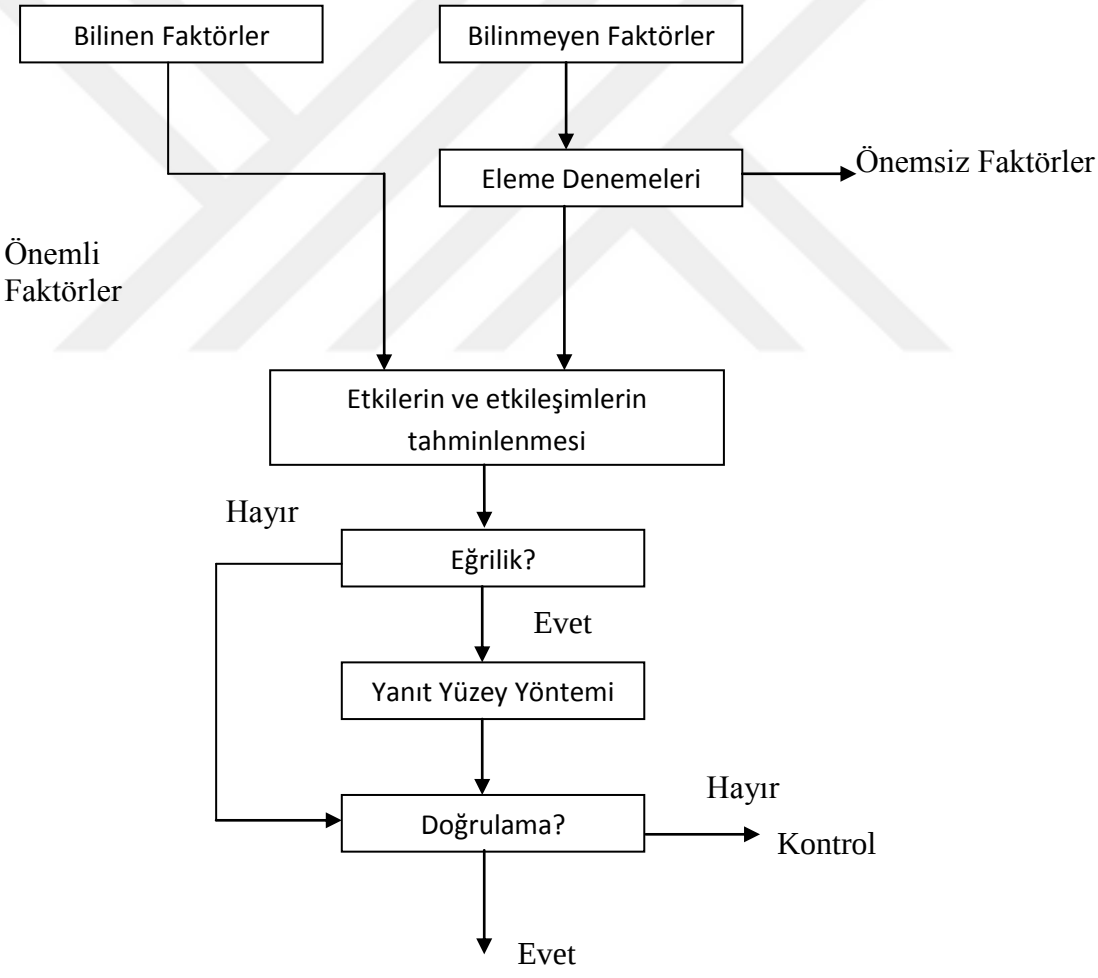
(yanıtların) ve bu yanıtlar üzerinde etkili olabilecek faktörlerin veya kontrol edilebilir değişkenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Genellikle bu faktörler oldukça uzun bir liste oluşturmaktadır. Bu durumda, eleme (screening) denemeleri yapılarak bufaktörler arasından istatistiksel olarak en önemli olanlar seçilebilir. Eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca maliyet ve zaman açısından da önemli avantajlar sağlamaktadır [47].

İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Optimum noktaya yaklaştıkça yanıt yüzeydeki eğrilik daha belirgin hale gelmektedir. Yanıt yüzey yönteminin bu aşamasında birinci dereceden modeller kullanılır. Birinci dereceden modeller sistemin yanıtını belirlemede yeterli ise, seçilen deneme bölgesinin optimum noktadan uzakta olduğu anlaşılır ve yeni bir deneme bölgesi seçilir. Bu işlem, oluşturulan yanıt yüzeydeki eğriliğin önemli olduğu bölgeler bulununcaya kadar devam eder. Yanıt yüzey yönteminin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Bu eğriliğin tahminlenmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomiyal modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın arastırılmasında kullanılır. Görüldüğü gibi, yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir [48].

Denemelerin dizayn edilmesi, modelin seçimi ve geliştirilmesi, modelin istatistiksel olarak doğrulanması ve optimizasyon yanıt yüzey yönteminin başlıca kısımlarını oluşturmaktadır. Yanıt yüzey yönteminin akış şeması Şekil 2.13.'de gösterilmiştir. Yanıt yüzey yönteminin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Bu yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Daha az deney yaparak, daha fazla bilgi sahibi olma imkânı vermektedir.
- Bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenmesini mümkün kılmaktadır.
- Sistemin matematiksel bir model ile tanımlanması, dolayısıyla bağımlı değişken ve bağımsız değişken arasındaki ilişkinin bu model ile ifade edilmesini sağlamaktadır. Yanıt yüzey yönteminin dezavantajı ise, elde edilen modelin doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde başaralı olamamasıdır. Hiperbolik ya da çan eğrisi şeklinde simetrik olmayan fonksiyonlar, polinomiyal modeller ile modellenememektedir [49].



Şekil 2.13. Yanıt Yüzey Yönteminin Akış Şeması [49]

2.9.4. Yanıt Yüzey Modelinin Oluşturulması

Üzerinde çalışılan proses, ürün veya bir sistemin yanıtının (y), m adet kontrol edilebilir değişkenin bir fonksiyonu olduğunu varsayalım. Her bir deneme bittikten sonra bu fonksiyon Eşitlik (1)'deki gibi ifade edilmektedir.

$$y=\eta+\varepsilon \qquad (1)$$

Burada η, direkt olarak gözlemlenemeyen yanıtın gerçek (ortalama) değeridir ve Eşitlik (2)'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\eta=(\xi_1, \xi_2, \ldots,\xi_m) \qquad (2)$$

Burada f, gerçek yanıt fonksiyonudur ve çoğu zaman bilinmemektedir veya çok karmaşık bir yapıya sahiptir. εisef tarafından açıklanamayan varyasyon kaynağıdır. Dolayısıyla ε; ölçüm hatası, modellenmemiş diğer değişkenlerin veya proseste gizli diğer varyasyon kaynaklarının etkisini içermektedir. Hata terimi ε, ortalaması 0, normal dağılım gösteren ve sabit varyansa σ_ε^2 sahip ($N(0,\sigma^2)$) istatistiksel hatadır. Eğer ε'nin ortalaması sıfır ise, sonsuz sayıda ölçüm yapıldığında beklenen değeri de ($E[\varepsilon]=0$) sıfır olur [49]. Bu nedenle,

$E[y]=\eta=E[f(\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_m)]+E[\varepsilon]$ olarak yazılabilir. (3)

Eşitlik (2) ve (3)'deki değişkenler ($\xi_1, \xi_2, \ldots,\xi_m$) ölçüldükleri doğal birimlerinde ifade edildiklerinden, doğal değişkenler olarak tanımlanmaktadır. Bu doğal değişkenler ortalaması sıfır ve varyansı sabit (genellikle) olan boyutsuz kodlanmış değişkenlere ($x_1, x_2, \ldots, x_m$) dönüştürülmektedir. Gerçek yanıt fonksiyonu kodlanmış değişkenler cinsinden Eşitlik (4)'deki gibi ifade edilmektedir [49].

$$\eta=f(x_1, x_2, \ldots, x_m) \qquad (4)$$

Birçok yanıt yüzey yöntemi probleminde, yanıt ve bağımsız değişken arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genellikle bilinmediğinden

tahminlenmesi gerekmektedir [50]. Yanıt yüzey yönteminin başarılı bir şekilde uygulanması, f için uygun matematiksel formun geliştirilmesine bağlıdır. Düşük dereceli polinomiyal denklemler yanıt yüzey yöntemi çalışmalarında kullanılan en yaygın modellerdir [51].

Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu olarak iyi bir fit veriyorsa, birinci dereceden polinomiyal denklem, model olarak kullanılabilir. Eğer sistemin yanıt yüzeyinde bir eğrilik varsa, ikinci dereceden polinomiyal denklemler gibi daha yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanılmalıdır. Birinci dereceden polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği tahminlemede yetersiz kalmaktadır. İkinci dereceden polinomiyal modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok nedeni vardır: [49]

1. Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahminlenmesinde kolaylık sağlamaktadır.
2. Katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahminlenebilmektedir.
3. Yanıt yüzey problemlerinin çözümünde başarıyla uygulanabildiğini gösteren çok sayıda deneysel çalışma bulunmaktadır.
4. Optimum nokta, matematiksel olarak kolayca belirlenebilmektedir.

2.9.5. Model Parametrelerinin Tahminlenmesi

Çok yaygın olarak kullanılan lineer regresyon analizi, bağımlı değişken (yanıt) ile bir veya daha fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi fonksiyonel olarak inceleyen istatistiksel bir tekniktir.

Optimizasyon çalışmasında da, bağımlı ve bağımsız değişken arasındaki ilişkinin seviyelerinin belirlenmesi ve modelin kurulması regresyon analizi sayesinde yapılmaktadır [50]. Polinomiyal modeller gibi lineer olan herhangi bir model, oluşturduğu yanıt yüzeyin şekli ne olursa olsun lineer regresyon modelidir.

Bunun nedeni, regresyon analizinin deneysel verilere dayalı olarak gerçekleştirilmesiyle bilinmeyen katsayıların modeldeki değişkenlere, değişkenlerin de bilinmeyen katsayılara dönüşmesidir. Bu noktada problem, çözümü

tahminlenecek katsayıları veren lineer denklem sistemi olarak ele alınır. Çoklu lineer regresyon modelinde, regresyon katsayıları en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahminlenmektedir. Bu yöntemde bilinmeyen katsayıların tahminlenmesi, deneysel veriler ile model arasındaki farklar toplamının karesinin en küçük değeri alması temeline dayanmaktadır [52].

En küçük kareler yönteminin uygulanışı, bu çalışmada yanıt yüzeyin tahminlenmesinde kullanılan ikinci dereceden polinomiyal denklem Eşitlik (5) üzerinde gösterilecektir [53].

$$y_i=\beta_0+\sum^{mm}\beta_j\, x_{ji}+ \sum\beta_{jk}\, x_{ji}\, x_{ki}+\varepsilon_i (i=1, 2, 3, \ldots, n) \qquad (5)$$

Burada, n gözlem sayısını, m bağımsız değişken sayısını, yi bağımlı değişkenin i'inci gözlem değerini, x_{ij} i'inci gözlemin j'inci bağımsız değişkenini, β'lar tahminlenecek model katsayılarını, ε_i ise i'inci gözlemdeki rastgele hatayı ifade etmektedir. En küçük kareler fonksiyonu Eşitlik (6)'daki gibi ifade edilmektedir.

$$L_f = \sum_{i=1}^{n\,n}\varepsilon_i^2 = \sum_{1\le j\le m}^{m}(y_i - \beta_0 - \sum_{1\le j\le m}\beta_j\, x_{ji} - \sum\beta_{jk}\, x_{ji}\, x_{ki}) \qquad (6)$$

Uygulanan deneysel dizayna göre belirlenen noktalarda gerçekleştirilen gözlemler (n adet) sonucu oluşan denklem sisteminin matris formu Eşitlik (7)'de gösterilmiştir.

$$Y = X\beta + \varepsilon \qquad (7)$$

Burada,

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ . \\ . \\ y_i \\ . \\ . \\ y_n \end{pmatrix}$$

$$X=\begin{pmatrix} 1 & X_{11}X_{21}\ldots X_{m1}X_{11}X_{11}X_{11}X_{21} & \ldots & X_{11}X_{m1}X_{21}X_{21}X_{21}X_{31} & \ldots & X_{m1}X_{m1} \\ 1 & X_{12}X_{22}\ldots X_{m2}X_{12}X_{12}X_{12}X_{22} & \ldots & X_{12}X_{m2}X_{22}X_{22}X_{22}X_{32} & \ldots & X_{m2}X_{m2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 1 & X_{1i}X_{2i} \ldots X_{mi}X_{1i}X_{1i}X_{1i}X_{2i} & \ldots & X_{1i}X_{mi}X_{2i}X_{2i}X_{2i}X_{3i} & \ldots & X_{mi}X_{mi} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 1 & X_{1n}X_{2n} \ldots X_{mn}X_{1n}X_{1n}X_{1n}X_{2n} & \ldots & X_{1n}X_{mn}X_{2n}X_{2n}X_{2n}X_{3n} & \ldots & X_{mn}X_{mn} \end{pmatrix}$$

X, şekil fonksiyonlarının deneysel dizaynı içeren (n x p) boyutlu matrisidir ve dizayn matrisi olarak adlandırılır.

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_i \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix}$$

β, (p x 1) boyutlu regresyon katsayılar matrisini,

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_i \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

ve ε, (nx1) boyutlu rasgele hata matrisini ifade etmektedir. m değişkenli ikinci dereceden polinomiyal bir modelde p = (m+1)(m+2) / 2 adet katsayı bulunmaktadır.

En küçük kareler yöntemi uygulanırken aşağıdaki varsayımların yapılması gerekmektedir:

- seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği,

- denemelerde ε'nin birbirinden bağımsız normal dağılış gösterdiği, ayrıca beklenen değerinin ($E = [\varepsilon] = 0$), vevaryansının sabit ($Var[\varepsilon] = \sigma^2$), ($\varepsilon \sim N(0,\sigma^2)$), olduğu varsayılmıştır [46]. Rasgele hatanın (ε_i) normal dağılıma sahip olması katsayılar ve regresyonmodelinin önemliliği üzerinde yapılan hipotez testlerinin geçerliliğiaçısından önemlidir. Rasgele hatanın (ε_i) birbirinden bağımsız ve varyansının sabit olması ise en iyi yansız (unbiased) tahminleyicilerininelde edilmesini sağlamaktadır [54].

2.9.6. Model Uygunluğunun Test Edilmesi

Fit edilen modelin gerçek sistemi ne ölçüde tahminlediği ve en küçük kareler yöntemi uygulanırken yapılan varsayımların geçerliliği her zaman test edilmelidir. Aksi takdirde, yanıt yüzey yönteminin daha sonraki aşamalarında yanlış ve kötü sonuçlar elde edilebilir. Regresyon analizi uygulanırken yapılan varsayımların doğrulanması gerekmektedir.

Hatanın varyansının bağımsız değiskenlere göre değişmediği yani sabit ($Var[\varepsilon] = \sigma^2$) olarak kabul edilmesi diğer bir varsayımdır. Diğer bir deyişle, bağımsız değiskenler için hata kendi ortalamaları etrafında aynı değişkenliğe sahiptir.

Kalıntı kareler toplamı (SS_E), deneysel verilerdeki model tarafından açıklanamayan hatayı göstermektedir. Hata kareler ortalaması ($\hat{\sigma}^2$), fit edilen modelin gerçek ortalama yanıtı tam anlamı ile modellemesi koşulunda, σ^2'nin yansız tahminleyicileridir.

Her hangi bir $(x_0 = x)$ noktasında, modelin tahminlediği yanıtın beklenen değeri $E[y|x_0]$ (1. durum), gözlemlenen değeri ise $y(x_0)$ (2. durum)'dır. Birinci

durumun güven aralığı Eşitlik (8)'de, ikinci durumun tahminleme aralığı Eşitlik (9)'da verilmiştir.

$$\hat{y}(x_0) \pm t_{\alpha/2,n-p}\hat{\sigma}^2 \, x_0^T (X^T X)^{-1} x_0 \quad (8)$$

$$\hat{y}(x_0) \pm t_{\alpha/2,n-p}\hat{\sigma}^2 + \hat{\sigma}^2 \, x_0^T (X^T X)^{-1} x_0 \quad (9)$$

Yanıtın ortalama değeri için tahminleme aralığı, güven aralığından her zaman daha geniştir. Tahminlenmiş standart hata, deneme planına ve modelin matematiksel formuna bağımlılık gösterir. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Bu amaçla, varyasyon katsayısının hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır.

2.9.7. Model Uygunsuzluğu (lack of fit) Testi

Yanıt yüzey yönteminde dizayn edilmiş denemelerden alınan veriler, regresyon modeline fit ettirilmektedir. Elde edilen bu model gerçek yanıt fonksiyonuna sadece bir yaklaşım olduğu için, tahminlenen değerler ile deneysel veriler arasındaki fark (kalıntı), sadece saf deneysel hatayı değil modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hatayı da içermektedir. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunda kaynaklanan hataya, model uygunsuzluğu (Lack of fit) denmektedir. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun (Lack of fit) baslıca iki nedeni olabilir:

a) Yanıtı etkileyen faktörler ihmal edilmiş olabilir.

b) Yanıtı etkileyen, modelde önceden bulunan faktörlerin yüksek dereceli terimleri ihmal edilmiş olabilir.

Eğer deneme planının belli noktalarında gözlemler tekrarlanırsa, saf deneysel hatanın deneysel veriler ile model tahminleri arasındaki bu farklılığın ne kadarını açıkladığını belirleyebiliriz, dolayısıyla model uygunsuzluğunu test edebiliriz.

İdeal olarak, *F*-oranının modelin matematiksel formunun uygunsuzluğu (lack of fit) için önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir. Ancak bu kriterlerin sağlanması, modelin bir tahminleme denklemi olarak kullanılmasını garanti etmez. Tahminlenen değerin varyansı rasgele hataya oranla daha büyük olmadıkça, bu model kullanılarak yapılacak yeni tahminler, tatmin edici olmayacaktır [49].

Tablo 2.8. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun önemliliği için varyans analizi [49]

Varyasyon kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F_0
Regresyon	SS_{REG}	p-1	$MS_{REG}MS_{REG}$	MS_E
Kalıntı	SS_E	n-p	MS_E	
Lack of fit	SS_{LOF}	z-p	MS_{LOF}	
Saf deneysel hata	SS_{PE}	n-z	MS_{PE}	
Toplam	SS_T	n-1		

2.10. Yanıt Yüzey Metodunun Sert Şeker Kalite Karakteristikleri Üzerine İşlem Parametrelerinin Optimizasyonunda Kullanımı

Geleneksel optimizasyon yöntemlerinin temelini, sadece bir parametreyi zamanla değiştirirken diğerlerini sabit tutmak oluşturur. Bu yaklaşım, araştırmacıya hem maliyet hem zaman açısından önemli dezavantajlar getirmektedir. Ayrıca, bu yaklaşımla çeşitli işlem parametreleri arasındaki interaksiyonların belirlenmesi ve prosesin tam anlamıyla tanımlanabilmesi için yeterli veri elde etmek oldukça güçtür.

Yanıt yüzey metodu ise, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişkeni bir arada ve eşzamanlı olarak inceler. Bu sayede, prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt olabilecek en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir.

Yanıt yüzey metodunun en yaygın uygulamaları endüstriyel alanda, özellikle de bir prosesin veya ürünün performans ölçüleri veya kalite karakteristikleri üzerinde

çok sayıda işlem parametresinin etkili olduğu durumlarda karşımıza çıkmaktadır [49].

Yanıt yüzey metodu gıda bilimi ve teknolojisi alanında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Ekstrüzyon, fırında pişirme, biyoteknoloji, lye-peeling, ultrafiltrasyon, ekstraksiyon, duyusal değerlendirme, kurutma ve ürün formülasyonlarının geliştirilmesi gibi çeşitli alanlarda pek çok araştırmacı tarafından başarılı bir şekilde kullanılmıştır [55].

Araştırmacılar, Central Composite Rotatable Dizayn'ı kullanarak elde ettiklerin regresyon analizi sonucunda her bir yanıt için ikinci dereceden polinomiyal modeller oluşturmuşlardır.

Araştırmacılar, modellerin deneysel veriyi ne ölçüde karşıladığını varyans analizi ve R^2, adj-R^2 ve predicted-R^2 ve tahminlenmiş hata kareler toplamı (PRESS) istatistiklerini kullanarak test etmişlerdir.

Sert Şeker Kalite Karakteristikleri Üzerine İşlem Parametrelerinin Etkisinin Belirlenmesi ve İşlem Optimizasyonu ilgili şu ana kadar yapılmış çok az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Demir, Elgün ve Avci (2010) tarafından yapılan çalışmada, klasik akide şekerinin raf ömrünü uzatmak amacıyla klasik pişirme işlemi (168°C) ile spreyli vakum ortamında pişirme (138°C) işlemlerinin son ürün kalitesi ve raf ömrüne etkilerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Beş kg şeker lapası ile yapılan ön denemeler sonucunda spreyli vakum sisteminin 135°C ve 500 milibar vakum uygulamasının optimum norm oluşturduğu, ancak 50 kg üzerinden yürütülen endüstriyel üretim şartlarında 138°C nin daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Akide şekeri örneklerinin renk değişimleri (L, a ve b), %65±5 nispi nemde 15 günlük rutubetli şartlarda su absorbsiyonu (higroskopite), ağızda erime durumlarını da ortaya koymak için 37°C de çözünürlük analizleri, aromatik profili değerlendirmede panel testi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, spreyli vakumlu pişirme sisteminin, klasik sisteme göre çok daha sert, camsı, raf ömrü çok daha uzun, renk ve aromatik profili muhafaza açısından daha etkili akide şekeri verdiği tespit edilmiştir. Araştırma

faktöriyel planına göre yürütülmüş olup, elde edilen veriler varyans analizine tabi tutulmuş, farklılıkları önemli bulunan ana varyasyon kaynaklarının ortalamaları Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur.

Spreyli vakum sisteminde, ürün kalitesi, raf ömrü ve enerji sarfiyatı bakımından, 138°C ve 500 milibarlık uygulamasının optimum norm olduğu tespit edilmiştir. Spreyli vakumlu pişirme sisteminin, klasik sisteme göre çok daha sert, camsı, raf ömrü daha uzun, renk ve aromatik profili muhafaza açısından da daha etkili şekerler verdiği tespit edilmiştir. Raf ömrü bakımından vakumlu sade ve yalnız nane aromalı olanlar en yüksek stabiliteye sahip olmuşlardır. Dolgulama işlemi raf ömründe önemli düşüşe sebep olmuştur. Aromatik profil etkinliği bakımından ise, vakumlu sistemde toz dolgulu ve renkli uygulama en olumlu tüketici algılamasını vermiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında, Kervan Gıda Sanayi ve Ticaret AŞ. Akhisar Fabrikasında bulunan sert şeker sürekli vakumlu pişirici sistemi kullanılarak sert şeker üretilmiştir. Belirlenen reçetelerde hazırlanan şeker hamuru lollipop kalıp makinesinde 16 gramlık sert şekerler şeklinde üretilmiş ve sonra 35°C de soğutulduktan sonra çift kat Oriente Polipropilen (OPP) ambalaj ile ambalajlanmıştır. Örnekler tez denemeleri boyunca işletmenin deposunda +18 ile +20°C'da ve %30-40 RH'da depolanmıştır

Pişirme işlemleri ortam sıcaklığının 25-35°C ve bağıl nemnin %35-55 olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Denemelerde pişirilen her bir batch miktarı 50 kg olacak şekilde üretimler yapılmıştır. Denemelerde kullanılan hammaddeler tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. İstenilen Sert Şeker (Lolipop) Ürünü

Tablo 3.1. Denemelerde kullanılan hammaddeler

Hammadde Adı	Tedarik Edilen Firma	Menşei
Toz Şeker	Ilgın Şeker Fabrikası	Türkiye
Glikoz Şurubu	Cargill	Amerika
Sitrik Asit	Ixing	Çin
Çilek Aroması	Silesia	Almanya
Renklendirici (E162)	Endemix	Türkiye
Plastik Çubuk	Pipetsan	Türkiye
Ambalaj	Yılmaz	Türkiye

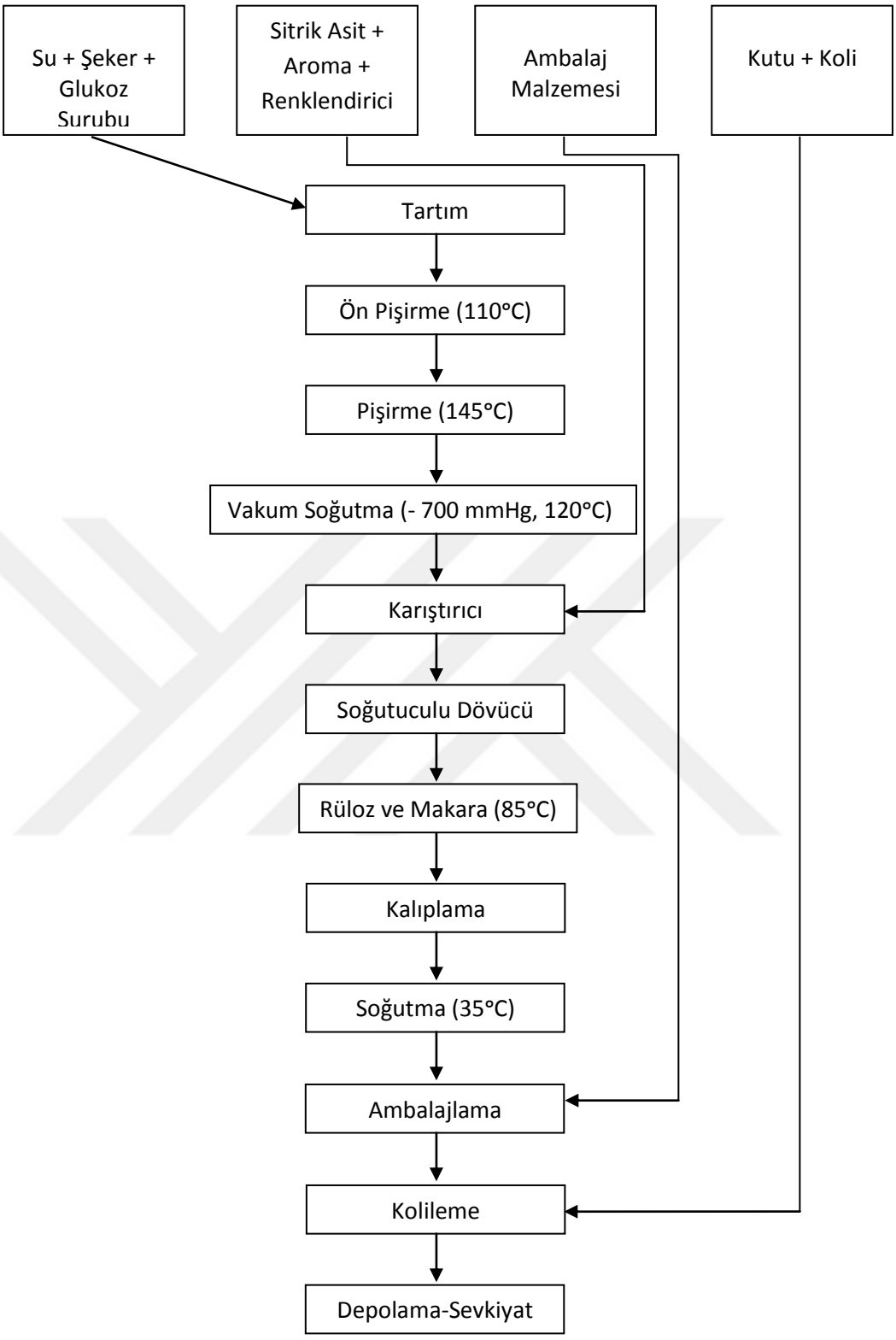
3.2. Yöntem

Pişirme denemeleri Şekil 3.2'de verilen vakum pişirici sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistemin pişirme kapasitesi 600 kg/saat'dir. Sistemdeki tanklar çift cidarlı olup, cidar sıcaklıkları 70ºC'dir. Ürünleri tanklara aktaran 2 adet loplu pompa bulunmaktadır. Sıcak şeker hamurunun batch kaplarına yapışmaması için kaplar seramik malzeme ile kaplanmış olup, her batch boşaldıktan sonra üzerlerine el pompası ile yağ püskürtülmektedir.

Pişirme PLC ekran ile kontrol edilebilmekte ve istenilen pişirme sıcakılığı, vakum süresi, reçete oranı ekrandan ayarlanabilmektedir. Vakum şiddeti ise vakum haznesine bağlantılı olan vananın açılıp kapatılması ile istenilen miktara getirilebilmektedir.



Şekil 3.2. Vakumlu Sürekli Pişirici Sistemi



Şekil 3.3. Sert Şeker Üretim Akış Şeması

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, sert şeker üretiminde öncelikle su, toz şeker ve glukoz şurubu reçetede istenilen miktarlarda otomatik olarak tartılıp karıştırılarak, ön pişirme tankına alındı. Burada hazırlanan şerbet 110°C ye pişirilerek pompa vasıtası ile ana pişiriciye iletildi ve burada 145°C'ye ulaşan şerbet vakum haznesinde -700 mmHg vakum altında vakumlanarak sıcaklık 120°C'ye düşürülmüştür.

Daha sonra, sırası ile sitrik asit, aroma verici ve renklendirici katılarak karıştırıldı. Karıştırılan hamur boksör denilen dövücüye gönderilerek hem homojen karışım sağlanır hem de sıcaklığın 90°C'lere düşürülmesi sağlanmış oldu.

Sonra, soğuyan hamur rüloz ve makaralardan geçerek rulo şeklinde kalıplama makinesine girdi ve aynı zamanda plastik çubuk takılarak soğutma tüneline giden lolipoplar 35°C'ye kadar soğutulup, ambalajlama makinesi gitti. Ambalajlama makinesinde lolipoplar tek tek ambalajlanarak depoya gönderilmiştir.

Optimizasyon çalışmasında ürünün suda çözünür kuru maddesine, rengine, tadına, sertliğine, çözünmesine, nem çekiciliğine, raf ömrüne ve son üründeki HMF (Hidroksimetilfurfural) miktarına etki eden ana etkenlerin belirlenmesi dikkate alınmıştır.

Sert şeker ürünün istenen suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme, nem çekicilik, raf ömrü ve son üründeki HMF (Hidroksimetilfurfural) miktarının sağlanması işletme için önemli bir kalite kriteridir.

Etkili faktörlerin belirlenmesi için Blacket Burman yöntemi kullanılarak toplam 12 adet ön deneme yapılmış ve prosesi etkileyen faktörler tespit edilmiştir. Etki eden faktörlerin optimizasyonu için toplamda 31 deney 2 tekerrür olarak gerçekleştirilmiş ve daha sonra optimum koşullarda doğrulama deneyleri de yapılmıştır.

Tez çalışması denemelerinin yanı sıra, Suda çözünür kuru madde miktarı, Tad, Sertlik Analizi, Çözünürlük testi (çözünmeye karşı direnç), Higroskopite (rutubet çekme), Raf Ömrü gibi analizler Kervan Gıda Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi (Akhisar, Manisa) laboratuarında yapılmıştır. Diğer analizler, Çevre

Endüstriyel Analiz Sanayi ve Ticaret AŞ. laboratuvar firmasına yaptırılmıştır. Yapılmış olan analizler 2 tekerrür olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Analiz Yöntemleri

3.2.1.1. Suda Çözünür Kuru Madde Tayini

Suda çözünür kuru madde tayini pratik olması nedeni ile abbe refraktometresi (Worldbest, 2WA) ile yapılmıştır.



Şekil 3.4. Altı Gözlü ısıtıcılı manyetik karıştırıcı

Refraktometrenin çalışma ilkesi; optik yoğunluğu birbirinden farklı ortamlarda, ışığın bir ortamdan diğerine geçerken kırılması ve bununla ilgili kırılma yasasına dayanır [62].

Suda çözünür kuru madde analizinde el refraktometresi veya abbe refraktometresi kullanılır. Refraktometre skalasında okunan % çözünür kuru maddeye briks denir. Abbe refraktometresinde kuru madde skalası 20°C'deki saf sakaroz çözeltilerine göre hazırlanmıştır. Kırılma indisi skalası yanında kuru madde skalası da bulunur. Böylelikle her okumadan sonra % suda çözünür kuru madde miktarının bulunduğu tablolara başvurma ihtiyacı kalmaz. Ayrıca, prizma gömleklerinde su sirküle edebilme olanağı olan, dolayısıyla okumanın sabit ve belli bir sıcaklık derecesinde yapılabildiği bir refraktometre çeşididir.



Şekil 3.5. Masa Tipi Refraktometre

Refraktometre ile sadece berrak yani süspansiyon halinde katı parçacıklar içermeyen örnekler incelenmelidir. Bulanık çözeltiler refraktometredeki aydınlık ve karanlık bölgeyi ayıran hattın belirgin ve kesin olarak oluşmasını engeller ve analiz sonucu hatalı bulunur. Bu nedenle örneğin berrak olmasını sağlayacak şekilde hazırlanmasına dikkat edilmiştir.

500 mL'lik bir beher içine 25 g örnek alınıp tartılmıştır. Üzerine 50 mL saf su konulmuştur. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı ile çözünmesi sağlanmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra süzüntüden birkaç damla refraktometre prizması üzerine alınıp okuma yapılmıştır. Seyreltme oranı dikkate alınarak esas örnekteki suda çözünür kurumadde oranı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Refraktometre ile ölçümde işlem basamakları

- Uygun ve yeterli ışık kaynağı ile gerekli ışıklandırma sağlandı.
- Prizma kapağı açıldı ve temiz olup olmadığı kontrol edildi. Prizma saf su ile yıkandı ve yumuşak kâğıt mendille silinerek kurulandı.
- Refraktometre kullanılmadan önce, ayarlı olup olmadığı kontrol edildi. Prizmaya saf su damlatıldı, "0" değeri okundu ve refraktometrenin ayarlı olduğu görülmüş oldu.
- Temiz ve kuru prizma yüzeyine oda sıcaklığındaki örnekten 2-3 damla sıkıldı.
- Örnek, prizma yüzeyine değdirilmeden yukarıdan damlatıldı.
- Örnek konduktan sonra prizma kapağı kapatıldı.
- Ayar vidaları ile aydınlık ve karanlık bölge netleştirildi.

- Karanlık ve aydınlık bölgenin kesiştiği noktadaki rakam okundu.
- Okuma yapıldıktan sonra prizma yüzeyi önce doğrudan sonra saf su ile silindi ve kurulandı.

Herhangi bir sulandırma yapılmamış örnekte, refraktometrede okunan değer, doğrudan yüzde çözünür kuru madde oranını verir. Herhangi bir hesaplama yapmaya gerek yoktur. Sulandırma yapıldığından aşağıdaki formül kullanılarak hesaplama yapıldı.

$$\% \text{ Suda Çözünür Kuru Madde Miktarı (g/ 100 mL)} = \frac{B \times V}{Ö}$$

B: Seyreltilmiş örnekte saptanan briks derecesi
V: Örneğin seyreltildiği hacim (mL)
Ö: Örnek miktarı (g)

3.2.1.2. Renk Analizi

Sert şekerde pişirme sonucu gerçekleşen renk değişimi Reflektans kolorimetresi yöntem ile belirlenmiştir.

Reflektans kolorimetresi yönteminde sert şeker örneklerinin rengi, Minolta CM-5 reflektans kolorimetresi (Japonya) ile 3 mm delik çapına sahip ölçüm başlığı kullanılarak hiçbir ön işlem yapılmadan doğrudan ölçülmüştür. Kolorimetre cihazı her ölçümden önce beyaz plakaya karşı standardize edilmiştir. Parlaklık degeri olan L* (aydınlık(100)/karanlık(0)) değerleri belirlenmiştir [63].

3.2.1.3. Tad Analizi

Duyusal analiz: Sert şeker örnekleri işletmenin daimi eğitimli 9 panelistlerine tattırılmış ve şeker örneklerinde duyusal olarak, çilek aromasını algılama düzeyleri 0-10 puan üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen verilerin ortalaması alınarak sonuçlar sisteme % olarak girilmiştir [64].

3.2.1.4. Sertlik Analizi

Sertlik analizi; Çevre rutubetine ve kırılmalara karşı dayanıklılığın tahmin edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Standart şartlarda diskli değirmende (Kutzer

OG 150, Türkiye), öğütülen şeker örneklerinin kırılmaya karşı mukavemetlerinin, irilik dağılışı yoluyla tahmin edilmesi düşünülmüştür. Kırılan sert şeker örneklerinin, sırasıyla 4, 3 ve 2 mm delik çapına sahip eleklerden 1 dakika süreyle elenmesi sonucu, elek üstü iri materyal fazlalığı (%), sertlik parametresi olarak kullanılmıştır [65].



Şekil 3.6. Kırma Makinesi

3.2.1.5. Çözünürlük ve Çözünmeye Karşı Direnç Analizi

Şekerin ağızda kalabilme süresini tahmin amacıyla uygulanmıştır. Sertlik analizleri sonucunda, 2 mm altında kalan elek altı materyal hariç tüm iri materyalden 25 g örnek alınarak, 500 mL'lik hacme sahip beherlere dikkatli bir şekilde aktarılmış ve üzerilerine ortalama ağız içi yani vücut sıcaklığını ifade edecek şekilde 37±0,5ºC'lik sıcaklıkta 50 mL saf su ilave edilerek, 30 saniye süreyle, manuel olarak çalkalanmıştır. Sürenin sonunda ölçü silindirinde kalan suda erimeyen şeker parçaları 1 mm delik çapındaki süzgeç yardımıyla ayrılarak tartılmış ve işlem sonucu suda çözünmeyen şeker miktarı % olarak tespit edilmiştir [66].

3.2.1.6. Raf Ömrü Analizi

Örnekler 2 adet aynı özelliklere sahip iklimlendirme kabininde (Nüve, İD 300, Türkiye), %65±2 nem ve 55±1ºC'lik sıcaklıkta toplam 35 hafta süreyle bekletilmiş bu örneklerde tadım yapılarak çilek aromasının algılanması ve görsel olarak sert şekerin dış yüzeyindeki erime dikkate alınarak depolamaya bağlı çilek tadının

değişimleri ve yüzeyde erime durumu ile sert şekerdeki duyusal değişiklikler ortaya konulmaya çalışılmıştır [67].

3.2.1.6.1. Hızlandırılmış Raf Ömrü Çalışmaları

Hızlandırılmış raf ömrü çalışmalarının prensibi, gıdanın bozulmasını hızlandırarak raf ömrü belirleme süresini kısaltmaktır. Gıdanın bozulmasını hızlandırmak için, gıda normal saklama koşullarında saklanmaz. Bozulmayı hızlandırmak için sıcaklık, nem gibi parametreler değiştirilmekte ve tahmini olarak raf ömrü süresi belirlenmektedir. Bu metotta da gıdanın özelliklerinin, kalite parametrelerinin, bozulma koşulları ve tiplerinin bilinmesi gerekmektedir. Tahmini olarak tespit edilmiş olan raf ömrü süresi boyunca kalite parametreleri kontrol edilir. Bu metodun uygulanabilmesi için bilinmesi gereken en önemli iki parametre gıdanın dayanabileceği sıcaklık ve nemdir. Bu koşullar iklimlendirme cihazları ile sağlanabilmektedir. İklimlendirme cihazları ile sıcaklık, nem, ışık gibi koşullar sabitlenebilmektedir. Gıdanın depolanabileceği en yüksek sıcaklık tahminleme yöntemi ile tespit edildi. Yapılan çalışmalar neticesinde raf ömrü süresi tahmini olarak Arrhenius veya Q_{10} denklemine göre hesaplandı [68,74].

Hızlandırılmış raf ömrü çalışmaları genellikle depolama sıcaklığı artırılarak yapılır. Q_{10} değeri, sıcaklığın 10°C yükseltilmesinin reaksiyon hızına etkisini gösteren bir kriterdir. Tipik kimyasal reaksiyonlar için Q_{10} değerleri 2' dir [70].

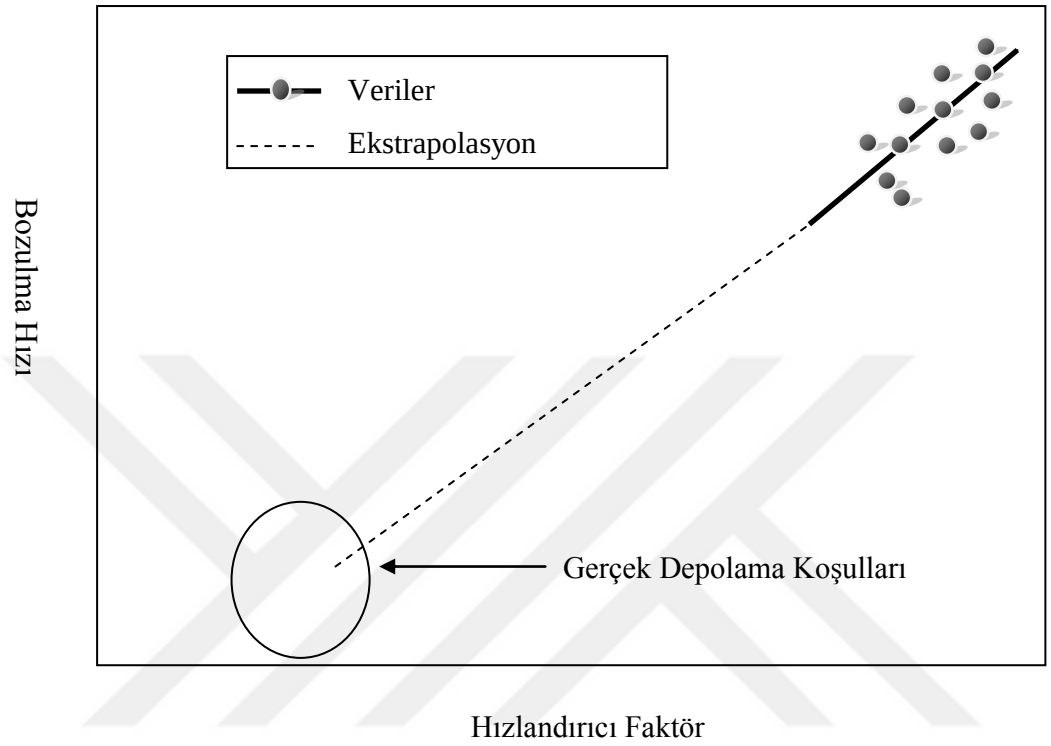
$$\text{Faktör} = Q_{10}^{(\text{yüksek sıcaklık} - \text{normal sıcaklık})/10}$$

$$\text{Hızlandırılmış raf ömrü süresi} = \frac{\text{Hedeflenen raf ömrü}}{\text{Faktör}}$$

$(Q_{10}) = 2^{((55-28)/10)} = 6.5$
365 gün/6.5 = 56.15 gün = 1 yıl

Yüksek sıcaklıkta yapılan çalışmalar sonucunda bulunan raf ömrüne göre şekil 3.7. de görüldüğü gibi ekstrapolasyon yapılarak gerçek depolama koşullarındaki raf ömrü hesaplandı [71].

Toplam 1600 adet 16 g'lık çilek aromalı lolipoplar ambalajlı olarak 2 adet iklimlendirme kabinine 800'er adet koyuldu. Kabin nemi % 65 ve sıcaklığı 55°C'ye ayarlandı. Her 5 günde birer lolipop alınarak çilek tadı, renk ve yüzeysel değişikliğin kontrolü yapıldı. Raf ömrü süresi Q_{10} denklemine göre hesaplanarak bulundu.



Şekil 3.7. Hızlandırılmış raf ömrü testlerinde veri ekstrapolasyonunun sistematik diyagramı [71].

Hızlandırılmış raf ömrü çalışmalarında gıdaların dayanabileceği maksimum sıcaklığın bilinmesi çok önemlidir ve sıcaklığın belirlenebilmesi için denemelerin yapılması gerekmektedir [69].

Hızlandırılmış raf ömrü testleri 7 adımda gerçekleştirilir [73] :

1. Test hedefleri belirlenir. Hızlandırılmış raf ömrü çalışmalarında gelişim aşaması boyunca yaklaşık raf ömrünün hızlıca tahminlenmesi ve gerçek raf ömrü tahmini için kinetik parametreler toplanması hedeflenmektedir.
2. Hızlandırıcı sıcaklık şartları seçilir.
3. Test zamanı ve örnekleme sıklığı belirlenir.
4. Bitiş noktası belirlenir. Raf ömrünün sonlandığını nokta yasal düzenlemeler ya da duyusal analiz sonuçları ile belirlenir.

5. Kinetik parametreler taminlenir.

6. Gerçek depolama koşulları ekstrapolasyon ile belirlenir.

7. Zaman- Sıcaklık dağılımı için kalite kaybı tahminlenir. Tahmin iki varsayıma dayanır. Birincisi, zaman sıcaklık çeşitliliğinin etkisi yoktur. İkincisi, kilit bozulma biçimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişmez.

3.2.1.6.2. Raf Ömrünün Duyusal Analiz ile Belirlenmesi

Raf ömrü ile birlikte üründe meydana gelen tad değişimi ve yüzeyde erime görülmesini belirleme amacı ile yarı eğitimli 9 panelist tarafından ürünler değerlendirilmiştir. Şeker hastalığı olmayan, 21-43 yaşları arasında 6 bayan ve 3 erkekten oluşan 9 panelist ile puanlama testi yapılmıştır. Her örnekten 16 gramlık lolipoplar numaralandırılmıştır. Panelistlerden çilek tadının algılanması ve lolipopların yüzeyindeki erimelerin gözlemlenmesi istenmiştir. 0-3 kabul edilemez, 4-7 ne iyi ne kötü, 8-10 en iyi olarak değerlendirilmiştir. Panelistlere çilek tadının ve yüzeyde erimenin değerlendirilebilmesi için 16 gramlık çilek aromalı dolgusuz çubuklu lolipoplar verilmiştir. Örnekleri tadarak aroma ve yüzeysel kontrol ile de erime değerlendirmeleri istenmiştir. 9 panelistten 5'inin 3 ve altında puan vermesi raf ömrü sınırını belirlemiştir.

3.2.1.7. Higroskopite (nem çekme) Analizi

Hava rutubetinden etkilenme ve raf ömrünü tahmin amacıyla gerçekleştirilmiştir. Higroskopite analizleri, 1 ay %65 ±2 nem ve 35 ±1°C sıcaklıkta iklimlendirme kabininde (Nüve, İD 300, Türkiye) bekletilmiş, sonra kırılmış şeker örneklerinin üzerinde yapılmış olup, örneklerin nem içerikleri % olarak tespit edilmiştir [62].

Kurutma kabı alkol ile silinerek, yıkanıp temizlenmiş ve etüve (Nüve, FN120, Türkiye) yerleştirilmiştir. Etüvün sıcaklığı 70±1°C'ye getirilip, 2 saat sonunda kurutma kapları desikatöre alınmış ve 20 dakika soğuması beklenmiştir. Hassas terazide 1.tartım yapıldıktan sonra tekrar sıcaklığı 70±1°C olan etüve konulup 2 saat beklenmiş ve sonra desikatöre alınmış, 20 dakika sonra (soğuyunca) tartımlar alınmıştır. Sabit tartıma gelinceye kadar işlem tekrarlanmıştır.

Sabit tartıma getirilen kurutma kabının içerisine 20 g kırılmış sert şeker (kum ile karıştırılarak) örneği tartılarak alınmış, 70±1°C olan etüve konulup 4 saat bekledikten sonra desikatöre alınmış, 20 dakika daha bekledikten sonra hassas terazide tartılmıştır.

$\%Nem = [(M_1-M_2) / m] \times 100$

M_1= Alınan örnek ağırlığı+sabit tartıma getirilen kurutma kabının ağırlığı
M_2= Kurutulmuş örnek+ sabit tartıma getirilen kurutma kabının ağırlığı
m= Alınan örneğin ağırlığı

Şekerce zengin ürünler 70±1°C'den fazla sıcaklıkta ve vakumlu fırında kurutulmamalıdır. Her gıdanın dekompoze (parçalanmış) olduğu belli bir sıcaklık derecesi vardır. Şekerce zengin ürünler 70°C'lerin üstünde dekompoze olmaya başlarlar. Şekerlerin dekompoze olması suyun çıkışını engeller.

3.2.1.8. Hidroksimetilfurfural (HMF) Analizi

Sert şeker örneklerindeki HMF miktarı, HPLC-UV dedektör kullanılarak yapılmıştır. Sert şeker örnekleri analize alınmadan önce karıştırılıp homojenize edilerek ön hazırlık işlemleri tamamlanmıştır [75].

3.2.1.8.1. Ekstraksiyon

Homojenize edilmiş sert şeker örnekleri, 10 g alınarak 0.001 g hassasiyetle 50 mL'lik balon jojelere tartıldı. Örnekler saf suda çözülerek balon jojeler 50 mL çizgisine kadar safsu ile tamamlandı. Çalkalayıcıya yerleştirilerek 15 dakika süre ile sert şekerlerin tamamen çözülmesi sağlandı. Çözeltiler, enjektöre alınarak 0.45 µm filtreden geçirilip amberrenkli 2 mL'lik viallere alındı.

3.2.1.8.2. HMF Miktarının Saptanması

Sert şeker örneklerinin HMF miktarları yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi ile tespit edildi (Anon.,2009c). Kullanılan HPLC sistemi (Agilent, 1200 serisi, Amerika) dörtlü pompa, UV-DAD dedektörü, otomatik örnekleyici, gaz giderici (degasser) ve kolon fırınından oluşmaktadır. Hazırlanmış mobil faz HPLC cihazına yerleştirilerek kolonun şartlanması için 1 ml/dak akış hızıyla kolondan

geçirildi. Viale alınan numuneler şartlanmış olan HPLC sisteminde enjekte edildi. Elde edilen kromatogramlar Chromeleon version 6.80 yazılım programı ile değerlendirildi.

Tablo 3.2. HMF analizi için HPLC koşulları

Kolon	Ters faz C18 Kolonu (125x4mm, 5 µm)
Kolon sıcaklığı	25 ºC
Mobil faz	Su-Metanol (90:10, v/v)
Akış hızı:	1 ml/dakika
Enjeksiyon süresi	15 dakika
Enjeksiyon hacmi	20 µl
Dalga boyu	285 nm



Şekil 3.8. Örneklerinin HMF değerlerinin belirlenmesinde kullanılan HPLC cihazı

3.2.1.8.3. Standartların Hazırlanması ve Kalibrasyon Eğrisi

5- Hydroxymethyl-furan-2-carbaldehyde (HMF) standardı, analitik terazide 10 mg tartılarak 100 mL'lik balon jojede saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Böylece 100 ppm'lik stok standart hazırlanmış oldu. Stok standarttan 100 mL'lik balon jojelere sırasıyla 0.5, 1, 2, 5, 10 mL alınarak çizgisine kadar saf su ile tamamlandı. Hazırlanmış olan 0.5, 1, 2, 5, 10 ppm'lik çalışma standartları, 0.45 µm'lik membran filtrelerden geçirilip viallere alınarak HPLC'ye enjekte edilmiştir.

Lineer ölçüm aralığını belirlemek için hazırlanan 5 farklı konsantrasyondaki standartlardan her biri için 3'er defa enjeksiyon yapılarak okuma yapılmıştır. Korelasyon değeri 0.99997 ve kromatogram çıkış süresi 9 ile 9.5 dk arasında bulunmuştur.

Sert şeker örneklerindeki HMF miktarları, standart ve örneklerin pik alanlarının birbirlerine göre oranları ve gerekli seyreltmeler dikkate alınarak hesaplanmıştır. Cihazın yazılım (Chromeleon version 6.80) programı ile otomatik olarak HMF pikinin alanına göre, 4 farklı konsantrasyondaki standart çözeltilerle oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Sert şeker örnekleri için kullanılan seyreltme faktörü, enjeksiyon öncesi cihaz yazılımında belirtilerek nihai sonuç alınmıştır.

CHMF = (AN/AC) x C1 x Seyreltme oranı
CHMF : Sert Şeker örneğine ait HMF miktarı (mg/kg)
AN : Sert Şeker örneğinin verdiği HMF pikinin alanı
AC : Standart çözeltisinin verdiği HMF pikinin alanı
C1 : Standart HMF çözeltisinin konsantrasyonu (mg/kg)

3.2.1.8.4. HMF için Geri Kazanım Analizi

Çalışmada analizler sırasındaki muhtemel kayıpları belirlemek amacıyla geri kazanım testi (recovery) yapıldı. Bu yöntemin temeli, örneğe belli miktarda eklenen standardın analiz sonucunda yüzde kaçının geri kazanıldığının tespitine dayanmaktadır. Yöntem iki aşamada gerçekleşti.

1. Eklenecek standardın örnekteki miktarını belirlemek için örneğin analizi
2. Eklenen standardın, örnekte standarta ait olan pik alanını yüzde kaç arttırdığını belirlemek amacıyla standart eklenmiş örneğin analizi

Bu amaçla standart, örneğe analizin başlangıcında ekstraksiyon öncesinde eklendi. Böylece geri kazanım testinin analizde önemli bir aşama olan ekstraksiyon işlemini kapsaması da sağlandı. Buna göre, 10 g (±0.001) sert şeker tartılarak 50 mL distilesu ile çözülerek 0.45 μm filtreden geçirildi ve viale alındı. Örnek analizinin ardından 10 ppm düzeyinde HMF standardından ilave edilerek HPLC cihazına

verildi. Elde edilen kromatogramlarda oluşan pik alanlar ile hesaplama yapıldı. 3 örnek için yapılan geri kazanım ortalaması % 86.32'dir.

Geri Kazanım (%) = (A2 - A1) / A3 x 100
A1 : Standart eklenmemiş örnekteki HMF miktarı
A2 : Standart eklenmiş örnekteki HMF miktarı
A3 : Eklenen standart miktarı

3.2.1.8.5. HMF Analizinde Alıkonma Zamanları ve Tekrarlanabilirlik Testi

HMF'nin alıkonma zamanları her periyotta analizler yapılmadan önce standart çözeltinin (5 ppm) 6 kez ölçülmesi ile elde edildi.

3.3. İstatistiksel Değerlendirme ve Ön Denemeler

Denemelerin sonuçları Design Expert 7.0 programı kullanılarak yorumlanmıştır. Program çözümünde istenen faktörlerin birbiriyle etkileşiminin tartışılması ve belirli şartlarda üretim için ana etki seçiminin yapılması istenmektedir. Bu nedenle Plackett Burman Design yardımı ile veri girişi yapılmıştır.

Sert şekerlerin kalite karakteristikleri üzerine işlem parametrelerinin etkisinin belirlenmesi Placket Burman dizaynı ile az sayıda deney ile belirlendi ve İşlem Optimizasyonu Yanıt Surface Metodu kullanılarak yapılmıştır.

Pişirme Sıcaklığı için 135 ile 155°C verileri seçilmiştir.
Vakum Şiddeti için -190 mmHg ile -570 mmHg bar verileri seçilmiştir.
Glukoz miktarı için %30 ile %70 verileri seçilmiştir.
Vakum Süresi için 240 ile 480 saniye veriler seçilmiştir.

Tablo 3.3. Plackett Burman Dizaynı

	İsim	Birim	Tür	Alt	Üst
A	PİŞİRME SICAKLIĞI	ºC	Sayısal	135	155
B	VAKUM ŞİDDETİ	mmHg	Sayısal	190	570
C	GLUKOZ MİKTARI	%	Sayısal	30	70
D	VAKUM SÜRESİ	saniye	Sayısal	240	480

Problemde prosesi etkileyen 4 ana faktör olarak verilmiş olan Vakum Süresi, Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Glukoz Şurubu Miktarı sisteme tanıtılmıştır.

Sonuca etki eden 4 faktörün çeşitli kombinasyonlarda bir araya gelmesi sonucu elde edilen deney sonuçları programa aktarılmıştır. Sistemde 8 yanıt söz konusu olduğu için sonuç girişleri yapılmıştır.

Tablo 3.4. Gerçek Değerlere Ait Sonuç Değerleri

Std	Run	Blok	Faktör 1 A:Pişirme Sıcaklığı (ºC)	Faktör 2 B:Vakum Şiddeti (mmHg)	Faktör 3 C:Glukoz Miktarı (%)	Faktör 4 D:Vakum Süresi (saniye)
10	1	Blok1	135	570	70	480
11	2	Blok1	155	190	70	480
3	3	Blok1	155	190	70	480
6	4	Blok1	135	190	30	480
4	5	Blok1	135	570	30	480
1	6	Blok1	155	570	30	480
2	7	Blok1	135	570	70	240
8	8	Blok1	155	570	30	240
5	9	Blok1	135	190	70	240
7	10	Blok1	155	190	30	240
9	11	Blok1	155	570	70	240
12	12	Blok1	135	190	30	240

Tablo 3.4'de görüldüğü gibi "Standard Order" baz alınarak sonuçlar programa girilmiştir. Eldeki veriler ve sonuçlar programa girildiğinde yukarıdaki deney düzeneği elde edilmiştir.

Verilerin sisteme atanması sonrasında analiz işlemlerine başlanmıştır, deney tasarımına ANOVA testi uygulanmıştır. ANOVA'ya dahil olmak üzere "effects list" üzerinde ana faktörler seçilmiştir. Analizin sonucu 8 yanıt olan Suda Çözünür Kuru

Madde Miktarı, Tad, Renk, Sertlik, Çözünme Direnci, Higroskopite, Raf Ömrü ve HMF Miktarı baz alınarak yorumlanmıştır.

3.3.1. Optimizasyon

Tablo 3.5. Etkili Faktörler ve Yanıtlar

Prosesi etkileyen faktörler	**Aralık**	**Birim**
A: Pişirme Sıcaklığı	135-155	°C
B: Vakum Şiddeti	(-190)-(-570)	mmHg
C: Glukoz Miktarı	30-70	%
D: Vakum Süresi	240-480	saniye
Yanıtlar	**Birim**	
AWS : Suda Çözünür Kuru Madde Miktarı	%	
C : Renk	L	
T : Tad	%	
HN : Sertlik	%	
R : Çözünürlük ve Çözünmeye Karşı Direnç	%	
H : Higroskopite (nem çekme)	%	
SL : Raf Ömrü	ay	
HMF : HMF Miktarı	mg/kg	

Bu dört faktör bağımsız değişken, son üründeki suda çözünen kuru madde miktarı (AWS), renk (C), tad (T), sertlik (HN), çözünürlük (R), higroskopite (H), raf ömrü (SL) ve HMF (hidroksimetilfurfural) miktarı ise sistemin yanıtları (bağımlı değişken) olarak seçilmiştir. Yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişki bilinmediğinden ikinci dereceden polinomiyal bir modelle gerçek yanıt fonksiyonuna yaklaşılacağı varsayılır. Böyle bir modelin fit edilebilmesi için gerekli deneysel veriler''Central Composite Rotatable Dizayn''deneme planı izlenerek elde edilmiştir. Central Composite Rotatable Dizayn 2^4 faktöriyel bir dizayna 7 (n_0) adet merkez ve 8 (λ=2) eksenel noktanın eklenmesiyle elde edilir ve toplam 31 denemeyi içerir. Merkez noktası tüm değişkenlerin orta (0) değerini aldığı deneme noktasıdır. Bu noktada yapılan tekrarlar, uygun serbestlik derecesi sağlayarak kalıntı hatayı, saf

deneysel hata ve “lack of fit” olarak ayrılmasını sağlar. Böylelikle modelin matematiksel formunun uygunluğu da test edilebilmiş olur. Eksenel noktalar ise bağımsız değişkenlerin en yüksek (+2) ve en düşük (-2) değerleri aldıkları noktalardır ve modeldeki eğriliğin tahminlenmesini sağlamak için 24 faktöriyel dizayna eklenmiştir. Her bir değişken için kodlanmış seviyeler ve Central Composite Rotatable Dizayn deneme planı sırasıyla Tablo 3.6 ve Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.6. Central Composite Rotatable Dizayn için değişkenler ve seviyeleri

	Kodlanmış Seviyeler				
Bağımsız Değişken	**-2**	**-1**	**0**	**+1**	**+2**
A: Pişirme Sıcaklığı (°C)	125	135	145	155	165
B:VakumŞiddeti(mmHg)	0	190	380	570	760
C: Glukoz Miktarı (%)	10	30	50	70	90
D: Vakum Süresi (saniye)	120	240	360	480	600

Tablo 3.7. Central Composite Rotatable Dizayn deneme planı

Deney No	**Pişirme Sıcaklığı (°C)**	**Vakum Şiddeti (mmHg)**	**Glukoz Miktarı (%)**	**Vakum Süresi (saniye)**
1	135(-1)	190(-1)	30(-1)	240(-1)
2	135(-1)	190(-1)	30(-1)	480(+1)
3	155(+1)	190(-1)	30(-1)	240(-1)
4	155(+1)	190(-1)	30(-1)	480(+1)
5	135(-1)	570(+1)	30(-1)	240(-1)
6	135(-1)	570(+1)	30(-1)	480(+1)
7	155(+1)	570(+1)	30(-1)	240(-1)
8	155(+1)	570(+1)	30(-1)	480(+1)
9	135(-1)	190(-1)	70(+1)	240(-1)
10	135(-1)	190(-1)	70(+1)	480(+1)
11	155(+1)	190(-1)	70(+1)	240(-1)
12	155(+1)	190(-1)	70(+1)	480(+1)
13	135(-1)	190(-1)	70(+1)	240(-1)
14	135(-1)	190(-1)	70(+1)	480(+1)
15	155(+1)	190(-1)	70(+1)	240(-1)
16	155(+1)	190(-1)	70(+1)	480(+1)

17	145(0)	380(0)	50(0)	120(-2)
18	145(0)	380(0)	50(0)	600(+2)
19	125(-2)	380(0)	50(0)	360(0)
20	165(+2)	380(0)	50(0)	360(0)
21	145(0)	0(-2)	50(0)	360(0)
22	145(0)	760(+2)	50(0)	360(0)
23	145(0)	380(0)	10(-2)	360(0)
24	145(0)	380(0)	90(+2)	360(0)
25	145(0)	380(0)	50(0)	360(0)
26	145(0)	380(0)	50(0)	360(0)
27	145(0)	380(0)	50(0)	360(0)
28	145(0)	380(0)	50(0)	360(0)
29	145(0)	380(0)	50(0)	360(0)
30	145(0)	380(0)	50(0)	360(0)
31	145(0)	380(0)	50(0)	360(0)

Elde edilen verilerin çoklu lineer regresyon analizi sonucu her bir yanıt AWS, C, T , HN, R, H, SL ve HMF için vakum süresi, pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti ve glukoz miktarına bağlı olarak ikinci dereceden polinomiyal denklemler oluşturulur.

$$AWS = a_0+\sum_{i=1}^{m} a_i x_i+ \sum_{j=i+1}^{m} a_{ii}\, x_i^2 + \sum_{j=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^{m} a_{ij}x_{ij} \qquad (m = 1, 2, 3, 4)$$

$$C = b_0+\sum_{i=1}^{m} b_i\, x_i + \sum_{j=i+1}^{m} b_{ii}\, x_i^2 + \sum_{j=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^{m} b_{ij}x_{ij} \qquad (m = 1, 2, 3, 4)$$

$$T = c_0+\sum_{i=1}^{m} c_i\, x_i + \sum_{j=i+1}^{m} c_{ii}\, x_i^2 + \sum_{j=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^{m} c_{ij}x_{ij} \qquad (m = 1, 2, 3, 4)$$

$$HN = d_0+\sum_{i=1}^{m} d_i\, x_i + \sum_{j=i+1}^{m} d_{ii}\, x_i^2 + \sum_{j=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^{m} d_{ij}x_{ij} \qquad (m = 1, 2, 3, 4)$$

$$R = e_0+\sum_{i=1}^{m} e_i\, x_i + \sum_{j=i+1}^{m} e_{ii}\, x_i^2 + \sum_{j=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^{m} e_{ij}x_{ij} \qquad (m = 1, 2, 3, 4)$$

$$H = f_0 + \sum_{i=1}^{m} f_i x_i + \sum_{j=i+1}^{m} f_{ii} x_i^2 + \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^{m} f_{ij} x_{ij} \quad (m = 1, 2, 3, 4)$$

$$SL = g_0 + \sum_{i=1}^{m} g_i x_i + \sum_{j=i+1}^{m} g_{ii} x_i^2 + \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^{m} g_{ij} x_{ij} \quad (m = 1, 2, 3, 4)$$

$$HMF = h_0 + \sum_{i=1}^{m} h_i x_i + \sum_{j=i+1}^{m} h_{ii} x_i^2 + \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^{m} h_{ij} x_{ij} \quad (m = 1, 2, 3, 4)$$

Oluşurulan bu modellerin deneysel verileri ne ölçüde karşıladığı varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Bu yöntemle her bir faktörün lineer, quadratik ve interaksiyon etkilerinin yanıtlar üzerindeki istatistiksel önemlilikleri %95 güvenlik seviyesinde Fischer (F-testi) testi uygulanarak bulunmuştur. Her bir etki için hesaplanan F_{cal} ile tablo F_{tab} değerleri karşılaştırılmış ve istatistiksel olarak önemli olmayan etkiler modelden çıkarılmıştır. Bir modelin sistemin gerçek yanıtına uygun bir yaklaşım olup olmadığına, "lack of fit"'den kaynaklanan hatanın önemsiz ve regresyondan kaynaklanan varyasyonun %95 güvenlik seviyesinde önemli olması koşuluyla karar verilmiştir. Ayrıca, modelin uygunluğu regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (Adj- R^2), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) ve tahminlenmiş çoklu belirleme katsayısı (Pre-R^2) kullanılarak test edilmiştir.

Diğer yandan, regresyon ve varyans analizinde yapılmış olan varsayımların (kalıntı hatanın birbirinden bağımsız normal dağılışa sahip olduğu ve ortalamasının sıfır ve varyansının sabit) geçerliliğini belirlemek için her bir modele ait diagnostik durum istatistikleri kalıntıya karşı normal % olasılık grafiği ve tahminlenen değerlere karşı kalıntı hata grafiği) elde edilmiştir.

Tüm bu analizler sonunda elde edilen modeller kullanılarak çalışılan deneysel bölge içerisinde tad, raf ömrü ve çözünürlüğün maksimum; renk, higroskopite, sertlik ve HMF miktarının minimum olduğu optimum işlem koşulları "desirability fonksiyonu" metodu kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, regresyon analizi sonucu elde

edilen modeller kullanılarak, optimum noktanın belirlenmesinde büyük kolaylık sağlayan izohips ve yanıt yüzey eğrileri çizilmiştir.

Regresyon analizi, istatistiksel analizler, izohips ve yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon Design Expert Version 7 (Statease Inc.) paket programı kullanılarak yapılmıştır

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sert şekerlerin kalite karakteristikleri üzerine işlem parametrelerinin etkisinin belirlenmesi Placket Burman dizaynı ile az sayıda deney ile belirlendi. Bu seçim yapılırken "R-Squared" ve "Pred R-Squared" değerlerinin 1'e yakın olması durumu ve sonucun "significant" olması dikkate alınmıştır.

Yapılan ön denemeler sert şekerlerin kalite karakteristikleri üzerine işlem parametrelerinin etkisinin belirlenmesi için deney sayısını azaltmakta, işlem kolaylığı sağlamakta ve optimizasyon öncesi yanıtlara etkisi olan faktörlerin belirlenmesini sağlamaktadır.

Plackett Burman Dizaynı ile yapılan ön denemelerin sonuçları Tablo 4.1 de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Plackett Burman Dizaynı Ön Deneme Sonuçları

Faktör 1 A:Pişirme Sıcaklığı (ºC)	Faktör 2 B:Vakum Şiddeti (mmHg)	Faktör 3 C:Glukoz Miktarı (%)	Faktör 4 D:Vakum Süresi (saniye)	Yanıt1 Briks	Yanıt2 Renk	Yanıt3 Tad	Yanıt4 Sertlik	Yanıt5 Çözünürlük	Yanıt6 Higroskopite	Yanıt7 Raf Ömrü	Yanıt8 HMF Miktarı
135	570	70	480	93.5	51	70	30	70	14	8	47
155	190	70	480	98.5	54	27	71	27	5.4	40	89
155	190	70	480	98.5	54	34	79	34	6.8	42	97
135	190	30	480	93	50	79	33	79	15.8	8	55
135	570	30	480	94	50	79	34	79	15.8	9	53
155	570	30	480	98	53	36	75	36	7.2	45	99
135	570	70	240	94.5	51	70	30	70	14	8	47
155	570	30	240	99	53	36	75	36	7.2	45	99
135	190	70	240	93.5	51	72	27	72	14.4	7	47
155	190	30	240	98.5	52	34	79	34	6.8	42	97
155	570	70	240	99	54	28	77	28	5.6	41	90
135	190	30	240	94	50	79	33	79	15.8	8	55

Yanıt-1 (BRİKS): Model bu haliyle anlamlıdır. Tasarımdaki bağımsız değişkenlerden A (Pişirme Sıcaklığı)'nın p değerinin < 0.0001 ve D (Vakum Süresi)'nin p değerinin 0.0479 olduğunu, bu faktörlere baktığımızda da p değerlerinin 0.05'den küçük olduğunu görmekteyiz. Bu tespitle bu faktörlerin modeli anlamlı bir şekilde etkilediğini söylemek mümkündür.

Bununla birlikte B (Vakum Şiddeti) ve C (Glukoz Miktarı) faktörleri modeli anlamlı olarak etkilememektedir. B (Vakum Şiddeti)'nin p değerinin 0.1546 ve C (Glukoz Miktarı)'nin p değerinin ise 0.4512 olduğunu görmekteyiz, bu da 0.05 değerinden büyüktür (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. Brix için Beklenen ve Gözlenen Değerler

Yanıt 1 Briks						
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	71.25	4	17.81	136.02	<0.0001	önemli
A-PİŞİRME SICAKLIĞI	70.08	1	70.08	535.18	<0.0001	
B-VAKUM ŞİDDETİ	0.33	1	0.33	2.55	0.1546	
C-GLUKOZ MİKTARI	0.083	1	0.083	0.64	0.4512	
D-VAKUM SÜRESİ	0.75	1	0.75	5.73	0.0479	
Kalıntı	0.92	7	0.13			
Lack of Fit	0.92	6	0.15			
Saf Hata	0.00	1	0.00			
Toplam	72.17	11				
Std. Dev.		0.36	R-Squared		0.9873	
Mean		96.17	Adj R-Squared		0.9800	
C.V. %		0.38	Pred R-Squared		0.9627	
PRESS		2.69	Adeq Precision		24.973	

Yanıt-2 (RENK): Model bu haliyle anlamlıdır. Tasarımdaki bağımsız değişkenlerden A (Pişirme Sıcaklığı)'nın p değerinin < 0.0001 ve C (Glukoz Miktarı)'nin p değerinin 0.0002 olduğunu, bu faktörlere baktığımızda da p değerlerinin 0.05'den küçük olduğunu görmekteyiz. Bu tespitle bu faktörlerin modeli anlamlı bir şekilde etkilediğini söylemek mümkündür.

Bununla birlikte B (Vakum Şiddeti) ve D (Vakum Süresi) faktörleri modeli anlamlı olarak etkilememektedir. B (Vakum Şiddeti)'nin p değerinin 0.3506 ve D (Vakum Süresi)'nin p değerinin ise 0.3506 olduğunu görmekteyiz, bu da 0.05 değerinden büyüktür (Tablo 4.3).

Tablo 4.3. Renk için Beklenen ve Gözlenen Değerler

Yanıt 2 Renk						
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	28.33	4	7.08	85.00	<0.0001	önemli
A-PİŞİRME SICAKLIĞI	24.08	1	24.08	289.00	<0.0001	
B-VAKUM ŞİDDETİ	0.083	1	0.083	1.00	0.3506	
C-GLUKOZ MİKTARI	4.08	1	4.08	49.00	0.0002	
D-VAKUM SÜRESİ	0.083	1	0.083	1.00	0.3506	
Kalıntı	0.58	7	0.083			
Lack of Fit	0.58	6	0.097			
Saf Hata	0.00	1	0.00			
Toplam	28.92	11				
Std. Dev.		0.29	R-Squared		0.9798	
Mean		51.92	Adj R-Squared		0.9683	
C.V. %		0.56	Pred R-Squared		0.9407	
PRESS		1.71	Adeq Precision		22.361	

Yanıt-3 (TAD): Model bu haliyle anlamlıdır. Tasarımdaki bağımsız değişkenlerden A (Pişirme Sıcaklığı)'nın p değerinin < 0.0001 ve C (Glukoz Miktarı)'nin p değerinin 0.0009 olduğunu, bu faktörlere baktığımızda da p değerlerinin 0.05'den küçük olduğunu görmekteyiz. Bu tespitle bu faktörlerin modeli anlamlı bir şekilde etkilediğini söylemek mümkündür.

Bununla birlikte B (Vakum Şiddeti) ve D (Vakum Süresi) faktörleri modeli anlamlı olarak etkilememektedir. B (Vakum Şiddeti)'nin p değerinin 0.4534 ve D (Vakum Süresi)'nin p değerinin ise 0.4534 olduğunu görmekteyiz, bu da 0.05 değerinden büyüktür (Tablo 4.4).

Tablo 4.4. Tad için Beklenen ve Gözlenen Değerler

Yanıt 3 Tad						
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	5529.33	4	1382.33	290.29	<0.0001	önemli
A-PİŞİRME SICAKLIĞI	5376.33	1	5376.33	1129.03	<0.0001	
B-VAKUM ŞİDDETİ	3.00	1	3.00	0.63	0.4534	
C-GLUKOZ MİKTARI	147.00	1	147.00	30.87	0.0009	
D-VAKUM SÜRESİ	3.00	1	3.00	0.63	0.4534	
Kalıntı	33.33	7	4.76			
Lack of Fit	8.83	6	1.47	0.060	0.9935	önemli değil
Saf Hata	24.50	1	24.50			
Toplam	5562.67	11				
Std. Dev.		2.18	R-Squared		0.9940	
Mean		53.67	Adj R-Squared		0.9906	
C.V. %		4.07	Pred R-Squared		0.9824	
PRESS		97.96	Adeq Precision		36.443	

Yanıt-4 (SERTLİK): Model bu haliyle anlamlıdır. Tasarımdaki bağımsız değişkenlerden A (Pişirme Sıcaklığı)'nın p değerinin < 0.0001 olduğunu, bu faktöre baktığımızda da p değerlerinin 0.05'den küçük olduğunu görmekteyiz. Bu tespitle bu faktörün modeli anlamlı bir şekilde etkilediğini söylemek mümkündür.

Bununla birlikte B (Vakum Şiddeti), C (Glukoz Miktarı) ve D (Vakum Süresi) faktörleri modeli anlamlı olarak etkilememektedir. B (Vakum Şiddeti)'nin p değerinin 0.9254, C (Glukoz Miktarı)'nin p değerinin 0.1887 ve D (Vakum Süresi)'nin p değerinin ise 0.9254 olduğunu görmekteyiz, bu da 0.05 değerinden büyüktür (Tablo 4.5).

Tablo 4.5. Sertlik için Beklenen ve Gözlenen Değerler

Yanıt 4 Sertlik						
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	6049.00	4	1512.25	170.97	<0.0001	önemli
A-PİŞİRME SICAKLIĞI	6030.08	1	6030.08	681.73	<0.0001	
B-VAKUM ŞİDDETİ	0.083	1	0.083	9.421	0.9254	
C-GLUKOZ MİKTARI	18.75	1	18.75	2.12	0.1887	
D-VAKUM SÜRESİ	0.083	1	0.083	9.421	0.9254	
Kalıntı	61.92	7	8.85			
Lack of Fit	29.92	6	4.99	0.16	0.9555	önemli değil
Saf Hata	32.00	1	32.00			
Toplam	6110.92	11				
Std. Dev.		2.97	R-Squared		0.9899	
Mean		53.58	Adj R-Squared		0.9841	
C.V. %		5.55	Pred R-Squared		0.9702	
PRESS		181.96	Adeq Precision		24.743	

Yanıt-5 (ÇÖZÜNÜRLÜK): Model bu haliyle anlamlıdır. Tasarımdaki bağımsız değişkenlerden A (Pişirme Sıcaklığı)'nın p değerinin < 0.0001 ve C (Glukoz Miktarı)'nin p değerinin 0.0009 olduğunu, bu faktörlere baktığımızda da p değerlerinin 0.05'den küçük olduğunu görmekteyiz. Bu tespitle bu faktörlerin modeli anlamlı bir şekilde etkilediğini söylemek mümkündür.

Bununla birlikte B (Vakum Şiddeti) ve D (Vakum Süresi) faktörleri modeli anlamlı olarak etkilememektedir. B (Vakum Şiddeti)'nin p değerinin 0.4534 ve D (Vakum Süresi)'nin p değerinin ise 0.4534 olduğunu görmekteyiz, bu da 0.05 değerinden büyüktür (Tablo 4.6).

Tablo 4.6. Çözünürlük için Beklenen ve Gözlenen Değerler

Yanıt 5 Çözünürlük						
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	5529.33	4	1382.33	290.29	<0.0001	önemli
A-PİŞİRME SICAKLIĞI	5376.33	1	5376.33	1129.03	<0.0001	
B-VAKUM ŞİDDETİ	3.00	1	3.00	0.63	0.4534	
C-GLUKOZ MİKTARI	147.00	1	147.00	30.87	0.0009	
D-VAKUM SÜRESİ	3.00	1	3.00	0.63	0.4534	
Kalıntı	33.33	7	4.76			
Lack of Fit	8.83	6	1.47	0.060	0.9935	önemli değil
Saf Hata	24.50	1	24.50			
Toplam	5562.67	11				
Std. Dev.		2.18	R-Squared		0.9940	
Mean		53.67	Adj R-Squared		0.9906	
C.V. %		4.07	Pred R-Squared		0.9824	
PRESS		97.96	Adeq Precision		36.443	

Yanıt-6 (HİGROSKOPİTE): Model bu haliyle anlamlıdır. Tasarımdaki bağımsız değişkenlerden A (Pişirme Sıcaklığı)'nın p değerinin < 0.0001 ve C (Glukoz Miktarı)'nin p değerinin 0.0009 olduğunu, bu faktörlere baktığımızda da p değerlerinin 0.05'den küçük olduğunu görmekteyiz. Bu tespitle bu faktörlerin modeli anlamlı bir şekilde etkilediğini söylemek mümkündür.

Bununla birlikte B (Vakum Şiddeti) ve D (Vakum Süresi) faktörleri modeli anlamlı olarak etkilememektedir. B (Vakum Şiddeti)'nin p değerinin 0.4534 ve D (Vakum Süresi)'nin p değerinin ise 0.4534 olduğunu görmekteyiz, bu da 0.05 değerinden büyüktür (Tablo 4.7).

Tablo 4.7. Higroskopite için Beklenen ve Gözlenen Değerler

Yanıt 6 Higroskopite						
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	221.17	4	55.29	290.29	<0.0001	önemli
A-PİŞİRME SICAKLIĞI	215.05	1	215.05	1129.03	<0.0001	
B-VAKUM ŞİDDETİ	0.12	1	0.12	0.63	0.4534	
C-GLUKOZ MİKTARI	5.88	1	5.88	30.87	0.0009	
D-VAKUM SÜRESİ	0.12	1	0.12	0.63	0.4534	
Kalıntı	1.33	7	0.19			
Lack of Fit	0.35	6	0.059	0.060	0.9935	önemli değil
Saf Hata	0.98	1	0.98			
Toplam	222.51	11				
Std. Dev.		0.44	R-Squared		0.9940	
Mean		10.73	Adj R-Squared		0.9906	
C.V. %		4.07	Pred R-Squared		0.9824	
PRESS		3.92	Adeq Precision		36.443	

Yanıt-7 (RAF ÖMRÜ): Model bu haliyle anlamlıdır. Tasarımdaki bağımsız değişkenlerden A (Pişirme Sıcaklığı)'nın p değerinin < 0.0001, B (Vakum Şiddeti)'nin p değerinin 0.0316 ve C (Glukoz Miktarı)'nin p değerinin 0.0136 olduğunu, bu faktörlere baktığımızda da p değerlerinin 0.05'den küçük olduğunu görmekteyiz. Bu tespitle bu faktörlerin modeli anlamlı bir şekilde etkilediğini söylemek mümkündür.

Bununla birlikte D (Vakum Süresi) faktöri modeli anlamlı olarak etkilememektedir. D (Vakum Süresi)'nin p değerinin ise 0.7746 olduğunu görmekteyiz, bu da 0.05 değerinden büyüktür (Tablo 4.8).

Tablo 4.8. Raf Ömrü için Beklenen ve Gözlenen Değerler

Yanıt 7 Raf Ömrü						
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	3587.67	4	896.92	953.68	<0.0001	önemli
A-PİŞİRME SICAKLIĞI	3570.75	1	3570.75	3796.75	<0.0001	
B-VAKUM ŞİDDETİ	6.75	1	6.75	7.18	0.0316	
C-GLUKOZ MİKTARI	10.08	1	10.08	10.72	0.0136	
D-VAKUM SÜRESİ	0.083	1	0.083	0.089	0.7746	
Kalıntı	6.58	7	0.94			
Lack of Fit	4.58	6	0.76	0.38	0.8432	önemli değil
Saf Hata	2.00	1	2.00			
Toplam	3594.25	11				
Std. Dev.		0.97	R-Squared		0.9982	
Mean		25.25	Adj R-Squared		0.9971	
C.V. %		3.84	Pred R-Squared		0.9946	
PRESS		19.35	Adeq Precision		60.704	

Yanıt-8 (HMF MİKTARI): Model bu haliyle anlamlıdır. Tasarımdaki bağımsız değişkenlerden A (Pişirme Sıcaklığı)'nın p değerinin < 0.0001 ve C (Glukoz Miktarı)'nin p değerinin 0.0016 olduğunu, bu faktörlere baktığımızda da p değerlerinin 0.05'den küçük olduğunu görmekteyiz. Bu tespitle bu faktörlerin modeli anlamlı bir şekilde etkilediğini söylemek mümkündür.

Bununla birlikte B (Vakum Şiddeti) ve D (Vakum Süresi) faktörleri modeli anlamlı olarak etkilememektedir. B (Vakum Şiddeti)'nin p değerinin 0.5646 ve D (Vakum Süresi)'nin p değerinin ise 0.5646 olduğunu görmekteyiz, bu da 0.05 değerinden büyüktür (Tablo 4.9).

Tablo 4.9. HMF Miktarı için Beklenen ve Gözlenen Değerler

Yanıt 8 HMF Miktarı						
Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	
Model	6585.00	4	1521.25	266.77	<0.0001	önemli
A-PİŞİRME SICAKLIĞI	5940.75	1	5940.75	1041.80	<0.0001	
B-VAKUM ŞİDDETİ	2.08	1	2.08	0.37	0.5646	
C-GLUKOZ MİKTARI	140.08	1	140.08	24.57	0.0016	
D-VAKUM SÜRESİ	2.08	1	2.08	0.37	0.5646	
Kalıntı	39.92	7	5.70			
Lack of Fit	7.92	6	1.32	0.041	0.9974	önemli değil
Saf Hata	32.00	1	32.00			
Toplam	6124.92	11				
Std. Dev.		2.39	R-Squared		0.9935	
Mean		72.92	Adj R-Squared		0.9898	
C.V. %		3.27	Pred R-Squared		0.9808	
PRESS		117.31	Adeq Precision		33.843	

Son 20 yılda yanıt yüzey yöntemi gıda bilimi ve teknolojisi alanında geniş çapta uygulama alanı bulmuştur. Yanıt yüzey yöntemi sayesinde basit empirik modeller kullanarak sistem modellenebilmekte, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişken bir arada ve eş zamanlı olarak incelenebilmekte ve prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir. Çok farklı gıda proseslerinde başarıyla uygulanabilmesi ve çok fazla yanıt dikkate alınarak optimum noktanın belirlenmesine olanak sağlaması, gıda işlemede yanıt yüzey yönteminin diğer optimizasyon yöntemleri arasından öne çıkmasının en önemli nedenleri arasındadır. Bununla birlikte yanıt yüzey yönteminin en önemli dezavantajı deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal bir modele fit ettirilmesidir. Eğrilik içeren tüm sistemlerin ikinci dereceden polinomiyal bir model ile uyumlu olduğunu söylemek doğru değildir. Ayrıca modelden tahminlenen değerlerin deneysel doğrulaması mutlaka yapılmalıdır.

Sert şeker kalite karakteristikleri üzerine işlem parametrelerinin etkisinin belirlenmesi ve işlem optimizasyonu için optimum işlem koşulları Yanıt Surface Metodu kullanılarak belirlenmiştir. Sakaroz /glukoz şurubu oranı, pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti ve vakum süresi önemli işlem değişkenleri olarak seçilmiştir. Bu değişkenlere bağlı olarak sert şeker işlem parametrelerinin işlem optimizasyonu sırasında suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı değerleri ölçülerek takip edilmiştir. Optimizasyon için gerekli veriler Central Composite Rotatable Dizayn deneme planı izlenerek elde edilmiş ve deneysel sonuçlar Tablo 4.11.'de verilmiştir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak, işlem değişkenlerinin her bir yanıt üzerindeki etkisi varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Tablo 4.12'de ve %99 güven seviyesinde tüm faktörlerin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerinde önemli etkiye sahip olduğu görülmektedir.

İşlem değişkenleri ile her bir yanıt arasındaki ilişkiyi ifade eden matematiksel modeller çoklu lineer regresyon analizi yapılarak oluşturulmuştur. Bunun için modellere her bir değişkenin öncelikle lineer etki terimleri, daha sonra quadratik ve interaksiyon etki terimleri sırasıyla toplu halde eklenmiş ve kareler toplamındaki

artış ve “lack of fit” değerleri analiz edilmiştir. Tablo 4.12’de verilen sonuçlara göre, sekiz yanıt (suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı) için de quadratik terimlerin eklenmesinin modelleri önemli ölçüde geliştirdiği bulgulanmıştır. Dolayısıyla, nem tayini, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı tahminlenmesi için en uygun model tipinin ikinci dereceden polinomiyal modeller olduğu kanıtlanmıştır. Deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal modele fit ettirilmesine ilişkin varyans analizi Tablo 4.13’de verilmiştir.

Her bir değişkenin yanıtlar üzerindeki lineer, interaksiyon ve quadratik etkilerinin istatistiksel olarak önemliliği de Tablo 4.13’de gösterilmiştir. p-değeri 0.05’ten büyük olan etkiler istatistiksel olarak önemsiz kabul edilmiş ve bu terimler modele zarar vermeden modelden çıkartılmıştır.

Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığının Sert Şeker ile ilgili herhangi bir tebliği ve sert şekerde HMF miktarı ile ilgili de standart olmadığından, HMF miktarı sert şeker için limit 75 mg/kg olarak alınmıştır.

Tablo 4.10. da gösterildiği gibi proseste etkili faktörlerden pişirme sıcaklığının minimize, glikoz miktarının maksimize olacak şekilde; yanıtlardan da önemli olan Briksin istenilen minimum 96.5, maksimum 98.5 aralığında ve HMF miktarının maksimum 75 mg/kg olacak şekilde belirlenerek program girişi yapılmış ve (0.843-Çok İyi) arzu edilen değer ile optimum sonuçlar verilmiştir.

Ad	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Alt Ağırlık	Üst Ağırlık	Önem
PİŞİRME SICAKLIĞI	minumum	135	155	1	1	4
VAKUM ŞİDDETİ	760	380	760	1	1	1
GLUKOZ MİKTARI	maksimum	10	50	1	1	2
VAKUM SÜRESİ	aralık	120	480	1	1	2
Briks	aralıkta	96.5	98.5	1	1	4
Renk	aralıkta	47	65	1	1	3
Tad	aralıkta	12	80	1	1	4
Sertlik	aralıkta	4	90	1	1	3
Çözünürlük	aralıkta	12	80	1	1	4
Higroskopite	aralıkta	0.6	17.6	1	1	3
Raf Ömrü	aralıkta	12	58	1	1	3
HMF Miktarı	aralıkta	11	75	1	1	4

Çözüm No	PİŞİRME SICAKLIĞI	VAKUM ŞİDDETİ	GLUKOZ MİKTARI	VAKUM SÜRESİ	Briks	Renk	Tad	Sertlik	Çözünürlük	Higroskopite	Raf Ömrü	HMF Miktarı	Desirability	
1	**139.51**	**760.00**	**50.00**	**466.46**	**96.5**	**53.16**	**70.27**	**43.93**	**70.27**	**13.04**	**12**	**73.00**	**0.843**	**Seçilmiş**
2	139.64	760.00	49.58	454.25	96.5	53.07	69.15	44.53	69.15	12.97	12.82	71.37	0.836	
3	139.87	760.00	50.00	428.00	96.5	52.95	66.66	45.61	66.66	12.82	14.51	67.47	0.830	
4	140.24	760.00	49.86	393.52	96.5	52.74	63.41	47.18	63.41	12.62	16.83	62.64	0.816	
5	140.45	760.00	50.00	374.57	96.5	52.63	61.59	48.04	61.59	12.51	18.11	59.95	0.809	
6	140.72	760.00	49.97	353.20	96.5	52.49	59.55	49.05	59.55	12.38	19.58	57.01	0.799	
7	140.74	760.00	50.00	454.86	96.93	52.36	67.27	47.26	67.27	12.50	14.11	74.99	0.798	
8	140.96	760.00	49.72	335.40	96.5	52.37	57.85	49.92	57.85	12.28	20.84	54.65	0.788	
9	141.73	760.00	47.94	283.85	96.5	52.00	53.02	52.55	53.02	11.98	24.62	48.19	0.747	
10	143.15	760.00	50.00	203.16	96.5	51.53	44.39	56.44	44.39	11.30	30.74	37.61	0.706	
11	144.09	760.00	50.00	159.25	96.5	51.26	39.53	58.66	39.53	10.89	34.37	32.51	0.668	
12	144.94	760.00	50.00	124.51	96.5	51.06	35.47	60.42	35.47	10.52	37.41	28.74	0.633	
13	144.95	760.00	45.74	120.00	96.5	51.03	35.96	60.55	35.96	10.68	37.71	28.76	0.609	

13 çözüm bulundu.

Tablo 4.10. Optimizasyon Verileri

Tablo 4.11. Yanıt Yüzey analizi için deneysel sonuçlar

Deney No	Pişirme Sıcaklığı (ºC)	Vakum Şiddeti (mmHg)	Glukoz Miktarı (%)	Vakum Süresi (saniye)	AWS (%)	C (L*)	T (%)	HN (%)	R (%)	H (%)	SL (ay)	HMF (mg/kg)
1	145 (0)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	97.0	54	56	55	56	11.0	25	72
2	145 (0)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	97.1	54	56	55	56	11.0	25	73
3	155 (+1)	190 (-1)	70(+1)	480(+1)	99.0	51	27	71	27	5.4	40	89
4	155 (+1)	190 (-1)	30 (-1)	480(+1)	98.8	49	34	79	34	6.8	42	97
5	135 (-1)	190 (-1)	70(+1)	240(-1)	93.5	59	72	27	72	14.4	7	47
6	135 (-1)	570 (+1)	70(+1)	480(+1)	94.5	59	76	29	76	15.2	8	48
7	135 (-1)	570 (+1)	30 (-1)	480(+1)	94.0	58	78	32	78	15.6	9	54
8	145 (0)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	97.0	54	58	54	58	11.6	25	73
9	155 (+1)	190 (-1)	70(+1)	480(+1)	99.0	51	26	72	26	5.2	41	90
10	135 (-1)	190 (-1)	30 (-1)	240(-1)	94.0	58	79	33	79	15.8	8	55
11	135 (-1)	570 (+1)	30 (-1)	480(+1)	94.0	58	79	34	79	15.8	9	53
12	155 (+1)	570 (+1)	70(+1)	240(-1)	99.0	50	25	72	25	5.0	42	90
13	135 (-1)	190 (-1)	30 (-1)	240(-1)	94.0	58	79	33	79	15.8	8	54
14	155 (+1)	570 (+1)	30 (-1)	240(-1)	99.0	49	34	75	34	6.8	42	98

15	155 (+1)	190 (-1)	30 (-1)	480(+1)	98.0	49	35	76	35	7.0	44	98
16	155 (+1)	570 (+1)	30 (-1)	240(-1)	99.0	49	36	75	36	7.2	45	99
17	145 (0)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	97.0	53	57	56	57	11.4	26	75
18	135 (-1)	570 (+1)	70(+1)	480(+1)	94.5	59	70	30	70	14.0	8	47
19	155 (+1)	570 (+1)	70(+1)	240(-1)	99.0	50	28	77	28	5.6	41	90
20	135 (-1)	190 (-1)	70(+1)	240(-1)	93.5	59	71	27	71	14.2	7	48
21	145 (0)	380 (0)	50 (0)	120(-2)	96.0	54	60	55	60	12.0	25	73
22	145 (0)	380 (0)	10 (-2)	360 (0)	96.5	52	61	65	61	12.2	22	81
23	145 (0)	0 (-2)	50 (0)	360 (0)	95.5	54	45	45	45	9.0	25	73
24	145 (0)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	97.0	54	55	55	55	11.0	25	73
25	125 (-2)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	89.8	65	80	4	80	17.6	3	11
26	145 (0)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	97.0	53	55	55	55	11.0	25	74
27	145 (0)	380 (0)	50 (0)	600(+2)	97.5	53	54	55	54	10.8	25	73
28	145 (0)	760 (+2)	50 (0)	360 (0)	98.0	50	51	58	51	10.2	25	73
29	165 (+2)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	100.0	47	12	90	3	0.6	58	140
30	145 (0)	380 (0)	50 (0)	360 (0)	97.0	54	55	55	55	11.0	25	75
31	145 (0)	380 (0)	90(+2)	360 (0)	97.4	56	48	45	48	9.6	20	66

AWS: Briks, C: Renk, T: Tad, HN: Sertlik, R: Çözünürlük, H: Higroskopite, SL: Raf Ömrü, HMF: HMF Miktarı

Tablo 4.12. Her bir yanıt üzerinde işlem parametrelerinin bağımsız değişkenlerinin etkisinin önemini gösteren ANOVA Tablosu

İşlem Değişkenleri	Hata Kareler Toplamı							
	AWS	C	T	HN	R	H	SL	HMF
Pişirme Sıcaklığı (ºC)	52.02	162.00	2312.00	3698.00	2312.00	144.50	1512.50	8320.50
Vakum Şiddeti (mmHg)	1.13	8.00	18.00	84.50	18.00	0.72	0.00	0.00
Glukoz Miktarı (%)	0.54	13.50	301.04	216.00	301.04	12.04	12.04	330.04
Vakum Süresi (saniye)	1.13	0.50	18.00	0.00	18.00	0.72	0.00	0.00

AWS: Briks, C: Renk, T: Tad, HN: Sertlik, R: Çözünürlük, H: Higroskopite, SL: Raf Ömrü, HMF: HMF Miktarı

Tablo 4.13. Her bir yanıt üzerinde lineer, quadratik ve interaksiyon terimlerinin bireysel olarak etkisini gösteren ANOVA tablosu

Varyasyon Kaynağı	DF	AWS		C		T		HN		R		H		SL		HMF	
		Kareler Toplamı	p-Değeri	Kareler Toplamı	p-Değeri	Kareler Toplamı	p-Değeri	Kareler Toplamı	p-Değeri	Kareler Toplamı	p-Değeri	Kareler Toplamı	p-Değeri	Kareler Toplamı	p-Değeri	Kareler Toplamı	p-Değeri
Model	14	158.7276	< 0.0001	508.3837	< 0.0001	10945.47	< 0.0001	11888.38	< 0.0001	10945.47	< 0.0001	489.908	< 0.0001	6278.801	< 0.0001	16105.75	< 0.0001
X_1	1	52.2	< 0.0001	162	< 0.0001	2312	< 0.0001	3698	< 0.0001	2312	< 0.0001	144.5	< 0.0001	1512.5	< 0.0001	8320.5	< 0.0001
X_2	1	1.125	< 0.0001	8	< 0.0001	18	0.0092	84.5	0.0007	18	0.0092	0.72	0.0137	0	1.0000	0	1.0000
X_3	1	0.54	0.0022	13.5	< 0.0001	301.0417	< 0.0001	216	< 0.0001	301.0417	< 0.0001	12.04167	< 0.0001	12.04167	0.0005	330.0417	< 0.0001
X_4	1	1.125	< 0.0001	0.5	0.0848	18	0.0092	0	1.0000	18	0.0092	0.72	0.0137	0	1.0000	0	1.0000
X_1X_2	1	0.563333	0.0019	0.75	0.0391	13.02083	0.0226	0.333333	0.7934	13.02083	0.0226	0.520833	0.0314	0.020833	0.8561	0.520833	0.4102
X_1X_3	1	0.09	0.1538	0.25	0.2116	3.0625	0.2370	2.25	0.4990	3.0625	0.2370	0.1225	0.2678	1.5625	0.1310	3.0625	0.0578
X_1X_4	1	0.163333	0.0612	4.083333	< 0.0001	9.1875	0.0498	44.08333	0.0078	9.1875	0.0498	0.3675	0.0647	1.020833	0.2161	0.020833	0.8677
X_2X_3	1	0.04	0.3325	0.25	0.2116	0.5625	0.6053	16	0.0845	0.5625	0.6053	0.0225	0.6290	0.0625	0.7537	0.0625	0.7732
X_2X_4	1	0.083333	0.1689	0.083333	0.4629	157.6875	< 0.0001	1.333333	0.6016	157.6875	< 0.0001	0.300833	0.0914	58.52083	< 0.0001	609.1875	< 0.0001
X_3X_4	1	0.64	0.0011	0.25	0.2116	1.5625	0.3928	2.25	0.4990	1.5625	0.3928	0.0625	0.4239	0.0625	0.7537	0.5625	0.3925
X_1^2	1	7.975334	< 0.0001	10.55031	< 0.0001	145.629	< 0.0001	105.7962	0.0003	145.629	< 0.0001	5.991834	< 0.0001	47.57898	< 0.0001	2.12327	0.1077
X_2^2	1	0.098587	0.1368	4.381635	< 0.0001	88.30367	< 0.0001	18.29013	0.0669	88.30367	< 0.0001	3.168943	< 0.0001	0.199467	0.5765	3.538933	0.0432
X_3^2	1	0.082322	0.1714	0.333442	0.1526	0.514511	0.6210	0.157603	0.8570	0.514511	0.6210	0.001955	0.8863	33.50067	< 0.0001	1.472668	0.1747
X_4^2	1	0.125093	0.0969	0.008141	0.8170	6.869932	0.0849	0.157603	0.8570	6.869932	0.0849	0.388702	0.0583	0.199467	0.5765	3.538933	0.0432
Kalıntı	15	0.598311		2.202703		30.2759		70.32432		30.2759		1.387252		9.181306		10.88401	
Model Uygunsuzluğu	2	0.270811	0.0199	0.786036	0.0568	1.025901	0.7993	48.32432	0.0005	1.025901	0.7993	0.057252	0.7604	0.931306	0.4990	0.634009	0.6770
Saf Hata	13	0.3275		1.416667		29.25		22		29.25		1.33		8.25		10.25	
Toplam	30	159.3355		510.9677		10990.39		11958.97		10990.39		491.8735		6288.194		16128.97	

AWS: Briks, C: Renk, T: Tad, HN: Sertlik, R: Çözünürlük, H: Higroskopite, SL: Raf Ömrü, HMF: HMF Miktarı

Tablo 4.13'de ayrıca, kalıntı hata deneysel dizaynın merkez noktasında yapılan gözlemlerin tekrarlanmasıyla saf deneysel hata ve "lack of fit" olarak ayrılmıştır. Lack of fit testi, elde edilen modelin matematiksel formunun deneysel veriyi temsil etmek için uygun olup olmadığını belirler. Tüm yanıt yüzey modelleri için lack of fit, %95 güven seviyesinde önemsiz çıkmıştır.

Diğer yandan, modellerin deneysel veriyi ne ölçüde karşıladığı R^2, adj-R^2 ve varyasyon katsayısı (C.V.) hesaplanarak belirlenmiştir. Çoklu belirleme katsayısı (R^2), deneysel verideki model tarafından açıklanabilen varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmıştır. Elde edilen modellerin tümünde varyasyonun büyük bir kısmı ($R^2 > 0.94$) modeller tarafından açıklanabilmektedir (Tablo 4.14.).

Ancak modele yeni terimlerin eklenmesi, bu terimler istatistiksel olarak önemsiz dahi olsa (R^2)'yi her zaman arttırır. Bu nedenle adj-R^2 değerlerinin modelin uygunluğunun değerlendirilmesinde kullanılması ve %90'ın altında olmaması önerilmektedir. Tablo 4.14'den de görüldüğü gibi tüm modeller için hesaplanmış (adj-R^2) değerleri (adj-$R^2 > 0.94$) kabul edilebilir sınırlar içerisinde çıkmıştır. (R^2) ve (adj-R^2) değerlerinin birbirlerine yakın olması modellerin istatistiksel olarak önemsiz terimleri içermediğini göstermektedir. Bununla birlikte, deneysel verideki kalıntı varyasyonunun ortalamaya bağlı olarak bir ölçüsü olan varyasyon katsayısı (C.V.) tüm modeller için hesaplanmıştır. Bu değerin %10'un altında olması beklenir.

Tablo 4.14. Modellerin uygunluğunun test edilmesi için kullanılan istatistikler

	AWS	C	T	HN	R	H	SL	HMF
Adj-R^2	0.992	0.991	0.994	0.988	0.994	0.994	0.997	0.998
Pred R^2	0.980	0.965	0.990	0.959	0.990	0.980	0.975	0.987
Adeq Precision	71.089	65.382	66.623	55.285	66.623	77.810	97.853	210.795
CV	0.206	0.710	2.665	4.082	2.665	2.860	3.109	1.167
PRESS	3.174	17.732	107.979	485.553	107.979	9.380	153.824	205.280

Bir regresyon modelinin daha sonra yapılacak gözlemler için bir tahminleme modeli olarak kullanılabilmesi ise Adeq Precision, PRESS ve Pred R^2 istatistikleri kullanılarak belirlenebilir. Düşük PRESS değerleri ve Pre-R^2 ve adj-R^2 değerlerinin birbirine yakın olması (%20), fit edilen modellerin tahminleme açısından uygun olduğunu göstermektedir.

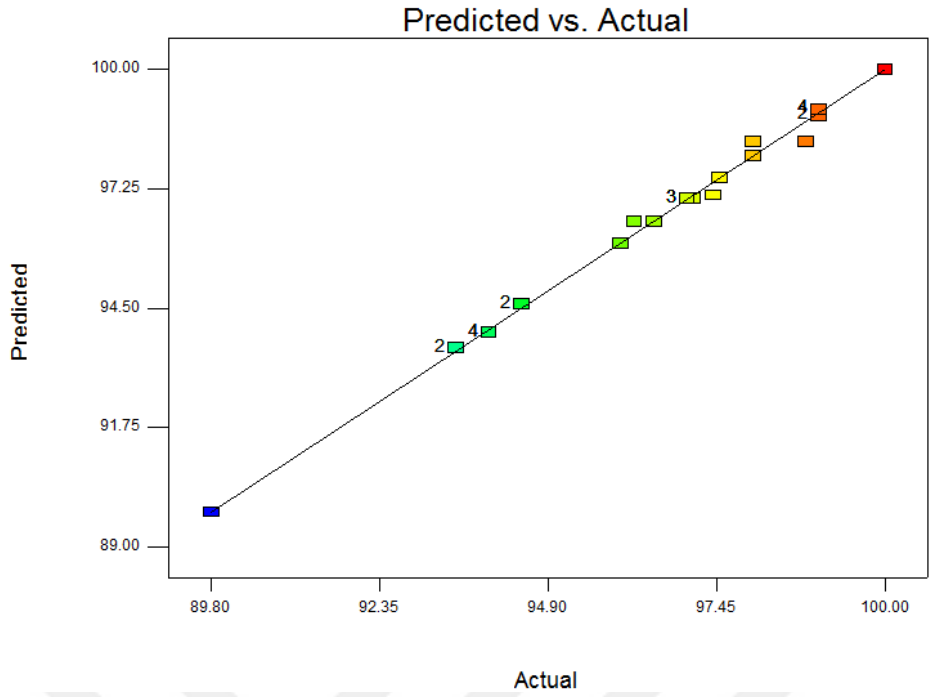
Elde edilen sonuçların istatistiksel olarak bir anlam ifade edebilmesi, bu analizler sırasında yapılan varsayımların geçerliliğinin test edilmesine dayanmaktadır. Kalıntılar, rasgele hata teriminin (ε_i) davranışını yansıttığı için bu varsayımların test edilmesinde ve modelin uygunluğunun belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

4.1. Yanıt YüzeyGrafiklerinin ve İzohips Eğrilerinin Çizilmesi

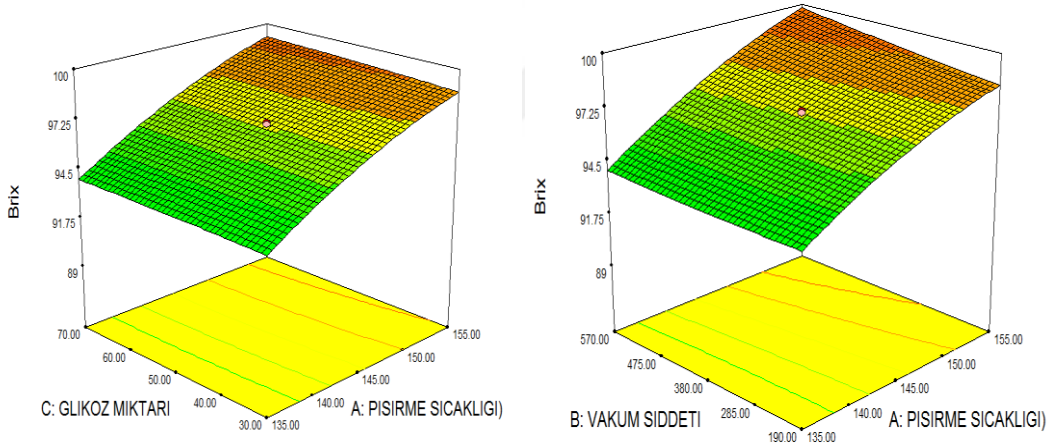
Optimizasyon çalışmasında briks değeri (AWS) için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmış değişkenler cinsinden tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'de, briks değeri (AWS) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

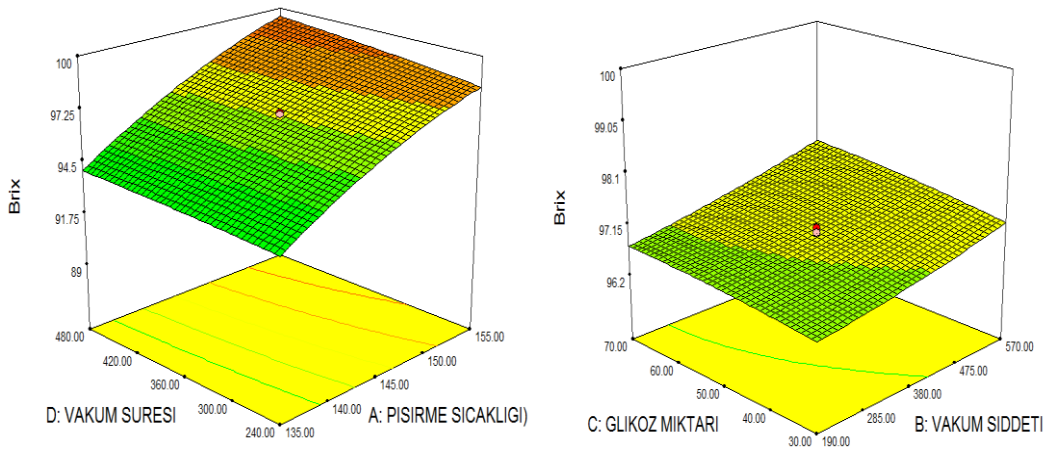
İşlem değişkenlerinin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi ikisinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğerlerinin birlikte değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

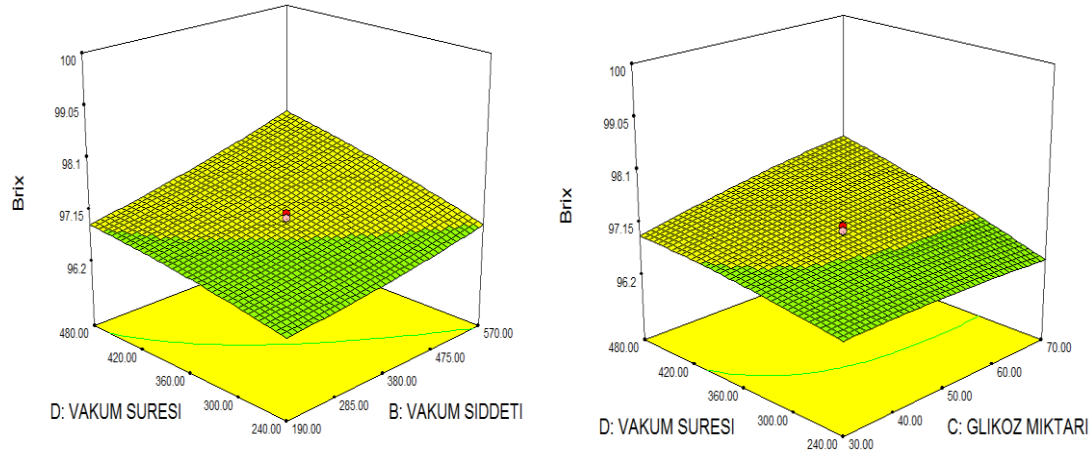
Şekil 4.2'de pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının suda çözünür kuru madde miktarı üzerindeki etkisini göstermektedir. Briks değerinin vakum şiddeti, vakum süresi ve pişirme sıcaklığı ile birlikte lineer bir şekilde arttığı gözlenmektedir, aralarında interaksiyon vardır.



Şekil 4.1. Briks Değeri (AWS) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler





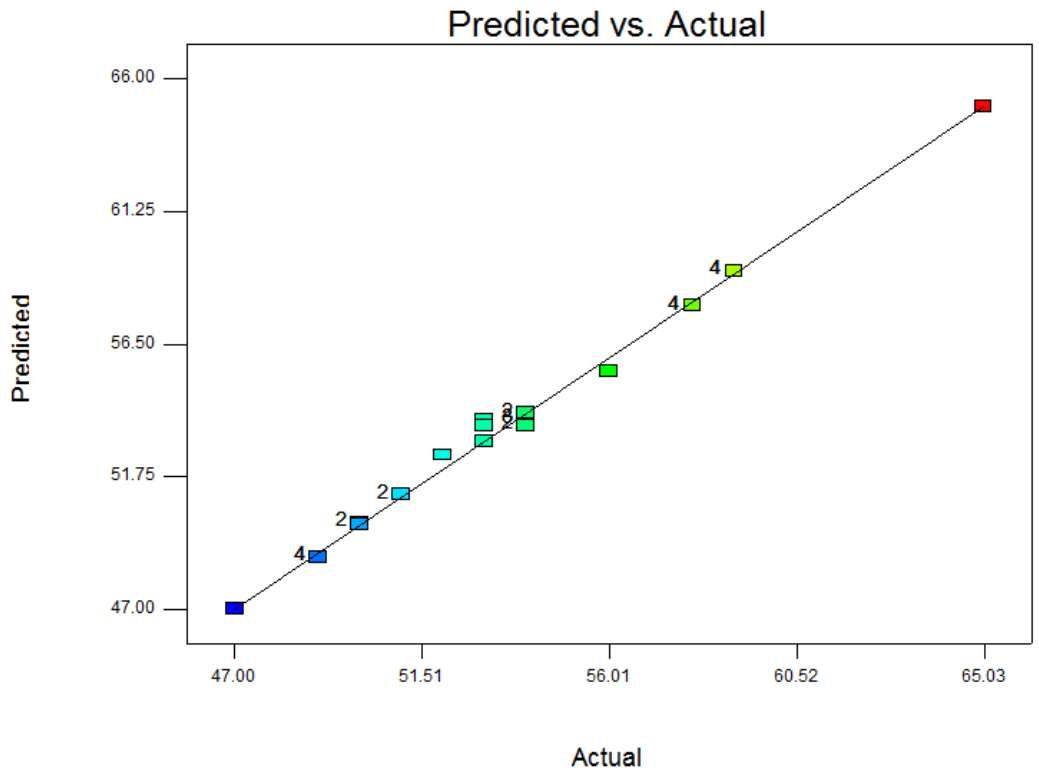


Şekil 4.2. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Briks değeri için yanıt yüzey ve izohips eğrileri

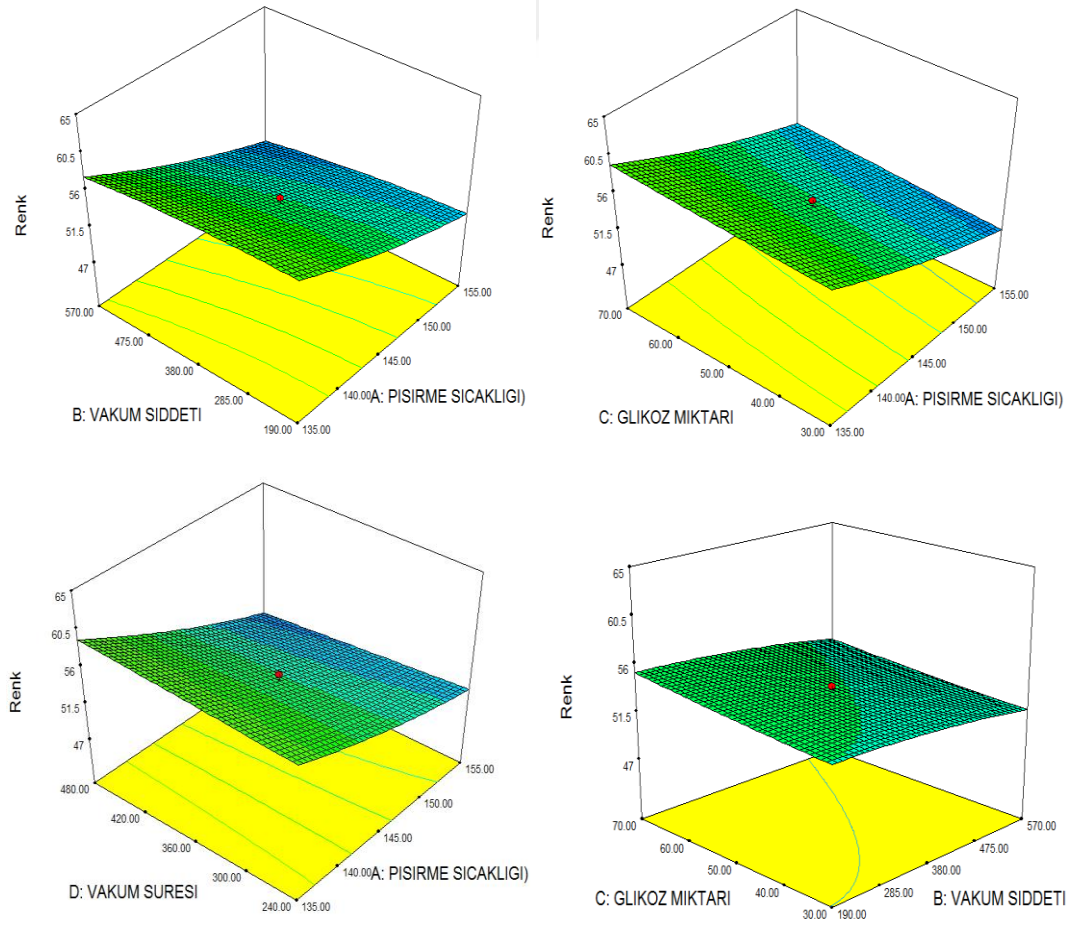
Optimizasyon çalışmasında renk değeri (C) için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmış değişkenler cinsinden tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'de, renk değeri (C) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

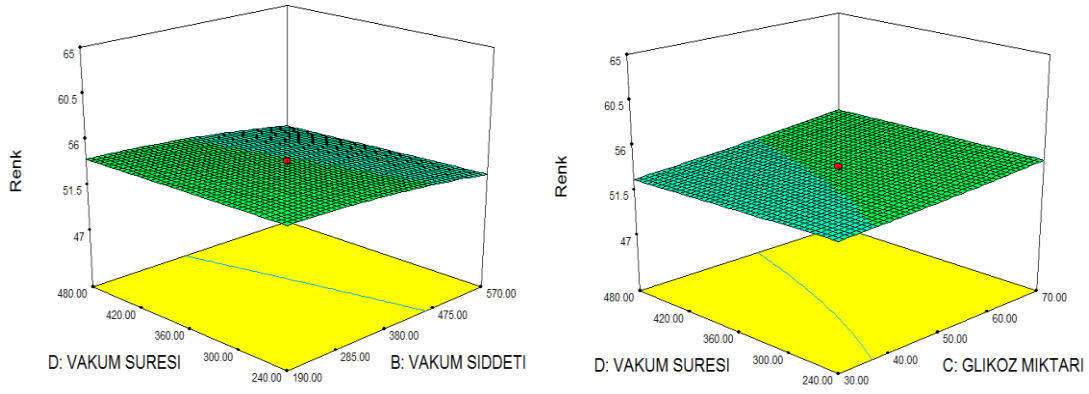
İşlem değişkenlerinin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi ikisinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğerlerinin birlikte değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.4'de pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının rengin üzerindeki etkisini göstermektedir. Renk değerinin; vakum şiddeti ve pişirme sıcaklığının artışı ile birlikte lineer bir şekilde azaldığı gözlenmektedir. Renk değeri, glukoz miktarının artması ile birlikte lineer bir şekilde artmaktadır.



Şekil 4.3. Renk Değeri (C) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler



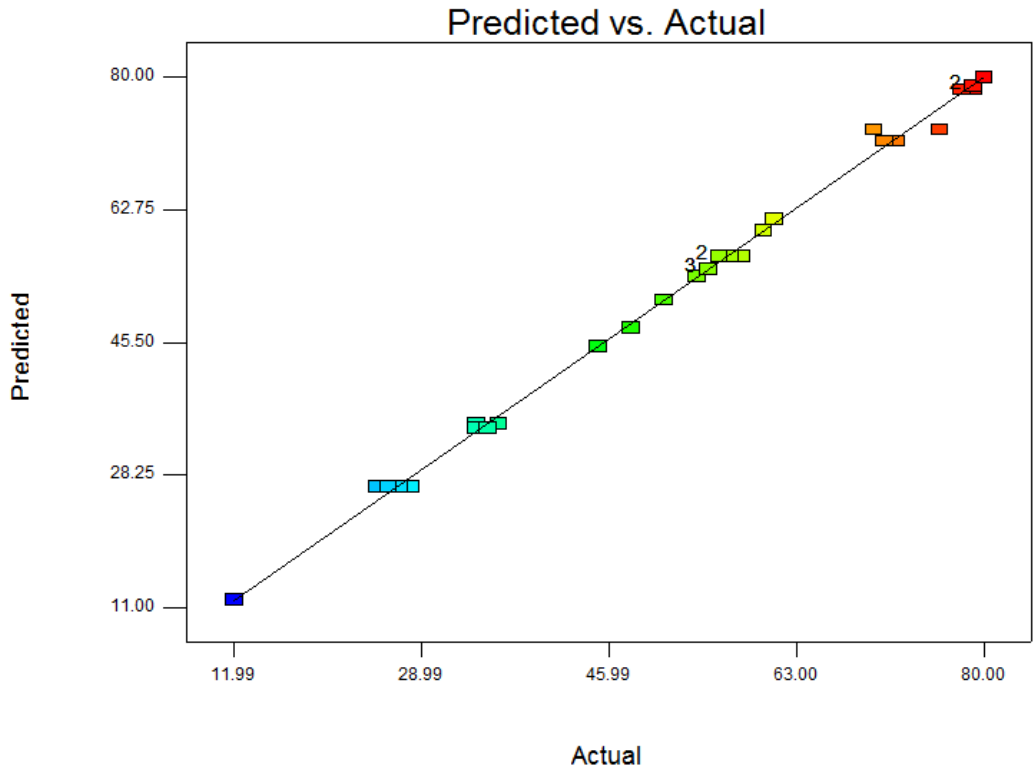


Şekil 4.4. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Renk değeri için yanıt yüzey ve izohips eğrileri

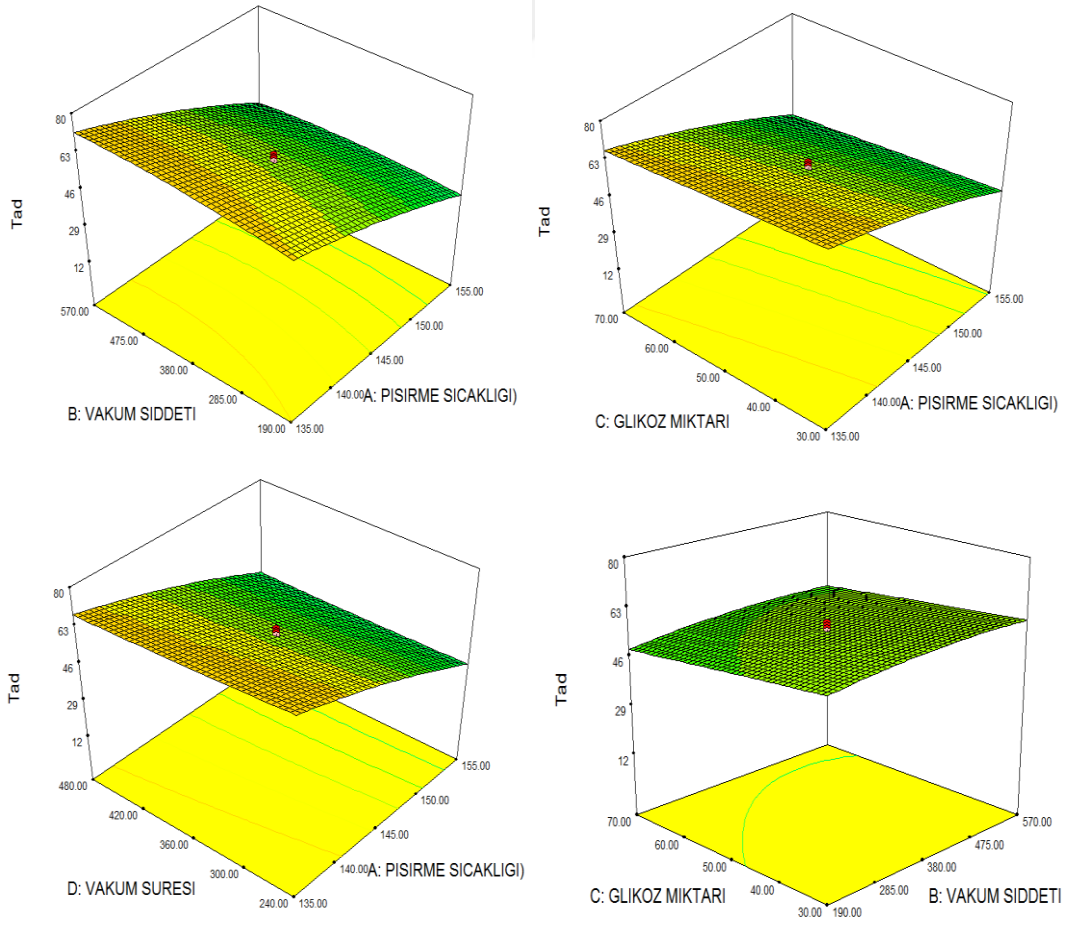
Optimizasyon çalışmasında tad (T) için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmış değişkenler cinsinden tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Şekil 4.5'de, tad (T) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

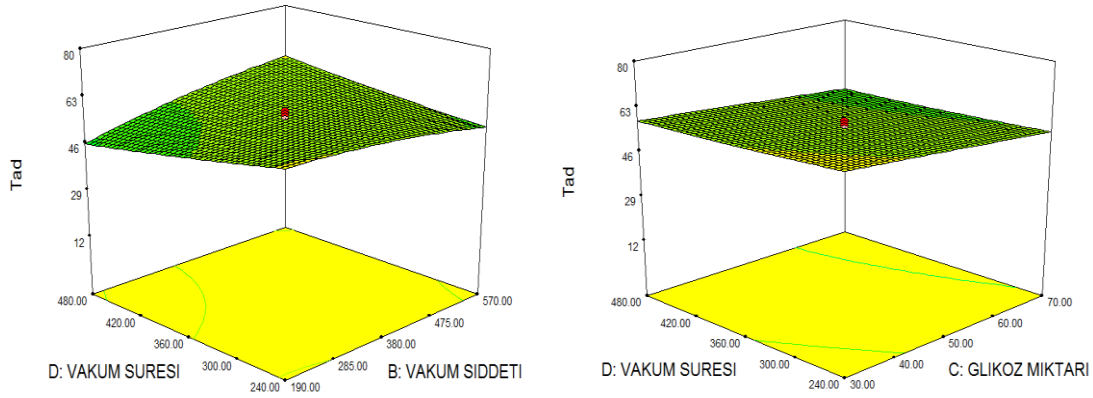
İşlem değişkenlerinin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi ikisinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğerlerinin birlikte değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.6'da pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının tad üzerindeki etkisini göstermektedir. Tadın; vakum şiddeti, vakum süresi, glukoz miktarı ve pişirme sıcaklığının artışı ile birlikte lineer bir şekilde azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 4.5. Tad (T) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler



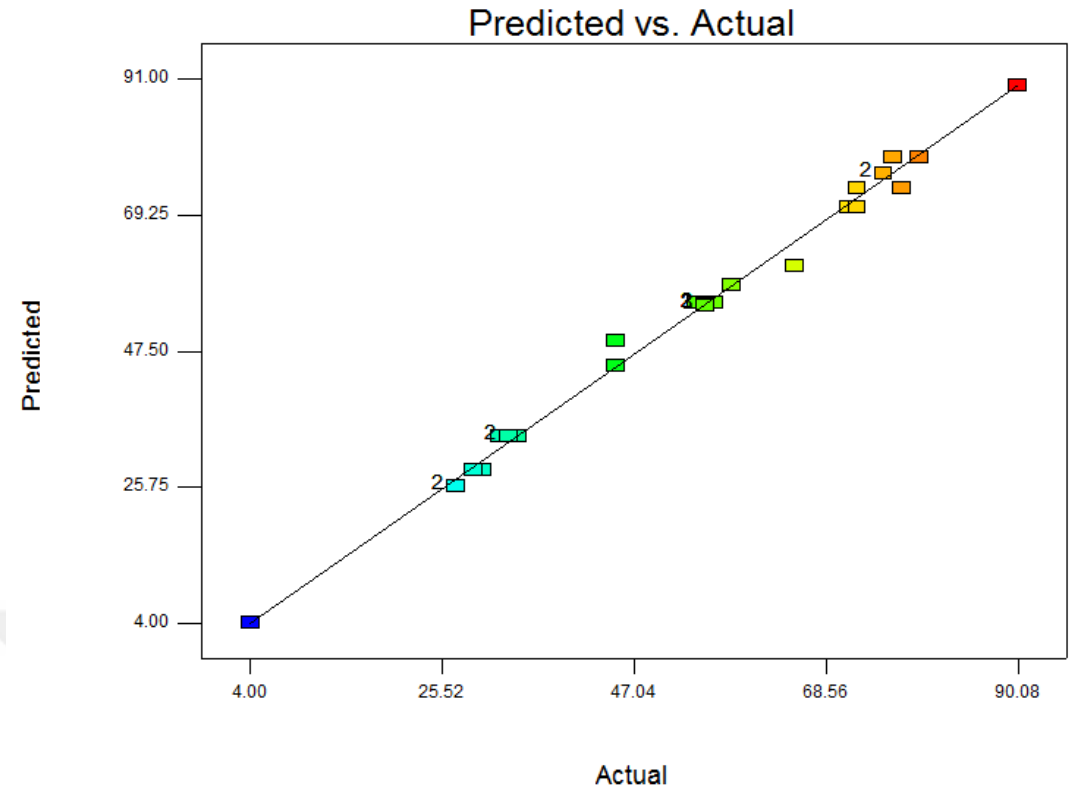


Şekil 4.6. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Tad için yanıt yüzey ve izohips eğrileri

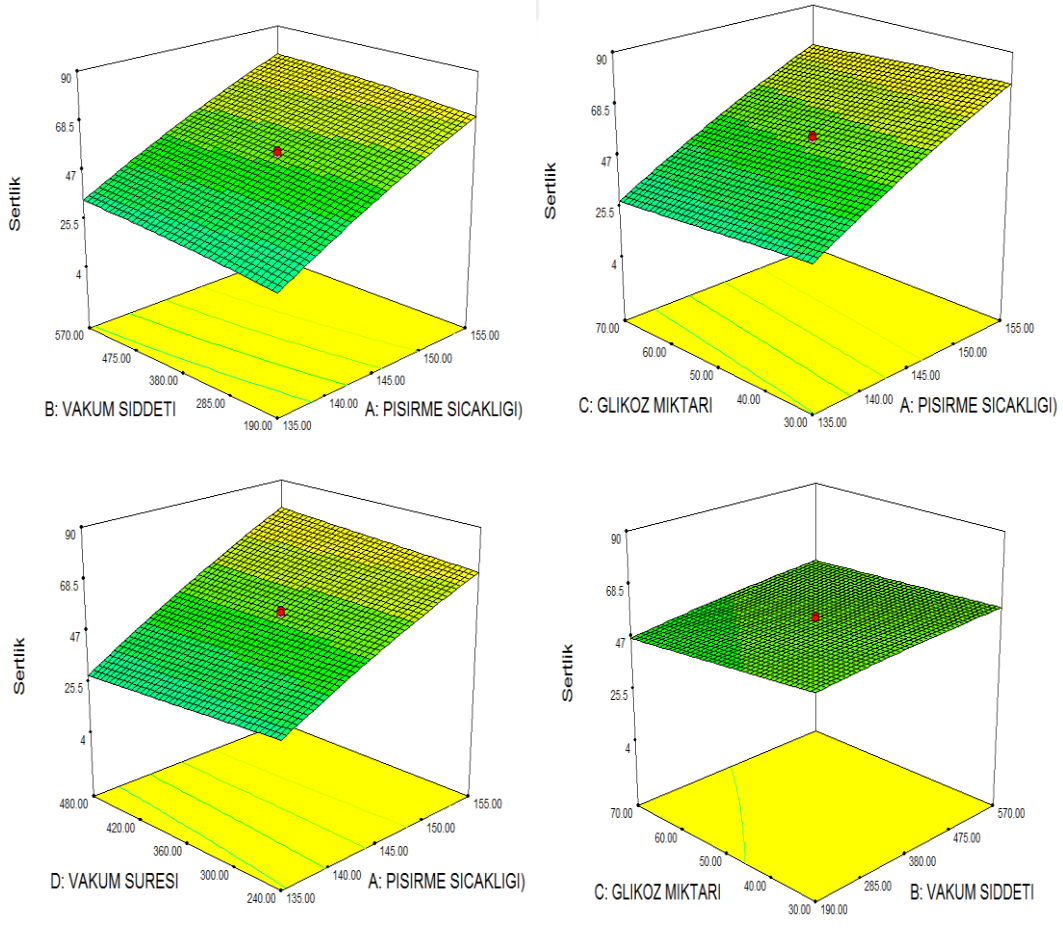
Optimizasyon çalışmasında sertlik (HN) için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmışdeğişkenler cinsinden tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'de, sertlik (HN) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

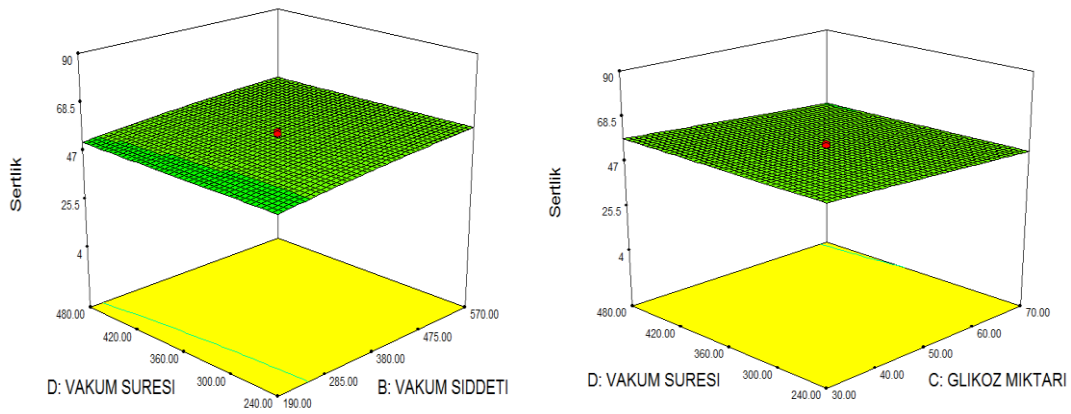
İşlem değişkenlerinin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi ikisinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğerlerinin birlikte değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.8'de pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının sertlik üzerindeki etkisini göstermektedir. Sertliğin; vakum şiddeti ve pişirme sıcaklığının artışı ile birlikte lineer bir şekilde arttığı gözlenmektedir. Sertlik, glukoz miktarının artması ile birlikte lineer bir şekilde azalmaktadır.



Şekil 4.7. Sertlik (HN) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler



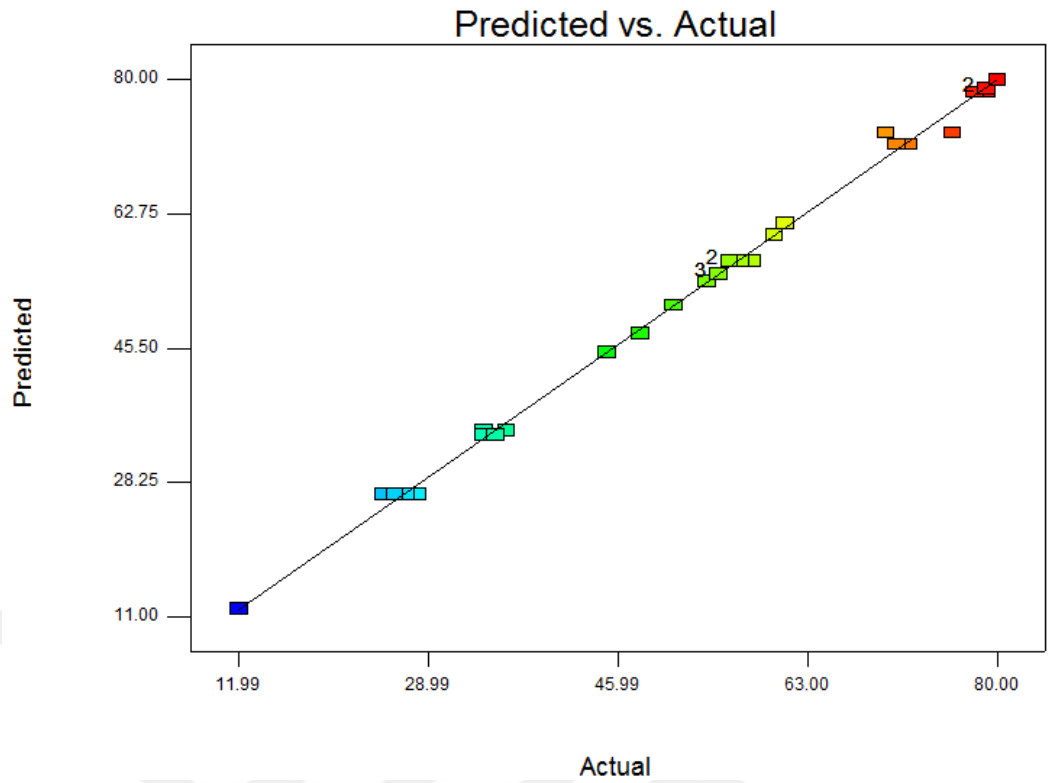


Şekil 4.8. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Sertlik için yanıt yüzey ve izohips eğrileri

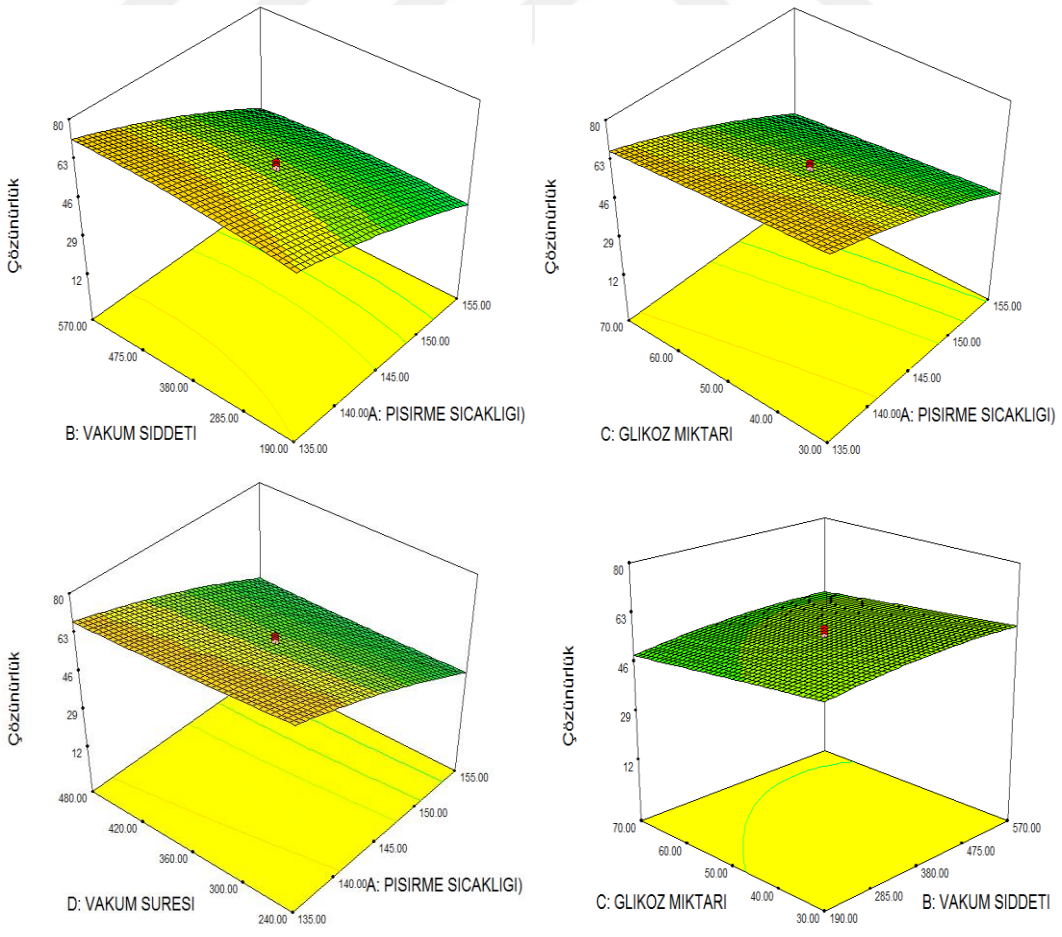
Optimizasyon çalışmasında çözünürlük (R) için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmışdeğişkenler cinsinden tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Şekil 4.9'da, çözünürlük (R) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

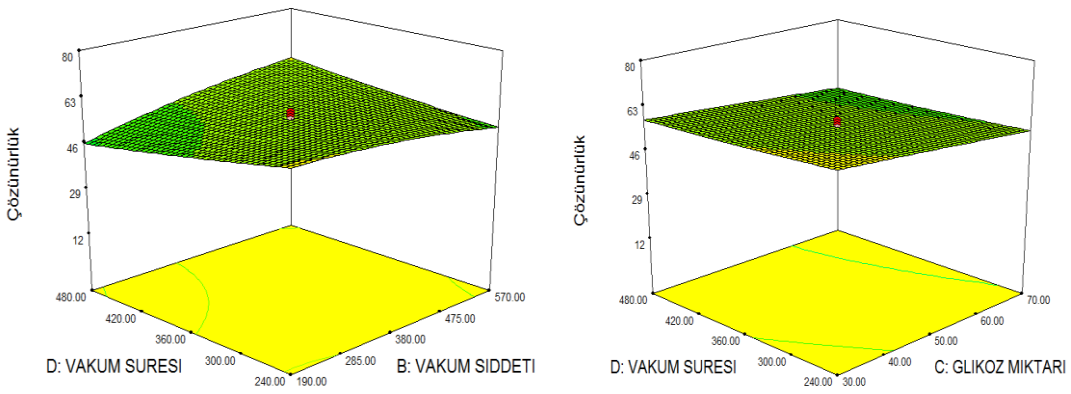
İşlem değişkenlerinin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi ikisinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğerlerinin birlikte değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.10'da pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının çözünürlük üzerindeki etkisini göstermektedir. Çözünürlüğün; vakum şiddeti, vakum süresi, glukoz miktarı ve pişirme sıcaklığının artışı ile birlikte lineer bir şekilde azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 4.9. Çözünürlük (R) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler



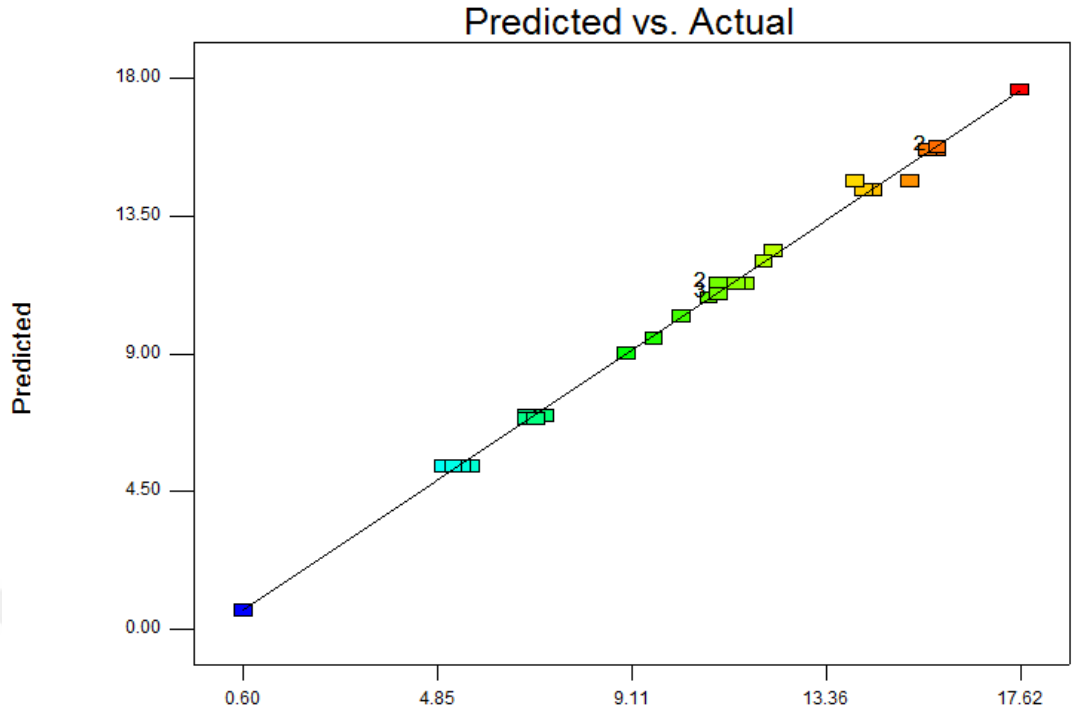


Şekil 4.10. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Çözünürlük için yanıt yüzey ve izohips eğrileri

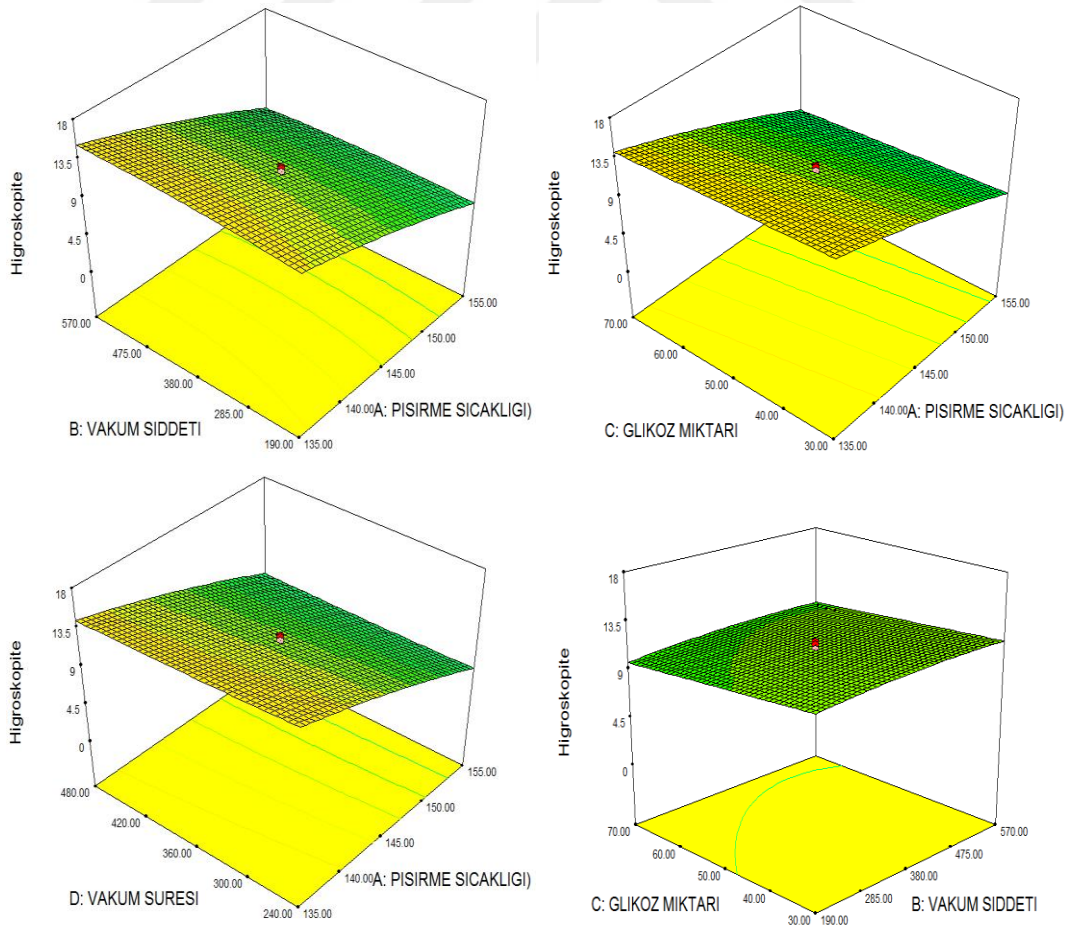
Optimizasyon çalışmasında higroskopite (H) için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmışdeğişkenler cinsinden tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.11'de, higroskopite (H) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

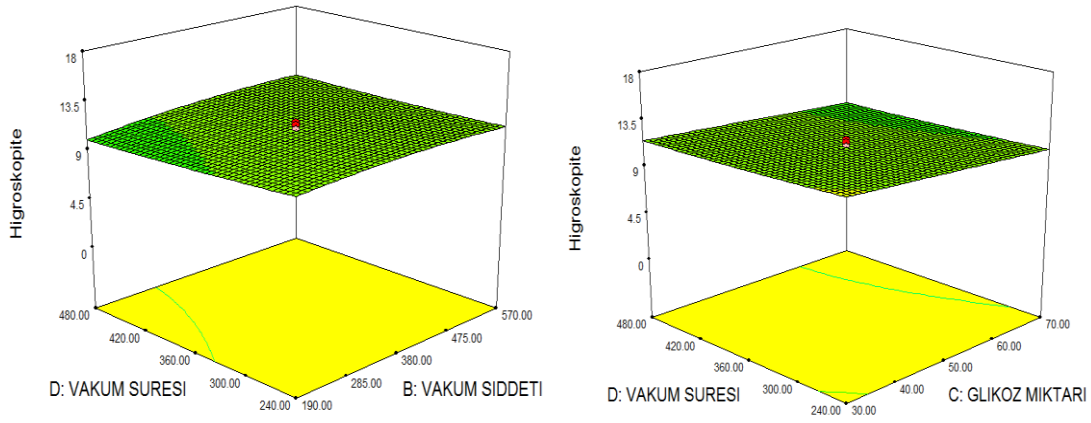
İşlem değişkenlerinin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi ikisinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğerlerinin birlikte değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.12'de pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının higroskopite üzerindeki etkisini göstermektedir. Higroskopitenin; glukoz miktarı, vakum süresi ve pişirme sıcaklığının artışı ile birlikte lineer bir şekilde azaldığı gözlenmektedir. Higroskopite, vakum şiddetinin artması ile birlikte lineer bir şekilde artmaktadır.



Şekil 4.11. Higroskopite (H) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler



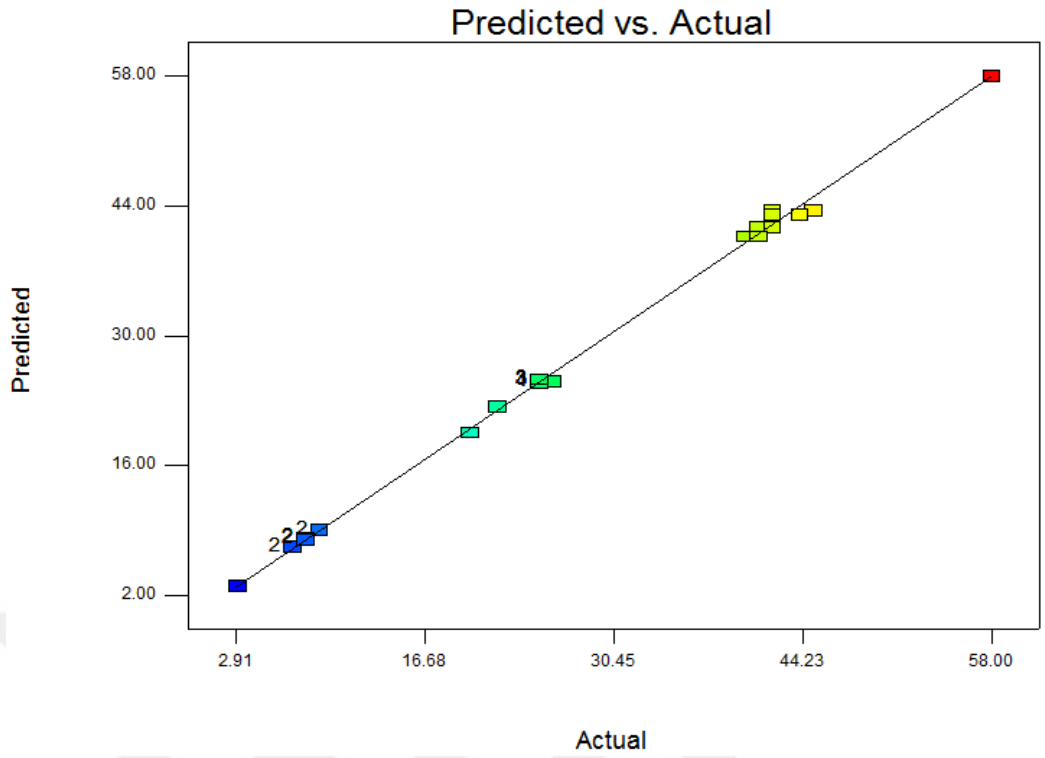


Şekil 4.12. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Higroskopite için yanıt yüzey ve izohips eğrileri

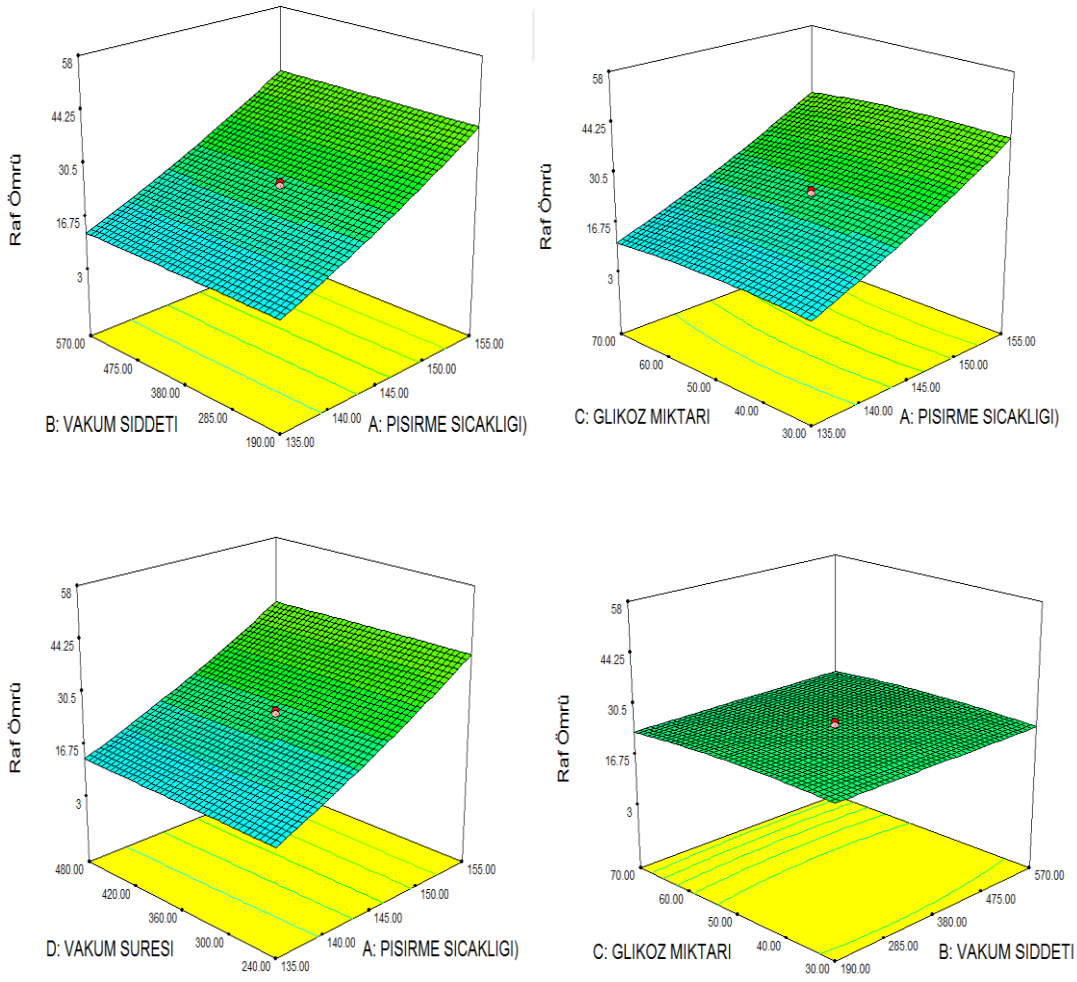
Optimizasyon çalışmasında raf ömrü (SL) için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmışdeğişkenler cinsinden tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Şekil 4.13'de, raf ömrü (SL) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

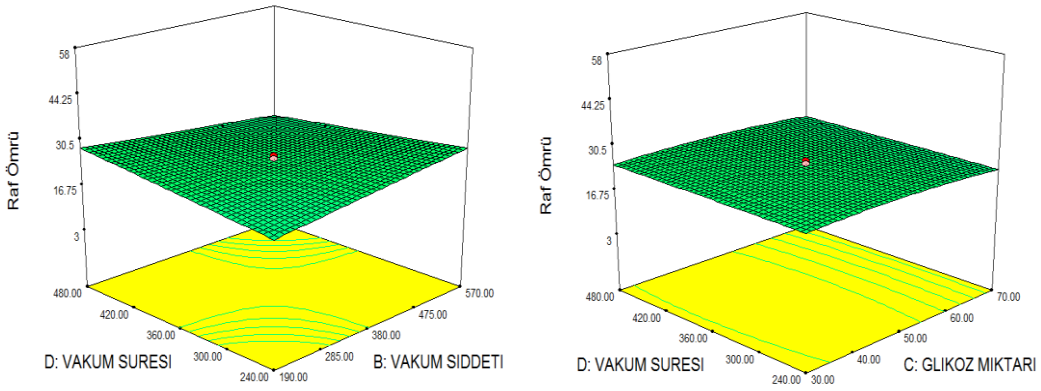
İşlem değişkenlerinin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi ikisinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğerlerinin birlikte değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.14'de pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının raf ömrü üzerindeki etkisini göstermektedir. Raf ömrünün; vakum şiddeti, vakum süresi ve pişirme sıcaklığının artışı ile birlikte lineer bir şekilde arttığı gözlenmektedir. Raf ömrü, glukoz miktarının belli bir noktaya kadar artması ile birlikte artıyor, belli bir noktadan sonra azalıyor.



Şekil 4.13. Raf Ömrü (SL) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler



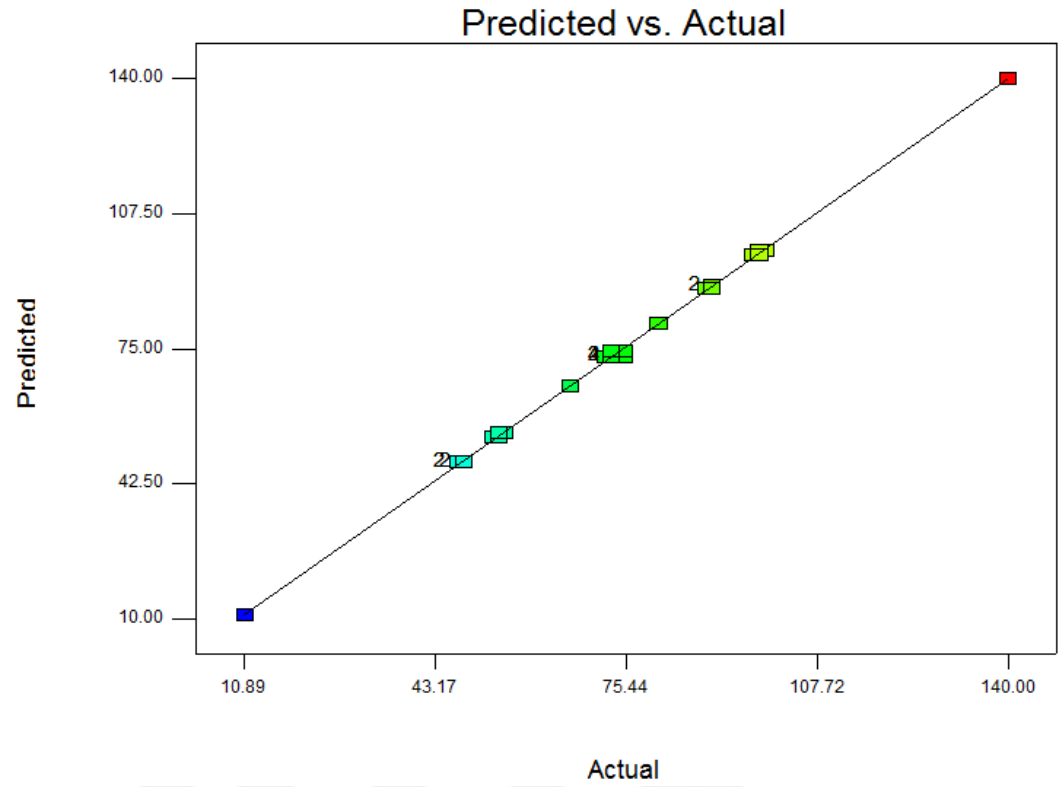


Şekil 4.14. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının Raf ömrü için yanıt yüzey ve izohips eğrileri

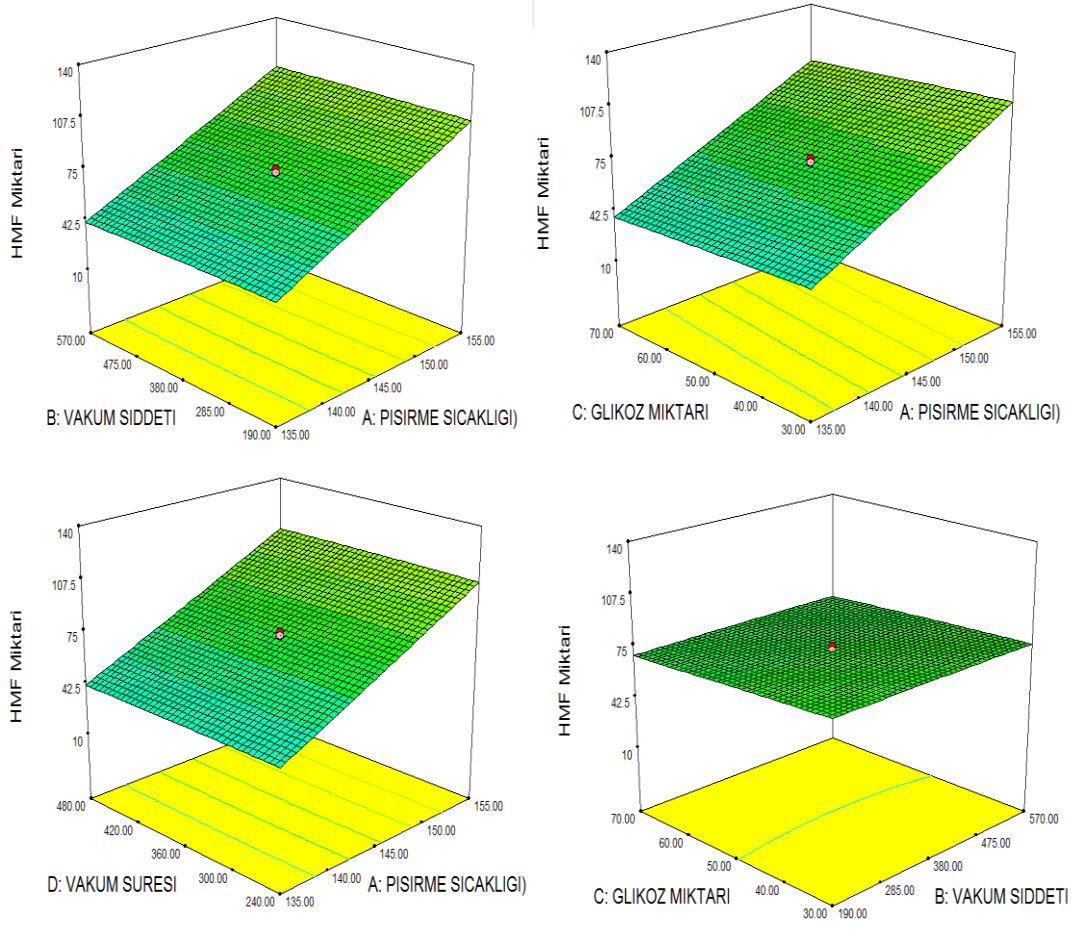
Optimizasyon çalışmasında HMF miktarı (HMF) için regresyon analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden polinomiyal model, kodlanmışdeğişkenler cinsinden tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki ilişki Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Şekil 4.15'de, HMF miktarı (HMF) için model tahminlerinin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır.

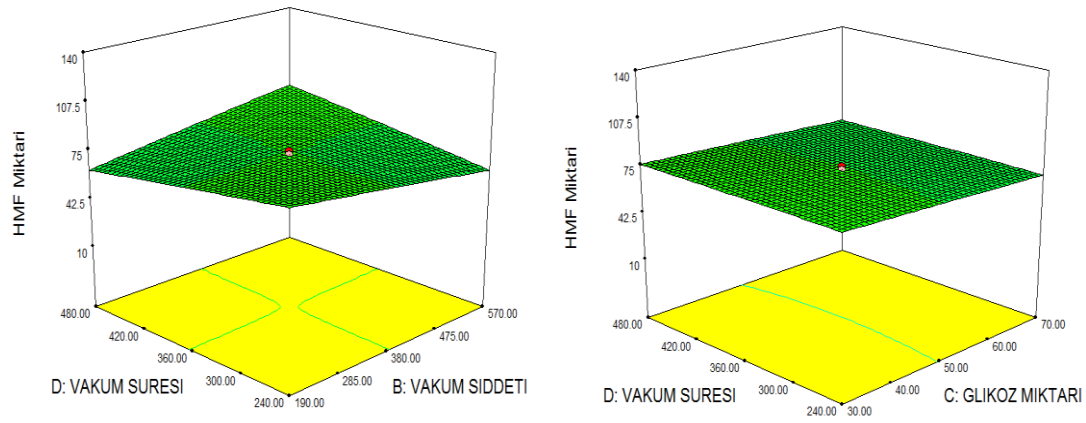
İşlem değişkenlerinin suda çözünür kuru madde miktarı, renk, tad, sertlik, çözünme direnci, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı üzerindeki etkilerinin görsel olarak kolayca belirlenebilmesi için, yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafikler, işlem değişkenlerinden herhangi ikisinin deneysel dizaynın merkez noktasında (0) sabit tutulup, diğerlerinin birlikte değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.16'da pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarının HMF miktarı üzerindeki etkisini göstermektedir. HMF miktarının; pişirme sıcaklığının artışı ile birlikte lineer bir şekilde arttığı gözlenmektedir. HMF miktarı, glukoz miktarının artması ile birlikte lineer bir şekilde azalmaktadır.



Şekil 4.15. HMF miktarı (HMF) için tahminlenen değerlere karşı deneysel veriler





Şekil 4.16. Pişirme Sıcaklığı, Vakum Şiddeti, Vakum Süresi ve Glukoz miktarının HMF miktarı için yanıt yüzey ve izohips eğrileri

5. SONUÇ

Sert şekerlerin optimizasyon işleminde pişirme sıcaklığının en az glukoz şurubu oranın en fazla ve diğer faktörlerin istenilen belirli aralıklarda olduğu optimum işlem koşulları yanıt yüzey metodu kullanılarak belirlenmiştir. Yanıt yüzey metodu optimizasyon işleminin karakterize edilmesi, geliştirilmesi ve optimizasyonu için az sayıda deneme ile tüm işlem değişkenlerini ve bu değişkenler arasındaki interaksiyonlarını bir arada inceleyen etkin bir yöntemdir.

Yapılan varyans analizi ile tüm işlem değişkenlerinin yanıtlar üzerinde önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Briks, tad, renk, sertlik, çözünürlük, higroskopite, raf ömrü ve HMF miktarı tahminlenmesinde en uygun model tipinin, ikinci dereceden polinomiyal modeller olduğu tespit edilmiştir. Yanıt yüzey ve izohips eğrileri değişkenler arasındaki interaksiyonun incelenmesinde ve optimum noktanın bulunmasında büyük kolaylık sağlamıştır.

Bu çalışmada amaç, dört bağımsız değişkene göre çok sayıda yanıtın eşzamanlı olarak optimizasyonu istendiğinden, optimizasyon yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanılan desirability fonksiyonu metoduyla etkin bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Sert şeker prosesinin bazı parametrelerinin son ürün kalitesindeki önemli özelliklere etkisini belirlemek amacı ile yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu istenilen değerlerdeki ve kalitedeki sert şekerin 0.843 desirability değeri ile sistemin vermiş olduğu ilk değerlerdir. Toplamda 13 sonuç bulunmuştur.

Optimum proses parametre değerleri sıcaklık 139.50°C, vakum şiddeti 760.00 mm-Hg, glukoz miktarı %50.00, vakum süresi 466.46 sn'dir. Bu proses parametrelerindeki son ürün değerleri ise; Briks %96.50, renk 53.16, tad %70.27, sertlik %43.93, çözünürlük %70.27, higroskopite %13.04, raf ömrü 12 ay, HMF miktarı 73.00 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, istenilen işlem koşullarının belirlenmesi üzerinde yoğunlaşılmıştır.

Ancak, arzu edilen son ürün kalitesine tam anlamıyla ulaşabilmek için pH, toplam asitlik gibi kalite karakteristiklerinin de incelenmesi gerekmektedir.

Gıdaların raf ömrünü belirleyen çevresel faktörler sıcaklık, bağıl nem, ışık şiddeti, oksijen kısmi basıncı, ambalaj materyali özelliği, proses aşamaları ve depolama şartlarıdır. Bileşimsel faktörler ise pH, su aktivitesi, nem içeriği, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, asitlik düzenleyici özelliği ve antimikrobiyal özelliğidir. Bileşimsel faktörler, hammadde çeşidi ve özellikleri ve de ürün formülasyonu ve yapısından etkilenirler [76].

Pişirme sıcaklığı, vakum şiddeti, vakum süresi ve glukoz miktarı sert şekerin briksine, rengine, tadına, sertliğine, çözünürlüğüne, higroskopitesine, raf ömrüne ve HMF miktarına farklı şekillerde etki etmektedir.

Pişirme sıcaklığının artması ile briks, sertlik, raf ömrü ve HMF miktarı artmaktadır, buna karşı renk, tad, çözünürlük ve higroskopite değerlerinde azalma olmaktadır.

Vakum şiddeti ve süresinin artması ile briks değeri yükselmektedir. Glikoz miktarının artması ile sertlik yükselmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. TSE, 2013. Sert şekerleme - dolgulu ve dolgusuz, Türk Standardı, TS 13555/Nisan 2013, ICS 67.180.10.
2. Palacıoğlu, S., 2003. Şekerleme Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası.
3. Anon., 2000. Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri, Şekerli ve Çikolatalı Ürünler Değerlendirme Raporu, T.C. Ekonomi Bakanlığı, İhracat Genel Müdürlüğü.
4. Anon., 2003. İstanbul Ticaret Odası, Şekerleme Sektör Profili, 2003, 58s. Potter N. N, Hotchkiss J. H.,Food Science, Chapman and Hall, 1998, New York, 608 sayfa.
5. Altan A., 2001. Özel Gıdalar Teknolojisi, 3.baskı Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Genel Yayın No: 178, Adana Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:295, 2001, Ankara.
6. Smidova, I., Copikova, J., Maryska, M., Coimbra, M., A., 2003. Crystals in Hard Candies, Czech J. Food Sci., 21, 185-191.
7. TSE, 1990. Akide şekeri Berlingot, Türk Standardı, TS 7780/Şubat 1990, ICS 67.180.10.
8. Anon., 2013. Www.semad.org/sekerlemeler.html, Şekerli Mamul Sanayicileri derneği, 2013, İstanbul.
9. Jackson E. B., (n.d.) Sugar Confectionary Manufacture. An Aspen Publication. Electronic Book, web site: http://books.google.com.tr/books?İd=gfw8he 26 Aralık 2016, Editor by Don Gussow.
10. Wikimedia Foundation., Caramelization. In Wikipedia Encyclopedia. Website: http://en.wikipedia.org/wiki/Caramelization, 2016.
11. Anon. 2016. Caramelization.Wageningen University, Website: http://www.food-info.net/tr/colour/caramel.htm, 2016.
12. FAO Corporate Document Repository. (n.d.) Sugar confectionery. Web site: http://www.fao.org/wairdocs/x5434e/x5434e0a.htm 26 Aralık 2016.
13. Minifie B. W. (n.d.). Chocalate, Cocoa and Confectionary. An Aspen Publication. Electronic Book, web site: http://books.google.com.tr/books?İd=qdjh_ 26 Aralık 2016, Editor by Ruteh Bloom.
14. Ergun, R., Lietha, R., and Hartel, R.W., 2010. Moisture and Shelf Life in Sugar Confections, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 50, 162- 192.

15. Reinheimer, M.A., Mussati, S., and Scenna, N.J., 2010. Influence of product composition and operating conditions on the unsteady behavior of hard candy cooling process, Journal of Food Engineering, 101, 409-416.
16. Deman, J.M., 1999. Principles of Food Chemistry, Third Edition, Aspen Publishers.
17. Chatterjee, K., Shalaev, E.Y., Suryanarayanan, R., and Govindarajan, R., 2008. Correlation between chemical reactivity and the Hammett acidity function in amorphous solids using inversion of sucrose as a model reaction, Journal of Pharmaceutical Sciences, 97, 274-286.
18. Valduga, E., Lazzari, M.R., Vardanega, R., and Di Luccio, M., 2012. Evaluation of sugar inversion in chewing gum added of sodium lactate, Journal of Food Process Engineering, 35, 37-53.
19. Edwards, W.P., 2003. Sweets and Candies-Sugar Confectionery, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, Second Edition, (eds: Caballero, B.), Academic Press, Oxford, 5703-5710.
20. TGK, 2017. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Türk Gıda Kodeksi Gıda Etiketleme ve Tüketicileri Bilgilendirme Yönetmeliği, Resmi Gazete, 26.01.2017, Ankara.
21. Clydesdale, F.M. 1991. Color perception and food quality, J. Food Quality, 14: 61-74.
22. Sabbagh, N.K. and Fagerson, I.S., 1979. Changes in Carbohydrate- Composition in Hard Candy, Journal of Food Science, 44, 123-126.
23. Clarke, M.A., 2003. Syrups, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, Second Edition, (eds: Caballero, B.), Academic Press, Oxford, 5711- 5717.
24. Figiel, A. and Tajner-Czopek, A., 2006. The effect of candy moisture content on texture, Journal of Foodservice, 17, 189-195.
25. Lewicki, P., 2004. Water as the determinant of food engineering properties. A review, Journal of Food Engineering, 61, 483–495.
26. Cornillon, P., Salim, L.C., 2002. Characterization of water mobility and distribution in low- and intermediate-moisture food systems, Magnetic Resonance Imaging, 18, 335–341.
27. Reinheimera, M.A., Mussati, S., Scenna, N.J., Pérez, G.A., 2010. Influence of the microstructure and composition on the thermal–physical properties of hard candy and cooling process, Journal of Molecular Structure, 980, 250–256.

28. Jangchud, K., Jangchud, A., Prinyawiwatkul, W., 2013. Soft starchy candy as a food model to study the relationship between sensory and selected physicochemical properties, International Journal of Food Science and Technology, 48, 2078–2085.
29. Kim, K.C., Park, Y.B., Lee, M. J., Kim, J. B., Huh, J.W., Kim, D. H., Lee, J. B., Kim, J. C., 2008. Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children, Food Research International, 41, 411–418.
30. Nadaletti, M., Luccio, M.D., Cichoski, A.J., 2008. Sucrose inversion of hard candies formulated with Rework syrup with addition of sodium lactate, Journal of Food Process Engineering, 34, 305–316.
31. Saguy I, Mishkin MA, Karel M. 1984. Optimization methods and available software, part 1, CRC Critical Rev Food Science and Nutrition, 20 (4): 275-299.
32. Z˘ivorad R. Lazic´. 2004. Design of Experiments in Chemical Engineering, Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-31142-4
33. Batu, A., 2001. Pekmez Üretim ve Denetimindeki Geleneksel Problemler, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Tokat, 78-81.
34. Şirvancı, M. 1997.Kalite için Deney Tasarımı Taguchi Yaklaşımı, İstanbul, Literatür Yayınları.
35. Tamhane, Ajit C. 2009. Statistical Analysis of Designed Experiments, ABD, John Wiley & Sons, Inc., Publication.
36. Rekab, Kamel, Shaıkh, Muzaffar, Statistical Design of Experiments with Engineering Applications, 2005, ABD, CRC Pres.
37. Montgomery, Douglas C.b.1999. Experimental Design for Product and Process Design and Development, The Statistician, 49, Part 2, 159-177.
38. Jiju, A., Capon, N. 1998. Teaching Experimental Design Techniques to Industrial Engineers, Int. J. Engng Ed., Vol. 14. No.5, 335-343.
39. Kolarik, William J. 1995.Creating Quality, Concepts, Systems, Strategies and Tools, Mcgraw-Hill Inc, Editor by Wilson Bentley Chair.
40. Montgomery, Douglas C.,Design and Analysis of Experiment, 2001a, New York.
41. Andersson, P. 1997. On Robust Design in the Conceptual Design Phase: A Qualitative Approach, Journal of Engineering Design, Vol. 8, No: 1.
42. Cochran, WG; Cox, GM. 1957. Experimental Designs, 2nd edition: Wiley, New York, 335.

43. Gao, Y.L., Xing-Rong, J., Qiu, W., and Jiang, H., 2007, Investigation of the effects of food constituents on Bacillus subtilis reductionduring high pressure and moderate temperature. Food Control,18: 1250–1257.
44. Ambati, P., and Ayyanna, C., 2001, Optimizing medium constituentsand fermentation conditions for citric acid production frompalmyra jaggery using response surface method. World Journal ofMicrobiology & Biotechnology, 17(4): 331–335.
45. Mundra, P., and Desai, K., Lele, S.S., 2007, Application of responsesurface methodology to cell immobilization for the production ofpalatinose. Bioresource Technology, 98: 2892–2896.
46. Sacchetti, G., Gianotti, A., and Dalla Rosa, M., 2001, Sucrose-saltcombined effects on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatment, Journal of Food Engineering, 49:163-173.
47. Eren, İ. 2004.Patateslerin Osmotik Dehidrasyonunun "Response Surface" Metodu Kullanılarak Optimizasyonu, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 142s. (Yüksek Lisans Tezi).
48. Myers, R. H., and Montgomery, D.C. 1995. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, editor by John Wiley & Sons, New York, NY.
49. Montgomery, D.C.,2001, Design and analysis of experiments. 5th ed.John Wiley and Sons, New York, NY.
50. Castillo E.D., 2007, Proses Optimization, A Statistical Approach.Springer Science+Business Media, LLC, New York, NY.
51. Neter, J., Wasserman, W., and Kutner, M., Applied Linear Regression Models, Richard D. Irwin Inc., 1990, Homewood, IL.
52. Roberto V. 2000. Response Surface Methods for High Dimensional Structural Design Problems, University of Florida, 176p. (Ph.D. Thesis).
53. Batmaz, I., Tunalı, S.. 2000. Small Response Surface Designs For Metamodel Estimation, Manufacturing Layout Problem, Int J Prod Res 38 (5): 1053-1069.
54. Cui, W., Mazza, G., Oormah, B.D. and Biliaderis, C.G. 1994. Optimisarion of an aqueous extraction process for flaxseed gum by Response Surface Methodology. Lebensmittel-Wissenschauft und Technologie, 27: 363-369.

55. Floros, J. D. and Chinnan, M. 1987. Optimization of pimiento pepper lye peeling using response surface methodology. Transactions ofthe American Society of Agricultural Engineers, 30(2): 560–565.
56. Floros, J. D. and Chinnan, M. 1988.Seven-factor response surface optimization of a double stage lye (NaOH) peeling process for pimiento peppers. Journal of Food Science, 53(2): 631– 638.
57. Lah, C. L., Cheryan, M. and Devor, R. E. 1980. A response surface methodology approach to the optimization of whipping properties of ultra-.ltered soy product, Journal of Food Science, 45:1720–1726,1731.
58. Mudahar, G.S., Toledo, R.T. and Jen, J.J. 1989. Optimization of carrot dehydration process using response surface methodology. Journal of Food Science, 54: 714–719.
59. Mudahar, G.S., Toledo, R.T. and Jen, J.J. 1990. A response surface methodology approach to optimize the potato dehydration process. Journal of Food Processing and Preservation, 14: 93–106.
60. Rustom, I.Y.S., Lopez-Leıva, M.H. and Nair, B. M. 1991. Optimization of extraction of peanut proteins with water by response surface methodology. Journal of Food Science, 56(6) 1660–1663.
61. Smith, L. M., Carter, M. B., Dairıkı, R., Acuna-Bonılla, A. And Williams, W.1977. Physical stability of milk fat emulsion asevaluated by response surface methodology. Journal Agricultural and Food Chemistry, 25:647–652.
62. AOAC. 2000. Official methods of analysis (17th ed.). Washington, DC: Assn. Of Official Analytical Chemists.
63. Francis FJ., Colour analysis. In S.S. Nielson (Ed.), Food Analysis. Maryland:Chapman& Hall, 1998.
64. Gould, A.W. 1977.Food Quality Assurance, The AVI Publishing Company Inc., USA, 314, L.R. Verma & V.K. Joshi
65. Elgün A, Türker S, Bilgiçli N., Tahıl ve Ürünlerinde Analitik Kalite Kontrolü. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Ders Notları. Konya Ticaret Borsası Yayınları No: 2, Konya, 2001.
66. Kürşat Demir M, Elgün A, Avci A., Klasik ve Vakum Altında Spreylenerek Pişirme Yöntemlerinin Akide Şekerinin Bazı Kalite Kriterleri ve Raf Ömrü Üzerine Etkisi, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü, Konya, 2010, 431-438.

67. Armutak, Y., Bayındırlı, A. 1995. Gıdalarda raf ömrü belirleme yöntemleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara, 205-208.
68. 69.URL1:http://aybaknatura.com.tr/dosyalar/editor/file/aybak%20kitapc%C4%b1k%20g%C4%b1dalarda%20raf%20%C3%b6mr%C3%BC.pdf, (Ziyaret tarihi: 23 Aralık 201 6).
69. URL-2: Food Balance Sheet, http://faostat.fao.org/site/614/default.aspx, (Ziyaret tarihi: 26 Aralık 2016).
70. URL-3: Shema, A., Shelf Life Studies, http://www.mocon.com/, (Ziyaret tarihi: 09 Ocak 2017).
71. Mizrahi, S.2000, Accelerated Shelf-life Tests, Editors by Kilcast, D., Subramaniam, P., The stability and shelf-life of food, Published by Woodhead publishinglimited, Cambridge England, 107-125.
72. Fu, B., Labuza, T. P. 1997. Shelf life testing:procedures and prediction methods for frozen foods, Editors by Erickson, M. C., Hung, Y.C., Quality in Frozen Food, International Thomson Publishing, Florence, 376-422.
73. Gökmen, V., Öztan, A.1995. Gıdaların Raf Ömrünü Etkileyen Faktörler ve Raf Ömrünün Belirlenmesi, 265-271.
74. Saguy, S., Peleg, M. 2009. Accelerated and Parallel Storage in Shelf Life Studies, Editors by Moskowitz, H.R., Saguy, I.S., Straus, T., An Integrated Approach to New Food Product Development, Taylor & Francis Group, 429-471.
75. Anon.2016. Harmonised Methods Of The International Honey Commission. Erişim:[http://www.bee-hexagon.net/en/network.htm] Erişim Tarihi: 12.11.2016
76. Kilcast, D., Subramaniam, P., Leatherhead Food Research Association, Editors by Kilcast, D., Subramaniam P., The Stability and Shelf-life of Food, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Boca Raton Boston, 2000, New York, Washington.

EKLER

Ek Tablo 1. Briks (AWS) için Varyans Analizi Tablosu
Ek Tablo 2. Renk (C) için Varyans Analizi Tablosu
Ek Tablo 3. Tad (T) için Varyans Analizi Tablosu
Ek Tablo 4. Sertlik (HN) için Varyans Analizi Tablosu
Ek Tablo 5. Çözünürlük (R) için Varyans Analizi Tablosu
Ek Tablo 6. Higroskopite (H) için Varyans Analizi Tablosu
Ek Tablo 7. Raf Ömrü (SL) için Varyans Analizi Tablosu
Ek Tablo 8. HMF Miktarı (HMF) için Varyans Analizi Tablosu
Ek Tablo 9. Sert Şeker Duyusal Analiz Formu Örneği
Ek Tablo 10. HMF alıkonma zamanları ve alanları
Ek Tablo 11. HMF standartlarına ait yükseklikler ve alanlar
Ek Şekil 1. Her bir Yanıt için Normal %Olasılık Grafikleri
Ek Şekil 2. Her bir Yanıt için Kalıntıya Karşı Model Tahminleri Grafikleri
Ek Şekil 3. Her bir Yanıt için Gözlem Sırasına Karşı Kalıntı Grafikleri
Ek Şekil 4. Her bir Yanıt için Model Tahminlerine Karşı Deneysel Veriler
Ek Şekil 5. HMF standartlarına ait kalibrasyon grafiği
Ek Şekil 6. HMF alıkonma zamanına ait HPLC kromatogramı
Ek Şekil 7. Bazı Sert Şeker örneklerine ait HMF kromatogramları

Ek Tablo 1. Briks (AWS) için Varyans Analizi Tablosu

Ek Tablo 1(a) Briks (AWS) için Ardışık Model Kareler Toplamı					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Mean vs Total	289027,2545	1	289027,2545		
Block vs Mean	0,009620235	1	0,009620235		
Linear vs Block	148,77	4	37,1925	88,0849291	< 0.0001
2FI vs Linear	1,58	6	0,263333333	0,557420827	0.7585
Quadratic vs 2FI	8,377552826	4	2,094388206	52,50753041	< 0.0001
Cubic vs Quadratic	0,270810811	2	0,135405405	5,374871054	0.0199
Residual	0,3275	13	0,025192308		
Total	289186,59	31	9328,599677		

Ek Tablo 1(b) Briks (AWS) için Lack of Fit Testleri					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Linear	10,22836364	12	0,852363636	33,83428175	< 0.0001
2FI	8,648363636	6	1,441393939	57,21563729	< 0.0001
Quadratic	0,270810811	2	0,135405405	5,374871054	0.0199
Cubic	0	0			
Pure Error	0,3275	13	0,025192308		

Ek Tablo 1(c) Briks (AWS) için Model İstatistikleri					
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	0,649795772	0,933746704	0,923146176	0,887854644	17,86765566
2FI	0,687323705	0,943663487	0,91401269	0,724520425	43,89102128
Quadratic	0,19971827	0,996244735	0,992739821	0,980076677	3,174300579
Cubic	0,158720848	0,997944464	0,995414574		+

Ek Tablo 2. Renk (C) için Varyans Analizi Tablosu

Ek Tablo 2(a) Renk (C)için Ardışık Model Kareler Toplamı					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Mean vs Total	90288,03226	1	90288,03226		
Block vs Mean	0,381378299	1	0,381378299		
Linear vs Block	485,8333333	4	121,4583333	122,6701659	< 0.0001
2FI vs Linear	5,666666667	6	0,944444444	0,94017094	0.4898
Quadratic vs 2FI	16,88366093	4	4,220915233	28,74365588	< 0.0001
Cubic vs Quadratic	0,786036036	2	0,393018018	3,606518283	0.0568
Residual	1,416666667	13	0,108974359		
Total	90799	31	2929		
Ek Tablo 2(b) Renk (C)için Lack of Fit Testleri					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Linear	23,33636364	12	1,94469697	17,84545455	< 0.0001
2FI	17,66969697	6	2,944949495	27,02424242	< 0.0001
Quadratic	0,786036036	2	0,393018018	3,606518283	0.0568
Cubic	0	0			
Pure Error	1,416666667	13	0,108974359		
Ek Tablo 2(c) Renk (C)Model İstatistikleri					
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	0,995048347	0,951520385	0,943763647	0,915438221	43,17609105
2FI	1,00227015	0,962618736	0,942944387	0,800333015	101,9472397
Quadratic	0,383206011	0,995685935	0,991659475	0,965270784	17,73226431
Cubic	0,330112646	0,997225412	0,993810535		+

Ek Tablo 3. Tad (T) için Varyans Analizi Tablosu

Ek Tablo 3(a) Tad (T)için Ardışık Model Kareler Toplamı					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Mean vs Total	88035,6129	1	88035,6129		
Block vs Mean	14,64164223	1	14,64164223		
Linear vs Block	10524,83333	4	2631,208333	145,8825462	< 0.0001
2FI vs Linear	185,0833333	6	30,84722222	2,20479214	0.0879
Quadratic vs 2FI	235,552887	4	58,88822174	29,17578998	< 0.0001
Cubic vs Quadratic	1,025900901	2	0,51295045	0,227977978	0.7993
Residual	29,25	13	2,25		
Total	99026	31	3194,387097		
Ek Tablo 3(b) Tad (T)için Lack of Fit Testleri					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Linear	421,6621212	12	35,1385101	15,6171156	< 0.0001
2FI	236,5787879	6	39,42979798	17,52435466	< 0.0001
Quadratic	1,025900901	2	0,51295045	0,227977978	0.7993
Cubic	0	0			
Pure Error	29,25	13	2,25		
Ek Tablo 3(c) Tad (T)Model İstatistikleri					
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	4,246938291	0,958917404	0,952344188	0,930723883	760,3570235
2FI	3,740453025	0,975780343	0,963033155	0,892673061	1177,993162
Quadratic	1,420701726	0,997241563	0,994667022	0,990161983	107,9795758
Cubic	1,5	0,997335033	0,994055074		+

Ek Tablo 4. Sertlik (HN) için Varyans Analizi Tablosu

Ek Tablo 4(a) Sertlik (HN) için Ardışık Model Kareler Toplamı

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Mean vs Total	87185,03226	1	87185,03226		
Block vs Mean	0,258651026	1	0,258651026		
Linear vs Block	11700	4	2925	282,6533839	< 0.0001
2FI vs Linear	66,25	6	11,04166667	1,090058493	0.4035
Quadratic vs 2FI	122,1347666	4	30,53369165	6,512758979	0.0030
Cubic vs Quadratic	48,32432432	2	24,16216216	14,27764128	0.0005
Residual	22	13	1,692307692		
Total	99144	31	3198,193548		

Ek Tablo 4(b) Sertlik (HN) için Lack of Fit Testleri

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Linear	236,7090909	12	19,72575758	11,65612948	< 0.0001
2FI	170,4590909	6	28,40984848	16,78763774	< 0.0001
Quadratic	48,32432432	2	24,16216216	14,27764128	0.0005
Cubic	0	0			
Pure Error	22	13	1,692307692		

Ek Tablo 4(c) Sertlik (HN) Model İstatistikleri

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	3,216887259	0,97836647	0,974905105	0,963548009	435,9187516
2FI	3,182675893	0,983906366	0,975436032	0,938077059	740,5184323
Quadratic	2,165245549	0,994119405	0,98863085	0,959397463	485,5539251
Cubic	1,300887271	0,998160337	0,995896135		+

Ek Tablo 5. Çözünürlük (R) için Varyans Analizi Tablosu

Ek Tablo 5(a) Çözünürlük (R) için Ardışık Model Kareler Toplamı					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Mean vs Total	88035,6129	1	88035,6129		
Block vs Mean	14,64164223	1	14,64164223		
Linear vs Block	10524,83333	4	2631,208333	145,8825462	< 0.0001
2FI vs Linear	185,0833333	6	30,84722222	2,20479214	0.0879
Quadratic vs 2FI	235,552887	4	58,88822174	29,17578998	< 0.0001
Cubic vs Quadratic	1,025900901	2	0,51295045	0,227977978	0.7993
Residual	29,25	13	2,25		
Total	99026	31	3194,387097		

Ek Tablo 5(b) Çözünürlük (R) için Lack of Fit Testleri					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Linear	421,6621212	12	35,1385101	15,6171156	< 0.0001
2FI	236,5787879	6	39,42979798	17,52435466	< 0.0001
Quadratic	1,025900901	2	0,51295045	0,227977978	0.7993
Cubic	0	0			
Pure Error	29,25	13	2,25		

Ek Tablo 5(c) Çözünürlük (R) Model İstatistikleri					
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	4,246938291	0,958917404	0,952344188	0,930723883	760,3570235
2FI	3,740453025	0,975780343	0,963033155	0,892673061	1177,993162
Quadratic	1,420701726	0,997241563	0,994667022	0,990161983	107,9795758
Cubic	1,5	0,997335033	0,994055074		+

Ek Tablo 6. Higroskopite (H) için Varyans Analizi Tablosu

Ek Tablo 6(a) Higroskopite (H) için Ardışık Model Kareler Toplamı					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Mean vs Total	3508,646452	1	3508,646452		
Block vs Mean	0,57827566	1	0,57827566		
Linear vs Block	479,02	4	119,755	243,8947848	< 0.0001
2FI vs Linear	1,396666667	6	0,232777778	0,406557398	0.8655
Quadratic vs 2FI	9,491353808	4	2,372838452	25,65688881	< 0.0001
Cubic vs Quadratic	0,057252252	2	0,028626126	0,27980424	0.7604
Residual	1,33	13	0,102307692		
Total	4000,52	31	129,0490323		
Ek Tablo 6(b) Higroskopite (H) için Lack of Fit Testleri					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Linear	10,94527273	12	0,912106061	8,915322397	0.0002
2FI	9,548606061	6	1,591434343	15,55537328	< 0.0001
Quadratic	0,057252252	2	0,028626126	0,27980424	0.7604
Cubic	0	0			
Pure Error	1,33	13	0,102307692		
Ek Tablo 6(c) Higroskopite (H) Model İstatistikleri					
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	0,700721706	0,97501447	0,971016785	0,958379372	20,44801776
2FI	0,756675765	0,977857295	0,96620324	0,899599118	49,32647894
Quadratic	0,304110972	0,997176337	0,994540918	0,98090939	9,37912653
Cubic	0,319855737	0,99729287	0,993961018		+

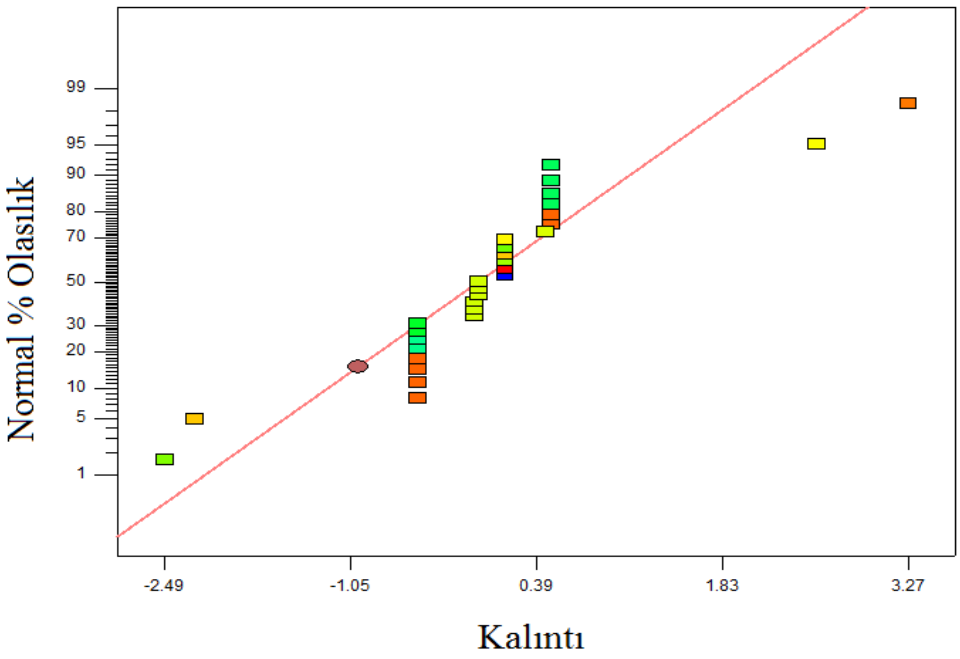
Ek Tablo 7. Raf Ömrü (SL) için Varyans Analizi Tablosu

Ek Tablo 7(a) Higroskopite (H) için Ardışık Model Kareler Toplamı					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Mean vs Total	19625,80645	1	19625,80645		
Block vs Mean	0,211730205	1	0,211730205		
Linear vs Block	6126,166667	4	1531,541667	236,6190144	< 0.0001
2FI vs Linear	61,25	6	10,20833333	1,92868335	0.1280
Quadratic vs 2FI	91,38384521	4	22,8459613	37,32469086	< 0.0001
Cubic vs Quadratic	0,931306306	2	0,465653153	0,733756484	0.4990
Residual	8,25	13	0,634615385		
Total	25914	31	835,9354839		
Ek Tablo 7(b) Raf Ömrü (SL) için Lack of Fit Testleri					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Linear	153,5651515	12	12,79709596	20,16512091	< 0.0001
2FI	92,31515152	6	15,38585859	24,24438323	< 0.0001
Quadratic	0,931306306	2	0,465653153	0,733756484	0.4990
Cubic	0	0			
Pure Error	8,25	13	0,634615385		
Ek Tablo 7(c) Raf Ömrü (SL) Model İstatistikleri					
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	2,544131691	0,974265964	0,970148518	0,954286068	287,4483749
2FI	2,300630938	0,984006768	0,975589278	0,932657133	423,4507211
Quadratic	0,782359947	0,998539864	0,997177071	0,975536749	153,8244794
Cubic	0,796627507	0,998687973	0,997073171		+

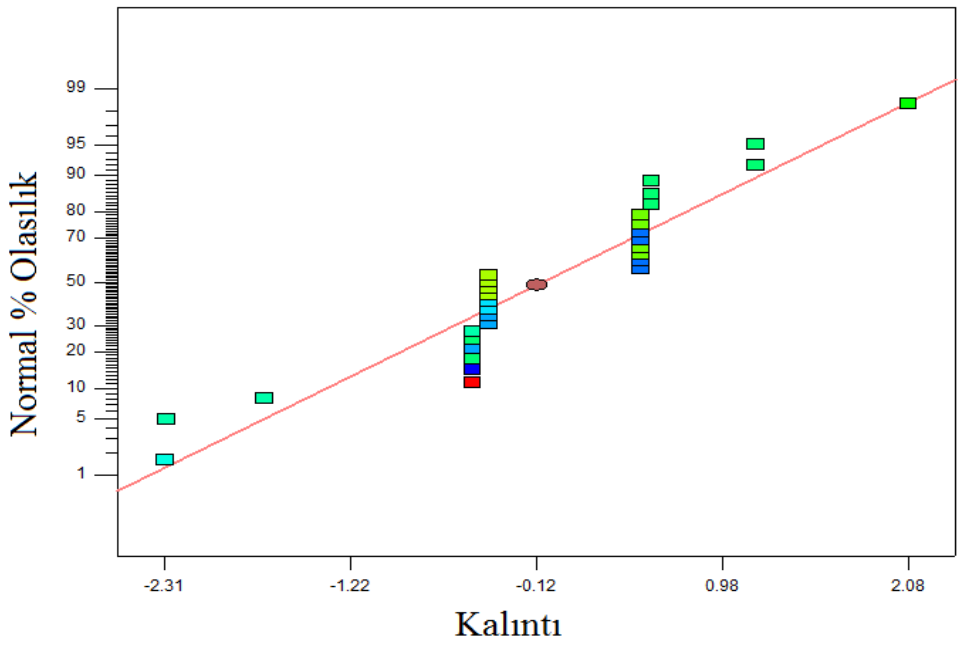
Ek Tablo 8. HMF Miktarı (HMF) için Varyans Analizi Tablosu

Ek Tablo 8(a) Higroskopite (H) için Ardışık Model Kareler Toplamı					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Mean vs Total	165053,0323	1	165053,0323		
Block vs Mean	12,3313783	1	12,3313783		
Linear vs Block	15481,5	4	3870,375	152,3442532	< 0.0001
2FI vs Linear	613,4166667	6	102,2361111	89,43430996	< 0.0001
Quadratic vs 2FI	10,83568796	4	2,70892199	3,733351362	0.0266
Cubic vs Quadratic	0,634009009	2	0,317004505	0,402054494	0.6770
Residual	10,25	13	0,788461538		
Total	181182	31	5844,580645		
Ek Tablo 8(b) HMF Miktarı (HMF) için Lack of Fit Testleri					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F
Linear	624,8863636	12	52,07386364	66,04490022	< 0.0001
2FI	11,46969697	6	1,911616162	2,42448879	0.0852
Quadratic	0,634009009	2	0,317004505	0,402054494	0.6770
Cubic	0	0			
Pure Error	10,25	13	0,788461538		
Ek Tablo 8(c) HMF Miktarı (HMF) Model İstatistikleri					
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	5,040382381	0,960591258	0,954285859	0,931304463	1107,140994
2FI	1,069178164	0,998652343	0,99794305	0,995358964	74,79788722
Quadratic	0,85182193	0,999324672	0,998694367	0,987262832	205,2803078
Cubic	0,887953568	0,999364011	0,998581256		+

Ek Şekil 1. Her bir Yanıt için Normal %Olasılık Grafikleri

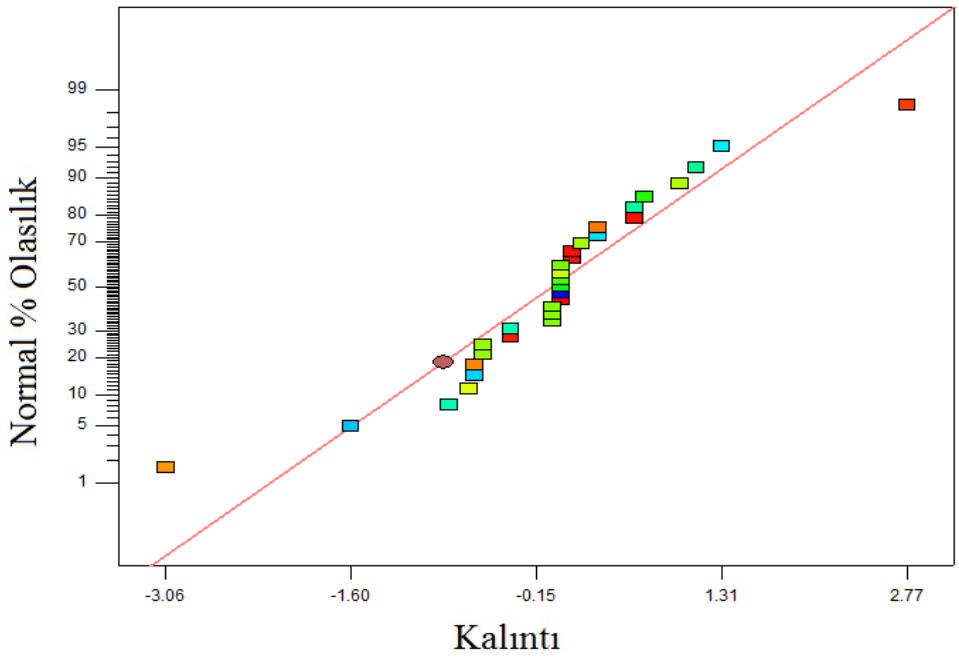


(a) Briks

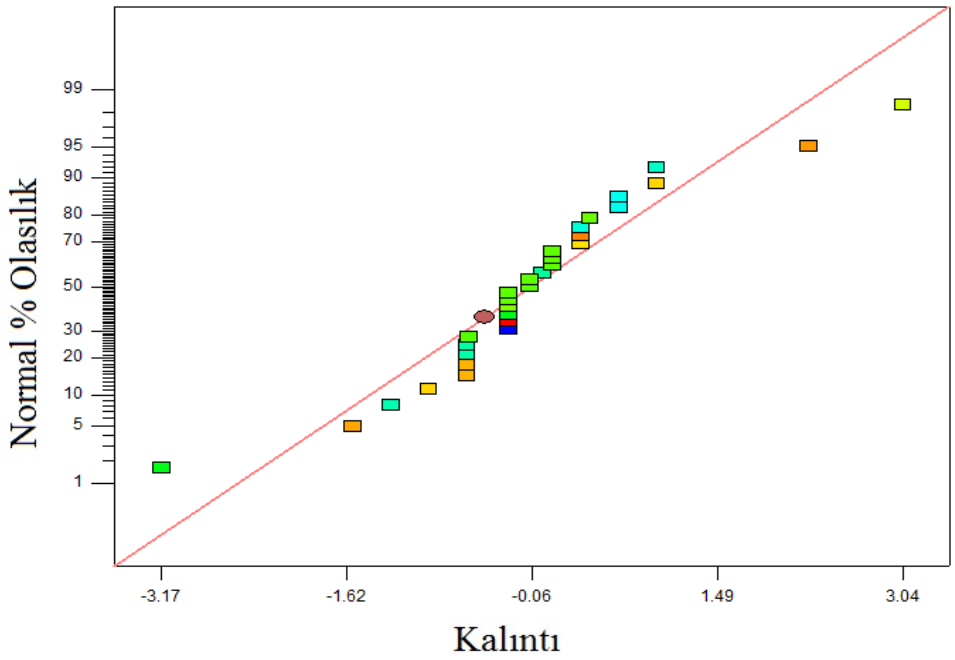


(b) Renk

Ek Şekil 1. Her bir Yanıt için Normal %Olasılık Grafikleri

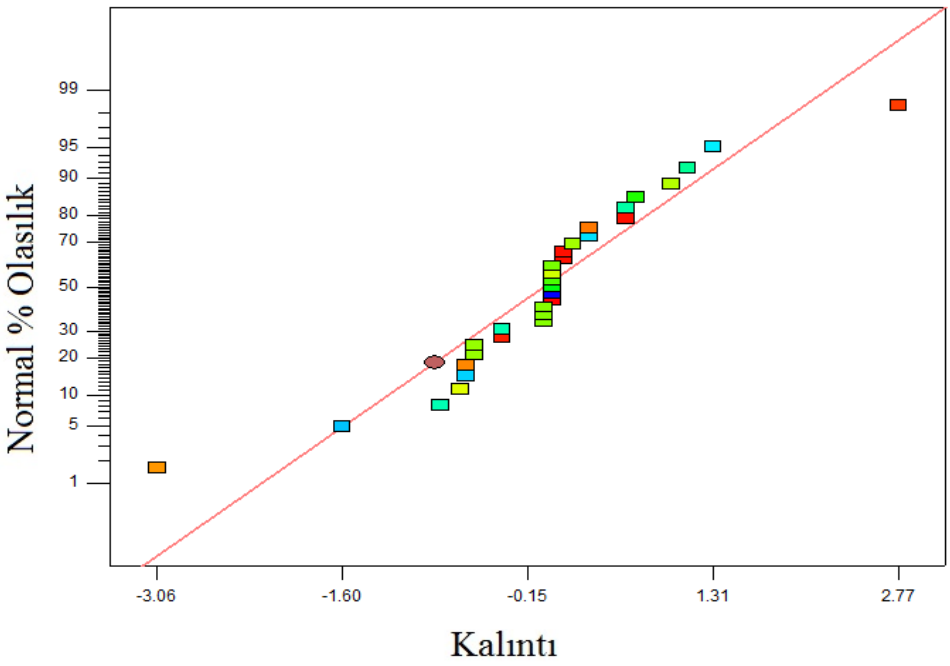


(c) Tad

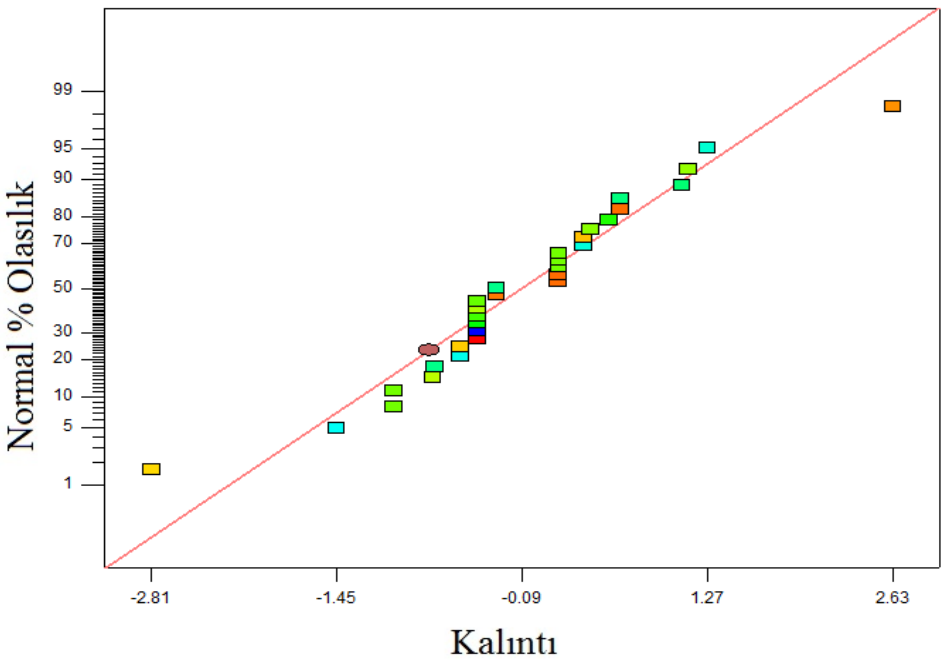


(d) Sertlik

Ek Şekil 1. Her bir Yanıt için Normal %Olasılık Grafikleri

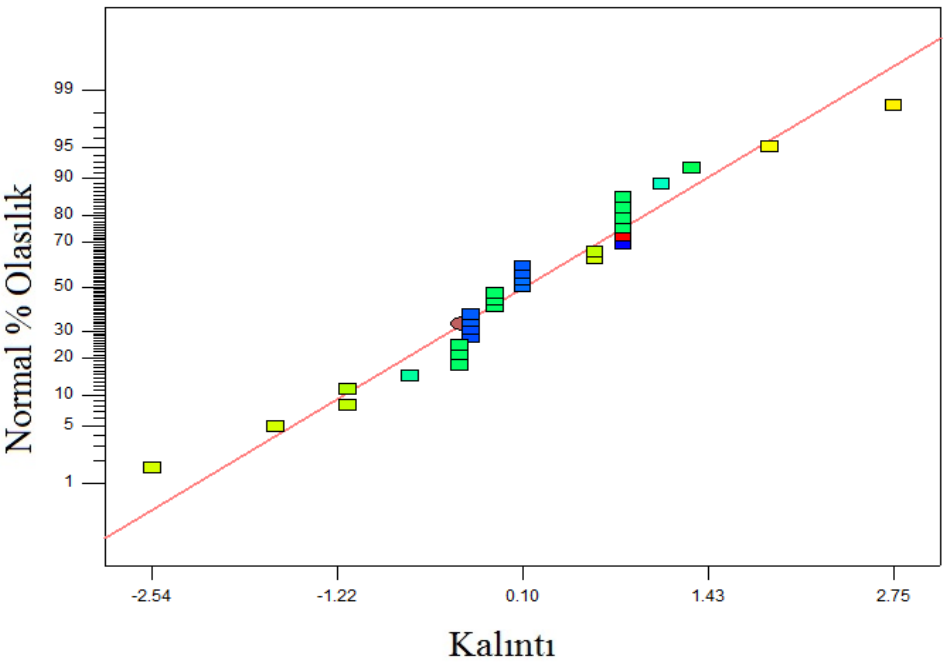


(e) Çözünürlük

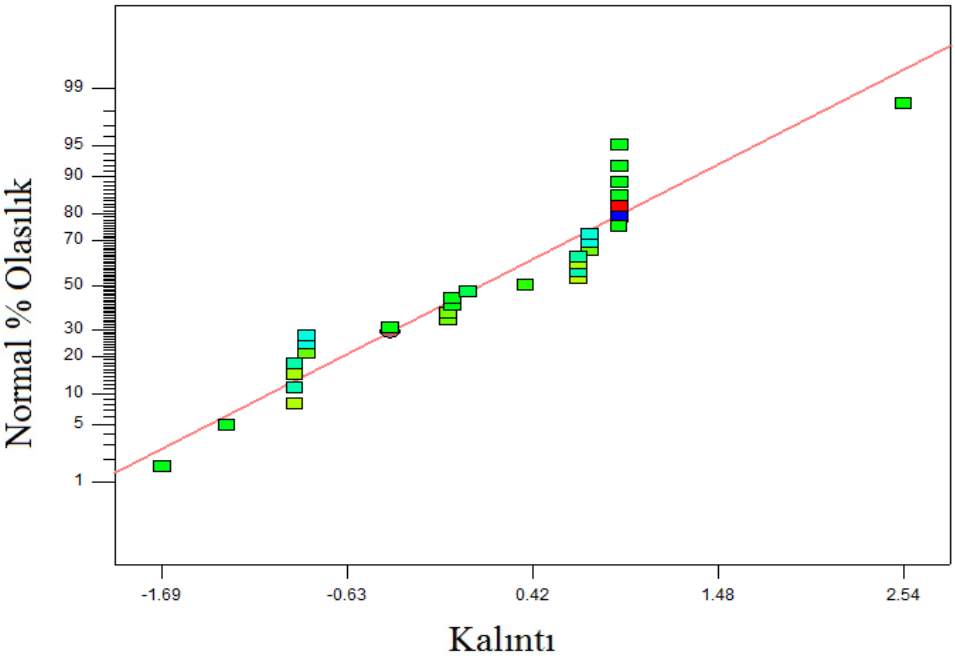


(f) Higroskopite

Ek Şekil 1. Her bir Yanıt için Normal %Olasılık Grafikleri

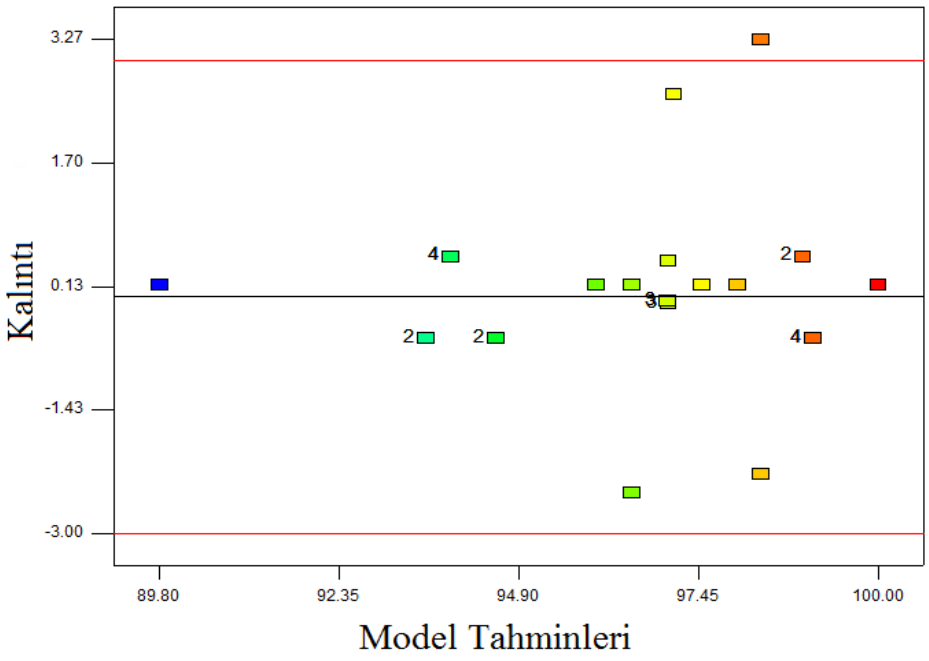


(g) Raf Ömrü

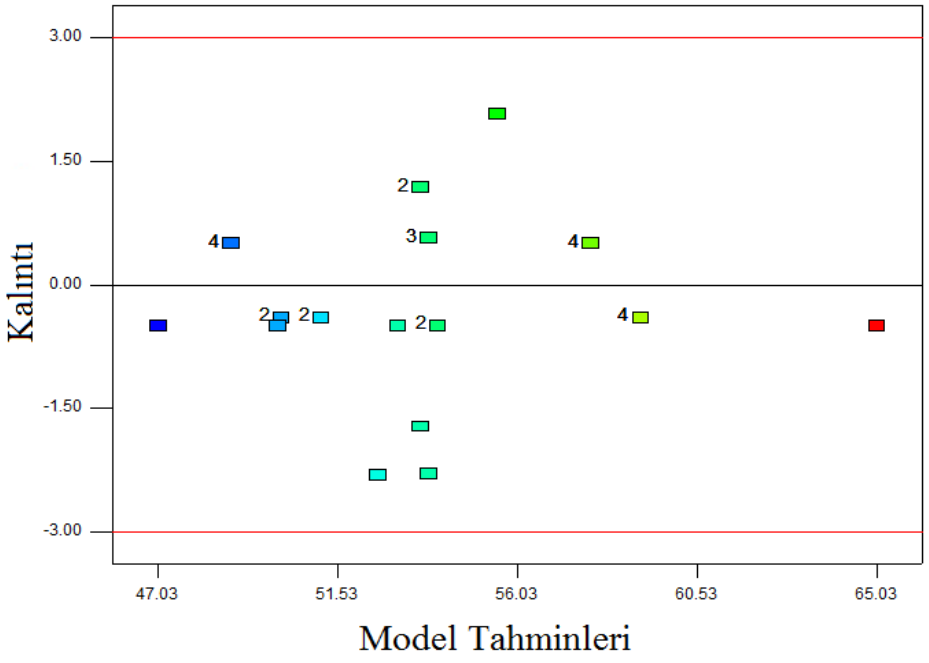


(h) HMF Miktarı

Ek Şekil 2. Her bir Yanıt için Kalıntıya Karşı Model Tahminleri Grafikleri

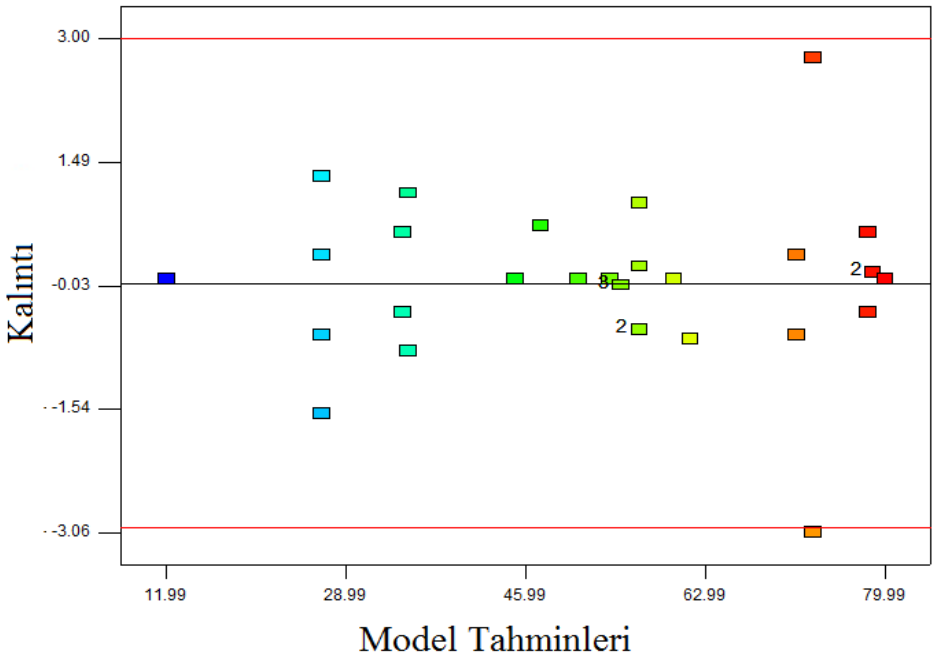


(a) Briks

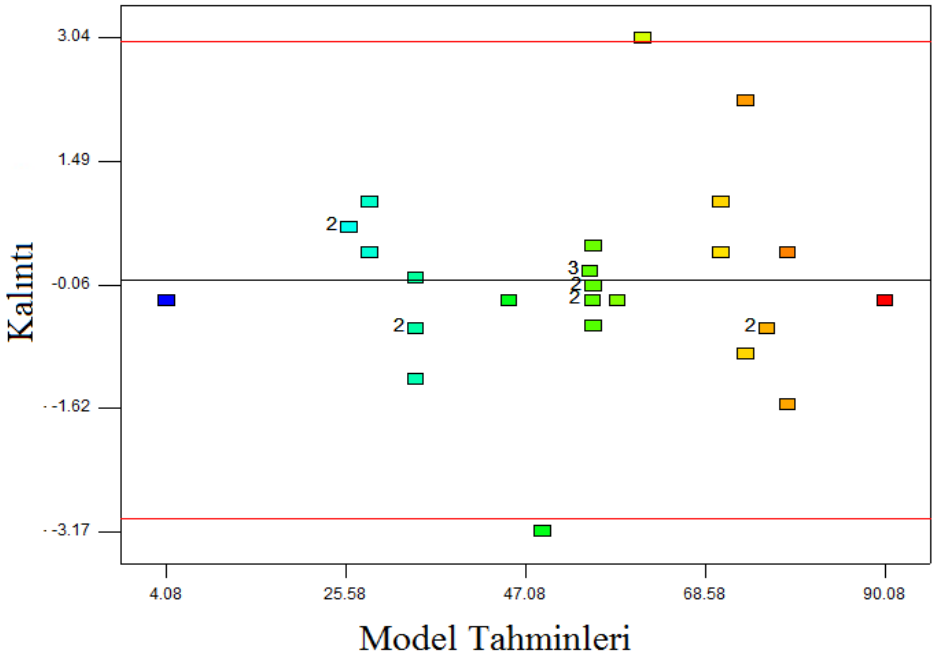


(b) Renk

Ek Şekil 2. Her bir Yanıt için Kalıntıya Karşı Model Tahminleri Grafikleri

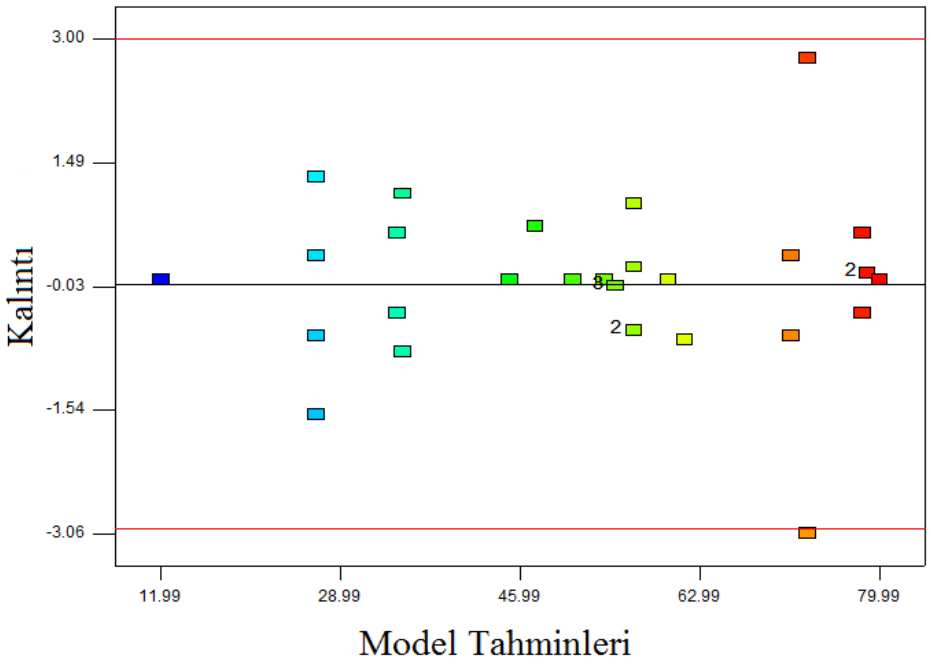


(c) Tad

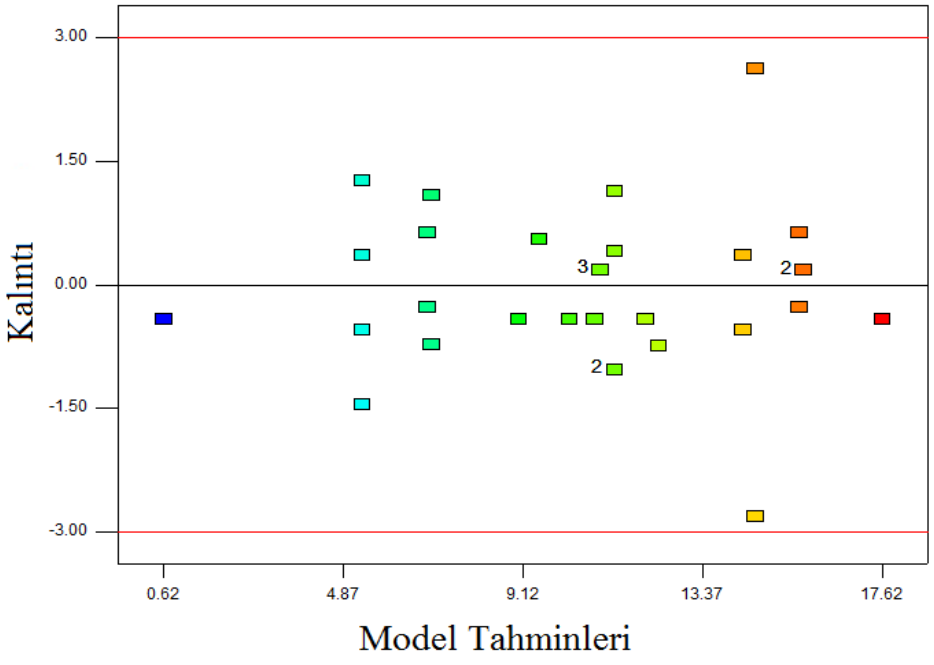


(d) Sertlik

Ek Şekil 2. Her bir Yanıt için Kalıntıya Karşı Model Tahminleri Grafikleri

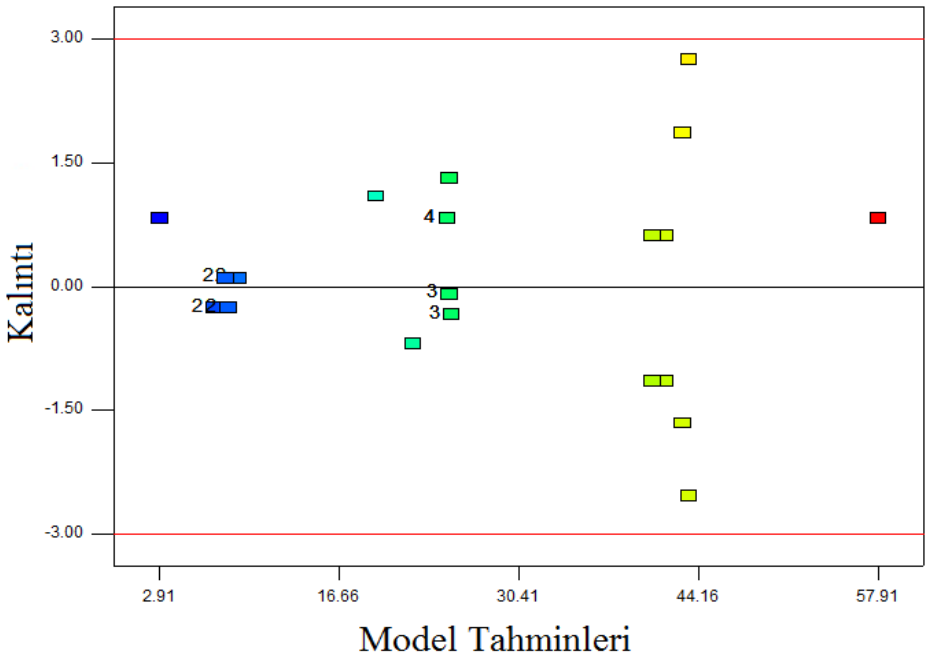


(e) Çözünürlük

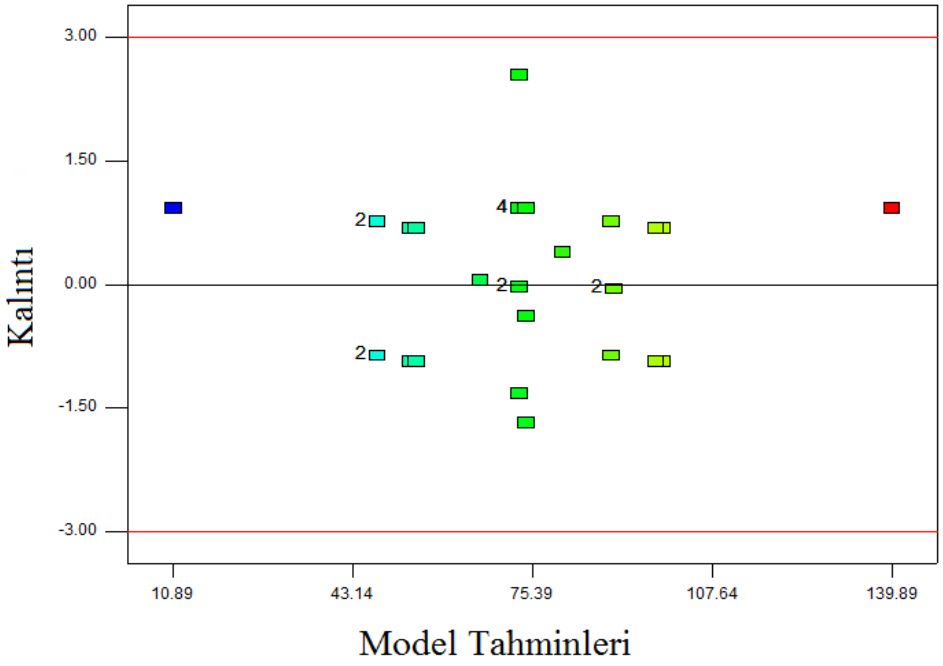


(f) Higroskopite

Ek Şekil 2. Her bir Yanıt için Kalıntıya Karşı Model Tahminleri Grafikleri

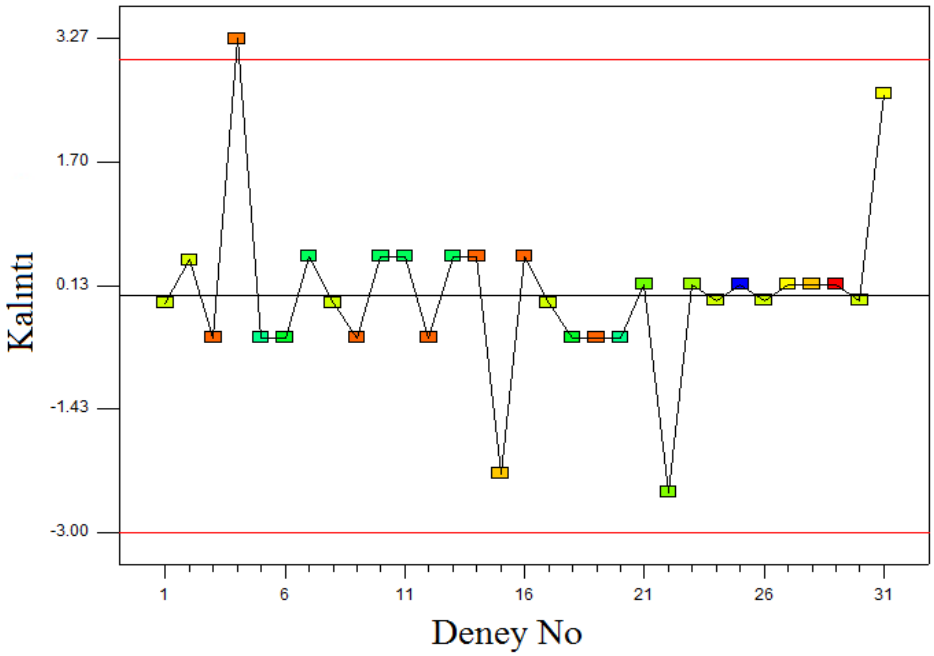


(g) Raf Ömrü

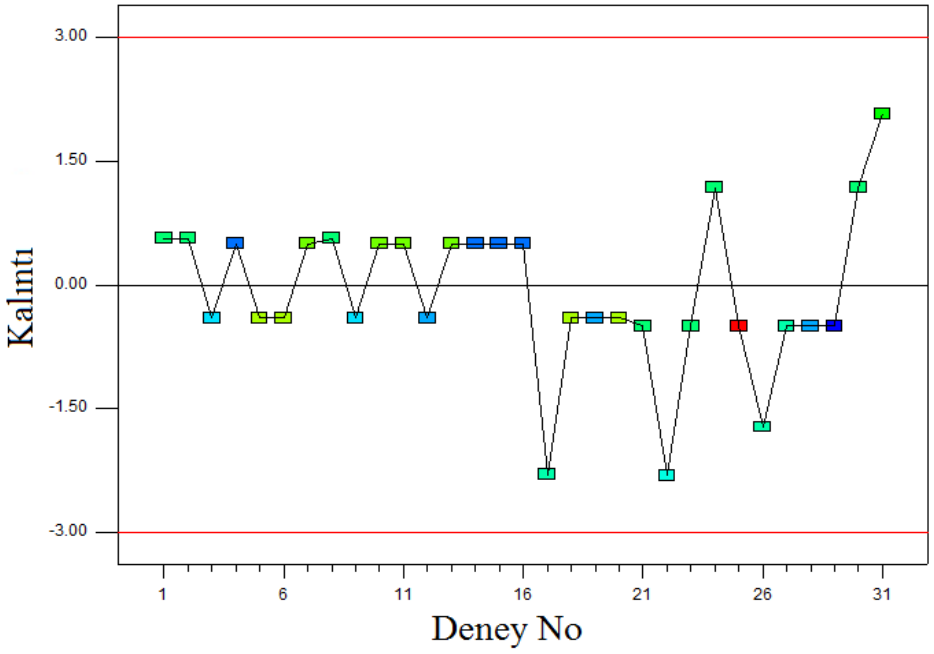


(h) HMF Miktarı

Ek Şekil 3. Her bir Yanıt için Gözlem Sırasına Karşı Kalıntı Grafikleri

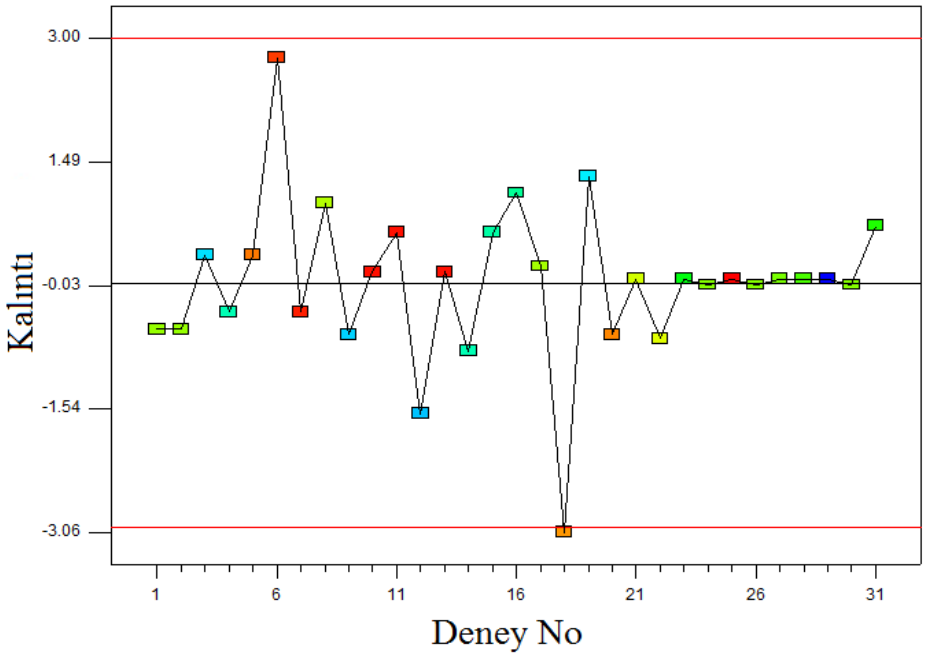


(a) Briks

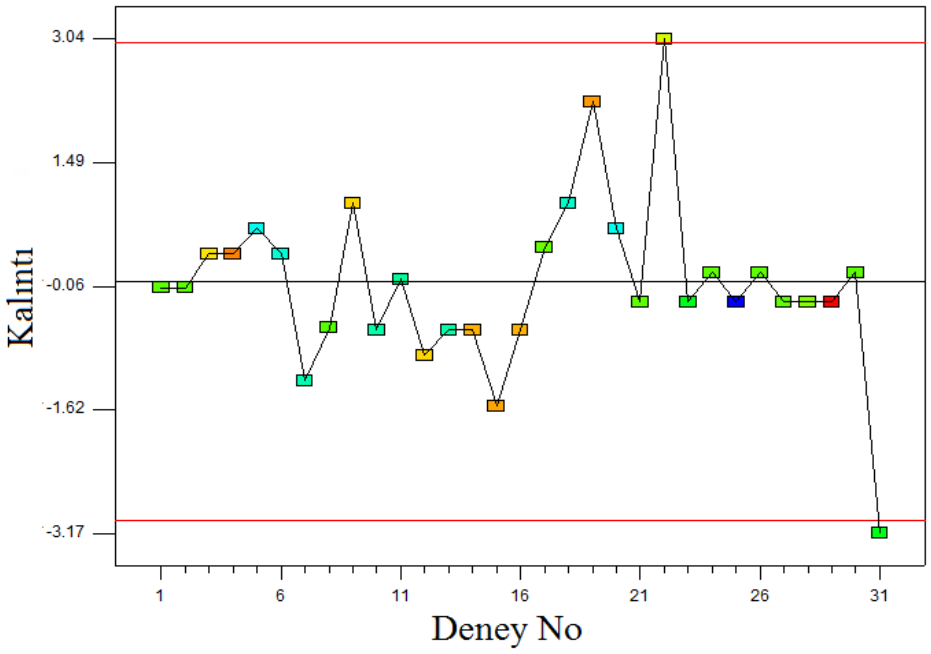


(b) Renk

Ek Şekil 3. Her bir Yanıt için Gözlem Sırasına Karşı Kalıntı Grafikleri

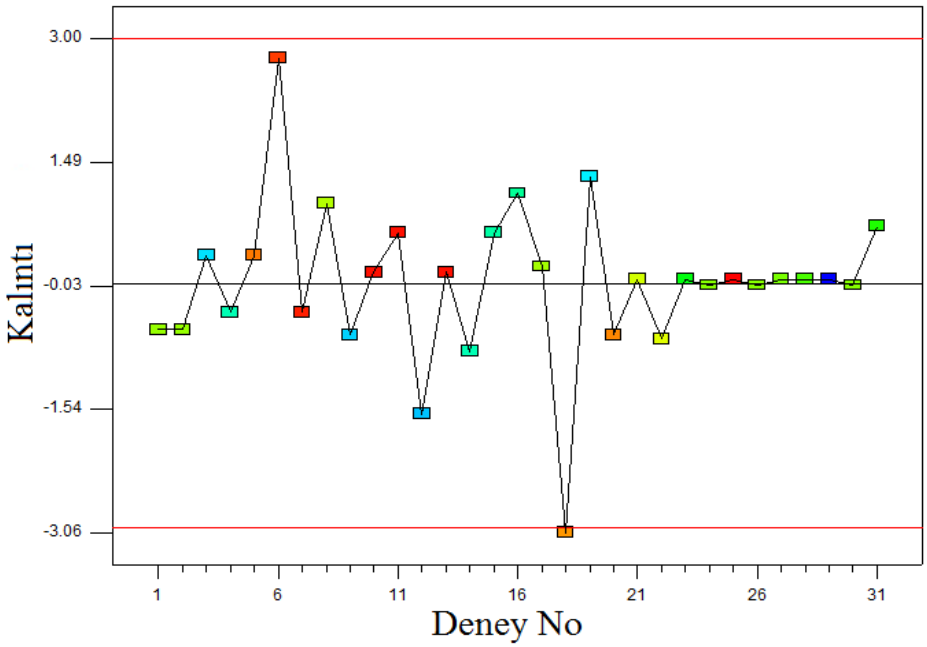


(c) Tad

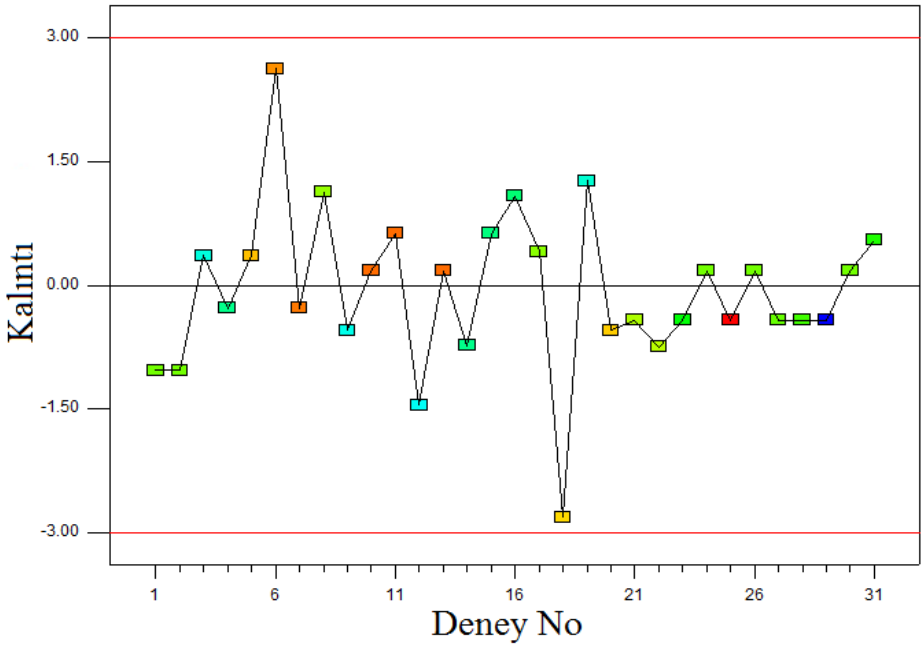


(d) Sertlik

Ek Şekil 3. Her bir Yanıt için Gözlem Sırasına Karşı Kalıntı Grafikleri

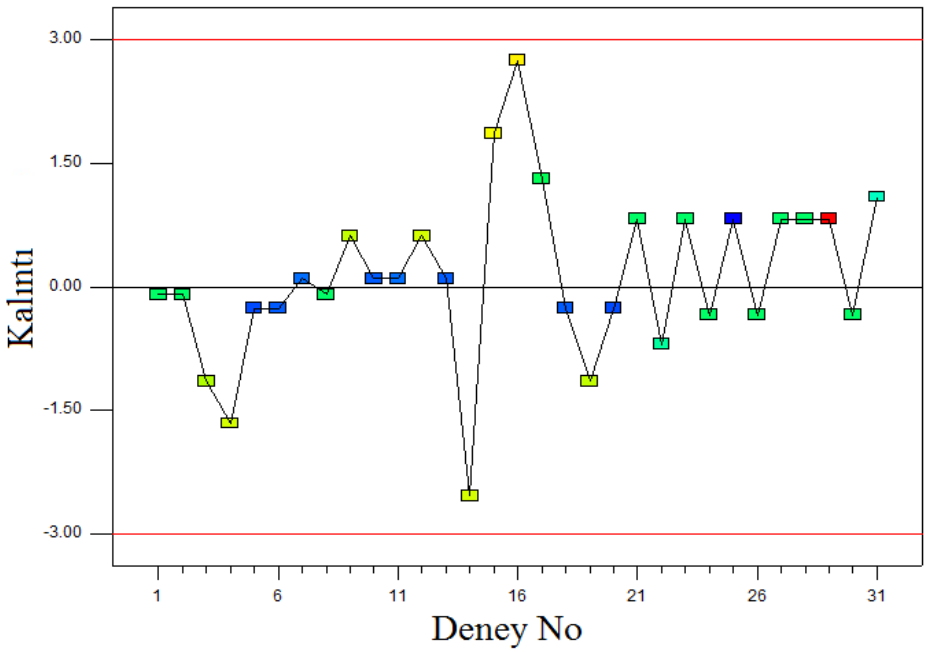


(e) Çözünürlük

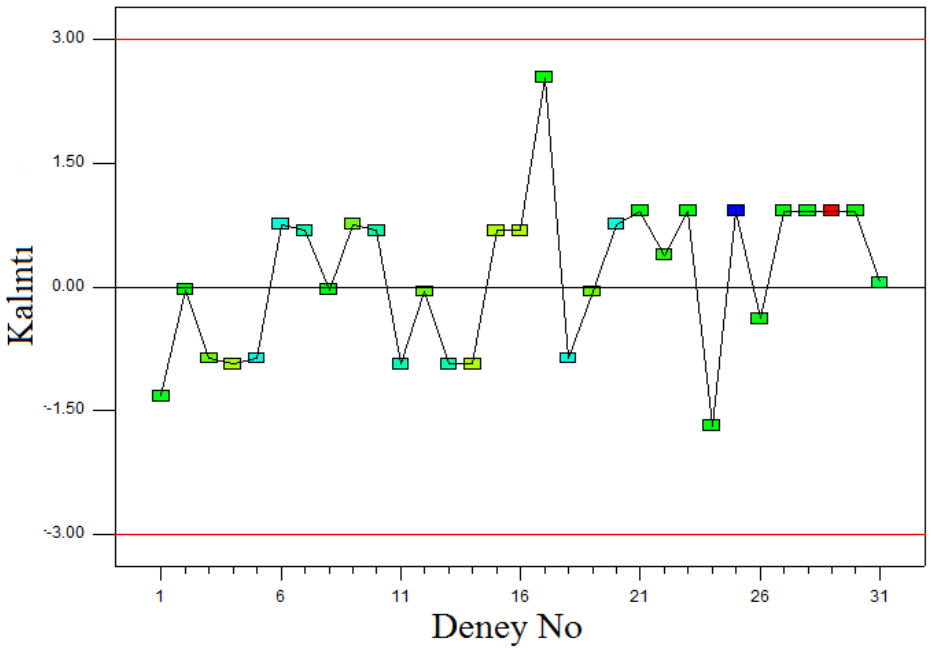


(f) Higroskopite

Ek Şekil 3. Her bir Yanıt için Gözlem Sırasına Karşı Kalıntı Grafikleri

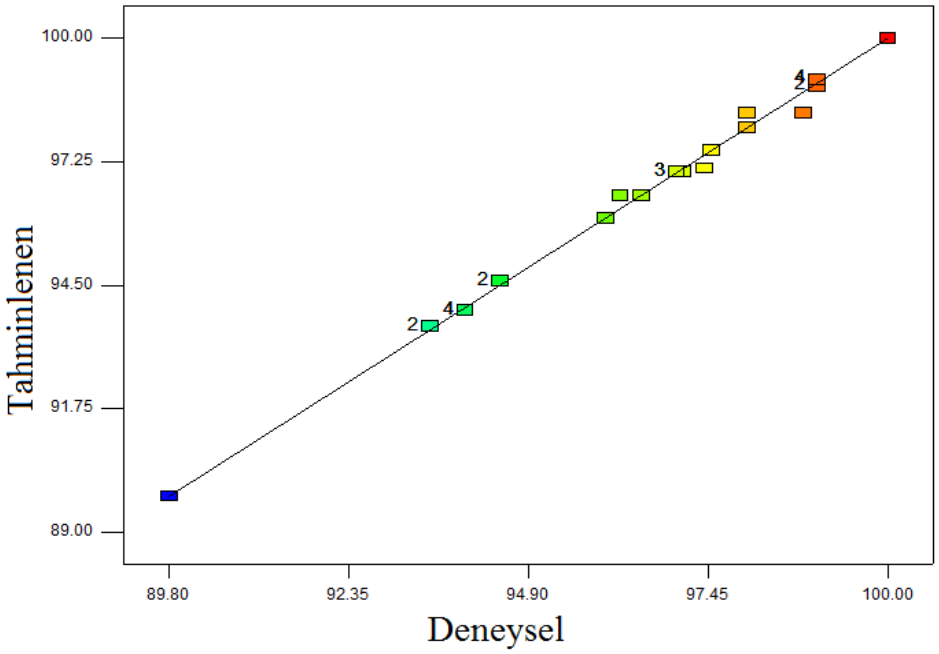


(g) Raf Ömrü

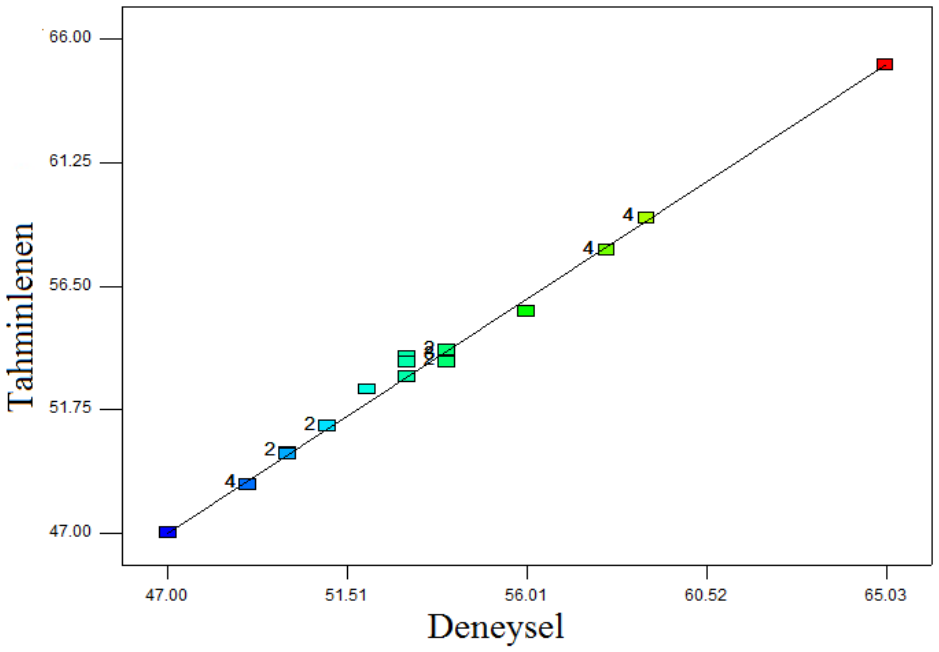


(h) HMF Miktarı

Ek Şekil 4. Her bir Yanıt için Model Tahminlerine Karşı Deneysel Veriler

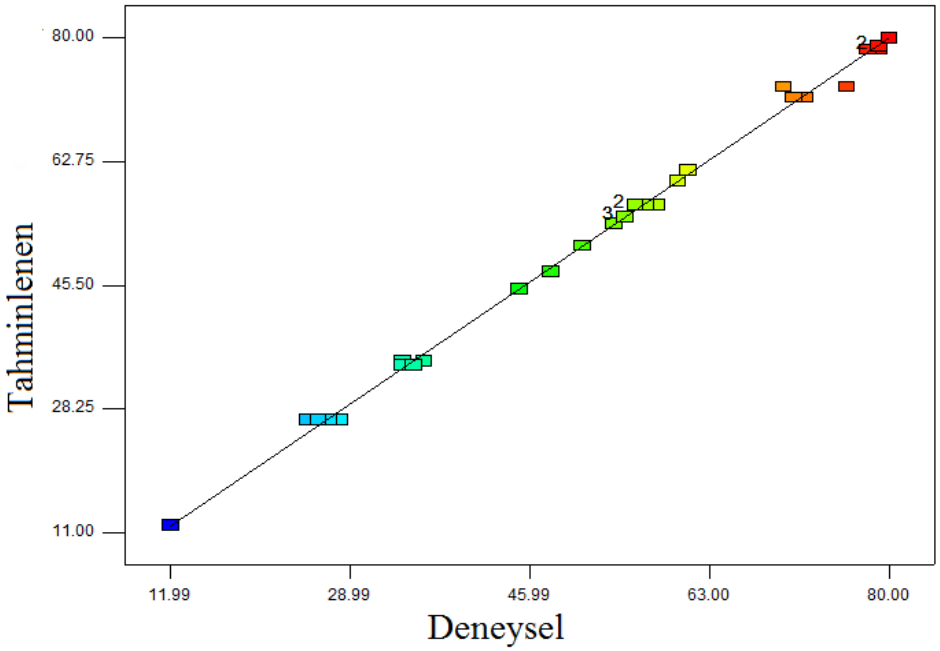


(a) Briks

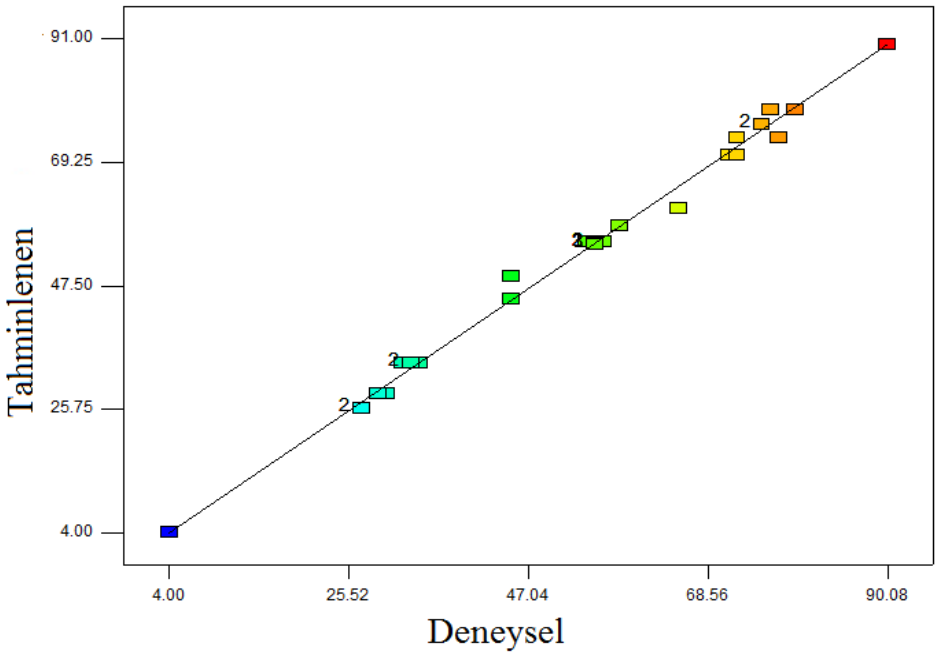


(b) Renk

Ek Şekil 4. Her bir Yanıt için Model Tahminlerine Karşı Deneysel Veriler

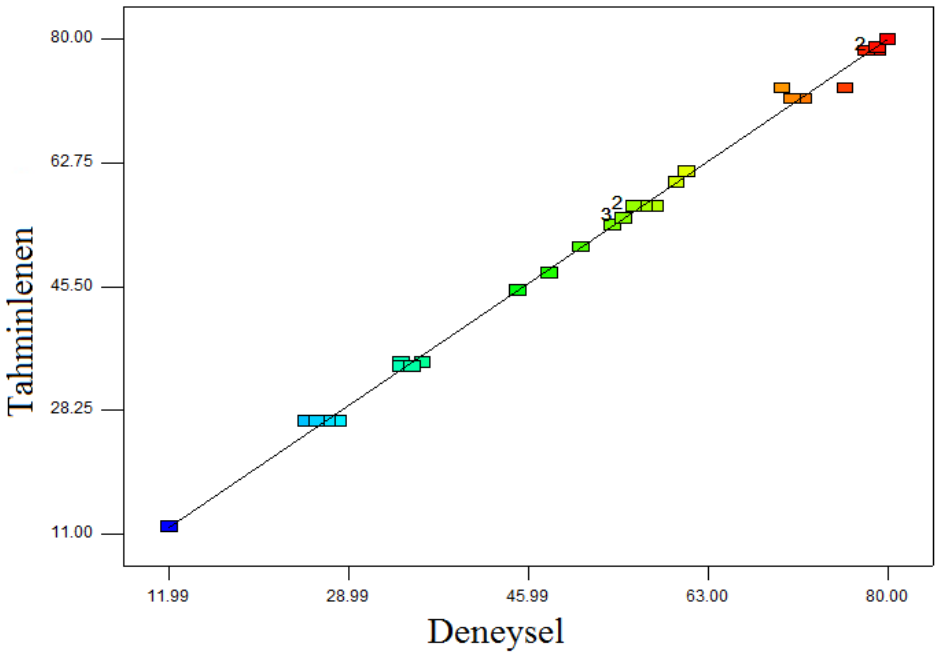


(c) Tad

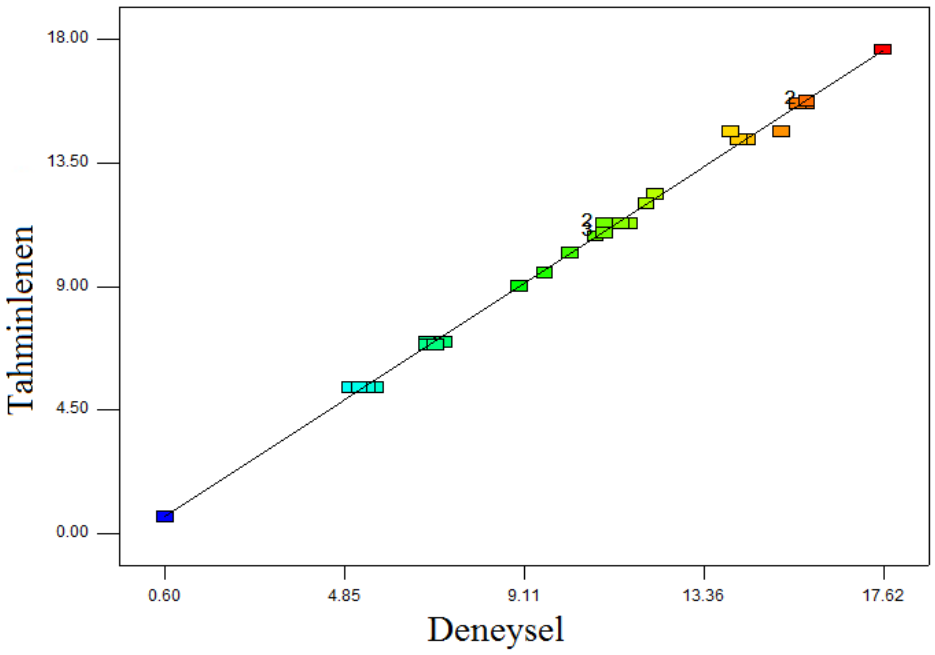


(d) Sertlik

Ek Şekil 4. Her bir Yanıt için Model Tahminlerine Karşı Deneysel Veriler

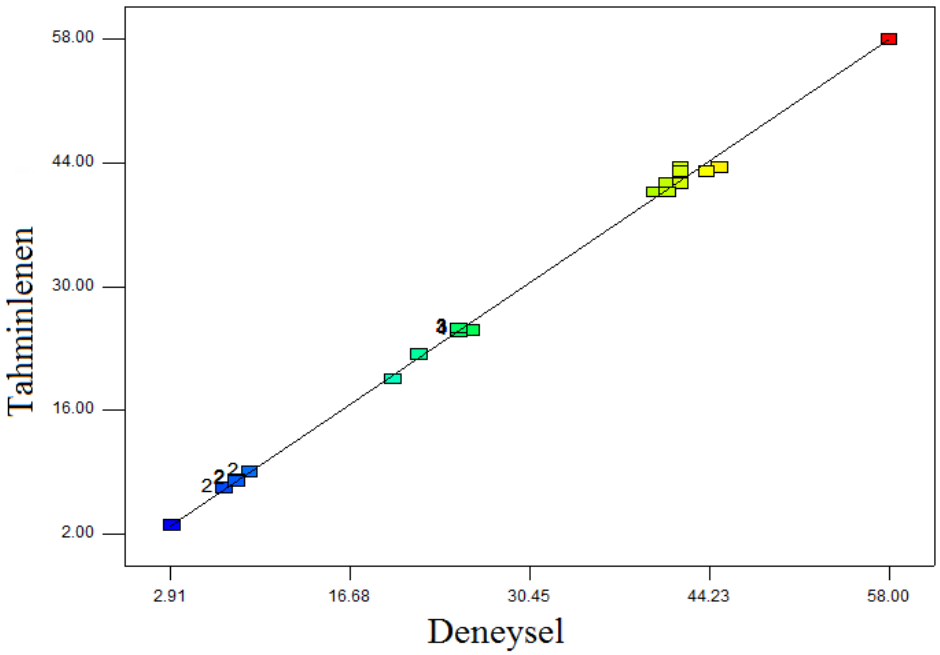


(e) Çözünürlük

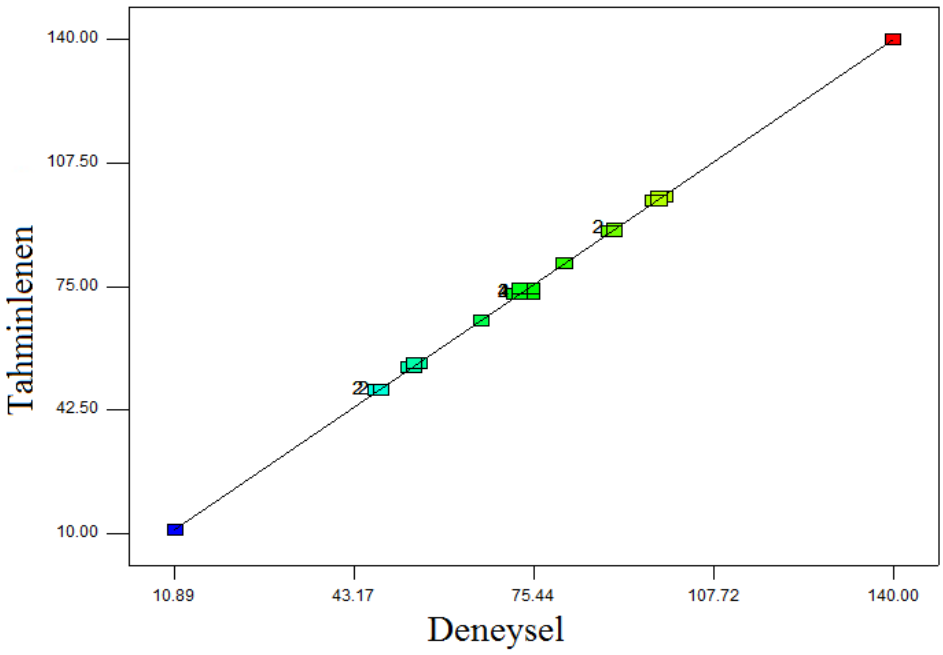


(f) Higroskopite

Ek Şekil 4. Her bir Yanıt için Model Tahminlerine Karşı Deneysel Veriler



(g) Raf Ömrü



(h) HMF Miktarı

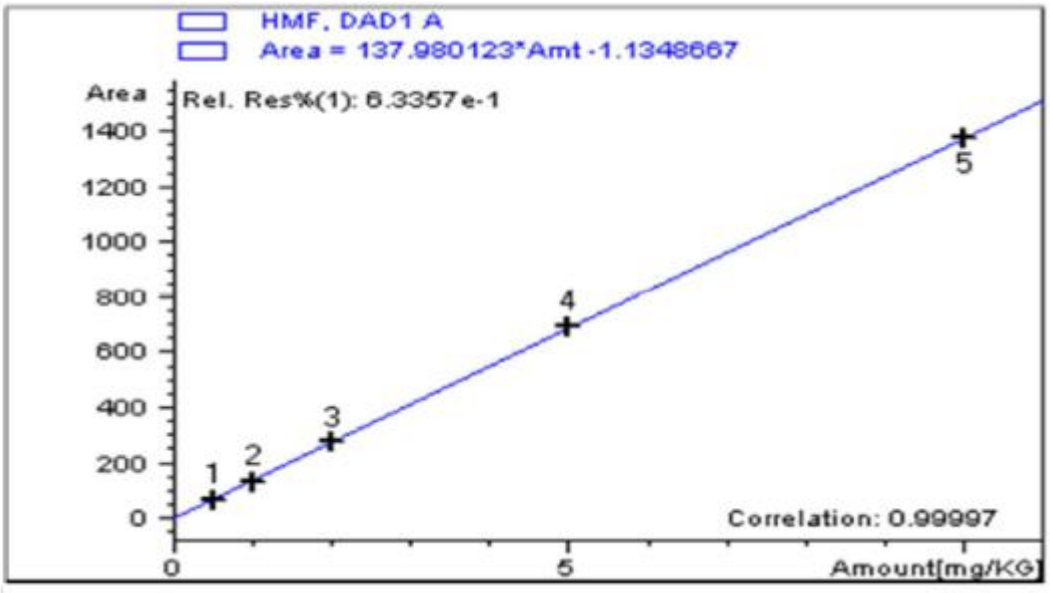
Ek Tablo 9. Sert Şeker Duyusal Analiz Formu Örneği

TARİH: 18.01.2017 (19. Hafta Duyusal Analiz Sonuçları)

1 numaralı Çilek Aromalı Lolipop Numunesi	Duyusal Özellikler		
	Aroma Tadı	Görünüş	Renk
1.Panelist	8	6	5
2.Panelist	9	7	6
3.Panelist	9	7	2
4.Panelist	9	7	3
5.Panelist	7	5	3
6.Panelist	8	6	5
7.Panelist	8	6	5
8.Panelist	7	5	3
9.Panelist	7	5	2

0-3 kabul edilemez, 4-7 orta, 8-10 iyi

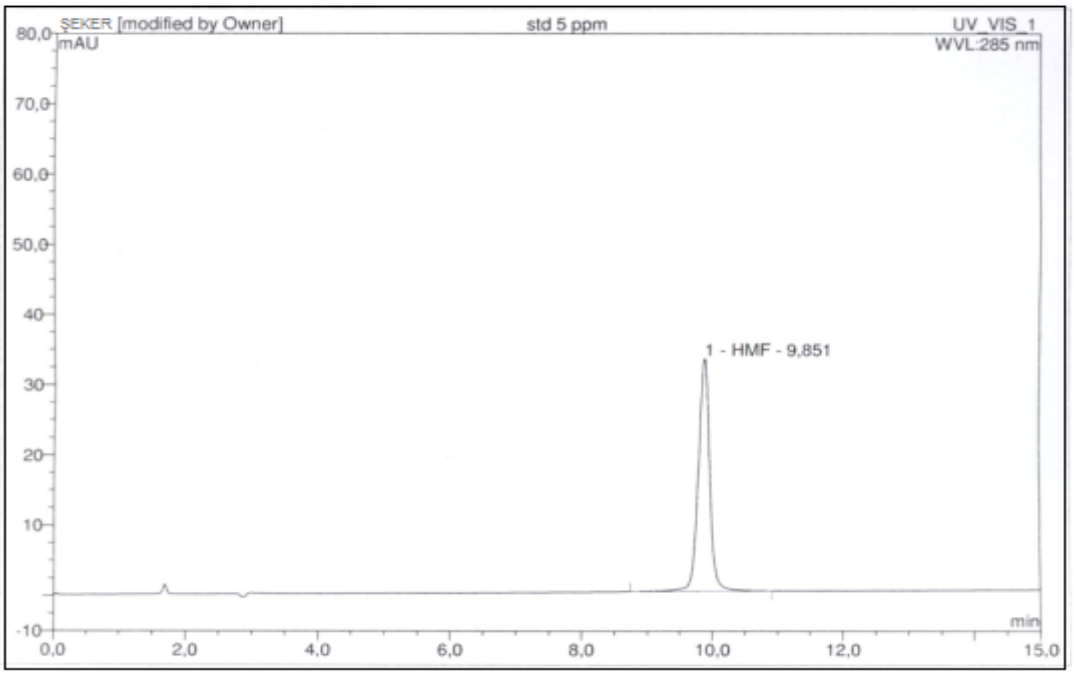
Ek Şekil 5. HMF standartlarına ait kalibrasyon grafiği



Ek Tablo 10. HMF alıkonma zamanları ve alanları

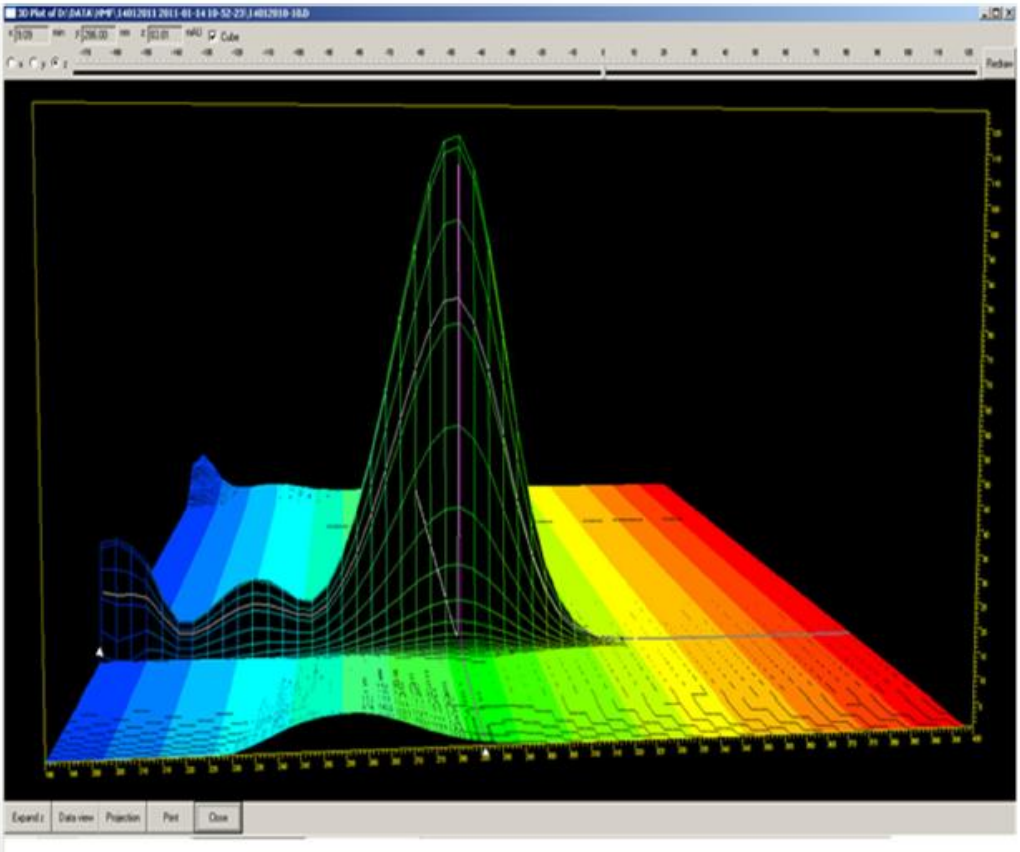
Ölçüm	Alıkonma (dakika)	Alan
1	9.790	6.857
2	9.851	6.786
3	9.843	6.726
4	9.880	6.721
5	9.871	6.719
6	9.827	6.713
Ortalama	**9.843 ± 0.032**	**6.7536 ± 0.057**

Ek Şekil 6. HMF alıkonma zamanına ait HPLC kromatogramı

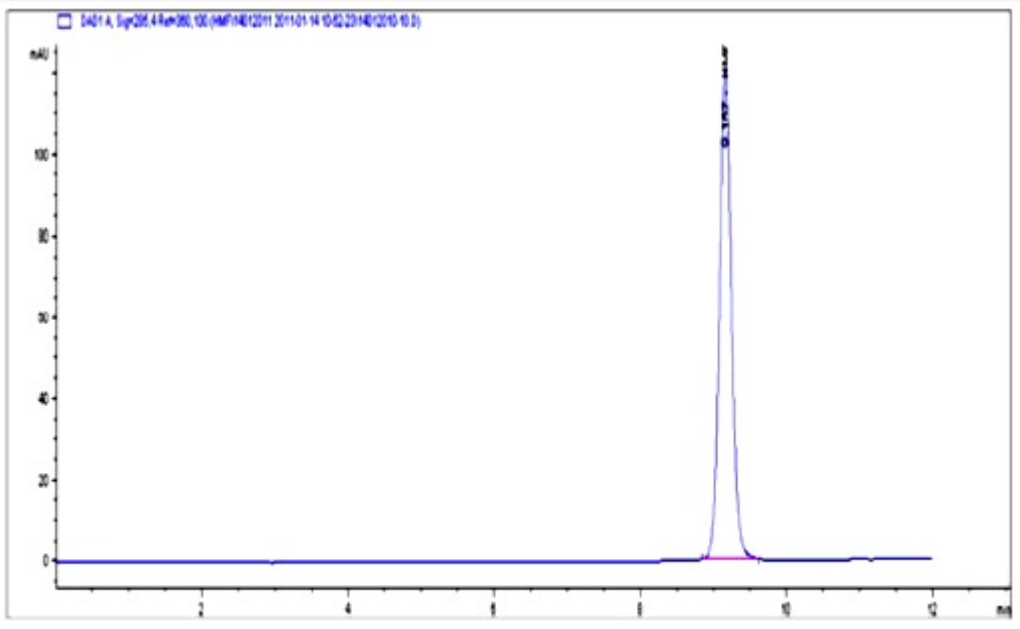


Ek Tablo 11. HMF standartlarına ait yükseklikler ve alanlar

HMF (mg/kg)		
Tekrar	Derişim	Alan
1.seviye	0.5	68.29
1.seviye	0.5	68.82
1.seviye	0.5	68.50
2.seviye	1	131.72
2.seviye	1	131.61
2.seviye	1	131.29
3.seviye	2	274.17
3.seviye	2	273.58
3.seviye	2	273.98
4.seviye	5	695.96
4.seviye	5	694.83
4.seviye	5	696.49
5.seviye	10	1375.69
5.seviye	10	1379.55
5.seviye	10	1380.51

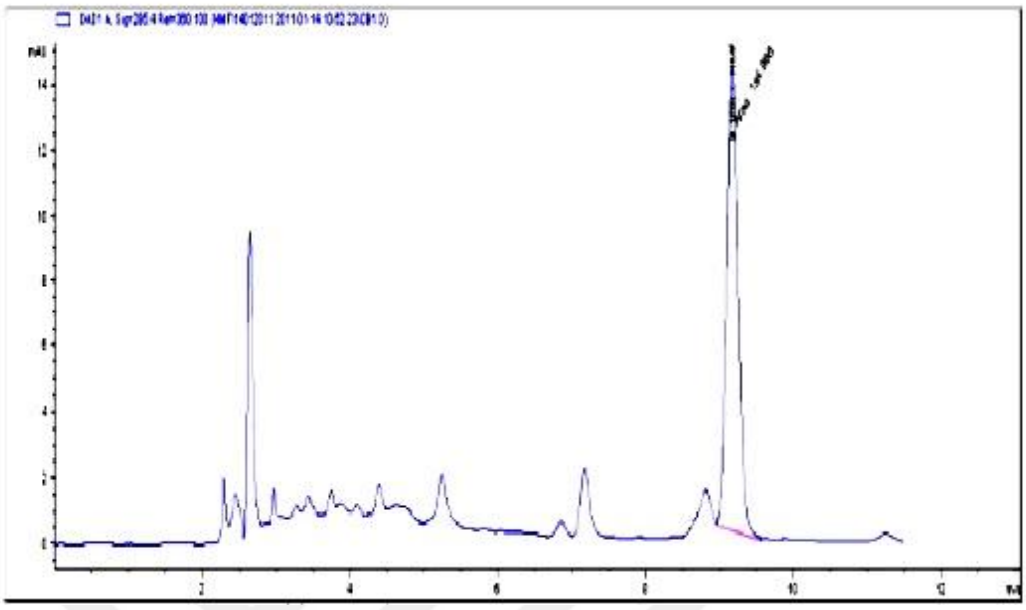


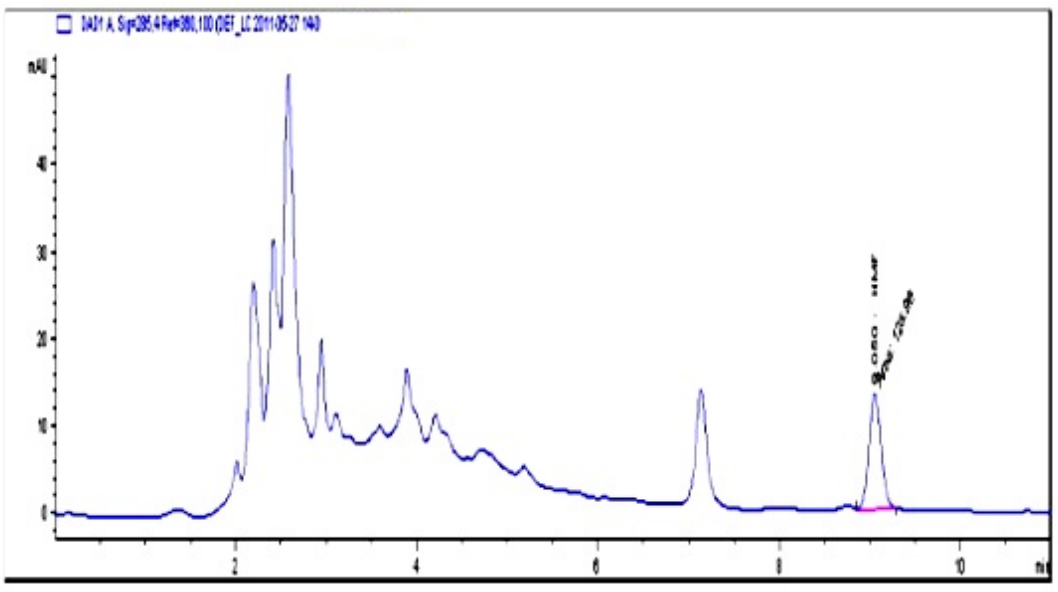
HMF için 3 boyutlu kromotogramı

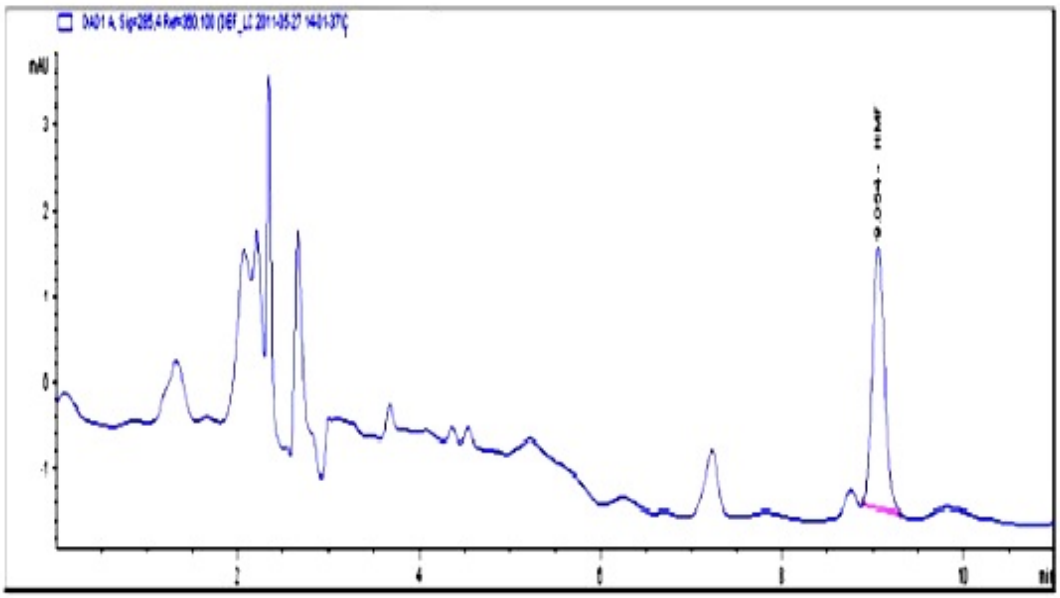


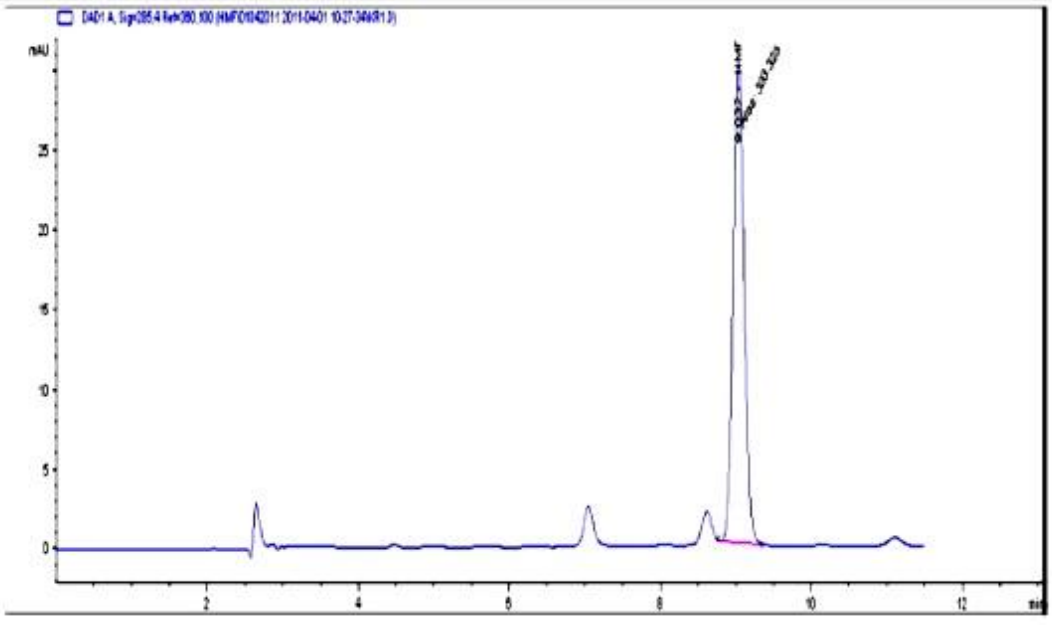
HMF standardı için kramotogram

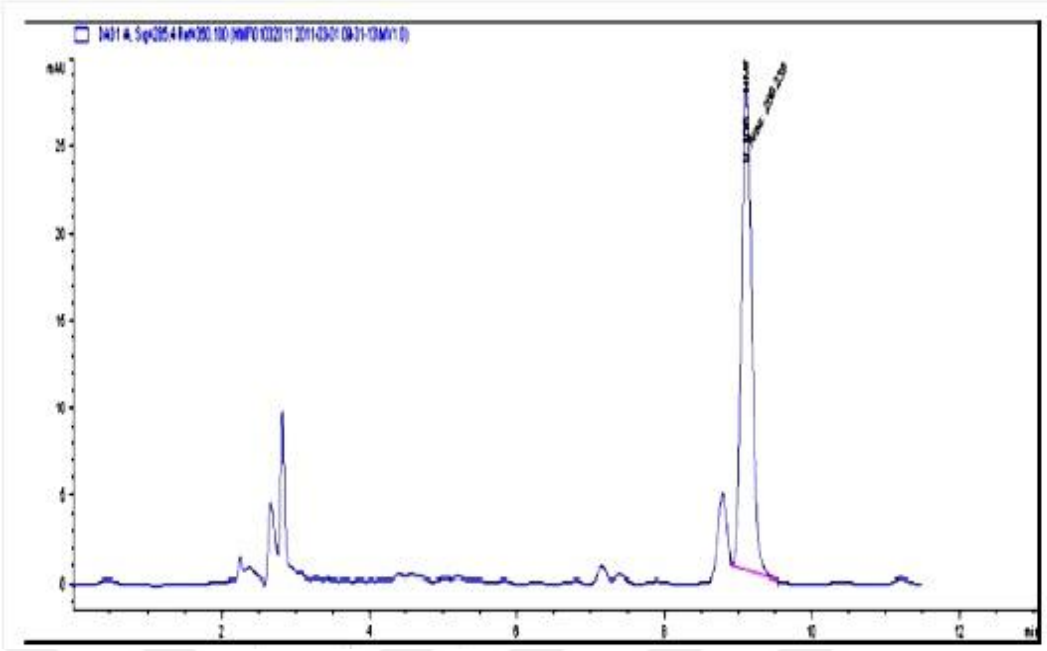
Ek Şekil 7. Bazı Sert Şeker örneklerine ait HMF kromatogramları

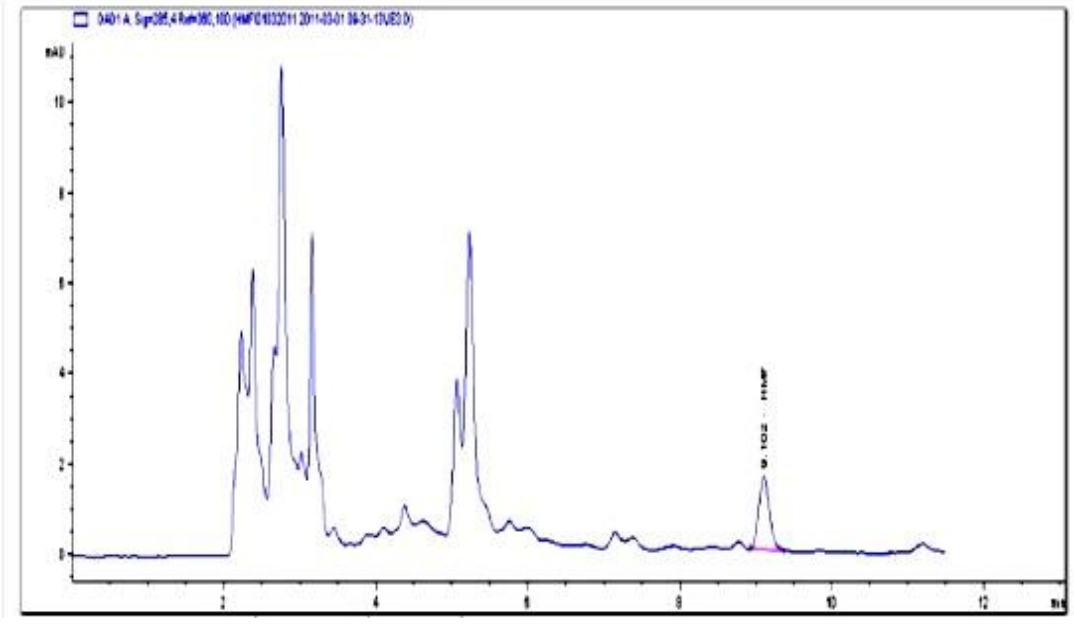


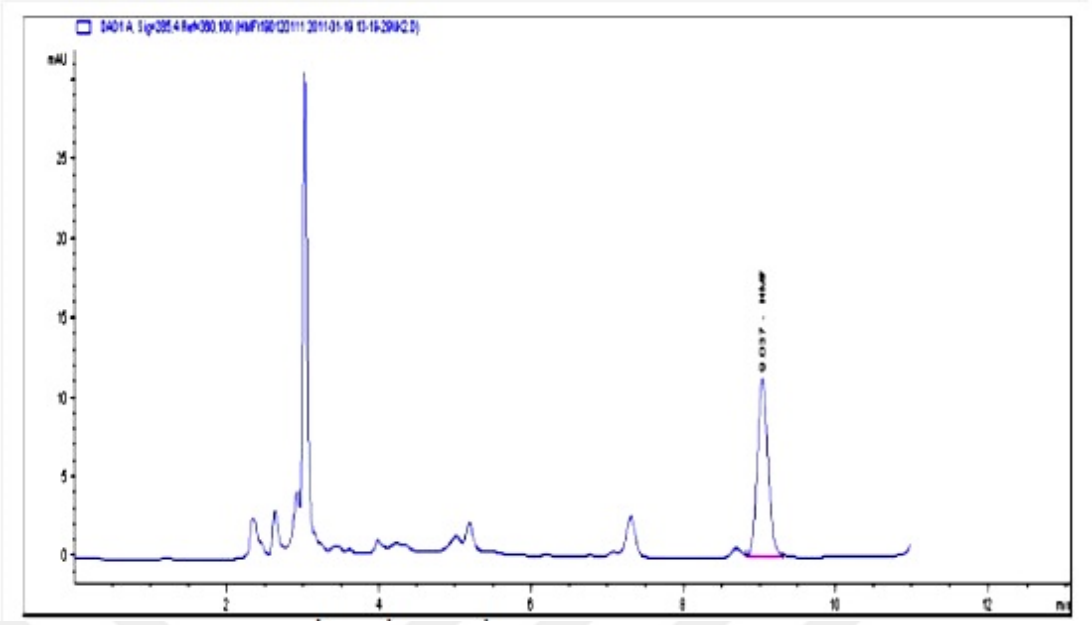


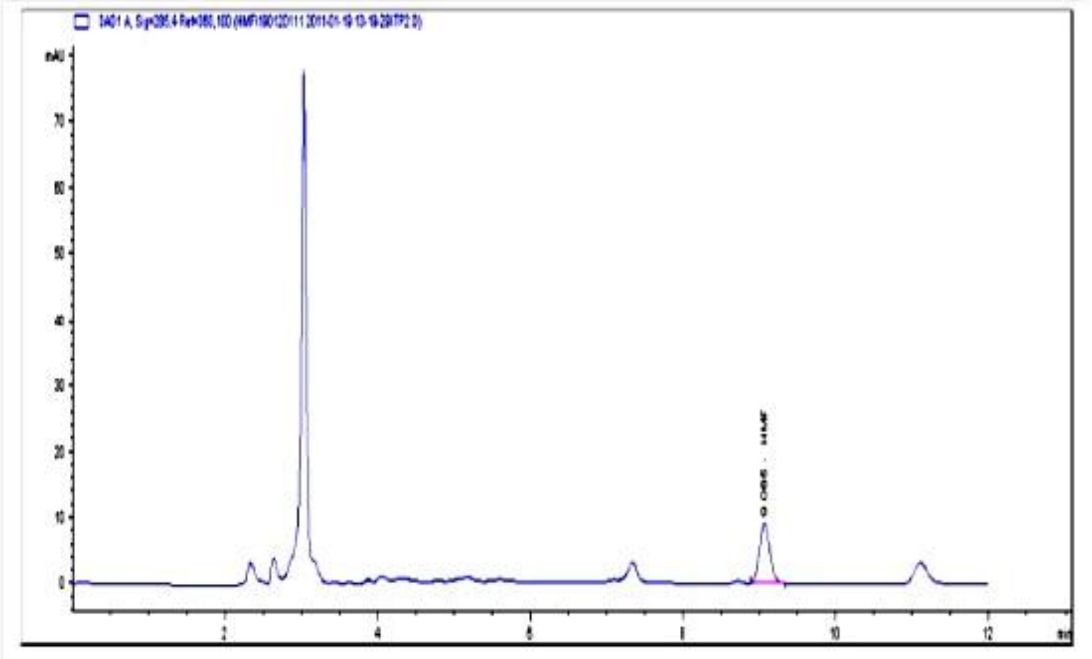

mAU

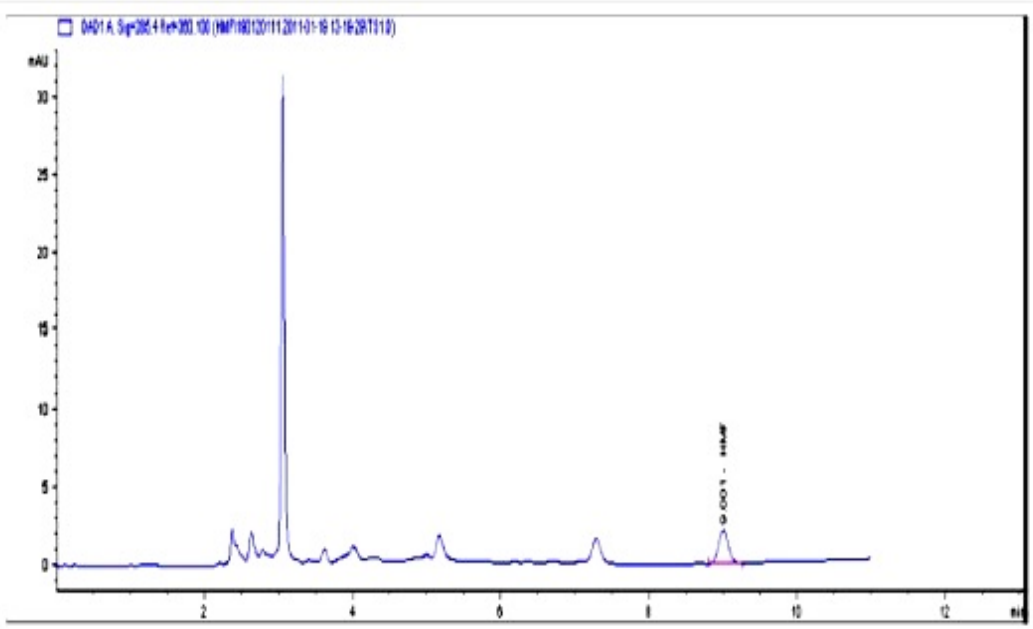

mAU

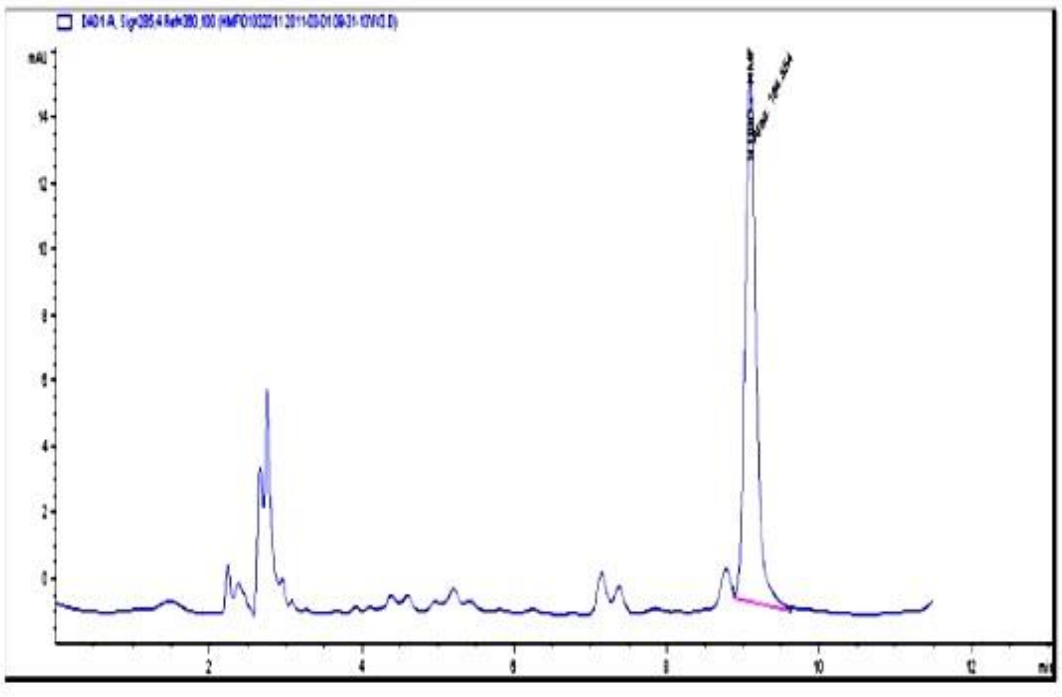





mAU
25
20
15
10
5
0
2
4
6
8
10
12


mAU
70
60
50
40
30
20
10
0
2
4
6
8
10
12


mAU
30
25
20
15
10
5
0
2
4
6
8
10
12


mAU
14
12
10
8
6
4
2
0
2
4
6
8
10
12

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yakup ŞEN

Doğum Yeri ve Yılı : Konya, 1981

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

E-posta : yaksen@mynet.com

Eğitim Durumu

Lise: Akşehir Anadolu Lisesi, 1992-1999

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 2001-2005

Yüksek Lisans: Celal Bayar Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 2015-2017

Mesleki Deneyim

Kurum bilgisi: Akaş Akbalık Gıda Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi, 2007-2015

Kurum bilgisi: Kervan Gıda Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi, 2015-halen devam ediyor.