

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA SEKTÖRÜNDE KULLANILAN KAKAONUN
KALİTESİNİN BELİRLENMESİNDE KULLANILAN
ANALİZ YÖNTEMLERİ**

Kimyager Serpil ŞİT

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Biyokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İnci ARISAN

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAKAO.....	3
2.1 Kakaonun Tarihçesi.....	5
2.2 Kakaonun Ekimi.....	5
2.3 Kakaonun Hasadı.....	6
2.4 Kakaonun Fermantasyonu.....	6
2.4.1 Kurutucu Platformda Kürlenme.....	7
2.4.2 Sepette Fermantasyon.....	7
2.4.3 Yığın (Küme Halinde) Fermantasyon.....	7
2.4.4 Kutuda Fermantasyon.....	8
2.4.5 Sandık Bölmelerinde Fermantasyon.....	8
2.5 Fermantasyon Sırasında Meydana Gelen Kimyasal Değişiklikler.....	9
2.6 Kakaonun Kurutulması.....	10
2.7 Kakaonun Temizlenmesi.....	10
2.8 Kakaonun Kavrulması.....	10
2.9 Kakao Alkalizasyonu.....	11
2.9.1 Polifenoller.....	11
2.10 Kakao Çekirdeğinin Kimyasal Bileşimi.....	13
2.10.1 Teobromin.....	15
2.10.2 Kafein.....	16
2.11 Kakaonun Yarar ve Zararları.....	17

3.	KAKAO KİTLESİ (LİKÖRÜ) VE TOZU.....	18
4.	KAKAO YAĞI.....	21
4.1	Kakao Yağının Kullanım Alanları.....	24
5.	MATERYALLER.....	25
5.1	Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	25
5.2	Kullanılan Kimyasallar.....	26
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	27
6.1	Çalışma Ortamı.....	27
6.2	Kakao Çekirdeği Analizleri.....	27
6.2.1	Kakao Çekirdeği Kesme Testi.....	27
6.2.2	Kakao Çekirdeği Nem Tayini.....	27
6.2.3	Kakao Çekirdeği Kabuk Tespiti.....	27
6.2.4	Kakao Çekirdeği Yağ Miktarı Tayini.....	27
6.2.5	Kakao Çekirdeği pH Tayini.....	28
6.2.6	Kakao Çekirdeği Serbest Yağ Asidi (FFA) Tayini.....	28
6.3	Kakao Tozu Analizleri.....	28
6.3.1	Kakao Tozu Nem Tayini.....	28
6.3.2	Kakao Tozu İncelik Tayini.....	29
6.3.3	Kakao Tozu Yağ Miktarı Tayini.....	29
6.3.4	Kakao Tozu pH Tayini.....	29
6.4	Kakao Likörü Analizleri.....	30
6.4.1	Kakao Likörü Nem Tayini.....	30
6.4.2	Kakao Likörü İncelik Tayini.....	30
6.4.3	Kakao Likörü Yağ Miktarı Tayini.....	30
6.4.4	Kakao Likörü pH Tayini.....	30
6.4.5	Kakao Likörü Serbest Yağ Asidi (FFA) Tayini.....	30
6.5	Kakao Yağı Analizleri.....	31
6.5.1	Kakao Yağı Nem Tayini.....	31
6.5.2	Kakao Yağı Serbest Yağ Asidi (FFA) Tayini.....	31
6.5.3	Kakao Yağı Sabun Miktarı Tayini.....	31
6.5.4	Kakao Yağı Sabunlaşma Sayısı Tayini.....	31

7.	SONUÇLAR.....	33
7.1	Kakao Tozu Çalışmaları.....	33
7.1.1	Kakao Tozu Nem Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	33
7.1.2	Kakao Tozu İncelik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	33
7.1.3	Kakao Tozu Yağ Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	34
7.1.4	Kakao Tozu pH Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	35
7.2	Kakao Likörü Çalışmaları.....	35
7.2.1	Kakao Likörü Nem Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	35
7.2.2	Kakao Likörü İncelik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	36
7.2.3	Kakao Likörü Yağ Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	37
7.2.4	Kakao likörü pH Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	37
7.2.5	Kakao Likörü Serbest Yağ Asidi (FFA) Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	38
7.3	Kakao Yağı Çalışmaları.....	39
7.3.1	Kakao Yağı Nem Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	39
7.3.2	Kakao Yağı Serbest Yağ Asidi (FFA) Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	39
7.3.3	Kakao Yağı Sabun Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	40
7.3.4	Kakao Yağı Sabunlaşan Madde Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	41
8.	TARTIŞMA.....	42
	KAYNAKLAR.....	44
	ÖZGEÇMİŞ.....	48

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
Ca	Kalsiyum
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
CH ₃ OH	Metanol
Fe	Demir
g	Gram
HCL	Hidroklorik asit
kg	Kilogram
KOH	Potasyum hidroksit
l	Litre
mg	Miligram
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
ml	Mililitre
N	Azot
Na	Sodyum
P	Fosfor
S	Kükürt
μ	Mikro

KISALTMA LİSTESİ

ADP	Adenozin difosfat
ca	Canlı Ağırlık
dak	Dakika
FFA	Serbest yağ asidi
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
S.M	Sabunlaşan madde

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kakao meyvesi.....	3
Şekil 2.2	Kakaonun kurutulması.....	10
Şekil 3.1	Kakao likörü.....	18
Şekil 3.2	Kakao pres keki.....	19
Şekil 3.3	Kakao tozu çeşitleri.....	19
Şekil 4.1	Kakao yağı.....	21
Şekil 4.2	Kakao yağı üretim akış şeması.....	23

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	1937 yılına ait kakao çekirdeği kimyasal bileşimi.....	13
Çizelge 2.2	1965 yılına ait kakao çekirdeği kimyasal bileşimi.....	14
Çizelge 2.3	1981 yılına ait kakao çekirdeği kimyasal bileşimi.....	14
Çizelge 3.1	Kakao tozundaki mineral bileşenler.....	20
Çizelge 5.1	Kullanılan kimyasal maddeler.....	26
Çizelge 7.1	Kakao tozunun nem ölçüm değerleri.....	33
Çizelge 7.2	Kakao tozunun incelik ölçüm değerleri.....	34
Çizelge 7.3	Kakao tozunun yağ ölçüm değerleri.....	34
Çizelge 7.4	Kakao tozunun pH ölçüm değerleri.....	35
Çizelge 7.5	Kakao likörünün nem ölçüm değerleri.....	36
Çizelge 7.6	Kakao likörünün incelik ölçüm değerleri.....	36
Çizelge 7.7	Kakao likörünün yağ ölçüm değerleri.....	37
Çizelge 7.8	Kakao likörünün pH ölçüm değerleri.....	38
Çizelge 7.9	Kakao likörünün FFA ölçüm değerleri.....	38
Çizelge 7.10	Kakao yağının nem ölçüm değerleri.....	39
Çizelge 7.11	Kakao yağının FFA ölçüm değerleri.....	40
Çizelge 7.12	Kakao yağının sabun ölçüm değerleri.....	40
Çizelge 7.13	Kakao yağının S.M ölçüm değerleri.....	41

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmam sırasında ilgisini, güler yüzünü ve anlayışını esirgemeyen, her konuda bilgisi ve deneyimi ile çalışmamı yönlendiren, değerli zamanını ayıran sevgili Hocam Prof. Dr. İnci Arısan'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmamı yürüttüğüm Altınmarka Gıda San. Kalite Kontrol Laboratuvarı'na ve bana verdiği manevi destekten dolayı arkadaşım Akife SEVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman maddi, manevi desteğini benden esirgemeyen aileme ve kuzenim Sibel KOÇ' a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Kakao (*Theobroma cacao*) 4-8 metre boyunda ağaçlarda yetişen, ebegümeçigiller familyasından bir bitki türüdür.

Kakao çekirdeği birleşiminde; purinalkaloitler (teobromin, kafein, teofilin) , fenollü bileşikler (epikateşin) , lipidler (yağ asitleri; oleik asit, palmitik asit) , proteinler (albuminler, globulinler) , aminoasitler ile az miktarda azotlu bileşikler içerir.

Kakao iştah açıcı , idrar söktürücü olarak çeşitli alanlarda kullanılır. Ancak en fazla çikolata ve içecek üretiminde kullanılır. Çikolatanın kandaki serotonin düzeyini yükselttiği ve iyi bir antidepresan olduğu son on yılın önemli bilgileri arasındadır. Araştırmalar aynı zamanda kakao yağının mevcut kolesterol düzeyinin yükselmesine neden olmadığını ispatlamıştır. Bunun da nedeni içerdiği yüksek stearik asit içeriğidir.

Bu çalışma ile kakao ve kakaodan elde edilen ürünlerin (yağ, likör) çeşitli analiz yöntemleri ile incelenmesi hedeflenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kakao , kakao çekirdeği , kakao yağı , analiz yöntemleri

ABSTRACT

Cacao(*Theobroma cacao*) is a kind of plant from Sterculiaceae family which grows at trees of 4-8 m height.

The cacao bean combination includes; purinalkaloids(theobromine, caffeine, theophiline), phenol combinations(epicatechin), lipids (triglycerids; oleic acid, palmidic acid, fatty acids), proteins, aminoacids(albumins, globulins) with little amounts of nitrogenous compounds.

Cacao is used at different fields as appetizer and urine extractor ; but mostly it is used in production of chocolate and beverages. It is among the most important facts of last decade that the chocolate increases the serotonin level in blood and is a good anti-depressant. The studies also proof that the cacao butter doesn't cause the increase in the present cholesterol level. The reason for that it consists of a high amount of stearic acid.

With this study,it is targetted to examine the cacao and the products derived from cacao (butter, liquor) with various analysis techniques.

Keywords: Cacao , cacao bean , cacao butter, analysis techniques.

1.GİRİŞ

Kakao doğal yetiştirme alanı Güney Amerika olmakla beraber, Tropiklerin genelinde yetiştirilmektedir. Teobromin adlı bir alkaloid eldesinde ve kakao yağı eldesinde kullanıldığı gibi, kakaonun tohumları da çikolata yapımında kullanılmaktadır.

Kakao, dünya çapında 70 bin kilometrekarenin üzerinde bir ekim alanına sahiptir. Üretimin %40'ını gerçekleştiren Fildişi Sahilleri'ni, %15'er payları ile Gana ve Endonezya izlemektedir. Diğer kakao üreticileri, küçük miktarlarda olmakla beraber, Brezilya, Nijerya ve Kamerun'dur.

Kakaonun ana üreticisi Afrika kıtasıdır. Her yıl milyonlarca küçük çiftlikte dünyanın kakao mahsulünün %70'i hasat edilir. Kakao özgün olarak Latin Amerika'nın yağmur ormanlarında yetişmesine rağmen dünyada en çok mahsul günümüzde Afrika ve Asya'dan sağlanmaktadır. Afrika'da kakao ekiminin başlangıcı 18. yüzyılın sonuna rastlar. Mükemmel kalitesi olmasına rağmen haşerata karşı çok hassas olması sebebiyle toprağa kök salamaz. Daha sonraki yıllarda daha dayanıklı ama kalitesi daha düşük kakao türleri ortaya çıkar. Böylece kakao sanayileşme çağında dünya çapında artan taleplerle karşılaşır.

Endonezya ve Malezya'daki yüksek verimli tarlalarda işlemek için kakao ürününün, kauçuk ve hurma ürünleri ile yer değiştirmesi üretim faaliyetlerini hızlandırmıştır. Bu durum Malezya ve Endonezya'nın ekonomik refahına büyük katkı sağlayıp, artmasına neden olmuştur[1].

İnsan sağlığını korumak için, tüketime sunulacak kakao çekirdeklerinin çeşitli özellikleri incelenmelidir. Kakao çekirdekleri kendine özgü tat, koku ve renkte olmalı; böcek yenikli, çimlenmiş, isli, yabancı tat ve kokulu çekirdek sayısı %6 dan; küflü çekirdek sayısı %4 ten, arduvaz görümlü çekirdek sayısı %8 den fazla olmamalı; canlı veya ölü böcek, kemirici hayvan kalıntıları ve yabancı maddeler bulunmamalı; nem miktarı ağırlıkça en çok %7.5 olmalıdır (Türk Gıda Kodeksi).

Türkiye çikolatalı mamuller ihracatı genel olarak incelendiğinde; 1993 yılına kadar bu tür ürünlerin başta Türk insanının yoğun olarak yaşadığı Avrupa ülkeleri ve bazı Orta Doğu ülkeleri olmak üzere sınırlı sayıda ülkeye ihraç edilmekteydi. Ancak Sovyetler Birliği'nin dağılmasından sonra eski Sovyet Cumhuriyetlerinden gelen yoğun talep sonucu ihracat bu ülkelere yönelmiştir. Söz konusu ülkelere, o yıllarda bankacılık ve kambiyo sistemi

yetersizdi. Avrupalı üreticilerin yönelmediği bu pazarlarda özel sektör gelişmemiştir. Türk ihracatçıların riskli olmasına rağmen bu pazarlara girmeleri, Türk ihraç ürünlerine bu pazarlarda birkaç yıl boyunca önemli talepler doğmasıyla sonuçlandı. Özellikle 1993-1996 yılları arasında söz konusu pazarlara gerçekleştirilen önemli ölçüde çikolatalı mamul ihracatı ile ani bir yükseliş yaşanmış ve bu yıllar arasında şekerli ve çikolatalı mamuller sektörü Türkiye'nin en hızlı büyüyen sektörlerinden biri haline gelmiştir. Serbest piyasa ekonomisine geçen eski Sovyet Cumhuriyetleri'nde mevzuatların tam olarak düzenlenmesi, tüketici haklarının korunması ve ithalatla ilgili mevzuatlarını sağlamlaştırılmaları ile birlikte kalitesiz ürünlerin ihracatları azalmıştır. İhraç edilen bazı kalitesiz ürünlerin getirdiği imaj kaybı ve bu ülkelerde bankacılık ve kambiyo sisteminin gelişmesiyle birlikte Avrupalı üreticilerin de pazara girmeye başlamaları sonucu, eski Sovyet Cumhuriyetlerine yönelen şekerli ve çikolatalı mamuller ihracatı değer kaybetmeye başlamıştır. Son yıllarda bu pazarlarda yaşanan ekonomik sıkıntılar ve çeşitli ülkelerin ithalatlarına getirdikleri engellemeler, ihracatımızda yaşanan değer kaybının çok daha fazla artmasına neden olmuştur. Ancak bu pazarlar Türkiye için halen potansiyel pazarlardır[2].

Bu çalışmada gıda sektöründe kullanılan kakaonun kalitesinin belirlenmesi için yapılan analizlerin uluslar arası düzeyde olduğunun ispatlanması amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, kakao analiz yöntemlerinin tekrarlanabilir olduğu ve bu yöntemlerle yapılan analizlerin doğrusal olduğu kanıtlandı.

2.KAKAO

Kakao (*Theobroma cacao*) 4-8 metre boyunda ebegümeçigiller familyasından bir bitki türüdür.



Şekil 2.1 Kakao meyvesi

Doğal yetişme alanı Güney Amerika olmakla beraber, Tropiklerin genelinde yetiştirilir. Kakao ağacı Amazon ve Orinoco ırmaklarının havzalarının yükseltilerinde yetişir. Kakao ağacının üç farklı türü bulunmaktadır. Bunlardan ilk ikisi Criollo ve Forastero dur (Morris, 1882). Daha sonra üçüncü tür olan Trinitario bunların arasına eklenmiştir (Cheeseman, 1944). Criollo türü, kakao ağaçlarının prensi olarak bilinir ve çok ince kabuklu meyveler verir. Kakaosu solgun renkte ve kendine has bir aromaya sahiptir. Bu tür az mahsul verir ve aynı zamanda çok narindir.

Forastero daha dayanıklı, ekimi daha kolay olan ve daha fazla ürün veren bir ağaç türüdür. Kakao meyveleri daha kalın ve kaba kabukludur ve keskin aromaya sahiptir. Forastero ağacından elde edilen kakaoya çoğu zaman dökme (yığma) kakao adı verilir çünkü çikolataya tipik ve tanınan temel kokusunu verir. Bu nedenle bu kakao çikolataların çoğunluğundaki temel maddedir ve çoğu zaman kakao karışımının %80'ini oluşturur.

Trinitario , diğer iki ağacın melezidir ve her ikisinin özelliklerine sahiptir: keskin ama rafine bir aromaya sahiptir ve en önemlisi, ekimi çok kolaydır (Toxopeus, 1985).

Kakao tohumunun birleşiminde; % 2-3,5 Purinalkaloidler (% 1,5-3 ünü teobromin, % 0,2-0,3 kafein ve çok az miktarda teofilin içerir), % 10-15 fenollü bileşikler, % 50 lipidler (% 95-99 trigliseritler ve % 0,5-2 serbest yağ asitlerinden oluşur), % 10-15 proteinler ve aminoasitler ile az miktarda azotlu bileşikler bulunur[3].

Kakao tohumlarında yaklaşık %9 oranında karbonhidrat bulunur. Taze kakao çekirdekleri %2-4 oranında serbest şeker içerir (Forsyth ve Quesnel, 1963; Reineccius vd., 1972). Aynı zamanda az miktarda galaktoz, rafinoz, inositol gibi şekerleri de içerir (Berbert, 1979). Bu şekerler kakao çekirdeğinin fermantasyonu sonucu çeşitli değişikliklere uğrar. Sukroz miktarı iyi fermente edilmiş çekirdeklerde sıfıra kadar gidebilir buna karşı fruktoz ve glukoz miktarlarında artış olur. İyi fermente edilmemiş kakao çekirdeklerinde ise yaklaşık %1 oranında sukroz mevcuttur (Bracco vd., 1969). %5 oranında bulunan nişasta ise fermantasyon işlemi ile değişikliğe uğramaz.

Kakao mineraller bakımından çok zengin bir üründür (Aremu ve Abara, 1992). Kakao tozunun mineral birleşiminde ; potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, demir, fosfor, çinko bulunur (CMA, 1997).

Kakao çekirdeği çeşitli işlemlere tabi tutularak kakao yağı, tozu ve likörü elde edilir. Üretilen bu ürünler çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

2.1 Kakaonun Tarihçesi

Kakao çekirdeği Aztekler ile başlar. Aztekler , o yıllarda kakao çekirdeğini bir içecek olarak değerlendirdirler.

Amerika'yı keşfeden Christoph Colomb ve ekibi 1515'te Aztek ülkesine vardıklarında ilk defa 'beyaz adam' gören Aztekler onlara sıvı çikolata ikram eder. Kakao tohumlarının ticari potansiyelini ilk gören, büyük İspanyol kaşif Hernando Cortes olur.

Meksika'yı keşfi sırasında Cortes, Aztek kızıldirililerinin kakao tohumları ile sıcak içecek anlamına gelen 'Chocolat' adlı bir içecek hazırlayıp içtiklerini gözlemler. 1520 yılında , yani Meksika'nın Cortes tarafından istila edilmesinden bir yıl sonra kakao çekirdekleri gemilerle İspanya' ya gönderilir. Amerika kıtasının keşfi ile kakao çekirdekleri İspanyollar aracılığı ile Avrupa'ya taşınır.

1800'lü yıllarda İspanya'da kakao çekirdeği kavrulup ezilerek şeker ve baharat ilavesi ile yapılan içecek, İspanyol ariktokrasisi arasında ün yaparak Avrupa'da yayılmaya başlar. 1657 yılında İngiltere'de sadece çikolata servisi yapan yerler açılır.

2.2 Kakaonun Ekimi

Theobroma cacao adı verilen kakao ağacı, ekvatorun 10 derece kuzeyi ve 10 derece güneyi arasındaki sıcak ve rutubetli ekvator kuşağında yetişir. Ağacın kaynağı konusunda farklı görüşler olmasına rağmen izi Venezuela, Honduras ve Meksika'nın tropik bölgelerine sürülebilir. Bazılarına göre özgün olarak Amazon yağmur ormanlarında , diğerlerine göre ise Meksika'da yetişmiştir. Her geçen gün daha güçlenen bilimsel kanıtlara göre kakao ve çikolatanın gerçek beşiği Honduras'daki Uluva vadisidir. Bugün ise kakao , ekvator etrafındaki dar bir kemer içinde olmakla birlikte küresel olarak ekilmekte; bunlar Afrika, Asya ve Latin Amerika'da bulunan yağmur ormanlarında özenle ekimi yapılan alanlardır [1].

2.3 Kakaonun Hasadı

Fildişi sahili gibi Afrika ülkelerinin çoğunda esas hasat dönemi Ekim ve Mart ayları arasında, ara hasat dönemi ise Mayıs ile Ağustos ayları arasındadır. Yılda iki, üç defa hasatı yapılır, olgunlaşan meyveleri toplanır ve bir , iki gün tam olgunlaşması için özel kasalarda bekletilir.

2.4 Kakaonun Fermantasyonu

Kakao zarfları hasat edilir ve çekirdeklerin çıkması için yarıılır. Çekirdekler bir posa içine gömülür. Zarflar kırıldığı zaman çekirdek ve posa sterildir fakat zarflardan, çalışanların ellerinden, böceklerden, taşıma amacıyla kullanılan tanklardan vb. gelen çeşitli mikroorganizmalar tarafından kontamine olurlar.

Çekirdeği çevreleyen posa, çekirdekte renk ve aroma gelişmesi için bir fermantasyon işlemine tabi tutulur. Posanın ilk baştaki anaerobik, düşük pH'lı ve yüksek şekerli durumu maya aktivitesine uygundur. Uygulanan bazı çalışmalar fermente olan kakaoda 24 suş maya olduğunu ortaya çıkarmıştır. Diğer bir çalışma ise 16 tür tanımlamıştır. Fermantasyon işlemi mayaların posa içindeki şekeri alkol ve karbondioksit'e dönüştürmesi ile başlar. Daha sonra bakteriler alkolü, laktik aside okside ederler ve sonrasında koşullar daha aerobik hale dönüştüğünde asetik asit oluşur. Bu olay ile ısı oluşturur ve ilk 24 saat içerisinde sıcaklık yükselir. Posa kırıldığı ve dışarı aktığı zaman, bakteriler fermantasyon tamamlanana kadar aktivitesini sürdürmeye devam eder. Kakao fermantasyonunda bulunan mayalar toprak, ağaç vb. gibi çevredeki ortamlardan gelirler. Bu aşamada en sık bulunan türler *Saccharomyces spp* 'dir(kısmen de *S. cerevisiae* , *Candida krusei* , *Kloeckera apiculata* , *Pichia fermentans* , *Hansenula anomola* ve *Schizo-saccharomyces pombe*).Yapılan çalışmalar mayaların fermantasyon esnasında çok hızlı bölündüğünü ve kurutma ile depolama aşamalarında canlılığına devam ettirebildiklerini göstermiştir. Depolanmış çekirdekte gram başına 107 maya hücresi bulunmuştur. Fermantasyondan sonra kakao çekirdekleri kurutulur.

Daha sonraki işlem esnasında, çekirdekler temizlenir ve kabukların ayrılması için termal ön işleme tabi tutulur. Termal ön işlemin bir formunda infrared teknolojisi kullanılır ve burada çekirdekler akışkan yatakta veya titreşimli taşıyıcı üzerinde infrared radyasyonuna tabi tutulur. Su çekirdek yüzeyinde birikir ve kabuğu çatlatır. Yüksek yüzey sıcaklığı özellikle maya ve diğer mantarlar gibi mikrobiyal kontaminasyon miktarında azalma sağlar.

Çekirdekler daha sonra kabuklarından ayrılır ve kavrulurlar. Kavurmadan sonra çekirdekler öğütme işlemi ile kakao kitlesine dönüştürülür.

Kakaoda var olan doğal değişkenlikten ötürü kakao kitlesinin kalitesi önemlidir. Kakao kitlesi için kalite kriteri gramında bulunan maya sayısını içerir – maksimum 50 ve alkali kakao tozu için – 100 limitle birlikte normal maksimum 50 dir (Hoskin ve Dimick, 1994).

Kakao çekirdekleri için çeşitli fermantasyon yöntemleri mevcuttur. Bunlardan bazıları şöyledir :

2.4.1 Kurutucu Platformda Kütleme

Ekvatorda çok kullanılan bir yöntemdir (Arriba kakao üretiminde). Podlar ayrıldıktan sonra taze çekirdekler platforma yığılır. Gün içinde yayılmış durumda kurumaya bırakılır, gece tekrar yığın haline getirilir. İyi ürün elde edilir.

2.4.2 Sepette Fermantasyon

Batı Afrika’ da çok kullanılan bir yöntemdir. Örölmüş sepetlere yerleştirilen yaş çekirdekler palmiye yaprakları ile sarılır. 20 ile 200 kg arası partiler hazırlanır istenilen sıcaklığa fermantasyonun üçüncü gününde ulaşılır. Fermantasyon 6 ile 7 gün sürer , her gün çekirdekler karıştırılır ve sepetler değiştirilir. Küçük üreticiler için uygun bir yöntemdir.

2.4.3 Yığın (Küme Halinde) Fermantasyon

Muz kabuklarının üzerine çekirdekler yığılır ve üzerleri kabuklarla kaplanır. Kabukların altına bir platform yerleştirip topraktan ayrılmasını sağlamak tavsiye edilen bir yöntemdir. Mikrobiyal gelişmeyi engellemek ve fermantasyonu tamamlamak için yığınlar her gün karıştırılmalıdır. Çok iyi kalite kakao üretiminde kullanılan bir yöntemdir.

2.4.4 Kutuda Fermantasyon

Büyük çaplı üreticilerin tercih ettiği bir yöntemdir. Çekirdekler sert tahta kutulara yerleştirilir. Kutular farklı ölçülerdedir ancak tipik ölçü 1m×1m×1m dir. Kutuların taban kısımlarında delikler olmalıdır. Kutular bir günde doldurulur. Fermantasyon 4 ile 7 gün arası sürer. Çekirdekler bu süre zarfında bir kutudan diğerine aktarılır. Bu yöntem ile iyi kakao üretilebilir.

2.4.5 Sandık Bölmelerinde Fermantasyon

Bu yöntem yığın halinde yüzeydeki çekirdeklerde yığının merkezindekilere oranla daha koyu renk oluştuğu için yapılmaktadır. Tepsi şeklindeki sandıklar üzerine çekirdekler yerleştirilir, devamlı konum değiştirerek iyi havalandırma yapılmaya çalışılır. Tepsi muz yaprakları ile kaplanır. 24 saat sonra çuvala üstü kapatılır, 3 gün bu konumda kalır. Büyük ölçekli üretim için uygun değildir. Her çuvalın 3 ya da 5 tepside doldurulması ve 5 ya da 6 gün fermantasyon uygulanması tavsiye edilmektedir ve her tepsi 2 defa karıştırılmalıdır (Lehrian ve Patterson, 1983).

2.5 Fermantasyon Sırasında Meydana Gelen Kimyasal Değişiklikler

Fermantasyon esnasında toplam şeker miktarında düşüş, indirgeyen şeker miktarında artış gözlenir. Bunlar arasındaki değişme oranı fermantasyon derecesinin hesaplanmasını sağlayabilir. Fermantasyon sırasında sukroz, glukoz ve fruktoza dönüşür. Yapılan çalışmalarda fermente olmamış çekirdek niblerinde (Kakao çekirdeğinin kabuksuz etli parçaları) genelde sukroz oranının yüksek olduğu görülmüştür. Fermantasyonun 6. gününde sukroz tamamen hidrolize olur.

Nişasta oranının fermantasyon esnasında değişmesiyle ilgili herhangi bir delil bulunamamıştır.

Criolla 'ya oranla forastero türü çekirdeklerde daha fazla nitrojen bulunmaktadır. Forastero tipinde bulunan daha fazla protein içeriğinin artırılmış fermantasyon zamanıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar taze tohumlarda çok küçük oranlarda serbest aminoasit ve peptid bulunduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan çalışmada fermantasyonun ilk 2 gününde toplam nitrojende artış gözlenmiş , daha sonra fermantasyon sırasında düşüş meydana gelmiştir. Neden olarak ilk 2 günde kabuktan nibe azot geçişi tahmin edilmektedir. İyi fermente çekirdeklerde , fermantasyon sonrasında protein miktarında on kat düşüş meydana gelir.

Genel kanı fermantasyon sırasında yağın değişmediği yönündedir.

Çekirdekdeki uçucu asitlerden başta geleni asetik asittir. Toplamda oranı % 0.3 tür (uçucu asitlerin toplam oranı % 0.33 ile % 1.14 arasında değişmektedir). Uçucu olmayan asitlerin başında ise sitrik asit gelmektedir. Bunu tartarik, laktik ve fosforik asit takip eder (toplam oran % 1.04 ile % 5.25 arası değişmektedir). Uçucu yağ asitlerinin çekirdekte üretimi kuru mevsimde çok daha yüksek olmaktadır. Bu asitler çikolatada lezzet kaybına neden olur. Ayrıca fermente kakaoda fenolik bileşik ve flavanoidlerle yapılan araştırmalar fermantasyonda herhangi bir niteliksel değişikliğe uğramadıklarını göstermiştir. Aromatik asitler fermantasyon ve kavurmada oluşmaktadır (Lehrian ve Patterson, 1983).

2.6 Kakaonun Kurutulması

Fermantasyona uğramış kakao çekirdekleri güneşte ya da kurutma makinalarında kurutulurlar. Kurutma işlemine nem içeriği % 7'ye ininceye kadar devam edilir. Fermantasyon ve kurutma işlemiyle, tohum gömleği değişikliğe uğrar ve daha sonraki işlemlerde kolay ayrılabilir gevşek bir yapı kazanır.



Şekil 2.2 Kakaonun kurutulması

2.7 Kakaonun Temizlenmesi

Çekirdekler, taş, toprak, metal parçaları, çubuk ve dal parçaları ile diğer yabancı materyaller, aspiratör, elek ve manyetik ayırıcılarla ayrılırlar.

2.8 Kakaonun Kavrulması

Kavurma işlemi ile, nem içeriği düşürülür, tat ve renkte değişiklik olur. Kavurma sırasında, oluşan başlangıç lezzet bileşikleri kompleks bileşiklere dönüşerek gerçek kakao lezzetini veren uçucu asitler uzaklaştırılır, kabuk iyice gevrekleşir ve çekirdek içini etrafındaki yapışkan materyal parçalanarak, kabuğun içten ayrılması kolaylaştırılır. Ayrıca kavurma sırasında fermantasyon sonucu azalan şekerler yok olurken, artan şekerlerde azalma görülür (Rohan ve Stewart , 1966).

Kakao ürünlerinde tat en önemli bileşenlerden biridir ve kakao çekirdeklerinde kurutma ve fermantasyon süresince tat gelişir. Kavurma işlemi ile kakaonun sahip olduğu serbest aminoasitler, peptidler, indirgenmiş şekerler değişime uğrayarak kakaonun kendine özgü aromaya sahip olmasını sağlar (Misnawi, Jinap, Jamilah ve Nazamid , 2004 ; Barel, Leon ve Vincent, 1985; Mohr, Landschreiber ve Severin, 1976).

Kavurma işlemi, kesintili çalışan döner silindirik kazanlarda ya da kesintisiz çalışan kavurucu-soğutucu kombine sistemlerde yapılır. Orta derecede kavurma 135°C'de 30 dakikada yapılır (Altuğ ve Elmacı, 1998).

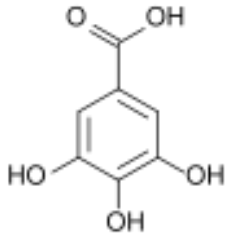
2.9 Kakao Alkalizasyonu

Likör haline gelen kakao çeşitli tanklarda, yüksek sıcaklık, basınç ve vakum altında sterilizasyon işlemine tabi tutularak, alkalizasyon işlemi gerçekleştirilir. Alkalizasyon ile kakaonun renk, tat ve kokusunda değişiklik meydana gelir. Renk etkisi çok karışıktır (Kleinert, 1972; Schenkel, 1973; Taneri, 1977; Dimick ve Hoskin, 1981; Richardson, 1982; Cook ve Meursing, 1984). Kakaonun renginde meydana gelen değişimler içindeki bileşenlere ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. Kakaodaki renk bileşenleri polihidroksifenoller ve bunların içinde en önemlisi epikateşindir. Flavonal sınıfına ait olan epikateşin, kan dolaşım sisteminde azot-oksit kimyasallarının seviyesini akut şekilde artırır. Azot-oksitlerin miktarında oluşacak artış damarların işlevselliğini artırır ve beyne giden kan dolaşımının rahatlamasını sağlar. Kanseri, şeker ve kalp rahatsızlıklarının azot-oksit duyarlı proseslere bağlı olduğu bilinmektedir. Alkalizasyon işlemi için çoğunlukla potasyum karbonat, amonyum karbonat gibi kimyasallar kullanılır. Renkler açık kırmızı ile siyah arasında değişiklik gösterir. Natürel kakao tozu ve likörü elde etmek için kimyasal kullanılmaz sadece su buharı kullanılmaktadır.

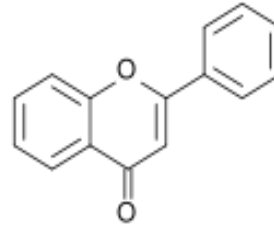
2.9.1 Polifenoller

Polifenoller her molekülde birden fazla fenol grubunun bulunduğu bileşiklerdir. Polifenoller genelde bitkilerde bulunur ve bitkilerin renklenmelerinden sorumludurlar. Antioksidan özelliklerinden dolayı insan sağlığına faydaları vardır. Antioksidan polifenollerin oksidatif stresi (reaktif oksijen ile meydana gelen stres) azaltmalarından dolayı kardiyovasküler hastalık ve kanser risklerini de azalttığına dair bulgular vardır. Bu bileşiklerin Alzheimer hastalığının başlangıcını da geciktirdiği gösterilmiştir.

Çeşitli polifenol örnekleri ;



Gallik Asit



flavon

Önemli oranda polifenol içeren bitkiler arasında kuş üzümü, böğürtlen, ahududu, çilek, baklagiller, yerba mate (paraguay çayı), yer fıstığı, yeşil çay, asitsiz zeytin yağı, kakao, erik, armut, kiraz, nar, üzüm, elma, portakal gibi meyveler ile brokoli, lahana, maydanoz, soğan gibi sebzeler sayılabilir. Arı sütü, bal ve polen ile her türlü hububat da alternatif polifenol kaynağıdır [4].

Polifenoller antioksidan olarak insan vücudundaki çeşitli nedenlerle oluşmuş serbest radikalleri temizleme kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca, ağır ve radyoaktif metalleri şelatlama konusunda polifenoller oldukça etkilidirler. Başka bir ifadeyle polifenoller çeşitli reaktif oksijen türlerini hücrelerden uzaklaştırarak metabolizmayı zinde tutarlar. Reaktif oksijen türleri olarak serbest oksijen, peroksinitrit ve hidrojen peroksit sayılabilir. Reaktif oksijen türlerini bertaraf etmek insan için birçok fayda sağlayabilmektedir. Zira bu türler iyon taşıma sistemini seferber ederek oksidatif sinyallemede rol oynamaktadırlar.

Hemostaz (kan kaybının önlenmesi ve kanamanın durdurulması) üzerine polifenollerin etkileri çalışılmıştır. Polifenollerin 100-300 mg/kg ca (canlı ağırlık) doz seviyesinde kanama zamanı, pıhtılaşma zamanı, trombin zamanı, protrombin zamanı, kaolin ve sefalin pıhtılaşma zamanı, fibrinojen konsantrasyonu, trombosit sayısı veya ADP indüklemeli trombosit kümeleşmesi üzerine etkileri tespit edilmiştir.

2.10 Kakao Çekirdeğinin Kimyasal Bileşimi

Kakao çekirdekleri çeşitli kaynaklardan birçok kişi tarafında araştırılmış ve benzer kimyasal bileşenler bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda kötü fermente olmuş, olgunlaşmamış kakao çekirdeklerinin kabuk oranı iyi fermente olanlara oranla daha kalın, yağ oranı ise daha azdır. Kakao çekirdeklerinin kalitesi kesme testi ile belirlenirken, lezzeti çekirdekten yapılan çikolata ile belirlenir.

Kakao çekirdeğinin alkaloid bileşenleri teobromin ve kafeindir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda bu bileşenlerin migren, hipertansiyon ve diğer bazı sağlık sorunlarına yol açtığı düşünülmektedir ve birçok bilgi derlenmiştir. Çeşitli kaynaklardan alınan kakao likörü analizlerinde de bu bilgi desteklenmiştir(Zoumas, Kreiser ve Martin, 1980).

Kakao çekirdeğinin kimyasal bileşimine dair çeşitli araştırmacılar tarafından belirli dönemlerde araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar ile ilgili tablolar yıllara göre aşağıdaki gibidir.

Çizelge 2.1 1937 yılına ait kakao çekirdeği kimyasal bileşimi (Knapp ve Churchman,1937).

Bileşenler	Nib %	Kabuk %
Su	2.1	3.8
Yağ	54.7	3.4
Kül	2.7	8.1
Theobromine	1.4	1.3
protein	-	-
Kafein	0.07	0.1
Glikoz	0.1	0.1
Nişasta	6.1	-
Selüloz	1.9	13.7
Asetik asit	0.1	0.1
Oksalik asit	0.3	0.3

Çizelge 2.2 1965 yılına ait kakao çekirdeği kimyasal bileşimi (Fincke, 1965).

Bileşenler	Nib %	Kabuk %
Su	5.0	11.0
Yağ	54.0	3.0
Kül	2.6	6.5
Theobromine	1.2	0.8
protein	11.5	13.5
Kafein	0.2	-
Glikoz	1.0	-
Nişasta	6.0	-
Selüloz	9.0	-
Asetik asit	-	-
Oksalik asit	-	-

Çizelge 2.3 1981 yılına ait kakao çekirdeği kimyasal bileşimi (Egan,Kirk ve Sawyer,1981).

Bileşenler	Nib %		Kabuk %	
	Max.	Min.	Max.	Min.
Su	3.2	2.3	6.6	3.7
Yağ	57	48	5.9	1.7
Kül	4.2	2.6	20.7	7.1
Theobromine	1.3	0.8	0.9	0.2
protein	-	-	-	-
Kafein	0.7	0.1	0.3	0.04
Glikoz	-	-	-	-
Nişasta	9.0	6.5	5.2	3.4

2.10.1 Teobromin

Azot içeren organik bileşikler dünyada son derece yaygındır. Bunların arasında metilksantin türevleri olan kafein, teobromin ve teofillin vardır. Bunlar çok yakından alakalı yapılardır ve farmakolojik özellikleri çok benzerdir. Bunlar 60 gibi çok bitki türünde karşımıza çıkar. Genellikle alkaloidler olarak isimlendirilirler. Teobromin kakaoda bulunan başlıca alkaloiddir ve kakaonun tipik bitter tadına katkı da bulunduğu söylenir.

Toz haline getirilmiş içeceklerde teobromin konsantrasyonunu 85 - 590mg/l ve ortalama değer olarak da 367 mg/l değerindedir. ikolatalı süt içeceklerinde teobromin konsantrasyonu 141 ila 371 mg/l arasındadır. Çikolata parçalarında teobromin seviyesi 1300 ila 4710 mg/kg aralığındadır. Yüksek kakao içeriğine sahip (%70 kakao) ikolata parçalarında teobromin konsantrasyonu 10370 mg/kg'dır.

Çikolata parçalarında bulunan değişik seviyelerdeki teobrominin kakao çekirdeklerinde bulunan değişik konsantrasyonları yansıttığı düşünülmektedir. Kakao ekirdeklerindeki metilksantinlerin miktarları çeşitli etkili faktöre bağlıdır: işlem prosedürleri, genetik özellik, coğrafi köken, hasat zamanındaki olgunluk derecesi ve kakao çekirdeğinin ağırlığı.

Metilksantinler insanlar tarafından hızlı bir şekilde absorblanır ve tüketimden 6 ve 10 saat arasında teobromin seviyesi yarıya iner. Metilksantinler hafif uyarıcıdır fakat teobromin merkezi sinir sistemi üzerinde neredeyse hiç etkisi yoktur. Bütün metilksantinler akciğerdeki bronşlardaki düz kaslarda rahatlatıcı bir etki göstermektedir, fakat bir gıda veya ieğeğin yanında tüketildikleri zaman bu etki fark edilememektedir. Bütün metilksantinler diüretik etkiye sahiptir fakat bu etki sadece bol miktarda su ile tüketildiğinde fark edilebilir. (Survey, 1998)

Araştırmalar, ev hayvanlarının özellikle de köpeklerin teobromine duyarlı olduğunu göstermiştir. Köpek zehirlenmelerinin birkaç vakası rapor edilmiştir ve yenilen çikolata miktarı 100g ile 1kg arasında değişmektedir. Köpeklerin semptomları genellikle nrolojikti (titreme ve çırpınma) fakat ishal gibi diğer semptomlarda meydana gelmiştir. Metilksantinle alakalı diyetisyenler ve toksikologlar tarafından yapılan son değerlendirmede metilksantin içeren bitkilerin sağlık üzerine herhangi bir hasar vermeden uzun süre tüketildiğini göstermektedir. Bilimsel alışmalar göstermiştir ki aşırı derecede tüketilmediği sürece bu maddelerin tüketilmesinde herhangi bir sorun bulunmamaktadır. Kakao tüketilmesinde herhangi bir sorun bulunmamaktadır. Kakao rnlerindeki metilksantininin insan sağlığı üzerine negatif bir etkisi bulunmamaktadır çünkü çikolata ve kakao içeren işlenmiş diğer gıda ürünlerindeki miktarları son derece düşüktür (Matissek, 1997)

2.10.2 Kafein

Kakao çekirdekleri lezzet ve renk gelişimi için kurutma ve fermantasyon işlemlerine tabi tutulur. ekirdeklerdeki kafein miktarı çekirdek tipine ve fermantasyon derecesine göre değişiklik gösterir(The cocoa manual,1993). Fermantasyon derecesine ve kakao

çekirdeklerinin çeşidine bağlı olarak, kafein içeriği %0.1-0.5 arasında değişir. İyi fermente edilmiş Afrika kakao çekirdeklerinden elde edilmiş kakao tozunda kafein oranı genellikle çok düşüktür: %0.1 veya daha azdır (CMA, 1997).

2.11 Kakaonun Yarar ve Zararları

Kakao ve çikolata önemli enerji kaynaklarıdır. Çikolata ve kakao kişiye enerji verirken diğer tatlılara oranla kan şekerini hızlı yükseltmiyor. Kakaonun içinde bulunan antioksidanlar kanserle mücadelede faydalıdır. Kakao, kırmızı şaraba oranla iki; yeşil çaya oranla üç kat daha fazla antioksidan madde içerir. Kakao aynı zamanda zengin bir kalsiyum kaynağıdır. Bu da güçlü kemiklerin oluşmasını sağlar. Çikolata özellikle kadınlar üzerinde psikolojik olarak oldukça olumlu etkilere sahiptir. Çikolata kadınların kendilerini iyi hissetmelerini sağlayan endorfini salgılatır. Güçlü dişleri sağlayan florid açısından da zengin olan çikolata, stresle mücadelede faydalı olan potasyumu da içeriyor. Kakao polifenoller bakımından zengin olduğu için de birçok yararı vardır. [Koroner arter hastalığı](#) gibi enflamasyonlu hastalıklarda azalmaya neden olmaktadır. Polifenollerin yaşlanmayı yavaşlatıcı özelliği yanısıra derideki kırışıklıkları da giderdiği tesbit edilmiştir. Polifenoller birçok deri üstü ve deri altı hastalıkları (kıl dönmesi gibi) tedavisinde de kullanılmaktadır (Arts ve Hollman, 2005).

Kakao ve çikolatanın kandaki serotonin düzeyini yükselttiği ve iyi bir antidepresan olduğu son on yılın önemli bilgileri arasındadır. Aynı zamanda kakaoda bulunan flavonoidler HDL'yi LDL'ye dönüştüren oksidasyona karşı etkileşimde bulunabilmektedir. Kakao ve çikolata stearik asit içerirler. Bu doymuş yağ asidi çok olmayan miktarlarda tüketildiği takdirde LDL'nin etkisizleştirilmesinde rol oynar[1].

Kakao belli oranda çözülen ve çözülmeyen diyetik lif içerir. Diyetik lifin, gıdaların bağırsaklardan geçmesinde ve bağırsak ile mide duvarının temiz tutulmasında önemli işlevleri vardır.

Aşırı kakao tüketimi baş ağrısı, terleme, kendinden geçme ve bağımlılık gibi rahatsızlıklara neden olabilir [3]. Aynı zamanda kakao ve çikolata oksalik asit bakımından oldukça zengindir. Oksalik asit ve onun anyon biçimindeki yapısında, tek başına böbrek taşına dönüşebilen kalsiyum kolaylıkla suda çözülmeyen kalsiyum oksalata dönüşür (Lagemann vd., 1985).

3.KAKAO KİTLESİ (LİKÖRÜ) VE TOZU

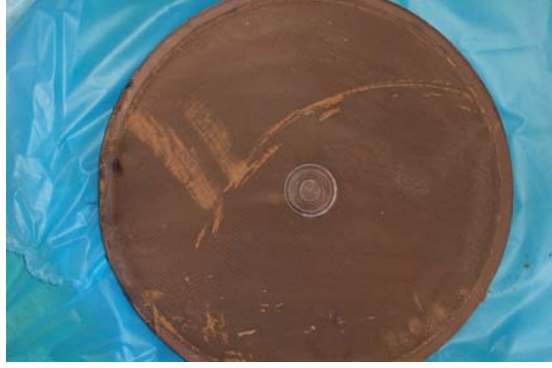
Kakao kitlesi, kakao çekirdeğinin öğütülmesiyle elde edilir. Kakao likörünün kalitesi kullanılan çekirdeğe bağlıdır. Üreticiler sıklıkla istenilen kalite, aroma ve lezzeti kazandırmak için farklı çeşitlerdeki çekirdekleri karıştırırlar. Kakao likörü daha sonra, renginin ve aromasının aynı zamanda kimyasal kompozisyonunun değişmesi amacıyla kavrulma ve alkalizasyon işlemlerine tabi tutulur.



Şekil 3.1 Kakao likörü

Kakao likörü alkalizasyon işlemi için potasyum karbonat, amonyum karbonat gibi kimyasallar kullanılır. Kakao likörünün renginde meydana gelen değişimler bu kimyasalların miktarlarına ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir.

Kakao tozu, kakao kitlesinden oluşur. Presler yağın bir kısmını uzaklaştırmak için kullanılır ve kakao pres keki denilen katı bir madde bırakırlar.



Şekil 3.2 Kakao pres keki

Bu kek daha sonra kakao tozu oluşturmak üzere ufak parçalara kırılır. Farklı kompozisyonlarda ve farklı miktarlarda yağ içeren kakao tozu üretmek için işlemler değiştirilebilir (Minifie , 1989).



Şekil 3.3 Kakao tozu çeşitleri

Kakao hemen hemen eşsiz bir mineral deposudur. Sebzelerden daha fazla demir içerir.

Aşağıdaki tabloda kakao tozundaki mineral bileşenler gösterilmektedir (CMA, 1997).

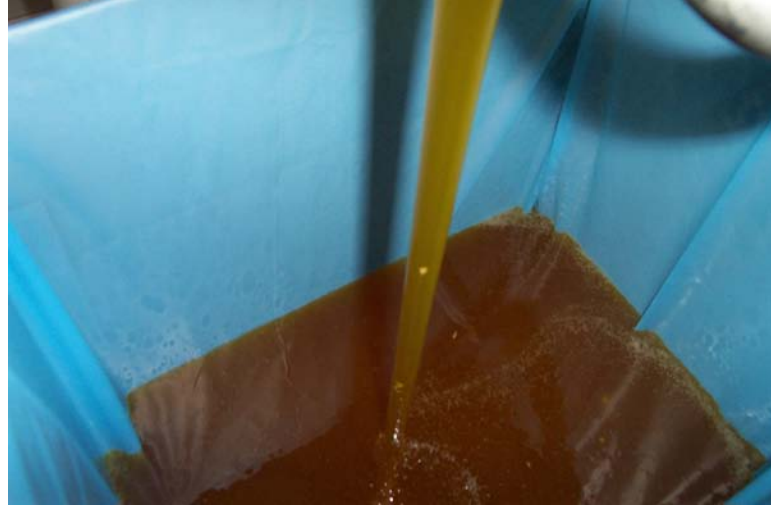
Çizelge 3.1 Kakao tozundaki mineral bileşenler

Mineral	(mg / 100g)
Kül	6330
Potasyum	2058
Sodyum	9
Kalsiyum	170
Magnezyum	594
Demir	14
Fosfor	795
Çinko	8
Bakır	5
Mangan	5

Kakao zengin bir mineral kaynağıdır (Aremu ve Abara, 1992). Ancak kakaonun kullanıldığı ürünlerde bu miktarlar değişebilmektedir.

4.KAKAO YAĞI

Yağ veya kakao yağı sayılı yollardan çekirdekten ekstrakte edilerek elde edilir. Saf pres yağı yatay preslerden kakao kitlesinden ekstrakte edilir. Alt-standart kakao çekirdekleri kabukları ayrılmadan sürekli expeller presler kullanılarak preslenebilir. Saf pres yağı için herhangi bir temizlemeye ihtiyaç yoktur fakat genellikle koku alma işlemi uygulanır. Expeller prosesinden sonra arta kalan küspeden yağı ekstrakte edebilmek için bir solvent ekstraksiyonu uygulanır; bu çeşit yağların rafine edilmesi gerekir. Kakao ucundan presleme işlemi ile elde edilen kakao yağı şu özellikleri gösterir: 20°C'nin altında gevrek yapı, yaklaşık 35°C'de erime noktası ile birlikte 30°C-32°C civarında yumuşama (Dand ,1993).

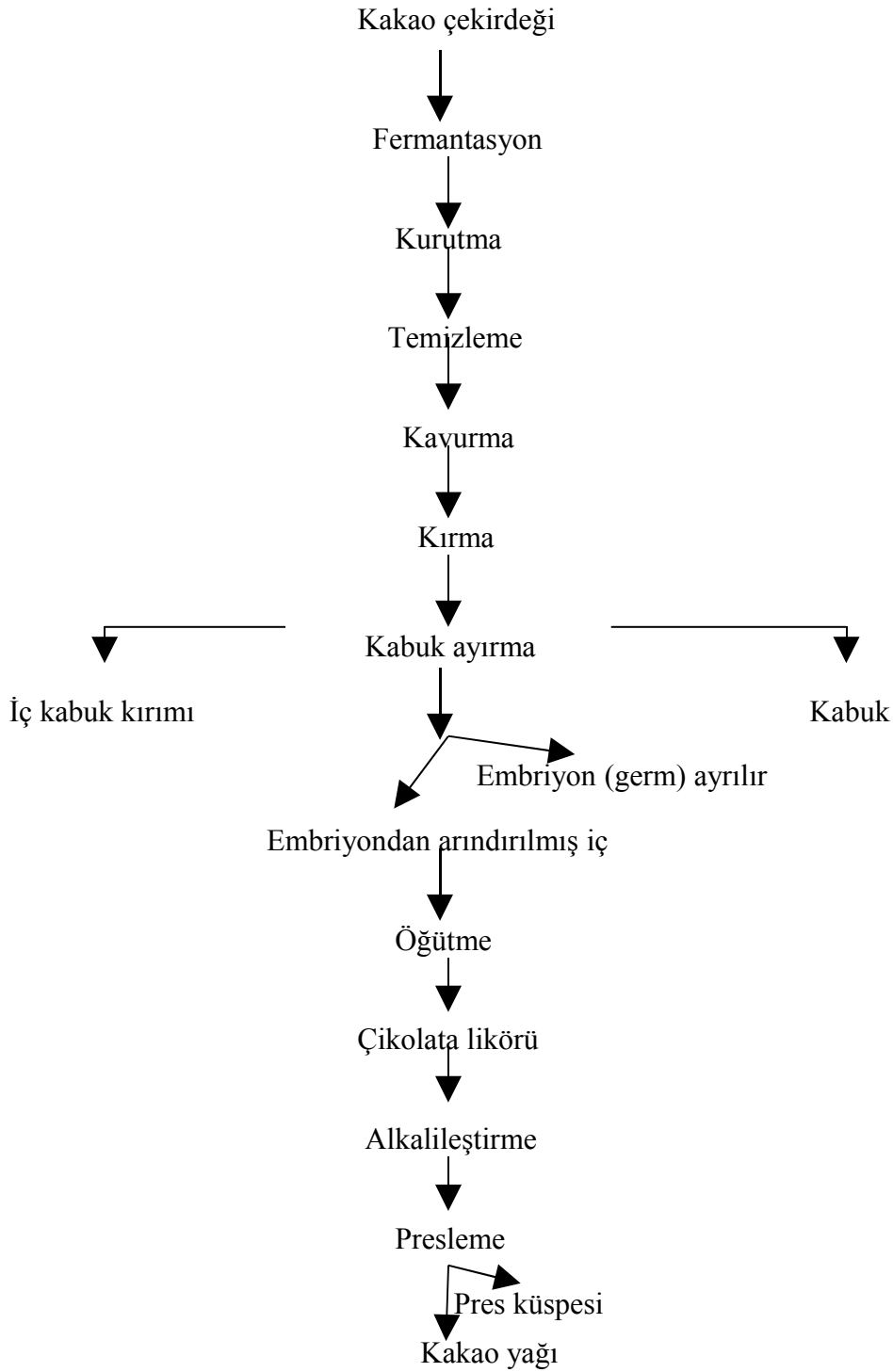


Şekil 4.1 Kakao yağı

Kakao yağı kakao çekirdeğinden elde edilmektedir. Kakao çekirdeğinde fazla miktarda kakao yağı bulunmaktadır. Çikolata liköründe yaklaşık % 55 kakao yağı bulunmaktadır. Kakao yağının erime sıcaklığı yaklaşık 26°C'dir. Çünkü yağın yaklaşık %52'si doymuş yağ asitlerinden, % 5'i az doymuş yağ asitlerinden ve % 3'ü çok doymuş yağ asitlerinden meydana gelir. Ayrıca kakao yağına aroma veren maddeler; pirazin, trazoller, okzazoller, piridinler ve küçük zincirli yağ asitleridir. Kakao yağı başlıca Linoleik asit, oleik asit, palmitik asit ve stearik asitlerin gliserolle oluşturdukları trigliseritlerden oluşan polimorfik bir yağdır.

Kakao yağının ortalama sabunlaşma sayısı 194 ve ortalama iyot sayısı 37'dir. Kakao yağında yukarıda değinildiği gibi doymuş yağ asitleri bulunmaktadır. Doymuş yağ asitleri insanların sağlığını olumsuz yönde etkiler. Yani kalp ve damar tıkanıklıklarına yol açar. Ancak kakao yağında doymuş yağ asidi olan stearik asidin vücuda alınınca oleik aside parçalanması bu

olumsuzluğu ortadan kaldırır. Hatta kalp için yararlıdır. Ayrıca ikolatanın dişleri çürüttüğü halk arasında yaygındır. Ancak kakao yağında bulunan bir bileşimin dişleri kaplayarak dişleri bakterilere karşı koruduğu ve çürümelere engellediği ispatlanmıştır. ikolatada bulunan kakao yağı insan sağlığı açısından zararlı değil, aksine yararlıdır.



şekil 4.2 Kakao yağı üretim akış şeması

4.1 Kakao Yağının Kullanım Alanları

Kakao yağının en önemli ve en yaygın kullanım alanı çikolata yapımıdır. Bu yağ çikolata içindeki en pahalı katkı maddesidir. Çikolata içeriğinin yaklaşık 1/3'ü kakao yağıdır. Kakao yağı çikolatanın sertlik ve kırılabilirlik, ağızda hızlı ve tam erimesi, parlaklık ve raf ömrü gibi karakteristiklerini belirler. Çikolata sürekli bir fazdır ve diğer katkı maddelerinin dağılımını sağlar.

Çikolatanın kendine özgü lezzeti % 50-55 oranında kakao yağından kaynaklanır. Bunun yanında kullanılan kakao, süt, şeker, vanilya, ve çeşni verici maddeler de lezzete katkıda bulunurlar (Altuğ ve Elmacı, 1998).

Kakao yağı ayrıca kozmetik sanayiinde ve eczacılıkta pomad yapımında kullanılan bir maddedir.

5.MATERYALLER

5.1 Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Laboratuvar terazisi	: METTLER TOLEDO PB3002-S
Mekanik alkalayıcı	: Heidolph promax 2020
Hassas terazi	: Precisa XT220A
Nem cihazı	: Sartorius MA45
Nem cihazı	: Metrohm KF Titrino 787
Manyetik ısıtıcı	: Heidolph MR3001
Etüv	: nüve FN500
Refraktometre	: Atago RX-7000
Cam malzemeler	: Isolab
- Erlen	: 250 mL
- Mezür	: 50, 100, 250, 500 mL
- Pipet	: 10 mL
- Balon joje	: 1000 mL
- Beher	: 50, 100, 500 mL
- Huni	: 6 cm çapında
pH metre	: METTLER TOLEDO
Çekirdek inceltici	: Retsch D-42781
Kek değirmeni	: Retsch ZM 1000

5.2 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Maddeler	Üretici Firma	Lot No.	Kalite
Metanol (CH ₃ OH)	VWR International	0625177	HPLC
Kloroform (CHCl ₃)	VWR International	K34456940	HPLC
Etanol (C ₂ H ₆ O)	VWR International	07K210532	GPR
Dietileter (C ₄ H ₁₀ O)	VWR International	063060007	EMB
Aseton (C ₃ H ₆ O)	VWR International	061110963	EC
Petrol eteri	VWR International	08A300519	DAB
Bromnaftalin	VWR International	S5074208814	GPR

6.DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Çalışma Ortamı

Çalışmalar $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta laboratuvar ortamında yapılmıştır. Çözeltilerin ve cam malzemelerin saklama koşullarına özen gösterilmiştir.

6.2 Kakao Çekirdeği Analizleri

Çekirdek kakaonun tanımlanması, sınıflandırılması ve özelliklerinin tespiti ile ilgili analizlerdir.

6.2.1 Kakao Çekirdeği Kesme Testi

Laboratuvar numunesi iyice karıştırılır ve rastgele alınan 100 adet çekirdek kesme aleti ile çeneklerin en geniş yüzeyi ortaya gelecek şekilde uzunlamasına kesilir. Her çekirdeğin her iki yarısı gözle muayene edilir. Kusurlu olan her çekirdek yani küflü, böcek yenikli, arduazlı ve menekşe olanlar ayrı ayrı sayılır. Her kusur çeşidi, muayene edilen 300 çekirdeğin %' si olarak ifade edilir.

6.2.2 Kakao Çekirdeği Nem Tayini

Çekirdek numunesi dikkatle karıştırılıp bir miktar alınarak kabukları ayıklanır ve hafif öğütülür. Yaklaşık 2 g iyice öğütülmüş kakao çekirdeği darası alınmış, alimünyum folyonun orta yerine konulup nem cihazının kapağı kapatılır ve 115°C de , nem kaybı % olarak belirtilir.

6.2.3 Kakao Çekirdeği Kabuk Tespiti

100 g çekirdek kakao alınır ve çekirdekler tek tek kesilerek kabuk ve iç kısım birbirinden ayrılır. İşlem bittikten sonra iç kısım tartılıp kayıp % kabuk olarak ifade edilir.

6.2.4 Kakao Çekirdeği Yağ Miktarı Tayini

Kabukları ayıklanmış, öğütülmüş 4 g kakao çekirdeği porselen bir havanın içerisine alınır ve üzerine 6 ml bromnaftalin ilave edilir. Ezicide iyice ezildikten sonra süzülür ve çıkan yağdan bir damla refraktometrenin yüzeyine konulur ve 20°C de kırılma indisi okunur. Daha önce hazırlanmış tablolardan okunan değere karşılık gelen % yağ miktarı okunur.

6.2.5 Kakao Çekirdeği pH Tayini

Çekirdek numunesinden 10 g alınır ve hafif öğütüldükten sonra sıcak distile su ile 100 ml hacme tamamlanıp süzölmeye bırakılır. Süzöntü soğuduktan sonra, önceden tampon solösyonları (pH 4 ve pH 7) ile belirli bir sıcaklıkta (20-25 °C) kalibre edilmiş pH-metre ile kalibrasyon sıcaklığında pH'ı ölçölür.

6.2.6 Kakao Çekirdeği Serbest Yağ Asidi (FFA) Tayini

Çekirdek numunesinden 10 g alınıp öğütücöde öğütüldükten sonra , bir beher içine alınarak üzerine yaklaşık 100 ml petrol eteri ilave edilerek cam bagetle iyice karıştırlır ve adi filtre kağıdından süzölür. Üstte kalan kısım tekrar petrol eteri ile yıkanır. Süzöntü evapore edilir. Kalan kısım 105 °C lik etövde 3-4 saat bekletilerek petrol eteri kokusu uzaklaştırılır. Elde edilen yağdan hassas terazide 0.001 g hassasiyetle 2 g yağ tartılır ve üzerine 20 ml önceden hazırlanmış dietileter-etanol karışımı (1:1 oranında) ilave edilir. Bir kaç damla phenolphthalein indikatörü damlatılır ve 0.1 N KOH ile kalıcı pembeliğin ilk tespit edildiği ana kadar titre edilir. Değerler aşığıdaki formöle yerleştirilir ve FFA miktarı yüzde olarak hesaplanır:

$$\%FFA \text{ (Oleik asit cinsinden)} = \frac{28.2 \times V \text{ KOH} \times N \text{ KOH}}{M \text{ numune}} = \quad (6.1)$$

6.3 Kakao Tozu Analizleri

6.3.1 Kakao Tozu Nem Tayini

Nem tayin cihazı 105 °C lik programa ayarlanır, folyo kabın darası alınır ve kabın içeresine 3-3.5 g civarında kakao tozu bütün yüzeyi kaplayacak şekilde tartılır ve cihaz kapatılır. Cihaz, kapak kapanınca otomatik olarak çalışmaya başlar ve numuneden kaybolan miktarını % nem olarak verir.

6.3.2 Kakao Tozu İncelik Tayini

10 g kakao tozu 75 mikronluk elek içine tartılır ve üç kademeli olacak şekilde petrol eteri ile yıkanır. Kalan kısım etüvde kurutulur ve elekten geçen miktar belirlenerek % incelik olarak ifade edilir.

6.3.3 Kakao Tozu Yağ Miktarı Tayini

2 g kakao tozu tartılır ve üzerine 3 ml bromnaftalin konulur. 15 dk. kadar çalkalayıcıda çalkalanır ve süzülür. Süzüntüden refraktometre üzerine birkaç damla yağ damlatılır ve kırılma indisi okunur. Değer aşağıdaki formüle yerleştirilir ve yağ miktarı yüzde olarak hesaplanır:

$$\% \text{ Yağ} = \frac{0.913 \times 3}{M_{\text{örnek}}} \times \frac{1.6580 - R_i}{R_i - 1.4640} \times 100 \quad (6.2)$$

Formülde :

0.913 = Kakao yağının 20 °C deki yoğunluğu

R_i = Numunenin 20 °C de okunan refraktif indeksi

M_{örnek} = Alınan toz kakao numunesinin ağırlığı (g)

3 = Bromnaftalinin hacmi

1.6580 = Bromnaftalinin 20 °C deki kırılma indeksi

1.4640 = Kakao yağının 20 °C deki kırılma indeksi

6.3.4 Kakao Tozu pH Tayini

pH-metre 20 °C de pH 4.00-7.00 tampon solüsyonları kullanılarak kalibre edilir. 10 g kakao tozu alınır ve sıcak distile su ile 100 ml hacme tamamlanır. İyice karıştırılarak soğumaya bırakılır ve pH-metre ile 20 °C de pH ölçülür.

6.4 Kakao Likörü Analizleri

6.4.1 Kakao Likörü Nem Tayini

Karl Fisher nem tayin cihazı titrasyon kabına metanol – kloroform karışımından yaklaşık 30 ml alınır ve karışım Hydranal Composite 5 ile titre edilir. Cihaz hazır duruma geldikten sonra yaklaşık 0.5 g civarında kakao likörü bu hazneye konur ve titrasyon başlar. Sonuç otomatik olarak % nem olarak cihaz tarafından ifade edilir.

6.4.2 Kakao Likörü İncelik Tayini

10 g kakao likörü 75 mikronluk elek içine tartılır ve üç kademeli olacak şekilde petrol eteri ile yıkanır. Kalan kısım etüvde kurutulur ve elekten geçen miktar belirlenerek % incelik olarak ifade edilir.

6.4.3 Kakao Likörü Yağ Miktarı Tayini

2 g kakao likörü tartılır ve üzerine 3 ml bromnaftalin boşaltılır. 15 dk. kadar çalkalayıcıda çalkalanır ve süzülür. Süzüntüden refraktometre üzerine birkaç damla yağ damlatılır ve kırılma indisi okunarak , toz kakao yağ miktarı deneyindeki 6.2 deki formülle hesaplama yapılır.

6.4.4 Kakao Likörü pH Tayini

pH-metre 20 °C de pH 4.00-7.00 tampon solüsyonları kullanılarak kalibre edilir. 10 g kakao likörü alınır ve sıcak distile su ile 100 ml hacme tamamlanır. İyi karıştırılarak soğumaya bırakılır ve pH-metre ile 20 °C de pH ölçülür.

6.4.5 Kakao Likörü Serbest Yağ Asidi (FFA) Tayini

Numuneler dolun yapılırken ve dolundan önceki safhalarda tanklardan ve üretim aşamalarında proses içerisinden cam kavanozlarda alınır. Bir miktar sıcak likör , hunide filtre kağıdından süzülmesi için dökülür. Darası alınan erlen içine huni konur. 140 °C de süzölmeye bırakılır. Erende 2-3 g civarında kakao yağı toplandıktan sonra etüvden çıkarılır, huni çıkarılarak filtre kağıdı atılır. Kalan yağ analitik terazide tartılır ve üzerine 20 ml önceden hazırlanmış dietileter-etanol karışımı (1:1 V/V) ilave edilir. Bir kaç damla phenolphthalein indikatörü damlatılır ve 0.1 N KOH ile kalıcı pembeliğin ilk tespit edildiği ana kadar titre edilir. Kakao Çekirdeği Serbest Yağ Asidi (FFA) Tayinindeki 6.1 deki formülle hesaplama yapılır.

6.5 Kakao Yağı Analizleri

6.5.1 Kakao Yağı Nem Tayini

Karl Fisher nem tayin cihazı titrasyon kabına metanol – kloroform karışımından yaklaşık 30 ml alınır ve karışım Hydranal Composite 5 ile titre edilir. Cihaz hazır duruma geldikten sonra yaklaşık 4-5 g civarında kakao yağı bu hazneye konur ve titrasyon başlar. Sonuç otomatik olarak % nem olarak cihaz tarafından ifade edilir.

6.5.2 Kakao Yağı Serbest Yağ Asidi (FFA) Tayini

Erlene 2 g kakao yağı tartılır. üzerine 20 ml önceden hazırlanmış dietileter-etanol karışımı (1:1 V/V) ilave edilir. Bir kaç damla phenolphthalein indikatörü damlatılır ve 0.1 N KOH ile kalıcı pembeliğin ilk tespit edildiği ana kadar titre edilir. Kakao Çekirdeği Serbest Yağ Asidi (FFA) Tayinindeki 6.1 deki formülle hesaplama yapılır.

6.5.3 Kakao Yağı Sabun Miktarı Tayini

100 ml aseton-su çözeltisi 500 ml lik erlene konur ve 0.5 ml bromfenol mavisi indikatörü eklenir. 0.01 N HCl ile sarı renge kadar titrasyon yapılır. 10 g eritilmiş ve homojenize edilmiş örnek nötrale çözeltiye eklenir. 0.01 N HCl ile sarı renge kadar titrasyon yapılır.

Hesaplama :

$$\text{ppm} = \text{mL (N)} \times 304.400 / \text{Örnek ağırlığı} \quad (6.3)$$

6.5.4 Kakao Yağı Sabunlaşma Sayısı Tayini

2 g kakao yağı erlene tartılır. Üzerine 25 ml alkollü potasyum ilave edilir. İçine kaynama taşı konur. Elektrikli ısıtıcı üzerine konarak , geri soğutucu altında ,kaynamaya başladıktan sonra 30 dk. ısıtmaya devam edilir. 30 dk. sonunda ısıtıcıdan alınarak elle tutulabilecek sıcaklıkta iken iki damla fenolftalein indikatörü damlatılarak , menekşe renginin oluşması sağlanır. Sonra 0.5 N HCl ile titre edilir ve renk sarıya dönünce titrasyon tamamlanır. Aynı işlem 2 g kakao yağı tartılmadan blank için yapılır.

Hesaplama için:

$$\text{Sabunlaşma değeri} = \frac{\text{SK} - \text{S}}{\text{M}} \times 28.05 \quad (6.4)$$

SK = Kör denemede sarf edilen 0.5 N HCl miktarı , ml

S = Numunede sarf edilen 0.5 N HCl miktarı , ml

28.05 = sabit

M = Numune yağın miktarı , g

7. SONUÇLAR

7.1 Kakao Tozu Çalışmaları

7.1.1 Kakao Tozu Nem Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen toz nem değerlerinin, referans toz nem değerlerine uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü. Kakao toz örnekleriyle yapılan nem ölçüm değerleri çizelge 7.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.1 Kakao tozunun nem ölçüm değerleri

Toz örnekleri	Nem ölçümleri		
	1	2	3
X ₁₋₂	2.67	2.70	2.54
Y ₁₋₂	2.88	2.81	2.73
R ₁₋₂	Maksimum 4.5		
R ₃₋₄	Maksimum 4.5		

Çizelgede x₁ yağı azaltılmış natürel kakao tozunu simgelerken, x₂ natürel kakao tozunu simgeler. y₁ yağı azaltılmış alkalize kakao tozunu simgelerken, y₂ alkalize kakao tozunu simgeler. R₁₋₂₋₃₋₄ referans kakao tozlarını simgeler; R₁ yağı azaltılmış natürel kakao tozu, R₂ natürel kakao tozu, R₃ yağı azaltılmış alkalize kakao tozu, R₄ alkalize kakao tozunu simgeler.

7.1.2 Kakao Tozu İncelik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Kakao tozları ile yapılan çalışmalardaki incelik ölçümlerinin referans değerler içinde olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao toz örnekleriyle yapılan incelik ölçüm değerleri çizelge 7.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.2 Kakao tozunun incelik ölçüm değerleri

Toz örnekleri	İncelik ölçümleri (μ)		
	1	2	3
x_{1-2}	99.4	99.5	99.4
y_{1-2}	99.5	99.7	99.6
R_{1-2}	Minumum 99.4		
R_{3-4}	Minumum 99.4		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.1 deki gibidir.

7.1.3 Kakao Tozu Yağ Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen yağ değerlerinin referans değerlere uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao toz örnekleriyle yapılan yağ ölçüm değerleri çizelge 7.3’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.3 Kakao tozunun yağ ölçüm değerleri

Toz örneklere	Yağ ölçümleri		
	1	2	3
x_1	10.46	10.53	10.66
x_2	20.83	20.76	20.69
y_1	10.38	10.44	11.02
y_2	20.61	20.46	20.53
R_{1-3}	% 10-12		
R_{2-4}	% 20-22		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.1 deki gibidir.

7.1.4 Kakao Tozu pH Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen pH değerlerinin referans değerlere uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao toz örnekleriyle yapılan pH ölçüm değerleri çizelge 7.4’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.4 Kakao tozunun pH ölçüm değerleri

Toz örnekleri	p H ölçümleri		
	1	2	3
X ₁₋₂	5.68	5.73	5.81
Y ₁₋₂	8.91	9.02	9.09
R ₁₋₂	5.60 – 6.00		
R ₃₋₄	8.80 – 9.20		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.1 deki gibidir.

7.2 Kakao Likörü Çalışmaları

7.2.1 Kakao Likörü Nem Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen likör nem değerlerinin, referans likör nem değerlerine uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü. Kakao likör örnekleriyle yapılan nem ölçüm değerleri çizelge 7.5’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.5 Kakao likörünün nem ölçüm değerleri

Likör örnekleri	Nem ölçümleri		
	1	2	3
L ₁	1.063	1.008	1.036
L ₂	1.112	1.126	1.147
R ₅	Maksimum 1.500		
R ₆	Maksimum 1.500		

Çizelgede L₁ natürel kakao likörünü simgelerken, L₂ alkalize kakao likörünü simgeler. R₅₋₆ referans kakao likörlerini simgeler; R₅ natürel kakao likörünü, R₆ alkalize kakao likörünü simgeler.

7.2.2 Kakao Likörü İncelik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Kakao likörleri ile yapılan çalışmalardaki incelik ölçümlerinin referans değerler içinde olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao likör örnekleriyle yapılan incelik ölçüm değerleri çizelge 7.6'da belirtilmiştir.

Çizelge 7.6 Kakao likörünün incelik ölçüm değerleri

Likör örnekleri	İncelik ölçümleri (μ)		
	1	2	3
L ₁	99.4	99.5	99.5
L ₂	99.8	99.7	99.8
R ₅	Minimum 99.4		
R ₆	Minimum 99.4		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.5 deki gibidir.

7.2.3 Kakao Likörü Yağ Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen yağ değerlerinin referans değerlere uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao likör örnekleriyle yapılan yağ ölçüm değerleri çizelge 7.7'de belirtilmiştir.

Çizelge 7.7 Kakao likörünün yağ ölçüm değerleri

Likör örnekleri	Yağ ölçümleri		
	1	2	3
L ₁	52.98	53.13	53.26
L ₂	52.68	52.76	52.81
R ₅	% 52-56		
R ₆	% 52-56		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.5 deki gibidir.

7.2.4 Kakao Likörü pH Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen pH değerlerinin referans değerlere uygun olduğu görüldü. . Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao likör örnekleriyle yapılan pH ölçüm değerleri çizelge 7.8'de belirtilmiştir.

Çizelge 7.8 Kakao likörünün pH ölçüm değerleri

Likör örnekleri	p H ölçümleri		
	1	2	3
L ₁	5.76	5.82	5.86
L ₂	6.02	6.10	6.07
R ₅	5.60 – 6.00		
R ₆	5.80 – 6.20		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.5 deki gibidir.

7.2.5 Kakao Likörü Serbest Yağ Asidi (FFA) Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen serbest yağ asidi (FFA) değerlerinin referans değerlere uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao likör örnekleriyle yapılan serbest yağ asidi (FFA) ölçüm değerleri çizelge 7.9’da belirtilmiştir.

Çizelge 7.9 Kakao likörünün FFA ölçüm değerleri

Likör örnekleri	FFA ölçümleri		
	1	2	3
L ₁	1.38	1.46	1.40
L ₂	1.11	1.20	1.23
R ₅	Maksimum 1.75		
R ₆	Maksimum 1.75		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.5 deki gibidir

7.3 Kakao Yağı Çalışmaları

7.3.1 Kakao Yağı Nem Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen yağ nem değerlerinin, referans yağ nem değerlerine uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü. Kakao yağ örnekleriyle yapılan nem ölçüm değerleri çizelge 7.10'da belirtilmiştir.

Çizelge 7.10 Kakao yağının nem ölçüm değerleri

Yağ örnekleri	Nem ölçümleri		
	1	2	3
F ₁	0.043	0.037	0.048
F ₂	0.016	0.010	0.012
R ₇	Maksimum 0.100		
R ₈	Maksimum 0.100		

Çizelgede F₁ natürel kakao yağını simgelerken, F₂ deoderize kakao yağını simgeler. R₇₋₈ referans kakao yağlarını simgeler; R₇ natürel kakao yağı, R₈ deoderize kakao yağını simgeler.

7.3.2 Kakao Yağı Serbest Yağ Asidi (FFA) Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen serbest yağ asidi (FFA) değerlerinin referans değerlere uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao yağ örnekleriyle yapılan serbest yağ asidi (FFA) ölçüm değerleri çizelge 7.11'de belirtilmiştir.

Çizelge 7.11 Kakao yağının FFA ölçüm değerleri

Yağ örnekleri	FFA ölçümleri		
	1	2	3
F1	1.47	1.53	1.41
F2	1.36	1.28	1.10
R ₇	Maksimum 1.75		
R ₈	Maksimum 1.75		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.10 daki gibidir.

7.3.3 Kakao Yağı Sabun Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen sabun değerlerinin referans değerlere uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü. Kakao yağ örnekleriyle yapılan sabun ölçüm değerleri çizelge 7.12’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.12 Kakao yağının sabun ölçüm değerleri

Yağ örnekleri	Sabun ölçümleri (ppm)		
	1	2	3
F ₁	15	28	0
F ₂	73	82	56
R ₇	0-150		
R ₈	0-150		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.10 daki gibidir.

7.3.4 Kakao Yağı Sabunlaşan Madde Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda ölçülen S.M değerlerinin referans değerlere uygun olduğu görüldü. Aynı şartlar altında yapılan belli sayıdaki ölçümlerin birbirlerine olan yakınlığı görüldü ve tekrarlanabilirliği kanıtlandı. Kakao yağ örnekleriyle yapılan sabunlaşan madde ölçüm değerleri çizelge 7.13’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.13 Kakao yağının S.M ölçüm değerleri

Yağ örnekleri	S.M ölçümleri		
	1	2	3
F ₁	193.11	193.26	193.38
F ₂	194.19	193.88	194.81
R ₇	192-196		
R ₈	192-196		

Çizelgedeki simgeler çizelge 7.10 daki gibidir.

8. TARTIŞMA

Toplum içinde gıda hep önemini korumuştur ve insan hayatı için vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Kakao da bu gıdalardan biridir. Kakao ve kakaodan elde edilen ürünler çoğu insan için vazgeçilmez hale gelmiştir. İnsanlar üzerinde değişik etkilere yol açmaktadır. Bu etkiler özellikle olumlu yönde olmaktadır.

Kakao, çikolatanın da hammaddesi olarak özellikle kadınlar üzerinde psikolojik olarak son derece olumlu etkilere sahiptir. Çikolata, kadınların kendilerini iyi hissetmelerini sağlayan endorfin hormonunu salgılatır. Kakao ve çikolatanın kandaki serotonin hormon düzeyini yükselttiği ve iyi bir antidepresan olduğu son on yılın önemli bilgileri arasındadır.

Kakao aynı zamanda bazı olumsuz etkilere de sahiptir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda kakao çekirdeğinin alkaloid bileşenleri olan teobromin ve kafeinin insanlarda migren, hipertansiyon ve diğer bazı sağlık sorunlarına yol açtığı düşünülmektedir. Kakao likörü analizlerinde de bu iki bileşen incelenmiş ve aynı olumsuzluklara yol açtığı görülmüştür (Zoumas, Kreiser ve Martin, 1980).

Kakao ile ilgili bizim çalışmamızın dışında bir çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan en önemlileri arasında, kakaonun kavrulması sırasında uğradığı değişikliklerle ilgili çalışmalar vardır. Kakaonun tadının geliştirilmesi için kavurma işlemine ihtiyaç vardır ve kaliteli bir kavurma, kakao çekirdeğinin kökenine ve kavurma şartlarına bağlıdır. Kavurma işlemi ile kakaonun sahip olduğu serbest aminoasitler, peptidler, indirgenmiş şekerler değişime uğrayarak kakaonun kendine özgü aromaya sahip olmasını sağlar (Misnawi, Jinap, Jamilah ve Nazamid , 2004; Hoskin & Dimick,1994).

Kakao ile yapılan diğer bir çalışma ise farklı ülkelerde yetiştirilen kakao çekirdeklerinin, kurutma ve fermantasyon ile asidik karakterinin nasıl değiştiğinin incelenmesidir. Bu incelemeler doğrultusunda yapılan çalışmalarda, farklı ülkelerde yetiştirilen kakao çekirdeklerinin asidik karakterlerinde farklılıklar olduğu görülmüştür. Brezilya ve Malezyadaki kakao çekirdeklerinin asidik özelliğinin, batı Afrikadakilerden fazla olduğu görülmüştür. Bu çekirdekler, bu yüzden sınırlı miktarlarda kullanılmaktadır. Kakao çekirdeğinde, asetik asit ve laktik asit bulunur. Bunlar yalnız veya beraber bulunabilir, yüksek asitlikten beraber veya ayrı olduğu anlaşılabilir (Jinap ve Dimick,1990).

Kakao, çeşitli alkalizasyon işlemlerine maruz bırakılarak istenilen tat ve renkte kakao tozu elde edilmektedir. Çeşitli kakao tozlarında değişik miktarlarda kimyasallar kullanılarak istenilen rengin elde edilebileceği görüldü. Kullanılan kimyasalların miktarının artırılması ile rengin istenilen koyuluğa ulaştığı görüldü. Değişik yıllarda yapılan çalışmalar ile kakaoda alkalizasyon ile renk değişikliği araştırılıp, kullanılan kimyasal miktarının artmasıyla rengin koyulaştığı ispatlanmıştır(Kleinert ,1972 ; Schenkel ,1973 ; Taneri ,1977 ; Dimick&Hoskin , 1981 ; Richardson ,1982 ; Cook&Meursing ,1984).

İnsan sağlığını korumak için, tüketime sunulacak kakao çekirdeklerinin çeşitli özellikleri incelenmelidir. Değişik yıllarda yapılan çalışmalarda çeşitli analiz sonuçları incelenmiştir. Bu çalışmaların bazılarında nem değeri %5.0-%11.0, yağ değeri max. %54 bulunmuştur(Fincke, 1965).Başka bir çalışmada bu değerler nem için %3.8-%4.5, yağ değeri max. %54.7 bulunmuştur (Knapp ve Churchman, 1937). Kakao çekirdeği ile yapılan diğer çalışmalarda nem max. %7, yağ içeriği %48-%57 aralığında bulunurken(Minifie, 1980) , bir diğerinde nem max. %7.5, yağ %52-%57, serbest yağ asidi max. %1.75 bulunmuştur (Anon, 1996). Yaptığımız çalışmada bulunan sonuçların bu değerlere uygun olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada gıda sektöründe kullanılan kakaonun kalitesinin belirlenmesi için yapılan analizlerin uluslar arası düzeyde olduğunun ispatlanması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, kakao analiz yöntemlerinin tekrarlanabilir olduğu ve bu yöntemlerle yapılan analizlerin doğrusal olduğu kanıtlandı. Ortam şartlarının uygun olması ve hazırlanan çözeltilerin taze olarak kullanılması daha doğru analiz sonuçlarının elde edilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

Altug T, Elmacı Y. Gıdalarda doğal olarak bulunan lezzet bileşenleri. _İbilge Saldanlı, editör. Gıda Kimyası. 1.Baskı. Ankara: Hacettepe Yayınları; (1998).

Anon. (1996) Cocoa Beans-Chocolate Manufacturers' Quality Requirements, 4th edn. Biscuit, Cake, . Chocolate and confectionery Alliance, London.

Aremu, C.Y. and Abara, A.E. (1982) Hydrocyanate, oxalate, phytate, calcium and zinc in selected brands of Nigerian cocoa beverage. *Plant Foods Hum. Nutr.* 42, 231-237.

Arts, I.C. and P.C. Hollman, Polyphenols and disease risk in epidemiologic studies. *Am J Clin Nutr*, 2005. 81(1 Suppl): p. 317S-325S.

Barel, M., Leon, D., & Vincent, J. C. (1985). Influence of cocoa fermentation time on the production of pyrazines in chocolate. *Cafe Cacao The*, 4, 277-286.

Berbert, P.R.F. (1979) Contribuição para o conhecimento dos açúcares componentes da amendoa e do mel de cacau. *Rev. Theobroma (Brazil)* 9, 55-61.

Bracco, U., Grailhe, N., Rostagno, W. and Egli, R.H. (1962) Analytical evaluation of cocoa curing in the Ivory Coast. *J. Sci. Fd Agric.* 20, 713-717.

Cheeseman, E.E. (1944) Notes on the nomenclature , classification and possible relationships of cocoa populations. *Trop. Agric. Trin.* 27, 144-159. Reprinted 1982 in *Arch. Cocoa Res.* 1, 98-116.

Chocolate and health. A scientific overview for the health professional. Chocolate Manufacturers Association of the USA, 1997

CMA (1997) Nutrient Database for Three Selected Major Ingredients Used in the NCA/CMA Recipe Modeling Database: Chocolate Liquor, Cocoa Powder and Cocoa Butter. National Confectioners Association and Chocolate Manufacturers Association, McLean, VA.

Cook, L.R. & Meursing, E.H. (1984) *Chocolate Production and Use*, Harcourt Brace, New York.

Dand R. *The international cocoa trade*. Woodhead Publishing, (1993).

Dimick, P.S. & Hoskin, J.N. (1981) *Canad. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 14, 269.

Egan, H., Kirk, R. S., and Sawyer, R. 1981. *Pearson's Chemical Analysis of Foods*. Churchill Livingstone , Edinburgh.

Fincke , A. 1965. *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*. Springer, Berlin.

Forsyth, W.G.C. and Quesnel, V.C. (1963) The mechanism of cocoa curing. *Adv. Enzymol.* 25, 457-492.

Hoskin , J. C., & Dimick, P. S. (1994). Chemistry of flavour development in chocolate. In S. T. Beckett (Ed.) *Industrial Chocolate Manufacture and Use* (2nd ed., pp. 102-115). New York: Van Nostrand Reinhold.

Jinap, S., Dimick, P. S. (1990). Acidic characteristics of fermented and dried cocoa beans from different countries of origin. *Journal of food science*, 55, 547-550.

Kleinert, J. (1972) *Rev. Int. Choc.*, 27, 379.

Knapp, A. W., and Churchman, A. 1937. *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 56, 29

Lagemann , M., Anders, D., Graef, V. and Bodeker, R.H. (1985) Effect of cocoa on excretion of oxalate, citrate, magnesium and calcium in the urine of children. *Monatsschr. Kinderheilkd.* 133 (10), 754-759.

Lehrian D.W., Patterson G.R. cocoa fermentation (1983) A 01017 Human foods, W 30412 food, K 03097 food microbiology & fermentation.

Matissek, R. Evaluation of xanthine derivatives in chocolate - nutritional and chemical aspects. *Z. Lebensm. Unters Forsch. A*, 205: 175-184, 1997

Minifie B.W. (1980) *Chocolate, cocoa, and confectionery*, 2nd end., Avi Publishing Co. Inc., Westport, Connecticut.

Minifie B.W. *Chocolate, cocoa, and confectionery science and technology*. Third edition. Van Nostrand Reinhold, (1989).

Misnawi, Jinap, S., Jamilah, B., and Nazamid, S. (2004). Sensory properties of cocoa liquor as affected by polyphenol concentration and duration of roasting. *Food Quality and Preference*, 15, 403-409.

Mohr , W., Landschreiber, E., & Severin, T. H. (1976). On the specificity of cocoa aroma. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 2, 88-95.

Morris, D. (1882) *Cocoa: How to Grow and How to Cure it*. Jameica

Reineccius, G.A., Andersen, D.A., Kavanagh, T.E. and Keeney, P.G. (1972) Identification and quantification of free sugars in cocoa beans. *J. Agric. Food Chem.* 20, 199-202.

Rohan, T.A. and Stewart, T. (1966) The precursors of chocolate aroma: changes in the sugars during the roasting of cocoa beans. *J. Food Sci.* 31, 206-209.

Richardson, T. (1982) *Manuf. Conf.*, (Oct), 50.

Schenkel, H.J. (1973) *Manuf. Conf.*, (Aug), 26.

Survey of caffeine and other methylxanthines in energy drinks and other caffeine-containing products (updated). *Food Surveillance Information Sheet*, (144): 26pp, March 1998 (No 103 revised).

Taneri, C.E. (1977) Manuf. Conf., (Sept), 57.

The cocoa manual. Cacao de Zaan, 1993, p 91-92)

Toxopeus, H. (1985) Botany, types and populations. Cocoa, 4th edn (ed. by Wood, G.A.R. and Lass, R.A.). Longman Group, London.

Türk Gıda Kodeksi, Kakao ve Kakao Ürün Özellikleri Hakkında Tebliğ.

Zoumas, B.L., Kreisler, W.R., and Martin, R.A. 1980. Theobromine and caffeine content of chocolate. J. Fd. Sci. 45(2), 314-316.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://www.elit-chocolata>

[2] <http://www.gidasanayii.com>

[3] [http:// www.dogalTEDAVI.net](http://www.dogalTEDAVI.net)

[4] <http://www.annals.org/cgi/content/abstract/145/5/333>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi: 25.03.1984

Doğum yeri: İstanbul

Lise: 1998- 2001 Esenler Atışalanı Lisesi

Lisans: 2001-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: 2006-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Biyokimya Programı

Çalıştığı Kurum(lar)

2006-..... Altınmarka Gıda San. ve Tic. A.Ş.