

155377

**DOĞAL MISIR NİŞASTASININ JELATİNİZASYONU
VE RETROGRADASYONU İLE STEARİK ASİDİN
RETROGRADASYONA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**RESEARCH ON GELATINIZATION AND
RETROGRADATION OF NATIVE CORN STARCH
AND EFFECT OF STEARIC ACID ON
RETROGRADATION**

E. AYTUNGA ARIK

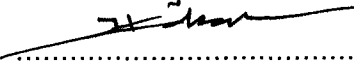
Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
GIDA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2004

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

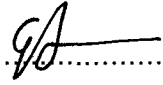
Bu çalışma jürimiz tarafından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda**
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan

: 

Prof. Dr. Hamit KÖKSEL

Üye

: 

Doç. Dr. Gülüm ŞÜMNÜ

Üye (Danışman)

: 

Prof. Dr. Ferhunde ŞAHBAZ

ONAY

Bu tez / / tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen
yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

..... / / 2004



Prof. Dr. Ahmet Özdural

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

DOĞAL MISIR NİŞASTASININ JELATİNİZASYONU VE RETROGRADASYONU İLE RETROGRADASYONA STEARİK ASİDİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

E. Aytunga Arık

ÖZ

Bu çalışma kapsamında doğal mısır nişastasının jelatinizasyon ve retrogradasyonu araştırılmıştır. Nişastanın jelatinizasyon özellikleri hem şişme ve çözünürlük davranışları incelenerek, hem de 'Diferansiyel Taramalı Kalorimetri' (DTK) yöntemi kullanılarak çalışılmıştır. Ayrıca jelatinizasyon derecesi sıcaklığın fonksiyonu olarak (50-95°C) spektrofotometrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir.

Şişme ve çözünürlük eğrileri 50-95°C aralığında belirlenmiş ve sıcaklıkla iki basamaklı değişim gösterdiği saptanmıştır. Nişastanın jelatinizasyon derecesinin de sıcaklıkla benzer bir profil vererek değişmesi nedeniyle, şişme ve çözünürlük jelatinizasyonu denetleyen olaylar olarak yorumlanmıştır. DTK, farklı nem içeriğindeki örneklerde (nişasta:nem= 1:1, 1:2 ve 1:3) jelatinizasyonun araştırılmasında kullanılmıştır. Ayrıca nişastanın tamamen jelatinize olabilmesi için gereken nem içeriği nişasta:nem= 1:3 ve jelatinizasyon entalpisi de 12.45 J/g k.n. olarak saptanmıştır.

Mısır nişastasının stearik asit varlığında jelatinizasyonu da araştırılmıştır. Nişasta-stearik asit kompleksinin varlığı, farklı seviyelerde stearik asit içeren (%1.0, 2.0 ve 3.0) nişasta jellerinin çözünür fraksiyonlarının iyot spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre retrogradasyon analizlerinde kullanılacak stearik asit seviyesi %3.0 olarak belirlenmiştir. DTK yöntemi ile stearik asit varlığında jelatinizasyon entalpisi 17.77 J/g k.n. olarak ölçülmüştür.

Mısır nişastası jellerinin retrogradasyonu, DTK yöntemi ile farklı depolama sıcaklıklarında (-10, 5, 21°C) ve hem kontrol hem de stearik asit içeren örneklerde araştırılmıştır. Retrogradasyon endoterminin entalpi değerlerindeki artışın depolama sıcaklığına bağlı olduğu belirlenmiştir. Kontrol jelleri için en yüksek entalpi değerleri 5°C da, en düşük entalpi değerleri ise 21°C da gözlenmiştir. Ayrıca depolama sıcaklığındaki artışın retrogradasyon endoterminin başlangıç, pik ve sonlanma sıcaklıklarının yükselmesine ve DTK endoterminin keskinleşmesine neden olduğu belirlenmiştir. Stearik asit içeren jellerin DTK termogramlarında 3 farklı endoterm ayırt edilmiştir; retrogradasyon endotermi, kompleksleşmeden kalan stearik asidin erime endotermi ve amiloz-stearik asit kompleksinin endotermi. Deneysel veriler ayrıca

Avrami Eşitliği kullanılarak incelenmiş ve hız sabiti ile sınırlayıcı entalpi değeri olmak üzere kinetik parametreler hesaplanmıştır. Kontrol jellerinde hız sabitleri ve sınırlayıcı entalpi değeri (2-18)*10⁻² gün⁻¹ ve 7.8-13.2 J/g.k.n. olarak bulunmuştur. Stearik asit içeren jellerde ise hız sabitleri (9-10)*10⁻² gün⁻¹ ve sınırlayıcı entalpi değeri 8.4-9.4. J/g k.n. olarak hesaplanmıştır. Avrami eşitliği ile ulaşılan sonuçlara göre mısır nişastasına stearik asit eklemenin retrogradasyon hızını yaklaşık 1.80 kat azalttığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: mısır nişastası, stearik asit, amiloz-lipit kompleksi, retrogradasyon kinetiği.

Danışman: Prof. Dr. Ferhunde şahbaz, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü



RESEARCH ON GELATINIZATION AND RETROGRADATION OF NATIVE CORN STARCH AND EFFECT OF STEARIC ACID ON RETROGRADATION

E. Aytunga Arık

ABSTRACT

In this research, gelatinization and retrogradation of native corn starch were studied. The gelatinization properties of native corn starch were investigated by its swelling and solubility patterns, as well as by Differential Scanning Calorimetry (DSC). In addition the degree of gelatinization as a function of temperature was determined by a spectrophotometric method. The modes of swelling and solubility have been evaluated as a function of temperature (50-95°C) and were characterized by a double stage pattern. Swelling and solubility behaviours of corn starch displayed similar patterns with the degree of gelatinization profile, indicating that swelling and solubility are the main processes that control gelatinization. DSC was used to study the gelatinization of starch samples with different moisture contents (starch:water = 1:1, 1:2 and 1:3). The amount of water for complete gelatinization was found to be as starch:water = 1:3. The gelatinization enthalpy was determined as 12.45 J/g dry starch.

The gelatinization of corn starch in the presence of stearic acid was also studied. The formation of starch-stearic acid complex was determined using iodine spectra of soluble fractions of starch gels containing different quantities of stearic acid (1.0, 2.0, 3.0%). According to the experimental results, stearic acid content of 3.0% was selected for sample preparation for retrogradation analyse. The gelatinization enthalpy of starch in the presence of stearic acid was determined as 17.77 J/g dry starch.

The retrogradation of corn starch gels with or without stearic acid (control) at different storage temperatures (-10, 5, 21°C) were investigated by DSC. It was found that the increase in enthalpy values of retrogradation endotherm during storage depended on temperature. For control gels, the highest enthalpy values were observed at 5°C and smallest at 21°C storage temperature. Another effect of increased storage temperature was an increase in the onset, peak and conclusion temperature of retrogradation endotherm. The DSC thermograms of corn starch gels with stearic acid were also studied. With the thermograms of gels containing stearic acid, 3

different endotherms were identified; retrogradation endotherm, uncomplexed stearic acid melting endotherm and amylose-stearic acid complex endotherm. The experimental data were also analysed by fitting Avrami Equation and kinetic parameters were calculated. Rate constants and limiting enthalpy values were found to be $(2-18) \cdot 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ and 7.8-13.2 J/g dry starch for control gels and $(9-10) \cdot 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ and 8.4-9.4 J/g dry starch for gels containing stearic acid. According to the results obtained by Avrami Equation, the addition of stearic acid slowed the retrogradation rates by a factor of approximately 1.80 with respect to the control gels.

Keywords : corn starch, stearic acid, amylose-lipid complex, retrogradation kinetic.

Advisor : Prof. Dr. Ferhunde Şahbaz, Hacettepe University, Department of Food Engineering



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Ferhunde Şahbaz'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

TOGTAĞ-3181 no'lu Araştırma Projesi ile sağlanan olanaklardan dolayı TÜBİTAK'a,

Bölüm uzmanlarımız sayın Yelda Zencir ve sayın Selin Heybeli'ye,

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın Dr. Didem Lenz'e,

Tez çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Burçin Özvural, Araş. Gör. Arzu Altunkaya, Araş. Gör. H. Ali Güleç, Gıda Yük. Müh. Ayça Yaralı, Gıda Yük. Müh. Handan Erkan ve diğer tüm arkadaşlarıma,

Her zaman sevgisini ve desteğini hissettiğim M. Efgan Kibar'a,

Tez çalışmam süresince ellerinden gelen her türlü yardımı yapan ve beni bugünlere yetiştiren sevgili annem Dilber Arık ve babam Musa Arık'a, verdikleri manevi destekle her zaman yanımda olan ağabeyim Aykut Arık ve ablam Betül Karşıyaka'ya,

En içten teşekkürlerimi sunuyorum.

E. Aytunga Arık

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Nişasta Granülünün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	3
2.2. Nişastanın Jelatinizasyonu	5
2.2.1. Şişme ve çözünürlük	6
2.2.2. Jelatinizasyonun DTK yöntemi ile izlenmesi	8
2.2.3. Jelatinizasyon derecesinin belirlenmesi	12
2.3. Nişastanın Retrogradasyonu	13
2.3.1. Nişasta retrogradasyonunun moleküler mekanizması	16
2.3.2. Nişastanın retrogradasyonunu etkileyen faktörler	17
2.3.3. Retrogradasyon kinetiği	20
2.4. Nişasta-Lipit Etkileşimleri	23
2.4.1 Amiloz-lipit kompleksi	23
2.4.2. Nişasta-lipit etkileşiminin retrogradasyona etkisi	26
3. MATERYAL VE METOD	29
3.1. Araştırma Materyali	29
3.2. Nem Tayini	29
3.3. Çözünürlük ve Şişme Gücünün Tayini	29
3.4. Nişastanın Jelatinizasyon Derecesinin Belirlenmesi	30
3.5. Jelatinizasyonun DTK Yöntemiyle İncelenmesi	33
3.6. Amiloz-Lipit Kompleksi Oluşumunun Belirlenmesi	34
3.7. Retrogradasyonun DTK Yöntemi ile İncelenmesi	35
3.8. Reaktifler ve Özellikleri	36
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	37
4.1. Doğal Mısır Nişastasının Jelatinizasyonu	37
4.1.1. Doğal mısır nişastasının çözünürlük ve şişme davranışı	37

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (DEVAM EDİYOR)

	<u>Sayfa</u>
4.1.2. Doğal mısır nişastasının jelatinizasyon derecesi	39
4.1.3. Jelatinizasyonun DTK yöntemi ile incelenmesi.....	40
4.1.4. Stearik asidin jelatinizasyona etkisi	42
4.2. Doğal Mısır Nişastasının Retrogradasyonu	46
4.2.1. Kontrol jellerinde retrogradasyonun incelenmesi	46
4.2.2. Stearik asit içeren jellerde DTK termogramlarının değerlendirilmesi ..	52
4.2.3. Stearik asit içeren jellerde retrogradasyonun incelenmesi	54
4.2.4. Retrogradasyon kinetiği	59
4.3. Tartışma ve Öneriler	62
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	78



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AOAC	: Association of Official Analytical Chemists
DTK	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
T_g	: Camısı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
t	: Zaman (gün)
θ	: t anında hala kristallenmemiş madde oranı
k	: Hız sabiti (gün^{-1})
n	: Avrami katsayısı
A_t	: t anında retrogradasyon endoterminin alanı (J/g k.n.)
A_0	: Başlangıç anında ($t=0$) retrogradasyon endoterminin alanı (J/g k.n.)
A_∞	: Sonsuzda ($t=\infty$) retrogradasyon endoterminin alanı (J/g k.n.)
λ_{mak}	: Maksimum absorbandsı veren dalgaboyu (nm)
k.n.	: Kuru nişasta
A_1	: Ham nişasta için okunan absorbands değeri
A_2	: Jelatinize olmuş nişasta için okunan absorbands değeri
T_{j0}	: Jelatinizasyon endoterminin başlangıç sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{jp}	: Jelatinizasyon endoterminin pik sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{js}	: Jelatinizasyon endoterminin sonlanma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
ΔH_J	: Jelatinizasyon entalpisi (J/g k.n.)
T_{r0}	: Retrogradasyon endoterminin başlangıç sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{rp}	: Retrogradasyon endoterminin pik sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{rs}	: Retrogradasyon endoterminin sonlanma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
ΔH_R	: Retrogradasyon entalpisi (J/g k.n.)
T	: Depolama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM EDİYOR)

ΔH_{STA}	: Kompleksleşmeden kalan stearik asidin erime entalpisi (J/g k.n.)
ΔH_{AS}	: Amiloz-stearik asit kompleksinin endotermik geçiş entalpisi (J/g k.n.)
sta	: Stearik asit
%GKO	: Yüzde görelî kareler ortalaması
X_{di}	: Deneysel entalpi değeri (J/g k.n.)
X_{hi}	: Hesaplama ile bulunan entalpi değeri (J/g k.n.)
N	: Deneysel noktaların sayısı



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Mısır nişastasının granül yapısı	3
Şekil 2.2. Amiloz molekülünün şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.3. Amilopektin molekülünün şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.4. % 50 (ağ/ağ) nem içeren pirinç nişastasına ait DTK termogramı....	10
Şekil 2.5. Mumsu pirinç nişastasının DTK termogramları.....	11
Şekil 2.6. Yarı kristal polimerlerin kristalizasyon hızının sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterimi.....	18
Şekil 3.1. Mısır nişastasında çözünürlük ve şişme gücünün tayini.....	30
Şekil 3.2 Ham nişastada absorbens değerinin saptanması.....	31
Şekil 3.3 Jelatinize nişastada absorbens değerinin saptanması.....	32
Şekil 3.4. Amiloz-lipit kompleksi oluşumunun spektrofotometrik olarak belirlenmesi	34
Şekil 4.1. Mısır nişastasına ait şişme gücü eğrisi.....	37
Şekil 4.2. Mısır nişastasına ait çözünürlük eğrisi.....	38
Şekil 4.3. Sıcaklığın fonksiyonu olarak jelatinizasyon derecesi	39
Şekil 4.4. Jelatinizasyona ait termogramlar kuru nişasta:nem = a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3	41
Şekil 4.5. Nişasta-iyot kompleksinin görünür bölge spektrumu.....	43
Şekil 4.6. Stearik asit içeren mısır nişastası örneklerinin görünür bölge spektrumu (Stearik asit miktarı: a; %1, b; %2 ve c; %3)	43
Şekil 4.7.a. Kontrol ve b. %3 stearik asit içeren mısır nişastasının DTK termogramları	45
Şekil 4.8. Mısır nişastasının jelatinizasyon ve retrogradasyon endotermi... ..	47
Şekil 4.9. -10°C da depolanan nişasta jellerinin DTK termogramları	48
Şekil 4.10. 5°C da depolanan nişasta jellerinin DTK termogramları	49
Şekil 4.11. 21 °C da depolanan nişasta jellerinin DTK termogramları	49
Şekil 4.12. Farklı depolama sıcaklıklarının retrogradasyon entalpilerine etkisi .	50
Şekil 4.13. Retrogradasyon endoterm sıcaklıklarına depolama sıcaklığının etkisi (depolama süresi = 30 gün)	52
Şekil 4.14. Stearik asit içeren jellerin DTK termogramları (süre = 20gün)	53
Şekil 4.15. Stearik aside ait DTK termogramı	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM EDİYOR)

	Sayfa
Şekil 4.16. Stearik asit içeren nişasta jellerinin termogramları ($T = -10^{\circ}\text{C}$)	55
Şekil 4.17. Stearik asit içeren nişasta jellerinin termogramları ($T = 5^{\circ}\text{C}$)	55
Şekil 4.18. Stearik asit içeren nişasta jellerinin termogramları ($T = 21^{\circ}\text{C}$) ...	56
Şekil 4.19. Stearik asit içeren jellerin retrogradasyon entalpilerinin zamanla değişimi	56
Şekil 4.20. Kontrol jellerinde deneysel verilerin Avrami Eşitliği ile modellenmesi	61
Şekil 4.21. Stearik asit içeren jellerde deneysel verilerin Avrami Eşitliği ile modellenmesi	61



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Farklı çekirdeklenme ve büyüme tiplerine göre Avrami katsayısının alabileceği değerler	22
Çizelge 2.2. Amiloz-lipit kompleksinin termal özellikleri	24
Çizelge 3.1. Hidrate örneklerin bileşimi	35
Çizelge 4.1. Farklı nem içeriğindeki mısır nişastasının jelatinizasyon sıcaklığı ve entalpisi	41
Çizelge 4.2. Stearik asidin amilozun görünür bölge spektrumuna etkisi	44
Çizelge 4.3. Depolama sıcaklığının retrogradasyon endoterminin gözleendiği sıcaklıklara etkisi	50
Çizelge 4.4. Stearik asit içeren jellerde depolama sıcaklığının retrogradasyon endoterm sıcaklıklarına etkisi	57
Çizelge 4.5. Stearik asit içeren jellerde depolama sıcaklığının endotermik geçiş sıcaklıklarına etkisi	58
Çizelge 4.6. Depolama sıcaklığının stearik asit içeren jellerde gözlenen endotermik geçiş entalpilerine etkisi	58
Çizelge 4.7. Avrami eşitliği kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler ..	60
Çizelge 4.8. Literatürde yer alan çeşitli nişasta tiplerine ait Avrami parametreleri	67

1.GİRİŞ

Nişasta pek çok gıdanın esas bileşenlerinden birisidir ve yapısı, faz geçişleri ve diğeri gıda bileşenleri ile olan etkileşimi literatürde ilgilenilen konuların başında gelmektedir. Çünkü nişasta içeren gıdaların fiziksel özelliklerini belirleyen önemli etmenlerden biri, nişastanın proses sırasında fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değışimlerdir. Bu değışimlerin en önemlileri ise jelatinizasyon ve retrogradasyon olarak sıralanabilmektedir.

Nişasta, doğıal halde yarı kristal, su ile uyumlu ancak suda çözünmeyen granüller halinde bulunur. Nişasta granüllerinin soğıuk suda çözünür olmamalarına rağımen sınırlı miktarda ve geri dönüşümlü olarak suyu absorbladıkları bilinmektedir. Nişasta granülleri yeterince su varlığında ısıtıldıklarında, belli bir sıcaklığa ulaşılınca şişme geri dönüşümsüz olmakta ve granüllerin yapısı önemli ölçüde değışmektedir. Bu işlem 'jelatinizasyon' olarak adlandırılmaktadır.

Nişasta bazlı pek çok gıdanın üretiminde uygulanan proses koşullarına bağılı olarak jelatinizasyon gerçekleşmektedir. Ancak ürünlerin tüketimi prosesin tam bu aşamasında gerçekleşmemekte ve daha fazla yapısal değışişe olanak tanıyacak şekilde işlem devam ettirilmekte veya ürünler depolanmaktadır. İşlem sırasında veya sonrasında ürünlerin, pompalama, karıştırma, soğıutma, bekletme veya kurutma gibi çeşitli proseslere tabi tutulması söz konusu olmaktadır. Bu durum ise nişasta fraksiyonlarının kendi aralarında veya diğeri gıda bileşenleri ile etkileşişe girecek yeterli zamanı bulmasını sağılamaktadır.

Jelatinize nişasta sistemlerinde soğıutma ve depolama sırasında meydana gelen değışişimleri tanımlamak için retrogradasyon terimi kullanılmaktadır. Jellerde bulunan nişasta molekülleri bekletme sırasında, birbirleriyle ilişki kurma eğilimindedirler ve düzenli bir yapı oluşturacak şekilde tekrar düzenlenirler. Bu olayların tamamına retrogradasyon denmektedir. Retrogradasyonun nişasta içeren gıdaların kabul edilebilirliğı, tekstürü ve raf ömrü üzerinde çok önemli etkileri olduğı düşünölmektedir. (Biliaderis, 1990; Gudmundsson, 1994; Karim et al., 2000; Eliasson and Tatham, 2001).

Niřasta retrogradasyonunun ekmeęin ve dięer niřasta bazlı ürünlerin bayatlamasında ya da istenmeyen řekilde sertleřmesinde çok önemli etkileri olduęu konusunda ortak bir görüř vardır (D'Appolina and Morad, 1981; Fearn and Russel, 1982; Zeleznak and Hoseneý, 1987a, Biliaderis, 1990; Gudmundsson, 1994; Jagannath, 1998; Karim et al., 2000; Eliasson and Tatham, 2001; Nobile et al., 2003).

Nişasta retrogradasyonu, bilimsel ve ekonomik öneminden ötürü son yıllarda oldukça ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda retrogradasyonla ilgili olarak en çok üzerinde durulan konular; nişasta retrogradasyonunu izlemek için yeni deneysel yöntemler ile depolama boyunca kristalinite seviyesini değerlendirmeye olanak sağlayacak matematiksel modeller geliştirmek ve çeşitli katkıların retrogradasyona etkilerini araştırmak olarak sıralanabilir (Nobile et al., 2003).

Stevens and Elton ın yaptığı nc çalışmaların ardından nişastanın su varlığında ısıtılması sonucu meydana gelen faz değişimlerinin, çok yaygın olarak kalorimetrik yöntemlerle incelendiği bilinmektedir (Biliaderis, 1990). Bu amaçla, kalorimetrik yöntemlerden en yaygın olarak 'diferansiyel taramalı kalorimetri' yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca diferansiyel taramalı kalorimetri gibi termal yöntemler, nişasta molekülleri bekletilmeyle tekrar düzenlendikleri için, retrogradasyon hızını ve çeşitli katkıların retrogradasyona etkilerini takip etmeye de çok uygundur.

Tez alışması kapsamında mısır nişastası kullanılarak, nişastanın jelatinizasyonu ve jelatinizasyonu etkileyen şişme ve çözünürlük özellikleri araştırılmıştır. Jelatinizasyon hem klasik yöntemlerle hem de diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak incelenmiştir. Mısır nişastası jellerinin retrogradasyon özellikleri saptanmış ve retrogradasyon hızı Avrami Eşitliği kullanılarak modellenmiştir. Ayrıca depolama sıcaklığı ve stearik asidin varlığı gibi etmenlerin retrogradasyona etkileri araştırılmıştır.

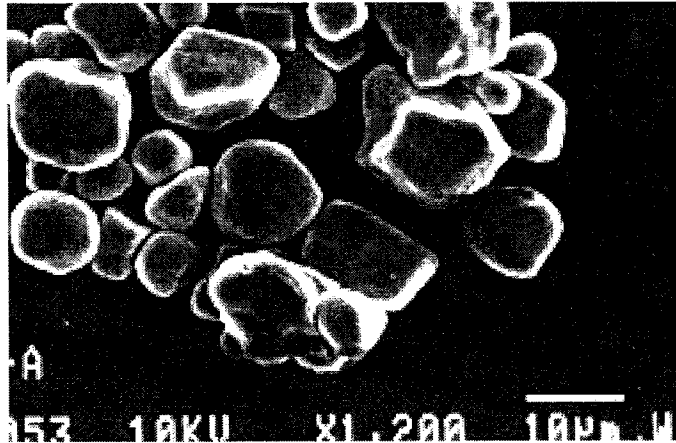
2. LİTERATÜR ÖZETİ

Nişasta pek çok gıdanın esas bileşenlerinden biri olup fiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Bu açıdan nişasta içeren gıdaların fizikokimyasal özelliklerinin anlaşılabilmesi nişastanın fizikokimyasal özelliklerinin bilinmesini gerektirir. Nişasta ve nişasta ürünleri ısıı işlemler ve depolama sırasında jelatinizasyon, erime, camı geçiş, kristalizasyon, yapısal değişim, hacim genişlemesi, moleküler yıkılma ve retrogradasyon gibi değişimlere uğrar. Meydana gelen bu değişimler ürünlerin fonksiyonel özelliklerini, tketebilirliğini ve raf ömrünü etkiler.

Mısır nişastası pek çok gıdanın tekstürel özelliklerine katkıda bulunmaktadır ve endüstride, kalınlaştırıcı, kolloidal stabilizatör, jelleşme ajanı, su tutma ajanı gibi birçok uygulama alanı bulmaktadır. Endüstride böyle ilgi çekici yeni kullanım alanlarının eklenmesi nedeniyle mısır nişastasının morfolojik, reolojik, termal ve tekstürel özelliklerini araştıran birçok çalışma yapılmaktadır (Singh et al., 2003).

2.1. Nişasta Granülünün Kimyasal ve Fiziksel zellikleri

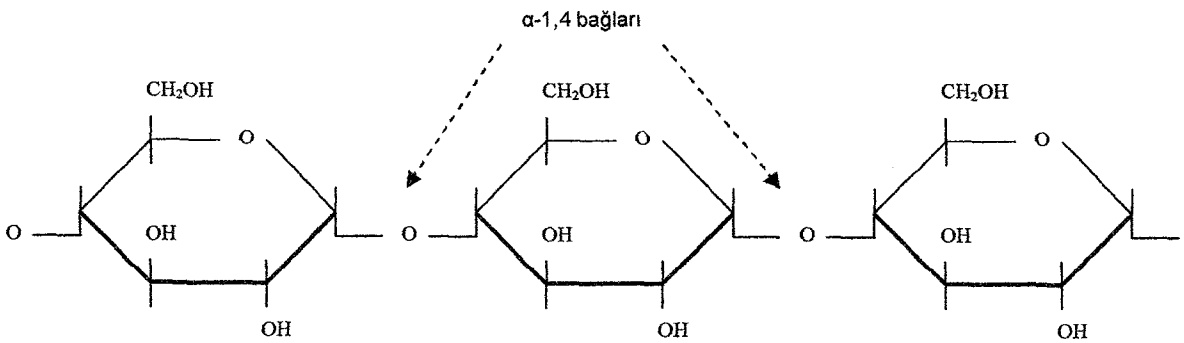
Nişasta, bitkilerin depo polisakkaritidir. Doğal halde, yarı kristal, su ile uyumlu ancak suda çözünmeyen granüller halinde bulunur (Miles et al., 1985a; Hoseney, 1994). Nişasta granülleri, kaynağına bağlı olarak çok değişik şekil ve büyüklükte bulunabilirler. Mısır nişastası ortalama 1-20 μm çapındadır ve şekli danede bulunduğu yere bağlı olarak poligonall veya küreseldir. Ancak şekilleri farklı olmasına rağmen diğer özellikleri değişmemektedir (Hoseney, 1994). Mısır nişastasının granül yapısı şekil 2.1 de verilmektedir.



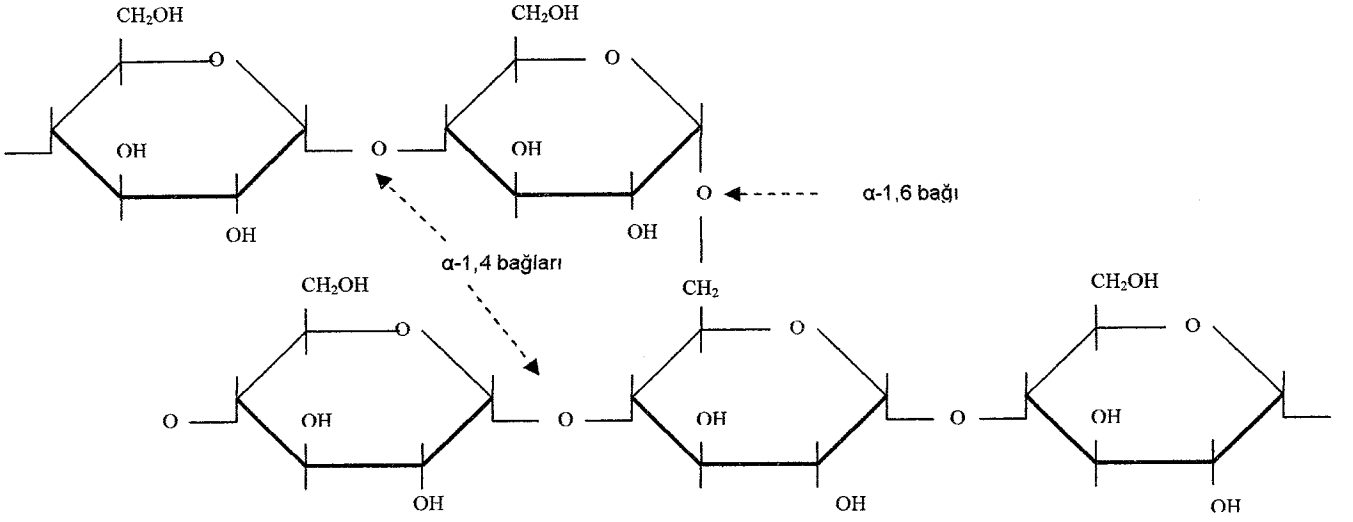
şekil 2.1 Mısır nişastasının granül yapısı (Singh et al., 2003)

Granül doğrusal bir polimer olan amiloz ile oldukça dallanmış bir polimer olan amilopektinden oluşur. Amiloz birbirine α -1,4 bağları ile bağlanmış α -D-glukoz birimlerinden oluşmaktadır. Temelde doğrusal bir molekül olduğu kabul edilse de çok düşük derecede dallanma göstermektedir (Hoseney, 1994; Parker and Ring, 2001). Amiloz molekülünün 300-1000 arasında glukoz ünitesi içerdiği ve molekül ağırlığının 20 000 ile 250 000 arasında olduğu belirtilmektedir (Zobel, 1992; Hoseney, 1994). Amiloz bu uzun ve doğrusal özelliği nedeniyle iyot, organik alkoller, lipitler ve asitlerle kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir (Hoseney, 1994).

Amilopektin molekülü de amiloz molekülü gibi birbirine α -1,4 bağları ile bağlanmış α -D-glukoz birimlerinden oluşur. Ancak amilopektin molekülü bir hayli dallanmıştır. Ve her 20-25 glukoz ünitesinde bir α -1,6 bağları ile dallanma gösterir (Manners, 1985; Hoseney, 1994; Parker and Ring, 2001). Amilopektin molekülünün yapısını ortaya koymak için önerilen modellerde, molekülün düzenli kısa zincirleri yığın halinde içeren doğal bir yapısı olduğu savunulmaktadır (Manners, 1985; Parker and Ring, 2001). Önerilen modellerde, 10-20 glukoz birimi uzunluğunda kısa zincirlerin, daha uzun zincirler üzerinde kümелendiği ve bu uzun zincirlerin birden fazla küme arasında uzandığı düşünülmektedir (Parker and Ring, 2001). Şekil 2.2 de amiloz ve Şekil 2.3 de amilopektin molekülünün şematik gösterimleri ve molekülde yer alan α -1,4 ve α -1,6 bağları sunulmuştur.



Şekil 2.2. Amiloz molekülünün şematik gösterimi



Şekil 2.3. Amilopektin molekülünün şematik gösterimi

Amiloz ve amilopektin moleküllerinin nişasta granülü içinde nasıl konumlandığı ve granülü nasıl oluşturdukları henüz kesin olarak bilinmemektedir (Hoseney, 1994). Ancak moleküllerin granül yüzeyine dik açı yapacak şekilde konumlandıkları savunulmaktadır (Hoseney, 1994; Parker and Ring, 2001).

Nişasta granülleri kısmen kristal ve kısmen amorf polimerik sistemler olarak değerlendirilebilir (Donavan, 1979; Hoseney, 1994; Zobel, 1992; Karim et al., 2000). Nişastanın kristal kısmını, amilopektinin kısa zincirlerinin oluşturduğu çift sarmal yapıların meydana getirdiği öne sürülmektedir. Amorf kısım ise genellikle amiloz ile ilişkilendirilmektedir (Parker and Ring, 2001; Singh et al., 2003; Vandeputte et al., 2003a). Nişasta granüllerinde kristalinite oranının yaklaşık %30 olduğu bildirilmektedir (Hoseney, 1994; Parker and Ring, 2001).

2.2. Nişastanın Jelatinizasyonu

Nişasta granülü soğuk suda çözünür değildir, ancak sınırlı miktarda ve geri dönüşümlü olarak suyu absorblar (Leach, 1965; Lund, 1984; Hoseney, 1994). Nişasta yeterince su varlığında ısıtıldığında, belli bir sıcaklığa ulaşıncaya granüllerin şişmesi geri dönüşümsüz olmakta ve granülün yapısı önemli ölçüde değişmektedir (Leach, 1965; Lund, 1984; Biliaderis, 1990). Bu işlem 'jelatinizasyon' ve bu işlemin başladığı sıcaklık ise 'jelatinizasyon sıcaklığı' olarak adlandırılmaktadır (Lund, 1984). Jelatinizasyon işlemi sırasında granül çift-kırma özelliğini kaybetmekte, orjinal boyutunun çok üzerine şişmekte ve suda çözünebilir maddeler granülden

suya difüzlenmektedir (Leach, 1965; Lund, 1984). Nişasta jelatinizasyonunun, moleküller arası bağların daha zayıf olduğu granülün amorf bölgelerinde başladığı düşünülmektedir (Leach, 1965; Lund, 1984; Singh et al., 2003). Jelatinizasyonun mekanizmasını açıklamak için pek çok teori öne sürülmüştür, ancak bu prosesin evrensel olarak kabul edilebilen bir tanımı yoktur (Karapantsios, 2002). Buna rağmen jelatinizasyon sırasında granülde meydana gelen değişiklikleri şu şekilde sıralamak mümkündür (Lund, 1984):

- Granüller hidrate olur ve orjinal boyutunun çok üzerinde geri dönüşümsüz olarak şişerler.
- Granüller çift-kırma özelliklerini kaybederler.
- Nişasta-su sisteminin berraklığı artar.
- Kıvamda hızlı bir artış meydana gelir ve maksimuma ulaşır.
- Doğrusal moleküller çözünür hale geçer ve granülden dışarıya difüzlenirler.

Nişasta molekülleri aşırı su varlığında ısıtıldıkları zaman kristal düzen kaybolur ve su molekülleri amiloz ve amilopektin moleküllerinin dış hidroksil gruplarına bağlanır. Bu durum ise nişasta granülünün orjinal boyutunun çok üzerine şişmesine ve granüler materyallerin çözünerek granül dışına difüzlenmelerine neden olur (Leach, 1965; Lund, 1984; Singh et al., 2003).

2.2.1. Şişme ve çözünürlük

Nişastanın şişme davranışını tanımlamak için pek çok parametre kullanılmaktadır. Ancak uygulanan yöntemlerin hepsinde nişasta konsantrasyonu, sıcaklık, ısıtma periyodu, karıştırma ve santrifüjleme koşulları belirtilmektedir (Li and Yeh, 2001). Klasik şişme gücü, sedimentin ıslak ağırlığının, sedimentin kuru ağırlığına oranı olarak tanımlanmaktadır (Leach et al., 1959). Su tutma kapasitesi veya şişme kapasitesi ise sedimentin ıslak ağırlığının, nişastanın kuru ağırlığına oranı olarak tanımlanmaktadır (Li and Yeh, 2001). Şişme faktörü ise sedimentin hacminin, nişastanın hacmine oranı olarak hesaplanmaktadır (Tester and Morrison, 1990).

Nişastaların şişme ve çözünürlük davranışlarını incelemek için en yaygın olarak Leach et. al. (1959) tarafından uygulanan yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemin esası, nişastanın belli bir sıcaklıkta belli bir süre tutularak, çözünen kısmın ve şişmiş granüllerin gravimetrik olarak belirlenmesine dayanmaktadır. Bunun

yanında, yalnızca granüllerin absorpladığı granül içi suyun ölçülebildiği kolorimetrik yöntemler de kullanılabilmektedir (Tester and Morrison, 1990).

Niştastalar botanik kökenlerine, amiloz içeriklerine, lipit içeriklerine ve granüler konformasyonlarına bağlı olarak farklı şişme ve çözünürlük davranışları sergilemektedirler. Ayrıca niştasta granüllerinin morfolojik yapılarındaki farkların da şişme ve çözünürlük davranışlarında farklılığa yol açabileceği bildirilmektedir. Patates niştastasının; pirinç, buğday ve mısır niştastaları ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek şişme gücüne ve çözünürlüğe sahip olduğu bildirilmektedir (Leach et al., 1959; Singh et al., 2003). Şişme gücü ve çözünürlük, amorf ve kristal bölgelerdeki niştasta zincirlerinin arasındaki etkileşimin büyüklüğünü göstermektedir. Bu büyüklük ise, amiloz/amilopektin oranı, moleküler ağırlık dağılımı ve dallanma derecesi gibi moleküler özelliklerden etkilenmektedir (Hoover, 2001).

Aynı tür niştastaların farklı genotipleriyle yapılan çalışmalarda, mumsu niştastaların normal genotiplere göre daha yüksek şişme gücüne ve çözünürlüğe sahip olduğu (Leach et al., 1959; Tester and Morrison, 1990; Vandeputte et al., 2003b), yüksek amilozlu niştastaların ise normal genotiplerine göre çok daha kısıtlı şişme davranışı sergiledikleri gösterilmektedir (Colonna and Mercier, 1985). Bu noktadan hareketle amiloz oranındaki artışın niştastanın şişme ve çözünürlüğünü kısıtlayıcı rol oynadığı öne sürülmektedir (Colonna and Mercier, 1985; Tester and Morrison, 1990; Yeh and Li, 1996; Singh et al., 2003; Vandeputte et al., 2003b).

Bazı hububat niştastalarının iki aşamalı şişme ve çözünürlük davranışı sergilediği bildirilmektedir (Leach et al., 1959; Colonna and Mercier, 1985; Yeh and Li, 1996; Li and Yeh, 2001; Vandeputte et al., 2003b). İki aşamalı şişme davranışı, Leach et. al. (1959) tarafından, niştasta granülünde farklı sıcaklık seviyelerinde gevşeyen iki tip bağ kuvvetinin bulunması şeklinde açıklanmıştır. Bazı araştırmacılara göre niştasta jelatinizasyonu iki aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada amorf kısımların hidrasyonu ile granüller şişmekte, granüllerdeki çift-kırma özelliği kaybolmakta ve DTK ile izlenilebilen faz geçişinin başlangıç sıcaklığı da bu sıcaklık aralığında gözlenmektedir. İkinci aşama ise daha yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bu aşamada granüler bütünlük, aşırı şişme ve çözünme nedeniyle

dağılmaktadır. İkinci aşamayı DTK kullanarak izlemek mümkün değildir (Colonna and Mercier, 1985; Tester and Morrison, 1990; Yeh and Li, 1996; Li and Yeh, 2001).

Nişastanın amiloz içeriği şişme davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Şişme davranışı açıkça amilopektin moleküllerinin bir özelliğidir ve amiloz şişme sırasında seyreltici olarak rol oynamaktadır. Normal nişastalarda amiloz ve lipitler, amiloz lipit kompleksi oluşumu yoluyla şişmeyi engelleyici özellik göstermektedirler (Colonna and Mercier, 1985; Biliaderis, 1990; Tester and Morrison, 1990; Singh et al., 2003; Vandeputte, 2003b).

Biliaderis (1990)'e göre; DTK ve termal dilatometrinin beraber kullanıldığı bir çalışmada, pirinç nişastası için iki aşamalı şişme davranışı gözlenmiştir ve şişmenin ilk basamak artışıyla jelatinizasyon endoterminin aynı sıcaklık bölgesinde gözlemlendiği rapor edilmiştir. Ayrıca şişmenin iki basamağı arasında kalan plato bölgesine, jelatinizasyon sırasında oluşan amiloz-lipit komplekslerinin ve kompleksleşmeyen amiloz zincir agregatlarının neden olduğu öne sürülmüştür. Bu düzenli alanlar 100°C in altında termal olarak karalıdır ve jel ağıyapısı içerisinde çapraz bağlar gibi davranarak şişmeyi engellemektedirler.

Morrison a göre nişastanın çözünürlüğü, lipit içeriğine ve amiloz-lipit kompleksi oluşturabilme yeteneğine bağlıdır. Amiloz-lipit kompleksi suda çözünür değildir ve ayrışabilmek için yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulmaktadır. Bu nedenle jelatinizasyon sırasında oluşan amiloz-lipit kompleksi çözünürlüğü azaltıcı yönde etki etmektedir (Singh et al.,2003).

2.2.2. Jelatinizasyonun DTK yöntemi ile izlenmesi

Nişasta jelatinizasyonunu izlemek için pek çok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler; ışık mikroskopisi (normal ve polarize ışık) (Ghiashi et al., 1982b), X-ışını kırınımı teknikleri (Zobel et al., 1992) ve reolojik yöntemler (Ghiashi et al., 1982a) olarak sıralanmaktadır. Günümüzde, nişasta jelatinizasyonu en yaygın olarak DTK yöntemiyle çalışılmaktadır. DTK yöntemi, nişastanın jelatinizasyonunu araştırma amacıyla ilk olarak Stevens and Elton tarafından kullanıldığı bilinmektedir (Karim et al., 2000; Yu and Christie,2001). Daha sonra bu yöntem

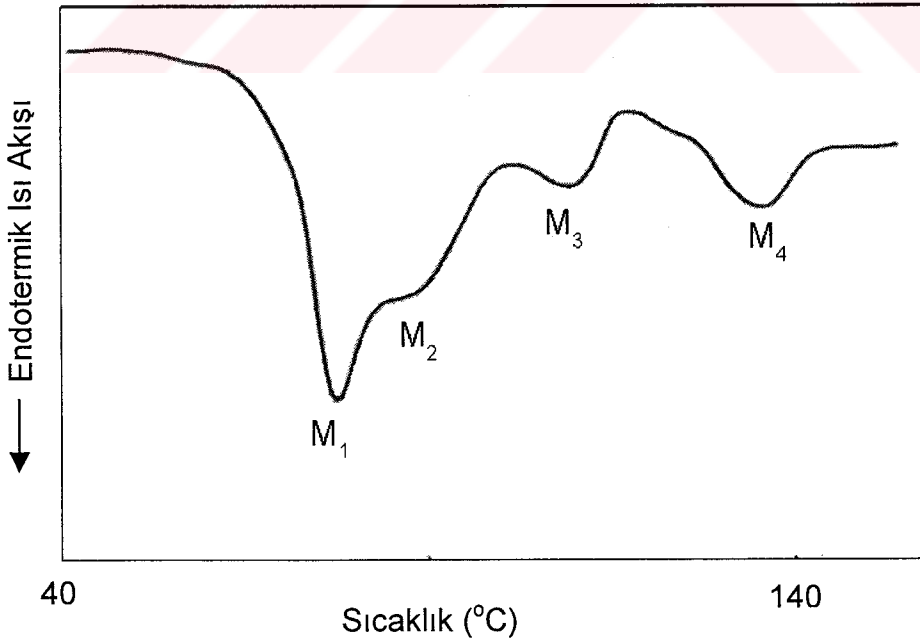
pek çok araştırmacı tarafından nişastanın jelatinizasyonu araştırmak amacıyla benimsenmiştir (Donavan, 1979; Donavan et al., 1983; Colonna and Mercier, 1985; Biliaderis et al., 1986; Paton, 1987; Takoya et al., 2000; Liu et al., 2002).

Temelde DTK, bir örnek ve referans maddesine aynı ısıtma veya soğutma programı uygulandığında, her iki maddeye olan ısı aktarımını sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçen bir yöntemdir (Lund, 1984; Karim et al., 2000). Bir maddenin fiziksel durumunda bir değişiklik olduğu zaman (erime gibi) ya da kimyasal reaksiyona girdiği zaman, ya ısı absorplanır (endotermik) ya da ısı açığa çıkar (ekzotermik). DTK yönteminde, bir örnek ve termal olarak inert referans maddesi aynı sıcaklık programına tabi tutulmaktadır. Örnekte termal bir geçiş olduğu zaman örnek veya referansa bir elektrik devresi yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek, aralarındaki sıcaklık farkının sıfırlanması sağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen ve örnek ile referansa verilen enerji farkının sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedildiği grafiklere de DTK termogramı denilmektedir. Örnekteki termal geçiş sırasında fazladan eklenen ısı DTK termogramında bir pik olarak kaydedilmektedir ve pikin alanı doğrudan termal geçiş entalpisi ile orantılıdır. Ayrıca pikin yönü termal olayın endotermik veya ekzotermik olduğunu göstermektedir (Yıldız ve Genç, 1993).

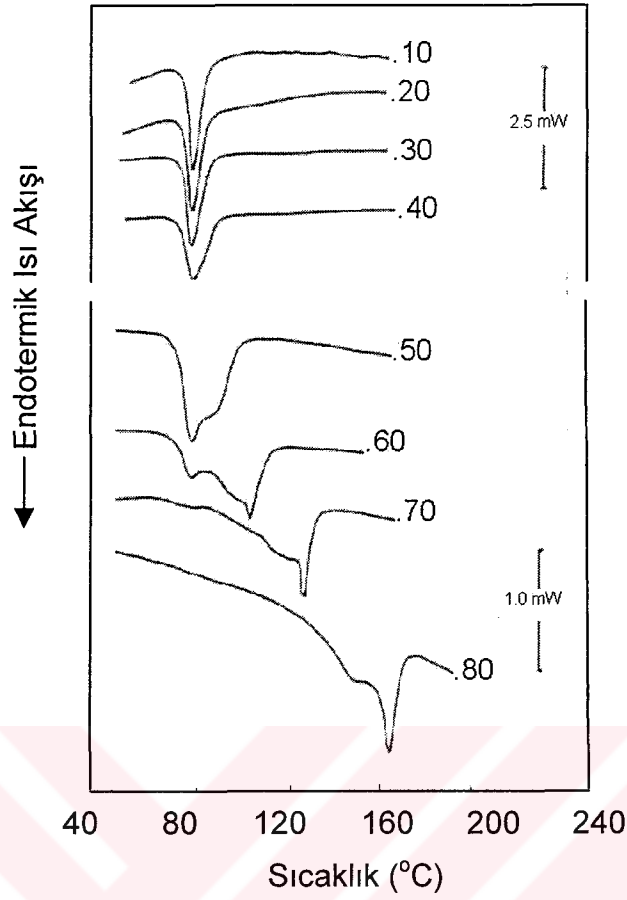
Nişasta granülü su varlığında ısıtıldığı zaman, jelatinizasyonla birlikte düzenli halden düzensiz hale bir faz geçişi meydana gelmektedir (Donavan, 1979; Lund, 1984; Biliaderis, 1990). Nişasta jelatinizasyonu endotermik bir faz geçişidir ve DTK termogramında endotermik bir pik olarak izlenmektedir (Donavan, 1979; Biliaderis, 1990; Lelievre, 1992). Jelatinizasyon endotermik bir olay olmasına karşın, granüler şişme (ekzotermik), kristallerin erimesi (endotermik), hidrasyon (ekzotermik) ve tekrar kristallenme (ekzotermik) gibi farklı olayların net termodinamik büyüklüğünü göstermektedir. Ayrıca bu toplam entalpiye, amorf bölgelerin de önemli katkıda bulunduğu rapor edilmektedir (Biliaderis, 1990).

Nişasta jelatinizasyonu oldukça karmaşık bir olaydır ve nem miktarı, ısıtma hızı ve örnek miktarı gibi faktörlerden etkilenmektedir (Lelievre, 1992). Nişasta aşırı su varlığında ısıtıldığı zaman DTK termogramında tek bir endoterm gözlenmektedir. Su miktarı azaldıkça jelatinizasyon endotermi ilk olarak bir omuz oluşturur ve daha sonra iki pike ayrılır. İlk pikin sıcaklığı nem miktarı azaldıkça değişmemekte ancak entalpisi azalmaktadır. Nem oranı iyice azaltıldığında ise ilk pik tamamen kaybolmakta ve ikinci pik ise daha da yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. Lipit içeren hububat nişastalarında, 100  C in üzerinde, nem içeriğine bağlı olarak, amiloz-lipit kompleksine ait olduğu düşünülen üçüncü bir endoterm de gözlenmektedir (Donavan, 1979; Colonna and Mercier, 1984; Lund, 1984; Biliaderis et al., 1986a; 1990; 1992; Lelievre, 1992; Eliasson and Tatham, 2001).

şekil 2.4 de % 50 (ağ/ağ) nem içeren pirinç nişastasına ait DTK termogramında tipik çoklu erime davranışı görülmektedir. M_1 ve M_2 geçişleri nişasta kristallerinin ısı etkisiyle düzenli halden düzensiz hale geçiş olayını göstermektedir. M_3 ve M_4 geçişleri ise amiloz-lipit kompleksinin dağılmasına ait geçişler olarak tanımlanmaktadır (Biliaderis, 1990). şekil 2.5 de ise mumsu pirinç nişastasının farklı nem miktarlarında elde edilen DTK termogramları gösterilmektedir.



şekil 2.4. % 50 (ağ/ağ) nem içeren pirinç nişastasına ait DTK termogramı (Biliaderis, 1990).



Şekil 2.5. Mumsu pirinç nişastasının DTK termogramları.(Nişastanın ağırlıkça oranı termogramların yanında gösterilmektedir, Biliaderis, 1990).

Nişastanın kısıtlı su varlığında çoklu endotermik geçiş göstermesi olayını açıklamak için farklı teoriler öne sürülmüştür. Donovan (1979) a göre, jelatinizasyon sırasında oluşan faz geçişinde iki ayrı mekanizma ayırdedilmelidir. Bunları, amorf kısımların hidrasyonu/şişmesi ve kristallerin erimesi olarak sıralamak mümkündür. Su miktarı aşırı olduğunda, önce amorf bölgeler hidrate olarak şişmekte, bu bölgeler komşu kristal bölgelerin yüzeyinden nişasta zincirlerinin ayrılmasını sağlamaktadırlar. Böylelikle amorf bölgelerin şişmesi ve kristal düzenin bozulması birarada gerçekleşerek, DTK termogramında tek bir pik gözlenmektedir (M_1 geçişi). Düşük nem içeriğinde ise amorf bölgelerin şişmesi, kristal bölgelerin tamamını destabilize etmeye yeterli olamamaktadır. Bu nedenle destabilize olmadan geriye kalan kristaller daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir. Böylelikle DTK termogramında ikinci pik ortaya çıkmaktadır (M_1 ve M_2 geçişleri birlikte). Çok düşük nem içeriklerinde ise sadece kristallerin erimesine ait M_2 geçişi

gözlenmektedir. Dolayısıyla M_2 geçişinin gözleendiği sıcaklık da geriye kalan kristallerin ısı kararlılığına ve nem içeriğine bağlı olmaktadır.

Evans and Haisman ın M_1 ve M_2 geçişlerini şöyle açıkladıkları bildirilmektedir; iki geçişli endotermik proses iki çeşit erimenin gerçekleştiğini göstermektedir. Kararlılığı en az olan kristalleri içeren granüller ilk önce erimektedir (M_1 geçişi). Böylelikle jelatinize olmamış granüllerin kullanılabileceği su miktarı azalmaktadır. Bu nedenle, jelatinize olmamış granüller de daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir (M_2 geçişi) (Biliaderis, 1990).

Colonna and Mercier (1985) ise bu durumu daha farklı bir yaklaşımla şöyle açıklamışlardır; M_1 ve M_2 geçişleri birbirini takip eden iki ayrı prosesi göstermektedir. İlk önce kristalitler kısmi olarak çözölmekte (M_1 geçişi) ve bunu takiben molekül içi çift heliks yapıların açılarak dağılması gerçekleşmektedir (M_2 geçişi). Böylelikle tamamen amorf polisakkarit ağ yapısı oluşmaktadır.

Biliaderis (1990)'e göre ise M_1 ve M_2 geçişleri şöyle açıklanmaktadır; nişasta granülü yarı kristaldir ve ısıtma sırasında tekrar düzenlenme eğilimi vardır. Nişasta granülü yarı kararlı (meta-stable) erime davranışı sergilemektedir. Çünkü kısıtlı su varlığında sergilediği termal profiller ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek ısıtma hızlarında M_1 geçişi kaybolurken sadece M_2 geçişi gözlenmektedir. Aynı zamanda profilin nem içeriğine bağlı olması da bu düşüncüyü desteklemektedir. Sonuç olarak granüler nişastanın kaydedilen bu termal profilleri, orjinal kristallerin özelliklerinden ziyade, bir çok zıt işlemin toplam etkisini göstermektedir. Bu işlemleri kısmi erime (M_1 geçişi), tekrar düzenlenme ve son erime (M_2 geçişi) olarak sıralamak mümkündür.

2.2.3. Jelatinizasyon derecesinin belirlenmesi

Nişastanın jelatinizasyon derecesi kalitatif ve/veya kantitatif olarak çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal yöntemlerle belirlenmektedir (Lund, 1984). Bu yöntemlerden biri, polarize ışık mikroskopu kullanılarak, granüllerdeki çift-kırma özelliği kaybının % olarak belirlenmesidir (Berry and White, 1966). Endüstride en çok kullanılan yöntem ise viskozitedeki değişimin ölçölmesine dayanmaktadır (Ghiashi et al., 1982a). Jelatinizasyon derecesinin belirlenmesinde kullanılan

yaygın yöntemlerden birisi de DTK dir. Bu yöntemde kısmi jelatinize örneklerden elde edilen geçiş entalpilerinin, toplam jelatinizasyon entalpisi ile karşılaştırılması ile jelatinizasyon derecesi kantitatif olarak saptanmaktadır (Lund, 1984; Chinachoti et al., 1990; Ndife et al., 1998, Turhan and Gunasekoran, 2002). Amilozun iyotla oluşturduğu mavi renkli kompleksin spektrofotometrik olarak belirlendiği amiloz-iyot mavisi yöntemi de jelatinizasyon derecesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Lund, 1984). Birch and Priestly (1973) tarafından uygulanan bu yöntemde, jelatinize olmuş ve olmamış nişastayı birbirinden ayırt edecek kritik alkali konsantrasyonları belirlenmiştir. Jelatinize olmamış nişastanın yüksek alkali konsantrasyonunda (0.5N KOH), jelatinize olmuş nişastanın ise daha düşük alkali konsantrasyonunda (0.2N KOH) çözündüğü bildirilmektedir. Bu yöntemde göre çözünür hale getirilen nişasta asit ile nötralize edilir ve ortama iyot eklenerek oluşan amiloz-iyot kompleksine ait mavi renk spektrofotometrik olarak saptanır. Böylelikle düşük ve yüksek alkali konsantrasyonlarında çözünmüş örneklerden okunan absorbans değerleri oranlanarak jelatinizasyon derecesine ulaşılabilmektedir.

2.3. Nişastanın Retrogradasyonu

Nişasta jeli termodinamik olarak kararsız bir sistemdir ve zamanla tekrar düzenlenme eğilimindedir. Nişasta jellerinde ısıtmanın ardından, soğutma ve depolama süresince meydana gelen değişimleri tanımlamak için 'retrogradasyon' terimi kullanılmaktadır. Nişasta jelleri bekletildiklerinde reolojik özelliklerinde, kristalinitelerinde ve su tutma kapasitelerinde değişimler meydana gelmektedir. Jellerde bulunan nişasta molekülleri bekletme sırasında, birbirleriyle ilişki kurma eğilimindedirler ve düzenli bir yapı oluşturacak şekilde tekrar düzenlenirler. Bu olayların tamamına retrogradasyon denmektedir. Retrogradasyonun nişasta içeren gıdaların kabul edilebilirliği, tekstürü ve raf ömrü üzerinde çok önemli etkileri olduğu düşünülmektedir. (Biliaderis, 1990; Gudmundsson, 1994; Karim et al., 2000; Eliasson and Tatham, 2001).

Nişasta retrogradasyonu, bilimsel ve ekonomik öneminden ötürü son yıllarda oldukça ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda retrogradasyonla ilgili olarak en çok iki konu üzerinde durulmaktadır; bunlar nişasta retrogradasyonunu izlemek için yeni deneysel yöntemler ile depolama

boyunca kristalinite seviyesini değerlendirmeye olanak sağlayacak matematiksel modeller geliştirmek olarak sıralanabilir (Nobile et al., 2003).

Niřasta esaslı ürünlerde retrogradasyonun etkileri kimi zaman istenir niteliktedir ancak çoğunlukla istenmeyen nitelikte değişiklerdir. (Biliaderis, 1990; Karim et al., 2000; Eliasson and Tatham, 2001). Niřasta retrogradasyonunun ekmeğin ve diğer nişasta bazlı ürünlerin bayatlamasında ya da istenmeyen şekilde sertleşmesinde çok önemli etkileri olduğu konusunda ortak bir görüş vardır (D'Appolina and Morad, 1981; Fearn and Russel, 1982; Zeleznak and Hoseneý, 1987a, Biliaderis, 1990; Gudmundsson, 1994; Jagannath et al., 1998; Karim et al., 2000; Eliasson and Tatham, 2001; Nobile et al., 2003). Buna rağmen bazı nişasta bazlı ürünlerde retrogradasyon, yapısal, mekanik ve organoleptik özellikleri değiştirmek amacıyla desteklenmektedir. Örneęin, kahvaltılık gevreklerin üretiminde retrogradasyon sertleşmeye ve yapışkanlığın azalmasına neden olduğundan dolayı desteklenmektedir. Donma/zlme işlemi retrogradasyonu hızlandırıcı etkidedir ve bu işlem kurutulmuş patates püresi üretiminde, çözünür nişasta miktarını azaltmak amacıyla ve rekonstitüye ürünün kıvamını geliştirmek amacıyla uygulanmaktadır (Karim et al., 2000; Eliasson and Tatham, 2001).

Nişasta retrogradasyonunu araştırmak amacıyla kullanılan yöntemler makroskopik ve moleküler yöntemler olarak ikiye ayrılabilir. Makroskopik tekniklerde, tekstürel ya da mekanik belli fiziksel özelliklerdeki değişimler gözlenmektedir, moleküler tekniklerde ise nişastanın polimerik konformasyonu ya da nişasta jellerinde bulunan suyun hareketliliği gibi moleküler seviyedeki değişimler gözlenmektedir. Bu noktadan hareketle; reolojik teknikler, DTK, trbidometri ve sineresis ölçümü makroskopik yöntemlere, X-işını kırınımı, nükleer manyetik rezonans ve FTIR spektroskopisi ise moleküler yöntemlere örnek olarak verilebilir (Karim et al., 2000).

Retrogradasyon hızını ve miktarını ölçmek için en çok X-işını kırınımı, DTK gibi termal analizler ve pek çok reolojik yöntemler kullanılmaktadır (Gudmundsson, 1994). Retrogradasyon en geniş anlamıyla tekrar kristallenme olayı olduğu için X-işını kırınımı desenlerindeki değişimlerden izlenebilmektedir. Hububat nişastalarında jelatinizasyon sırasında A-deseni kaybolmakta ve yalnızca amiloz-

lipit kompleksi oluşumuna bağlanan V-deseni elde edilmektedir. Jellerin bekletilmesi sonucu ise B-deseni gelişmekte ve V-deseni ile üstüste binmektedir. Ayrıca B-desenin şiddeti zamanla artış göstermektedir (Miles et al., 1985a; Gudmundsson, 1994; Kim et al., 1997). Özellikle viskoelastiklik ölçümüne dayanan reolojik teknikler, bekletmeyle meydana gelen jel katılığındaki artışı görüntülemek için çok uygundur. Bu işlem genellikle depolama modülünün ölçümü ile yapılabilmektedir (Miles et al., 1985a; Gudmundsson, 1994).

DTK gibi termal yöntemler, nişasta molekülleri bekletilmeyle tekrar düzenlendikleri için, retrogradasyon hızı ve miktarını takip etmeye çok uygundur. Bekletilmiş jeller ve bayat ekmeklerin, jelatinizasyonun hemen sonrasında taze jeller ve ekmeklerde görülmeyen, 55-60 °C civarında karakteristik erime endotermi gösterdiği rapor edilmektedir. Bu geçiş entalpisinin büyüklüğü depolama süresince belli bir sınır değere ulaşıncaya kadar artmakta ve sınır değerinde sabit kalmaktadır (Gudmundsson, 1994). Nişasta retrogradasyonunu DTK ile çalışmak oldukça kolaydır ve çok özel teknikler gerektirmemektedir. Kalorimetre içersindeki jelatinizasyon koşulları, daha başka amaçlar için pişme işlemiyle karşılaştırılırsa fırında pişme sırasındaki koşullara daha yakın olmaktadır (Karim et al., 2000). Retrogradasyonu araştırmak için DTK kullanımının avantajları şöyle sıralanabilmektedir (Nakazawa et al., 1985);

- Çok geniş bir nem aralığında uygulanabilmektedir.
- Retrograde nişastanın erimesi için gereken enerji miktarının doğrudan belirlenmesine olanak sağlar.
- Örnek hücrelerinin hermetik kapanması nedeniyle retrogradasyon için bekletme sırasında nem miktarında değişim olamaz.
- 5-10 mg gibi küçük örnek miktarlarıyla çalışma olanağı sağlar.

Bilindiği kadarıyla nişasta jelatinizasyonunu ve retrogradasyonunu ölçmek için DTK ilk olarak Stevens and Elton (1971) tarafından kullanılmıştır. Bunun ardından DTK pek çok araştırmacı tarafından, retrogradasyon hızını ölçmek, sıcaklık, nem içeriği ve çeşitli katkıların retrogradasyona etkilerini araştırmak amacıyla kullanılmıştır (Fearn and Russell, 1982; Nakazawa et al., 1985; Evans, 1986; Paton, 1987; Russell, 1987; Zeleznak and Hosene, 1987a; Russell and Oliver, 1989; Roulet et al., 1990; Chang and Liu, 1991; Shi and Seib, 1992; Jang and

Pyun, 1997; Kim et. al.; 1997; Baker and Duarte, 1998; Jagannath et al., 1998; Jouppila et al., 1998; Farhat et al., 2000; Takaya et al., 2000)

2.3.1. Nişasta retrogradasyonunun moleküler mekanizması

Retrogradasyon kinetiği üzerine birçok araştırma yapılmış olsa bile özellikle moleküler seviyede retrogradasyon mekanizması çok açık değildir (Miles et al., 1985a; Biliaderis, 1990; Karim et al., 2000). Amiloz ve amilopektin moleküllerinin retrogradasyondaki rolü üzerine yapılan X-ışını kırınımı, reolojik ve DTK ile yapılan çalışmalarda birbirini destekleyen sonuçlara ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalarda nişasta jelleri, sürekli bir amiloz ağ yapısının içerisinde amilopektince zenginleşmiş ve deforme olmuş nişasta granüllerinin gömülü olduğu kompozit sistemler olarak düşünülmektedir. Bu noktadan hareketle de retrogradasyonun, jelatinizasyon sırasında çözünür hale geçen amilozun tekrar düzenlenmesi ve jelatinize granüllerdeki amilopektinin tekrar kristallenmesi olmak üzere iki ayrı prosten oluştuğu öne sürülmektedir (Miles et al., 1985a; Biliaderis, 1990; Karim et al., 2000).

Granül harici amiloz ve amilopektin jelleri ayrı ayrı X-ışını kırınımı ile analiz edildiğinde bu iki polimerin rolleri üzerine önemli bilgiler elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda bekletilen nişasta jellerinde zamanla B-deseninin yavaş yavaş oluştuğu belirlenmiştir (Gudmundsson, 1994). Bekletilen amiloz jelleri zayıf B-tipi X-ışını deseni vermektedir. Amiloz jellerindeki kristalinite gelişimi nişasta jelleri ile karşılaştırılırsa başlangıçtaki kristal büyümesinin benzer hızlarda gerçekleştiği görülmektedir. Ancak amiloz jellerinin kristalinite değeri 2 gün sonunda sınırlayıcı bir değere ulaştığı halde nişasta jellerinde kristalinite artmaya devam etmektedir (Miles et al., 1985b). Amilopektin jellerinde ise durum nişasta jellerindekine benzer şekilde gerçekleşmekte, ve kristalinitedeki artış ancak 30-40 gün sonunda sınırlayıcı değere ulaşmaktadır (Ring et al., 1987).

Yapılan DTK çalışmaları da retrogradasyon sırasında meydana gelen uzun süreli değişimler amilopektinle ilişkilendirilmektedir. Bekletilmiş ekmek nişasta ve amilopektin jelleri 10-130 °C arasında tarama yapıldığında, zamanla büyüyen erime endotermi sergilemektedirler. Amiloz jellerinde böyle bir pik gözlenmemektedir (Miles et al., 1985a; Gudmundsson, 1994). Farklı amiloz/amilopektin oranlarındaki karışımlarla çalışıldığında, erime endoterminin

amiloz miktarı arttıkça azaldığı gösterilmektedir (Russell, 1987; Gudmundsson, 1994).

Reolojik tekniklerle elde edilen sonuçlar da X-ışını ve DTK ile ulaşılan sonuçları destekleyecek niteliktedir (Miles et al., 1985a; 1985b; Ring et al., 1987). Nişasta ve amiloz jelleri çok kısa bir süre içerisinde neredeyse sabit bir sertliğe ulaşmaktadır. Ancak nişasta jellerindeki sertleşme yavaşça artmaya devam etmektedir. Amilopektin jelleri de nişastada olduğu gibi çok yavaş sertleşmekte ve sınır değere ulaşması haftalar almaktadır (Ring et al., 1987).

Sonuç olarak, reolojik tekniklerle izlenen depolama modülündeki (G') yavaş ve uzun süreli artış ve DTK ile izlenen 55-60 °C civarındaki endotermik geçiş ile kendini gösteren kristaliniteadaki artış nişasta granülündeki amilopektine aittir. Benzer şekilde, retrogradasyonun başlangıç aşamalarındaki kısa süreli değişimler de amilozun jel ağ yapısını oluşturmaktan kaynaklanmaktadır (Biliaderis, 1990; Gudmundsson, 1994).

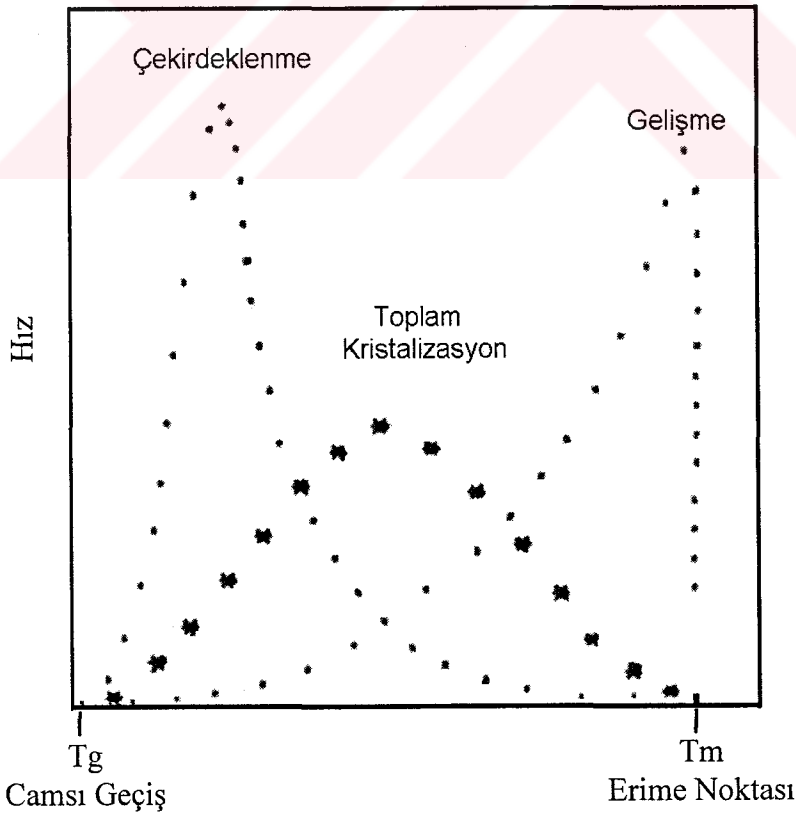
2.3.2. Nişastanın retrogradasyonunu etkileyen faktörler

Nişasta retrogradasyonu, depolama sıcaklığından ve jelin nem içeriğinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Colwell et.al., 1969; Nakazawa et al., 1985; Evans, 1986; Zeleznak and Hosney, 1987a; Biliaderis, 1990; Slade and Levine, 1991; Gudmundsson, 1994; Jang and Pyun, 1997; Baker and Duarte, 1998; Jouppila et al., 1998; Farhat et al., 2000). Literatürde bu etkileşim, yarı kristal sentetik polimerlerin klasik kristalizasyon teorisiyle açıklanmaktadır.

Yarı kristal sentetik polimerlerde kristalizasyon, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile erime sıcaklığı (T_m) arasında 3 basamaklı bir mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bütün kristallanabilir maddelere uygulanabilen bu mekanizma şu basamakları içermektedir;

- Çekirdeklenme (kritik çekirdeğin oluşması),
- gelişme (moleküller arası düzenlenme ile çekirdeklenen kristallerin büyümesi),
- olgunlaşma / kristallerin mükemmelleşmesi.

Bu yaklaşımla retrogradasyon, tamamen amorf nişasta-su eriyiğinden oluşan polimerik sistemin zaman, sıcaklık ve neme bağlı tekrar kristallenme prosesi olarak tanımlanabilmektedir (Biliaderis,1990; Slade and Levine,1991). Toplam kristalizasyon hızı, hem çekirdeklenme basamağının hızına hem de gelişme basamağının hızlarına bağlıdır ve her iki basamağın hızları da depolama sıcaklığından etkilenmektedir. Bu ilişki Şekil 2.6 da verilen grafikte gösterilmektedir. Şekil 2.6 da T_g ve T_m ile gösterilen sıcaklıklar sırasıyla, nişasta jeli için camsı geçiş sıcaklığı ve retrogradasyon sonucu oluşan kristallerin erime sıcaklığıdır. Amorf polimerler, düşük sıcaklıklarda, onları camsı ve hareketsiz bırakan, moleküler hareketlerin donduğu dağınık bir konformasyonda bulunurlar. Isıl enerji uygulandığında, moleküler hareketler başlar ve moleküller birbiri üzerinden kayacak yeterli enerjiye sahip olurlar. Bu noktada polimer, viskoz, kauçuğumsu ve esnektir. Bu fiziksel değişim camsı geçiş olarak adlandırılır (Zeleznaç and Hoseneý, 1987b). Camsı geçiş genelde DTK kullanılarak belirlenir ve camsı geçişin meydana geldiği sıcaklık aralığının orta noktası da camsı geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır (Jouppila et al., 1998).



Şekil 2.6. Yarı kristal polimerlerin kristalizasyon hızının sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterimi (Slade and Levine, 1991).

Şekil 2.6 dan da görüldüğü gibi çekirdeklenme hızı sıcaklık arttıkça azalmaktadır. T_g nın altındaki sıcaklıklarda çekirdeklenme hızı ihmal edilebilir düzeydedir. Çünkü bu viskoz bir ortamda gerçekleşen bir aktarım prosesidir ve moleküler hareketlilik gerektirmektedir. T_g civarında maksimum olan çekirdeklenme hızı T_m na kadar sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Bu durumun aksine gelişme hızı sıcaklığın artışıyla hızla artar ve T_m na yakın bir sıcaklıkta maksimuma ulaşarak T_m nda sıfırlanır. Kristallerin eridikleri sıcaklıkta büyümesi veya kristallenmesi mümkün değildir. Gelişme hızı da T_g nın altında sıfıra gider, çünkü gelişme basamağı da difüzyon kontrollü bir prosestir ve moleküler hareketlilik gerektirmektedir (Slade and Levine, 1991). Çekirdeklenme ve gelişme hızlarını birbirinden ayırt etmek zor olsa da her ikisinin de toplam kristallenme hızının sıcaklığa bağımlılığına katkıda bulunduğu açıktır (Zelevnak and Hosenev, 1987a). Sonuç olarak toplam kristalizasyon hızı $T_g - T_m$ aralığındaki bir noktada maksimuma ulaşmaktadır (Slade and Levine, 1991). Nişasta retrogradasyonu üzerine yapılan kinetik çalışmalarda toplam kristalizasyon hızının Şekil 2.6 daki gibi simetrik olmadığı, retrogradasyonun çekirdeklenme kontrollü bir proses olduğu ve 4-14 °C arasında maksimuma ulaştığı bildirilmektedir (Zelevnak and Hosenev, 1987a; Biliaderis, 1990; Slade and Levine, 1991; Jang and Pyun, 1997; Farhat et al., 2000).

Bunların yanında patates ve buğday nişastasıyla yapılan DTK çalışmalarında retrogradasyon sonucu oluşan kristallerin erime sıcaklığının da depolama sıcaklığından etkilendiği bildirilmektedir. Daha düşük sıcaklıkta depolama sonucu oluşan kristallerin DTK termogramları incelendiğinde daha yüksek sıcaklıklarda depolanana göre erime noktalarının daha düşük olduğu ve daha geniş pikler verdikleri görülmektedir. Bu durum, depolama sıcaklığı yükseldikçe daha mükemmel kristallerin oluştuğu şeklinde açıklanmıştır (Nakazawa et al., 1985; Zelevnak and Hosenev, 1987a; Jang and Pyun, 1997). Klasik polimer kristalizasyon teorisine göre de depolama sıcaklığı azaldıkça daha az mükemmel kristaller oluşmaktadır (Biliaderis, 1990).

Pek çok çalışmada retrogradasyon miktarının nişasta jelinin nem içeriğine oldukça duyarlı olduğu gösterilmiştir. Doğal nişasta süspansiyonun aksine, nişasta jeli tamamen amorf ve nemi homojen olarak dağılmıştır. Tekrar kristallenme işlemi, amorf jelin camsı geçiş sıcaklığına bağlıdır (Gudmundsson, 1994). Çünkü tekrar

kristallenme moleküler hareketliliğe bağlı bir aktarım prosesidir (Slade and Levine, 1991). Retrogradasyona nemin etkisini araştıran bazı çalışmalarda %10 dan düşük ve %80 den yüksek nişasta konsantrasyonlarında retrogradasyonun gözlenmediği rapor edilmiştir (Karim et al., 2000). Bunun yanında retrogradasyon miktarının, nişasta konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çan eğrisi şeklinde bir değişim gösterdiği ve %50-60 konsantrasyon aralığında maksimum değerde olduğu belirtilmektedir (Jang and Pyun, 1997). Retrogradasyonun nem ile çan eğrisi şeklinde değişim göstermesi, suyun nişasta jeli üzerinde yaptığı plastikleştirici etkiyle camsı geçiş sıcaklığını düşürmesiyle açıklanmaktadır. Su camsı geçiş sıcaklığını düşürerek kristalizasyonun gerçekleştiği $T_g - T_m$ aralığını depolama sıcaklığına göre daha düşük sıcaklıklara çekmektedir, bu nedenle de retrogradasyon hızı artmaktadır. Diğer taraftan belli bir nem oranının üzerinde nem miktarı arttıkça kristalizasyon hızı azalmaktadır. Bu ise kristalize olabilecek materyalin plastikleşmiş amorf matrikste seyrelmiş olmasından kaynaklanabilir şeklinde açıklanmaktadır (Biliaderis, 1990; Slade and Levine, 1991).

2.3.3. Retrogradasyon kinetiği

Yapılan pek çok araştırmada nişastanın retrogradasyonuna ait deneysel verilerin değerlendirilmesi Avrami Eşitliği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (McIver et al., 1968; Colwell et al., 1969; Fearn and Russell, 1982; Russell, 1987; Russell and Oliver, 1989; Roulet et al., 1990; Baker and Duarte, 1998; Jouppila et al., 1998; Farhat et al., 2000; Nobile et.al., 2003). Avrami Eşitliği esasında yüksek polimerlerin kristalizasyonunu modellemek amacıyla türetilmiş 1. dereceden bir eşitliktir. (Jouppila et al., 1998; Nobile et.al., 2003). Avrami Eşitliği Eşitlik 2.1'de gösterilmektedir.

$$\theta = \exp (-kt^n) \quad (2.1)$$

Eş.2.1 de yer alan terimlerden;

θ = t anında hala kristallenmemiş madde oranını,

k = hız sabitini,

n = Avrami katsayısını göstermektedir.

Herhangi bir t anında kristallenmemiş madde oranı ise Eşitlik 2.2 ile ifade edilebilmektedir.

$$\theta = (A_{\infty}-A_t)/(A_{\infty}-A_0) \quad (2.2)$$

Burada A_t kristalizasyon prosesini tanımlayan fiziksel bir parametreyi göstermektedir. Söz konusu DTK termogramıysa A_t , retrogradasyon sonucu oluşan kristallerin erime endoterminin alanı olmaktadır. Buna bağlı olarak da A_0 ve A_{∞} ise sırasıyla A_t nin başlangıçta ($t = 0$) ve sonsuzda ($t = \infty$) aldıkları değerlerdir. Eş. 2.2 ,Eş.2.1 de yerine konulursa Eşitlik 2.3 elde edilmektedir.

$$\theta = (A_{\infty}-A_t)/(A_{\infty}-A_0) = \exp (-kt^n) \quad (2.3)$$

Polimerlerin eriyik halinden kristal faza dönüşümü iki basamaktan oluşmaktadır; bunlar çekirdeklenme ve kristallerin büyümesi olarak sıralanmaktadır. Çekirdeklenme homojen veya heterojen olarak gerçekleşebilmektedir. Heterojen çekirdeklenme söz konusu olduğunda ortamda bulunan safsızlıklar, tam olarak erimeden kalan kristal polimer kalıntıları çekirdeklenme ajanı olarak görev yapmaktadır. Homojen çekirdeklenme ise (sporadik çekirdeklenme de denmektedir) eriyikte meydana gelen termal dalgalanmalar yoluyla ortaya çıkmaktadır (Stein and Tobolsky, 1971). Çekirdeklenmenin ardından kristaller belli bir sabit değere ulaşınca kadar büyümektedir (Nobile et al., 2003).

Eş.2.1 de iki önemli parametre bulunmaktadır. Bunlar hız sabiti ve Avrami katsayısı olarak sıralanabilmektedir. Hız sabiti, kristallerin çekirdeklenme ve büyüme hız sabitlerine bağlıdır. Avrami katsayısı ise hem kristallerin çekirdeklenme tipine hem de kristal büyümesinin gerçekleştiği boyut sayısına bağlıdır. Yukarıda da anlatıldığı gibi çekirdeklenme homojen (sporadik) ve heterojen (instant) olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilmektedir. Kristallerin büyümesi ise tek, iki veya üç boyutta gerçekleşebilmektedir. Eğer kristal büyümesi tek boyutta gerçekleşiyorsa çubuk benzeri kristaller, iki boyutta gerçekleşiyorsa disk benzeri kristaller, üç boyutta gerçekleşiyorsa küresel kristaller oluşmaktadır. Kristallerin takip ettiği büyüme yoluna ve çekirdeklenme tipine göre Avrami katsayısı 1 ile 4 arasında değişen tam sayı değeri almaktadır (McIver et al., 1968; Nobile et al., 2003; Stein and Tobolsky, 1971). Çizelge 2.1 de farklı çekirdeklenme ve büyüme tiplerine göre Avrami katsayısının alabileceği değerler sıralanmaktadır.

Çizelge 2.1. Farklı çekirdeklenme ve büyüme tiplerine göre Avrami katsayısının alabileceği değerler (McIver et al., 1968).

Avrami Katsayısı (n)	Kristallerin çekirdeklenme ve büyüme tipi
$1 + 3 = 4$	Sporadik çekirdeklenme ve küresel kristal büyümesi
$0 + 3 = 3$	İstant çekirdeklenme ve küresel kristal büyümesi
$1 + 2 = 3$	Sporadik çekirdeklenme ve disk benzeri kristal büyümesi
$0 + 2 = 2$	İstant çekirdeklenme ve disk benzeri kristal büyümesi
$1 + 1 = 2$	Sporadik çekirdeklenme ve çubuk benzeri kristal büyümesi
$0 + 1 = 1$	İstant çekirdeklenme ve çubuk benzeri kristal büyümesi

Çizelge 2.1 den de görüldüğü gibi n katsayısı bir tamsayıdır ve yüksek polimerlerin kristalizasyonuna uygulanırken çekirdeklenme ve büyüme tipinin doğrudan gözlemlenmesi yoluyla elde edilebilmektedir. Ancak söz konusu nişasta retrogradasyonu olduğu zaman bunu doğrudan gözlemlemek mümkün değildir. Bu nedenle nişastanın retrogradasyonunun modellenmesi üzerine yapılan çalışmaların bir kısmında $n = 1$ olarak kabul edilerek hız sabitleri hesaplanmıştır (McIver et al., 1968; Colwell et al., 1969; Roulet, 1990; Baker and Duarte, 1998; Nobile et.al., 2003). Yapılan çalışmaları bir kısmında ise n katsayısı kristallerin büyüme mekanizmasını gösteren bir tamsayı olarak değil, bir uyum parametresi olarak değerlendirilmiştir (Fearn and Russell, 1982; Russell, 1987; Russell and Oliver, 1989; Jouppila et al., 1998; Jagannath et al., 2001). Bu durumda ise Avrami parametrelerinin orjinal fiziksel anlamı kaybolmaktadır. Yine de bir çok çalışmada nişasta jellerinin kristalizasyonuna ait deneysel veriler Avrami Eşitliği kullanılarak başarılı bir şekilde modellenmiştir. Bu nedenle, daha iyi bir model önerilene kadar, farklı işlemler veya tekniklerle elde edilen deneysel verilerin literatürle karşılaştırılması amacıyla Avrami parametreleri faydalı olmaktadır (Biliaderis, 1990).

2.4. Nişasta-Lipit Etkileşimleri

Nişasta ile lipitler arasındaki etkileşim gıda endüstrisinde uzun zamandır bilinen bir olaydır. Bu etkileşim, ekmeğin raf ömrünün uzatılmasında, makarna ve patates cipslerinin yapışkanlığının azaltılmasında ve reolojik özelliklerinin değiştirilmesinde kullanım bulmaktadır. Polar lipitlerin nişasta özellikleri üzerine etkileri genellikle amiloz-lipit kompleksi oluşumuyla açıklanmaktadır (Eliasson, 1994).

2.4.1 Amiloz-lipit kompleksi

Amiloz nişastadaki doğrusal glukoz polimeridir ve monoalkil lipitlerle heliks yapıda içirme bileşikleri (inklüzyon bileşikleri) oluşturmaktadır (Eliasson, 1985). Amiloz-lipit kompleksinin yapısı X-ışını ve elektron kırınımı çalışmalarıyla izah edilmeye çalışılmıştır. Kompleks, ligandın hidrofobik zincirinin etrafında amilozun bir heliks oluşturmasıyla meydana gelmektedir. Polar lipitleri içeren komplekslerde, monoalkil zincirinin etrafındaki heliks 3 dönüşten oluşmaktadır ve her bir dönüş 6 adet glikozil birimi içermektedir. Dolayısıyla her bir monoalkil zinciri kompleks oluşturmak için en az 18 glikozil birimine ihtiyaç duymaktadır (Eliasson, 1994).

Çoğu hububat nişastası %1 e varan lipit içeriğine sahiptir. Hububatların içerdiği lipitler 3 grup altında toplanabilmektedir, bunlar; nişasta dışı, granül yüzeyinde bulunan ve granül içerisinde yer alan içsel lipitler olarak sıralanmaktadır. (Becker et al., 2001; Eliasson and Tatham, 2001). Nişastanın içerdiği içsel lipitlerin hububat nişastalarında granüler yapıda nasıl bulunduğu tam olarak bilinmemektedir. Yani onların amilozun heliks yapıdaki segmentlerinin içinde inklüzyon kompleksi şeklinde mi yoksa sadece nişasta molekülleri arasında tutuklanmış olarak mı bulunduğu tam olarak bilinmemektedir. Buna ek olarak amilozun granül içerisindeki yerleşimi hala spekülasyon konusudur (Biliaderis et al., 1986a). Amiloz-lipit kompleksinin belirtildiği şekilde yapıda doğal olarak bulunmasının yanı sıra, ortamda bulunan doğal granüler lipitlerle veya dışardan eklenen lipitlerle jelatinizasyon sırasında da olduğu bildirilmektedir. Hububat nişastalarında V-tipi X-ışını kırınımı deseninin sadece jelatinizasyon sonrasında olduğu göz önüne alınarak amiloz-lipit kompleksinin jelatinizasyon sırasında olduğu öne sürülmektedir (Eliasson, 1985; Biliaderis et al., 1986a).

Nişasta sistemlerinde DTK ile yapılan çalışmalarda amiloz-lipit kompleksinin varlığı jelatinizasyon endoterminin çok üzerinde genellikle 95-130°C arasında endotermik bir geçişle kendini göstermektedir. Kompleks oluşumu tersinir olup, soğutma uygulandığında ekzotermik pik olarak ortaya çıkmaktadır (Biliaderis, 1990). Amiloz-lipit kompleksine ait endotermik geçişin moleküler mekanizması tam olarak bilinmese de, kompleksin kristal yapısının erimesinden ve amiloz ile lipitin ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Eliasson,1994). DTK ile elde edilen, amiloz-lipit kompleksine ait endotermik geçişi tanımlamak için kullanılan parametreler pik sıcaklığı (T_{cx}) ve geçiş entalpisidir (ΔH_{cx}) (Eliasson, 1994). Literatürde amiloz-lipit kompleksinin DTK ile belirlenen termal özellikleri izelge 2.2. de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Amiloz-lipit kompleksinin termal özellikleri

rnek	T_{cx} (°C) ^c	ΔH_{cx} (J/g kuru madde) ^c
Mısır nişastası ^a	98.6±0.6	1.2±0.3
Mısır nişastası-CTAB ^a	98.6±0.6	1.2±0.3
Mısır nişastası-Stearik asit ^b	107	–
Amiloz zeltisi-Stearik asit ^a	98.3±0.6	29.7±1.8

^a Nem oranı>%75, CTAB:setiltrimetilamonyum bromid, Eliasson, 1994; ^b Nem oranı=%80, Bhatnagar and Hanna, 1994b; ^c Ortalama±Standart sapma.

Nişastaya dışardan lipit eklenmesi durumunda amiloz-lipit kompleksi oluşumu DTK kullanılarak iki şekilde izlenebilir. İlki, amiloz lipit kompleksine ait 95-130 °C arasında gözlenen endotermik pikin ortaya çıkışıdır (Biliaderis, 1990). İkincisi ise şu şekilde izah edilebilir, kompleks oluşumu ekzotermik bir olaydır. Kompleks oluşumunun jelatinizasyon sırasında gerçekleştiği göz önüne alınırsa erime endotermi ile üstüste binmesi dolayısıyla da görünür jelatinizasyon entalpisinde azalma beklenen bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır (Biliaderis et al., 1986a). Ancak bu varsayım değerlendirilirken dikkatli olunmalıdır çünkü lipitler de DTK termogramlarında izlenebilir zincir erime endotermi göstermektedirler. Eğer ortamda kompleksleşmeyen lipitler varsa bu durumda lipitin faz geçişi diğer piklerle üstüste binebilmektedir (Eliasson, 1994).

Amiloz-lipit kompleksinin oluşumu spektrofotometrik yöntemlerle de incelenmiştir (Bhatnagar and Hanna, 1994a; 1994b; Kaur and Singh, 2000; Singh et al., 2000). Çok uzun zamandır amilozun iyotla koyu mavi renkli kompleks oluşturduğu bilinmektedir (Yu et al., 1996). Aslında bütün α -1,4-glukanlar belli bir dereceye kadar iyotla heliks yapıda içirme bileşikleri oluştururlar. İyot bağlamanın ölçüsü oluşturulabilecek heliks miktarına dolayısıyla glukan zincirinin uzunluğuna bağlı olmaktadır. Çünkü tek bir heliks en az 6 glukoz birimine ihtiyaç duymaktadır ve glukan zincirinin uzunluğu arttıkça heliks yapıdaki dönüşlerin sayısı da artmakta ve böylece yerleşebilecek iyot moleküllerinin sayısı da artmaktadır. İyot bağlama kapasitesinin artışı ise maksimum absorbansı veren dalgaboyunun (λ_{mak}) değişmesine neden olmaktadır (Knutson, 1999). Yapılan bir çalışmada kompleks oluşumunu gerçekleştiren poliyot zincirinin temel yapısının I_3^- ve I_5^- birimlerinden oluştuğu ve bunların 4 adet baskın zinciri oluşturacak şekilde bağlandığı gösterilmiştir.

Bu zincirler I_9^- , I_{11}^- , I_{13}^- ve I_{15}^- olarak sıralanabilmektedir ve herbirinin amilozla kompleks oluşturduğunda farklı absorbans spektrumu gösterdiği bildirilmiştir. Bu zincirlerin maksimum absorbans verdikleri dalga boyları sırasıyla 480-510, 610-640, 690-720 ve 730-760 nm dir ve birbiri üstüne binerek karakteristik amiloz-iyot spektrumunu oluşturmaktadırlar. Bu spektrumun şekli ise hem poliyot zincirlerinin birbirlerine göre miktarlarına hem de amilozun zincir uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir (Knutson, 1999).

Amiloz-iyot kompleksine ait görünür bölge (400-800 nm) spektrumundaki değişimlerden yararlanılarak amiloz-lipit kompleksi oluşumu izlenebilmektedir. Amiloz ve lipidlerin uygun şartlar altında kompleks oluşumu sağlandıktan sonra, kompleksleşmeyen amiloza iyot eklenerek görünür bölge spektrumları elde edilmektedir. Bu şekilde lipid eklenen ve eklenmeyen örneklerin spektrumları karşılaştırılmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan parametreler; λ_{mak} ile 630 nm ve 520 nm de okunan absorbans değerlerinin oranlarıdır. Nişastanın doğrusal ve uzun zincirli fraksiyonu amiloz için λ_{mak} değeri 630 nm ve dallanmış ve kısa zincirli fraksiyonu amilopektin için ise 520 nm olarak ölçülmüştür. Amiloz-lipit kompleksi oluştukça λ_{mak} değerinin iyotla kompleksleşebilecek uzun zincirli amiloz fraksiyonunun azalmasına bağlı olarak amilopektin tarafına doğru kaydığı

bildirilmektedir. Yine aynı nedenden ötürü 630 ve 520 nm de ölçülen absorpsiyon değerlerinde de azalma gözlenmektedir (Bhatnagar and Hanna, 1994a; 1994b; Kaur and Singh, 2000; Singh et al., 2000).

2.4.2. Nişasta-lipit etkileşiminin retrogradasyona etkisi

Lipitlerin eklemek üzerinde bayatlamayı önleyici ve raf ömrünü uzatıcı etki yaptıkları bilinmektedir (Gudmundsson, 1994). Lipitlerin nişasta üzerine yaptıkları etki genellikle amiloz-lipit kompleksi oluşumu yoluyla açıklanmaktadır (Eliasson, 1994). Retrogradasyona neden olan uzun süreli etkin mekanizmanın amilopektinin tekrar kristallenmesi olduğu pek çok araştırmacı tarafından gösterilmiştir. Bu durumda şöyle bir soru akla gelmektedir: 'Nişasta-lipit etkileşimleri amiloz-lipit kompleksi oluşumuna dayandırıldığına göre, lipitler, amilopektinin uzun süreli değişimini içeren retrogradasyonu nasıl etkilemektedir?'. Bu soruya verilebilecek yanıtlar şu şekilde sıralanabilir:

- Zedelenmemiş amiloz-lipit kompleksleri amilopektinin kristalizasyonuna bilinmeyen bir yolla engel olmakta ve böylelikle retrogradasyonu geciktirmektedir (Gudmundsson, 1994).
- Amiloz-lipit kompleksleri jellerdeki suyun dağılımını değiştirerek retrogradasyona dolaylı yoldan etki etmektedir (D'Appolonia and Morad, 1981).
- Retrogradasyon sırasında amilopektin kristalizasyonunun yanında bir miktar amilozun da amilopektinle birleşik kristalizasyonu mümkün olabilir. Bu durumda lipitle kompleksleşen amilozun retrogradasyona yaptığı katkı engellenmektedir (Russell, 1987).
- Lipitler amilopektinle doğrudan ilişkiye girerler ve amilopektin-lipit kompleksi oluşturarak retrogradasyonu doğrudan etkilerler (Evans, 1986; Slade and Levine, 1991; Gudmundsson, 1994).

Lipitlerin retrogradasyona etkileri X-ışını, DTK ve reolojik çalışmalarla gösterilmektedir. Lipit eklendiği durumlarda kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında daha şiddetli V-tipi X-ışını deseni oluşmaktadır. Zamanla B-tipi desen ortaya çıkmakta ve yavaşça artmaktadır, ancak V-tipi desende bir değişim gözlenmemektedir. Lipitlerin varlığında DTK ile incelenen örneklerde, retrogradasyon sonucu oluşan kristallerin erime endoterminde azalma meydana

gelmektedir. Ayrıca reolojik ölçümlerle de lipidlerin ekmek sertliğinde azalmaya neden oldukları belirlenmiştir (Gudmundsson, 1994).

Yapılan bir çalışmada çeşitli nişastalara ve granül harici amilopektine zedelenmemiş amiloz-CTAB kompleksi eklenmiş ve retrogradasyona etkisi araştırılmıştır. amiloz-CTAB kompleksinin soğutulmuş jelatinize sistemlere eklenmesi durumunda retrogradasyona önemli bir etki yapmadığı saptanmıştır. Ancak nişasta süspansiyonuna amiloz-CTAB kompleksinin eklendikten sonra, kompleksin erime sıcaklığının üzerine ısıtıldığı durumda retrogradasyonu azaltıcı yönde etki ettiği gözlenmiştir (Gudmunsson, 1992). Bu sonuca göre yukarıda sayılan alternatiflerden ilkinin gerçekleşme olasılığı zayıftır.

Lipitlerin jelatinizasyon sırasında, çözünür hale geçen amilozla kompleksleşip su aktarımına bariyer oluşturduğu ve bu şekilde retrogradasyonu etkilediği düşünülmektedir (D'Appolonia and Morad, 1981). Bu durum tekrar kristallenme olayında nem içeriğinin önem taşıdığı normal nişastaların retrogradasyonu için uygun görünmektedir. Ancak mumsu genotiplerde ve granül harici amilopektin jellerinde lipidlerin retrogradasyona etkisine bir açıklık getirememektedir. Bu durumda yukarıda sayılan alternatiflerden ikincisi lipidlerin retrogradasyona etkisini kısmen açıklamaktadır (Gudmundsson, 1994).

Granüler olmayan farklı amiloz/amilopektin oranlarındaki karışımlarla yapılan bir çalışmada, yüksek amiloz oranlarında DTK termogramlarında sinerjistik etkiler saptanmıştır. Amiloz oranının yüksek olduğu karışımlarda beklenenden daha yüksek entalpi elde edilmektedir (Gudmundsson, 1994). Bu durum ise amilozun belli bir dereceye kadar amilopektinle birleşik olarak kristallenebileceği olasılığını akla getirmektedir. Nişastaya lipid eklenmesi durumunda da amiloz-lipit kompleksinin oluşumu bu birleşik etkiyi dolayısıyla da retrogradasyonu azaltmaktadır (Russell, 1987). Ancak bu mekanizma da mumsu nişastalar üzerindeki etkiyi açıklamamaktadır. Bu nedenle sunulan üçüncü alternatif de lipidlerin etkisine kısmen açıklık getirmektedir (Gudmundsson, 1994).

Amiloz-lipit kompleksi oluşumu lipitlerin retrogradasyona etkisini açıklamada yetersiz kaldığı için başka bir mekanizma önerilmektedir. Bu ise amilopektinin lipitlerle doğrudan etkileşime girdiği ve amilopektin-lipit kompleksini oluşturduğu yönündedir (Biliaderis, 1991; Gudmundsson, 1994). Yapılan DTK çalışmalarında amilopektin-lipit kompleksine ait doğrudan bir kanıt bulunamamıştır. Ancak amilopektinin dış zincirlerinin düşük polimerizasyon derecesinde olduğu (15-20) ve bir çoğunun kompleks oluşturmak için yeterli minimum zincir uzunluğuna sahip olduğu belirtilmektedir (Biliaderis, 1991; Gudmundsson, 1994). Ayrıca mumsu nişastanın yüzey aktif maddeler eklendiği ve tek başına olduğu durumlar karşılaştırıldığında, jelatinizasyon entalpisindeki azalma böyle bir etkileşimi dolaylı yoldan işaret etmektedir. Ek olarak bu öneri, elektron spin rezonans çalışmalarıyla da desteklenmektedir (Biliaderis, 1990). Böyle bir varsayım da lipitlerin retrogradasyona etkileri konusunda farklı bir alternatif sunmaktadır.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Araştırma Materyali

Araştırma materyali olarak Sigma firmasından sağlanan doğal mısır nişastası (S-4126) kullanılmıştır.

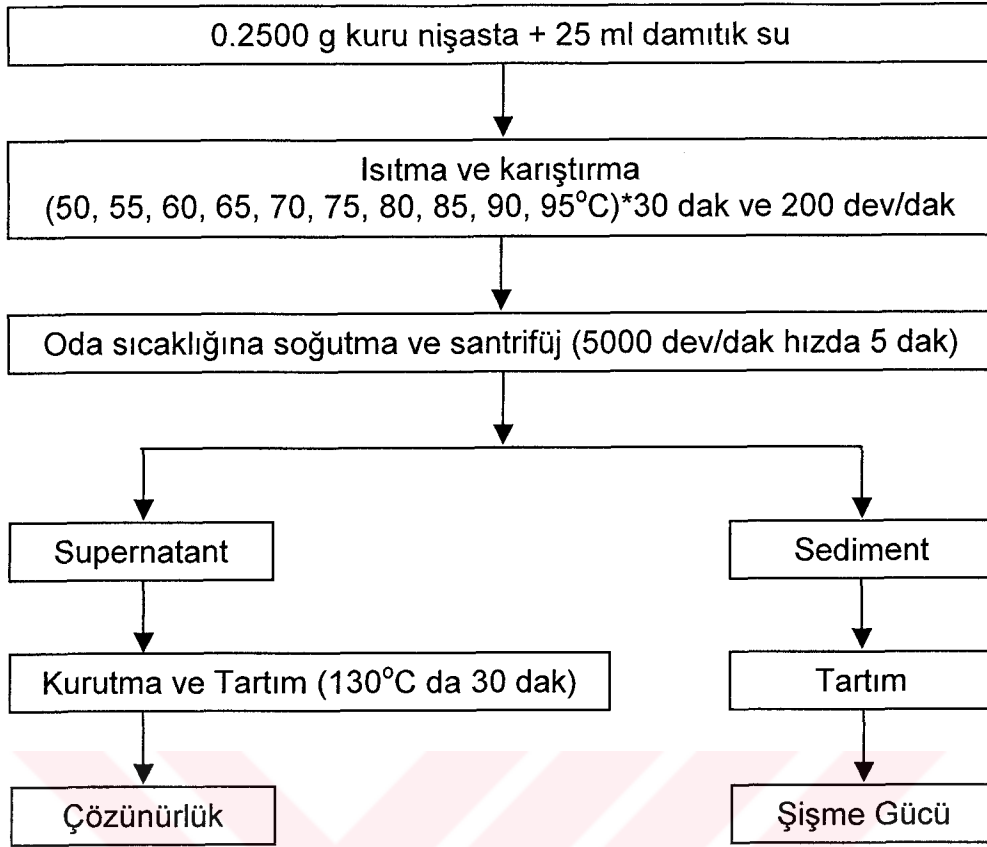
3.2. Nem Tayini

Tayinde AOAC standart yöntemi (1990) kullanılmıştır. Bu yöntemle göre yaklaşık 2g ($\pm 0,1$ mg) nişasta örneği, sabit ağırlığa getirilmiş ve darası alınmış örnek kaplarına tartılmıştır. Örnekler etüvde (Memmert-ULM 100 marka, duyarlılık= $\pm 1^{\circ}\text{C}$) 130°C da 1 saat kurutulmuş, desikatörde kapakları kapalı olarak soğutulmuş ve tartılmıştır. Ağırlık kayıpları belirlenerek sonuç % nem (veya % kuru madde) olarak hesaplanmıştır. Tartımların yapıldığı terazi Gec Avery VA/WA analitik terazi olup duyarlılığı $\pm 0,0001$ gramdır.

3.3. Çözünürlük ve Şişme Gücünün Tayini

Doğal mısır nişastasının çözünürlük ve şişme gücünün belirlenmesinde Leach, McCowen ve Schoch (1959) un önerdiği yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemin esası nişastanın aşırı su varlığında, belli bir sıcaklıkta, belli bir süre tutularak jelatinize edilmesi, jelatinizasyon ile çözünür hale geçen kısmın santrifüjlenerek ayrılması prensibine dayanmaktadır. Çözünür hale geçen kısmın ağırlığı etüvde kurutularak tayin edilmekte ve kuru nişasta miktarı üzerinden % çözünürlük olarak hesaplanmaktadır. Geriye kalan sedimentin de ağırlığı belirlenerek, çözünür kısım ile ilgili düzeltme yapıldıktan sonra kuru nişasta miktarı üzerinden şişme gücü hesaplanmaktadır.

Mısır nişastasının nem içeriği Bölüm 3.2. de anlatılan yöntemle saptanmış ve bu değer $\% 11.2 \pm 0.1$ olarak belirlenmiştir. Mısır nişastasında çözünürlük ve şişme gücünün tayininde nişastanın nem miktarı da dikkate alınarak 0.2500 g (± 0.1 mg) kuru nişasta (k.n.) içeren miktarda örnek kullanılmıştır. Deneyin yapılışı Şekil 3.1 de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Mısır nişastasında çözünürlük ve şişme gücünün tayini

Çözünür kısmın ağırlığından faydalanılarak % çözünürlük hesaplanmıştır.

$$\text{Çözünürlük} = \frac{\text{Çözünen kısmın ağırlığı (g)}}{\text{Kuru nişasta ağırlığı (g)}} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Çözünürlük} = \text{Çözünürlük} * 100 \quad (3.2)$$

Sedimentin ağırlığından faydalanılarak kuru nişasta miktarı üzerinden, çözünen kısım ile ilgili düzeltme yapıldıktan sonra şişme gücü hesaplanmıştır.

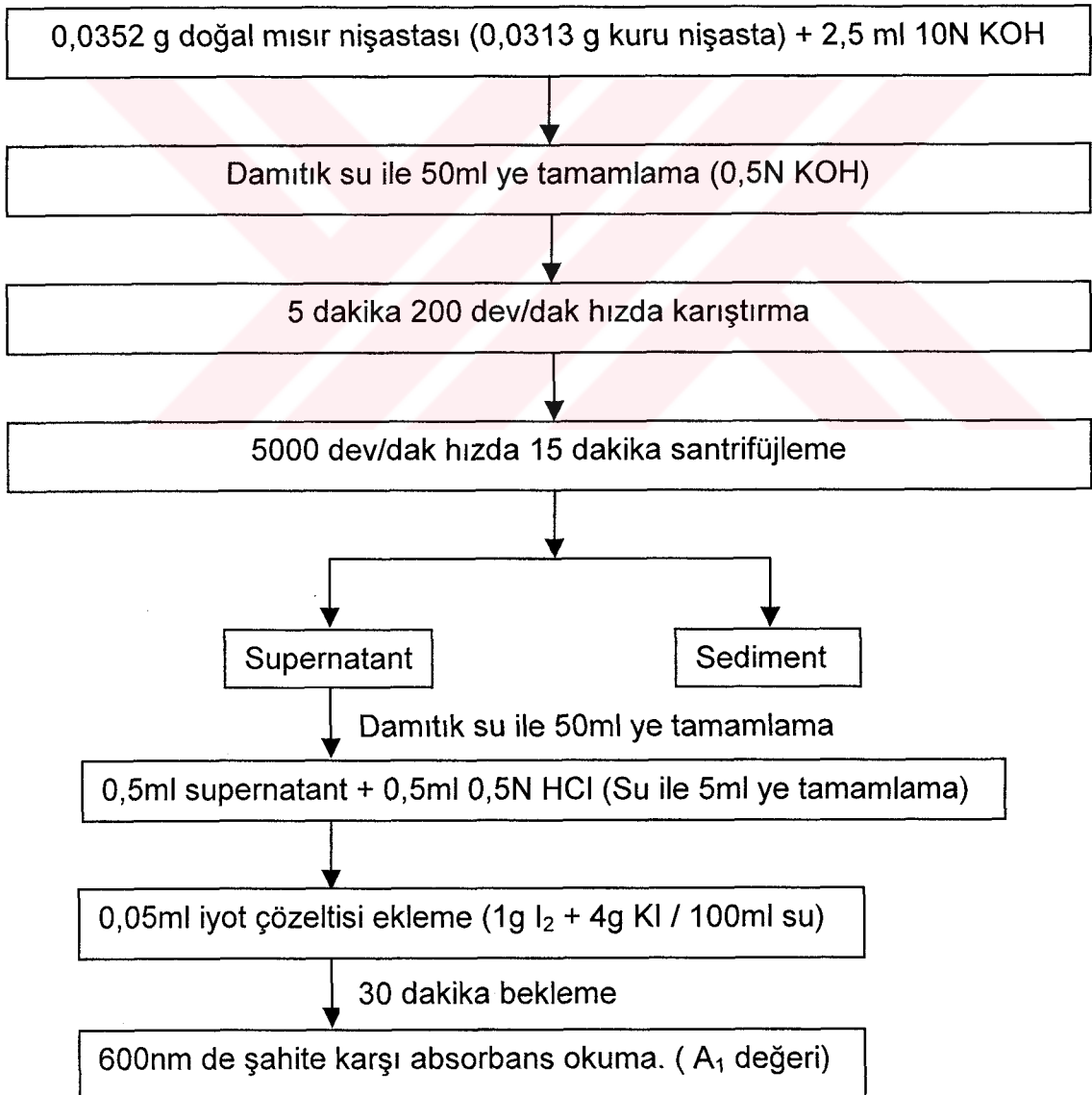
$$\text{Şişme Gücü} = \frac{\text{Sedimentin ağırlığı (g)}}{\text{Kuru nişasta ağırlığı (g)} * (1 - \text{çözünürlük})} \quad (3.3)$$

Deneyler her bir sıcaklık için iki kere tekrarlanmış ve sonuçların bildirilmesinde tekrarların ortalaması kullanılmıştır.

3.4. Nişastanın Jelatinizasyon Derecesinin Belirlenmesi

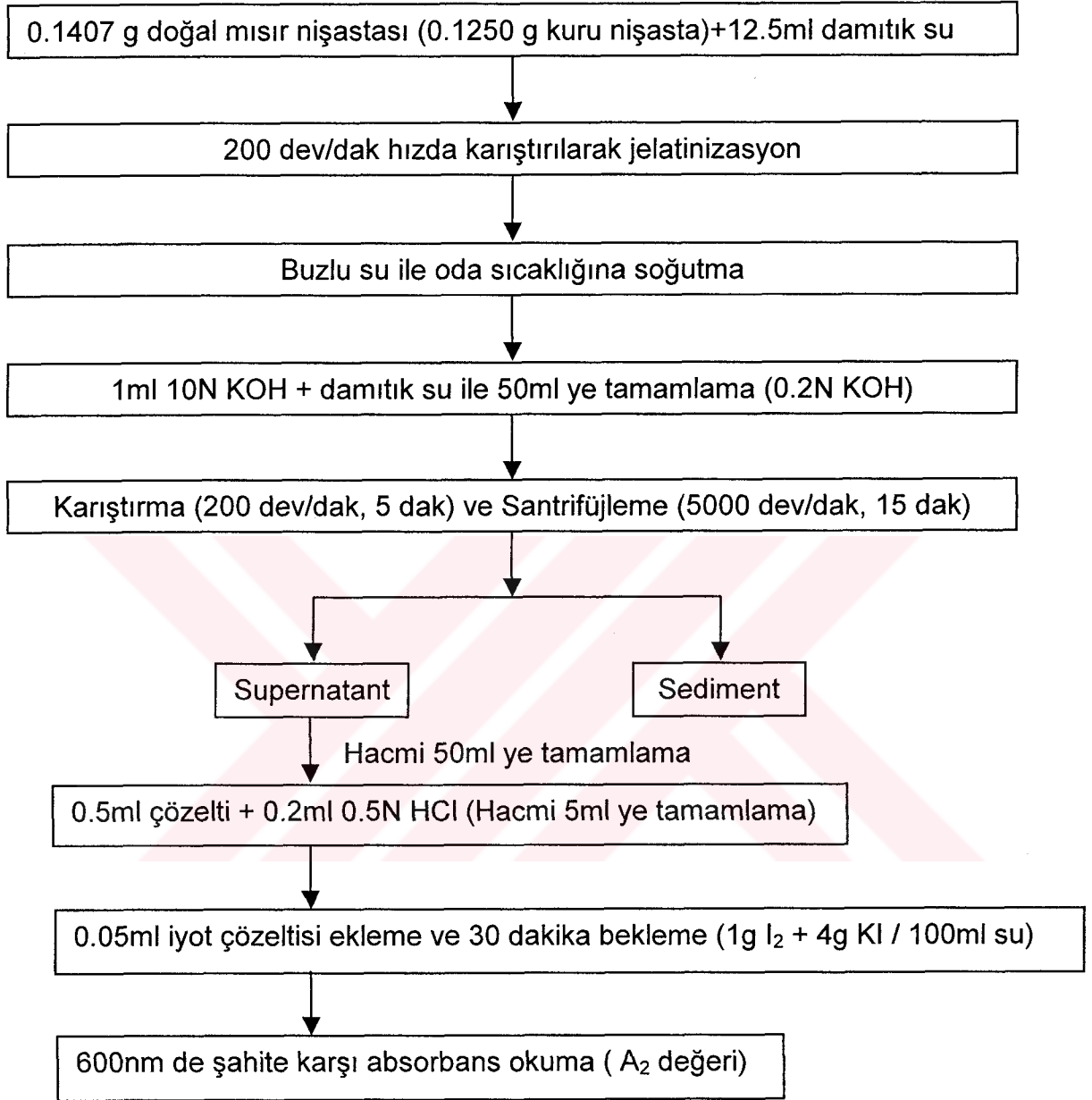
Nişastanın jelatinizasyon derecesinin belirlenmesinde Birch and Priestly (1973) nin önerdiği amiloz-iyot mavisini yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde jelatinize olmuş ve

olmamış nişastayı birbirinden ayırt etmek için kritik alkali konsantrasyonları belirlenmiştir. Jelatinize olmamış nişastanın yüksek alkali konsantrasyonunda (0.5N KOH), jelatinize olmuş nişastanın ise daha düşük alkali konsantrasyonunda (0.2N KOH) çözündüğü bildirilmektedir. Bu yöntemle göre çözünür hale getirilen nişasta asit ile nötralize edilir ve ortama iyot eklenerek oluşan amiloz-iyot kompleksine ait mavi renk spektrofotometrik olarak saptanır. Böylelikle düşük ve yüksek alkali konsantrasyonlarında çözünmüş örneklerden okunan absorbans değerleri oranlanarak jelatinizasyon derecesine ulaşılabilir. Amiloz-iyot mavisini yöntemi doğal mısır nişastasında farklı sıcaklıklarda (50, 60, 65, 70, 85, 90, 95°C) jelatinizasyon derecesinin belirlenmesinde uygulanmıştır. Ham nişastaya ait absorbans değeri Şekil 3.2 deki yol izlenerek elde edilmiştir.



Şekil 3.2 Ham nişastada absorbans değerinin saptanması

Farklı sıcaklıklarda 30 dakika süre ile jelatinize edilen doğal mısır nişastasının jelatinizasyon derecesi Şekil 3.3 de verilen akım şemasına göre bulunmuştur.



Şekil 3.3 Jelatinize nişastada absorbans değerinin saptanması

Jelatinizasyon derecesinin bulunmasında iyot ile amilozun oluşturduğu mavi renkli kompleks yapmış absorbans 600 nm de ölçülür ve kaydedilen değer ham ve jelatinize nişasta için oranlanır. Aynı miktardaki örnek ile çalışıldığında, ham nişasta için okunan absorbans değerinin, ölçüme ait duyarlılık sınırları dışında kaldığı saptanmıştır. Bu nedenle deneye jelatinize olmuş nişastanınkinden 4 kat daha az nişasta miktarıyla başlanmıştır. Bundan dolayı da okunan absorbans

değeri (A_1) 4 ile çarpılmıştır. Nişastanın jelatinizasyon derecesi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Jelatinizasyon Derecesi} = (A_2/A_3) \cdot 100 \quad (3.4)$$

$$A_3 = 4 \cdot A_1$$

A_1 ; Ham nişasta için okunan absorbens değeri,

A_2 ; Jelatinize olmuş nişasta için okunan absorbens değeri.

3.5. Jelatinizasyonun DTK Yöntemiyle İncelenmesi

Doğal mısır nişastasının jelatinizasyonunun kısıtlı ve aşırı su varlığında incelenmesi diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemiyle yapılmıştır. Bu amaçla TA 2010 marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) cihazı kullanılmıştır. Cihazın sıcaklık kalibrasyonu indium (erime noktası 156.6°C ve erime entalpisi 28.5 J/g) ile gerçekleştirilmiştir. Nişasta örnekleri alüminyum hermetik DTK kapları kullanılarak hazırlanmıştır. Deneyler 30ml/dak akış hızındaki azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

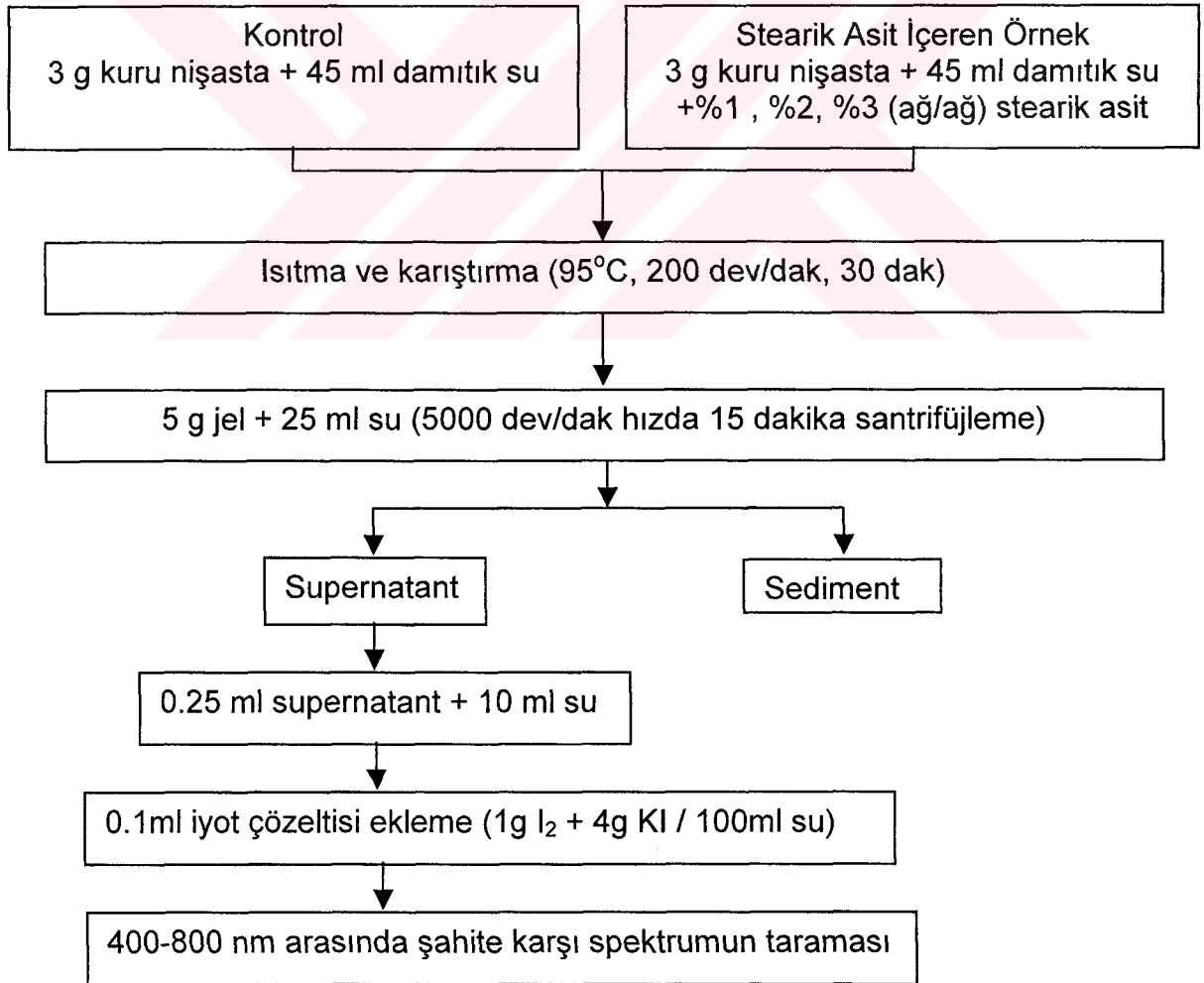
Örnekler şu şekilde hazırlanmıştır: Alüminyum hermetik DTK kabı ve kapağı analitik terazi ile tartılmıştır. DTK kabına yaklaşık 1-3 mg doğal mısır nişastası konmuş ve tekrar tartılarak ağırlık farkından nişastanın ağırlığı ve içerisindeki kuru nişasta ve nem miktarı hesaplanmıştır. Bir şırınga yardımıyla aşırı miktardaki su (yaklaşık 10mg) nişasta üzerine eklenmiş ve istenilen nem miktarına düşünceye kadar kap ve içeriği oda sıcaklığında bekletilmiştir. İstenilen nem oranına ulaşıncaya kadar kapak kapatılarak hermetik kapatma düzeneğine yerleştirilmiş ve örnek kapatılmıştır. Örnekler analize alınmadan önce 1 gece oda sıcaklığında bekletilerek suyun nişastada homojen dağılması sağlanmıştır. Örneklerdeki nişasta ve nem oranları hesaplanırken nişastanın başlangıç nem içeriği dikkate alınmış ve işlemler kuru nişasta miktarı üzerinden yapılmıştır.

Nişasta örnekleri üç farklı nem içeriğinde hazırlanmıştır. Bunlar; kuru nişasta:nem oranları = 1:1 , 1:2 , 1:3 (ağ/ağ) olarak sıralanabilir. Örnekler 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 150°C a ısıtılmış ve termogramı belirlenmiş, ölçüm sırasında referans olarak boş DTK kabı ve kapağı kullanılmıştır. Her deney iki kez tekrarlanmıştır.

Farklı nem içeriklerinde elde edilen doğal mısır nişastasına ait endotermin başlangıç (T_{jo}), pik (T_{jp}), ve sonlanma (T_{js}) sıcaklıkları cihazın bilgisayar yazılımı (Universal Analysis) kullanılarak belirlenmiştir. Yine cihazın bilgisayar yazılımı kullanılarak jelatinizasyon entalpisi (ΔH_J , J/g k.n.) hesaplanmıştır.

3.6. Amiloz-Lipit Kompleksi Oluşumunun Belirlenmesi

Mısır nişastasında amiloz-lipit kompleksi oluşumunun spektrofotometrik olarak belirlenmesi amacıyla Kaur and Singh (2000) in pirinç nişastası için önerdiği yöntem kullanılmıştır. Yöntem, yağ asidi içeren veya içermeyen nişasta örneklerinin jelatinize edilmesinin ardından çözünür kısmına iyot çözeltisi eklenerek görünür bölge spektrumlarının elde edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu şekilde belirlenen kontrol veya yağ asitli örnekler için ait spektrumların karşılaştırılmasıyla amiloz-lipit kompleksi oluşumu belirlenmektedir. Deneyin yapılışı Şekil 3.4 de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Amiloz-lipit kompleksi oluşumunun spektrofotometrik olarak belirlenmesi

3.7. Retrogradasyonun DTK Yöntemi ile İncelenmesi

Nişasta retrogradasyonunun incelenmesinde iki farklı örnek grubu hazırlanmıştır. Bunlar stearik asit içeren ve içermeyen hidrate mısır nişastasası örnekleridir. Hidrate örnekler, alüminyum hermetik DTK kaplarında Bölüm 3.5 de anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır. Bu örnekler ağırlıkça nem:kuru nişasta = 3:1 oranındadır. Stearik asit içeren örnekler için, stearik asit:kuru nişasta = 0.03:1 olacak şekilde karıştırılmıştır. Stearik asit nişastaya heksanda çözülerek eklenmiştir. Nişasta-stearik asit karışımındaki heksan oda sıcaklığında bir gece bekletilerek uzaklaştırılmıştır. Daha sonra bu karışımdan 1-3 mg alınarak, örnek Bölüm 3.5 de anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır. Örneklerin bileşimi Çizelge 3.1 de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Hidrate örneklerin bileşimi

Örnek	Nem/kuru nişasta	Stearik asit/kuru nişasta
Hidrate mısır nişastasası	3.00	0.00
Stearik asit içeren hidrate mısır nişastasası	3.00	0.03

Retrogradasyonun araştırılması amacıyla, stearik asit içeren ve içermeyen (kontrol) nişasta jelleri üç farklı sıcaklıkta depolanmıştır. Bu sıcaklıklar, $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$, $5\pm 2^{\circ}\text{C}$, $21\pm 3^{\circ}\text{C}$ dir. -10°C da depolama ortamı olarak derin dondurucu, 5°C da depolama ortamı olarak buzdolabının soğutucu bölümü, 21°C da depolama ortamı olarak ise oda koşulları kullanılmıştır. Sıcaklıklar, depolama süresince hergün termokupul ile ölçülmüş ve bu verilerin ortalaması depolama sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. Retrogradasyon 60 gün boyunca izlenmiştir. Bu süre içerisinde 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 ve 60 ıncı günlerde belirtilen ortamlardan alınan birer örnek analize alınmıştır. Deneyler her bir depolama koşulu için iki kere tekrarlanmış ve sonuçların bildirilmesinde tekrarların ortalaması kullanılmıştır.

Üç farklı depolama sıcaklığında bekletilen jelatinize örneklerin retrogradasyon analizleri de DTK kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerde, retrogradasyon, düşük sıcaklıklarda gözlenen endotermik pikten yararlanılarak izlenmiştir. Bu pik retrogradasyon sonucu oluşan kristallerin erimesine ait endoterm olup, başlangıç, pik ve sonlanma sıcaklıkları ile pikin altında kalan alan cihazın bilgisayar yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Pikin başlangıç sıcaklığı retrogradasyon sonucu

oluşan kristallerin erimeye başladığı sıcaklığa (T_{ro}), pikin maksimum noktasındaki sıcaklık kristallerin erime sıcaklığına (T_{rp}), pikin sonlanma sıcaklığı ise erimenin tamamlandığı sıcaklığa (T_{rs}) karşılık gelmektedir. Pikin altında kalan alan ise kristallerin erimesi için gerekli ısı miktarını (ΔH_R) göstermektedir ve J/g k.n. olarak hesaplanmaktadır.

3.8. Reaktifler ve Özellikleri

Deneylerde kullanılan reaktifler ve özellikleri aşağıda sunulmuştur.

KOH : pure, Merck firmasından,

HCl : pro analysis, Merck firmasından,

I₂ : resublimed, Merck firmasından,

KI : extra pure, Riedel-de Haen firmasından,

n-Hekzan : for liquid chromatography, Merck firmasından,

Stearik asit : for synthesis, Merck firmasından sağlanmıştır.

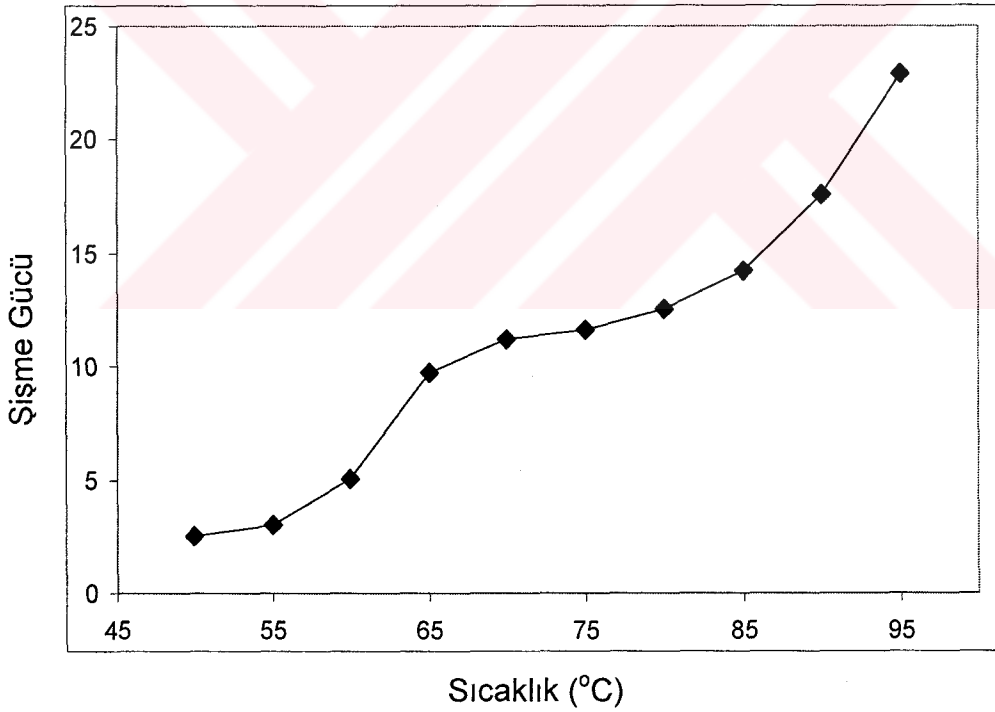
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Doğal Mısır Nişastasının Jelatinizasyonu

Nişastanın jelatinizasyonu sırasında meydana gelen en önemli iki olay granüler yapının şişmesi (su difüzyonu) ve çözünür polisakkaritlerin katıdan özütlenmesi (amilozun özütlenmesi) olarak sayılabilir. Bu nedenle, doğal mısır nişastasının jelatinizasyonunu araştırmak için öncelikli olarak çözünürlük ve şişme davranışı incelenmiştir.

4.1.1. Doğal mısır nişastasının çözünürlük ve şişme davranışı

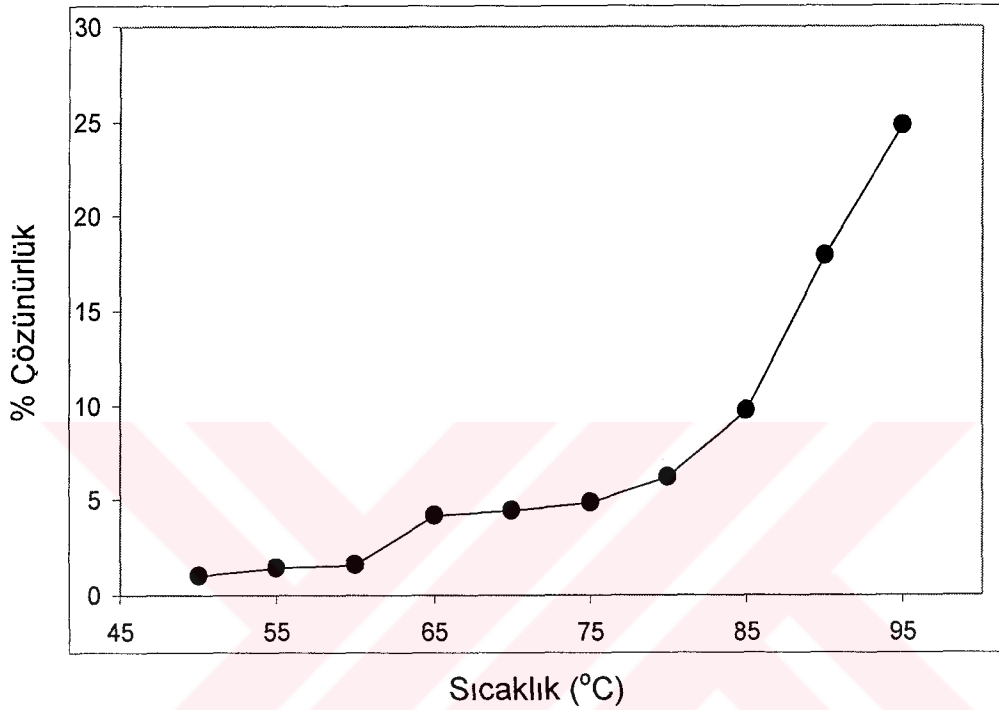
Doğal mısır nişastasının % çözünürlük ve şişme gücü değerleri Bölüm 3.3 de belirtildiği şekilde 50-95°C arasında 5°C lık aralıklarla tespit edilmiştir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen şişme gücü ve % çözünürlük eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de gösterilmektedir. Şişme gücü ve % çözünürlüğün tayininde deneyler iki kez tekrarlanmış olup her nokta iki deneyin ortalamasıdır.



Şekil 4.1. Mısır nişastasına ait şişme gücü eğrisi

Şişme gücünün 50-95°C aralığında 2.5-23.0 olduğu görülmüştür. Şekil 4.1 incelendiğinde, doğal mısır nişastasının şişme gücünün sıcaklığın yükselmesiyle birlikte arttığı ve aynı zamanda iki basamaklı şişme davranışı sergilediği görülmektedir. İlk şişme basamağı 55-65°C arasında gözlenmektedir ve bu

sıcaklık aralığında şişme gücünde önemli bir artış meydana gelmektedir. 65-85°C sıcaklık aralığında ise granüller kısıtlı olarak şişmeye devam etmekte ve şişme gücündeki artış yavaşlamaktadır. İkinci şişme basamağı ise 85-95°C arasında gözlenmektedir. Bu sıcaklık aralığında da nişastanın şişme gücünde ani bir artış meydana gelmektedir.



Şekil 4.2. Mısır nişastasına ait çözünürlük eğrisi

Nişastanın çözünürlüğünün 50-95°C aralığında %1.0 dan %24.8 e arttığı belirlenmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde, doğal mısır nişastasının çözünürlüğünün sıcaklıkla, şişme gücüne benzer bir profil vererek değiştiği görülmektedir. Mısır nişastasının çözünürlüğünde 50-60°C arasında önemli bir değişim meydana gelmemektedir. Çözünürlükteki ilk basamak artışı 60-65°C aralığında görülmektedir. 65-85°C sıcaklık aralığında ise çözünürlük sıcaklıkla artmaya devam etmektedir ancak buradaki artış ilk basamakla karşılaştırılırsa, daha yavaş olmaktadır. İkinci basamak 85-95°C arasında görülmektedir ve bu sıcaklık aralığında çözünürlükte ani bir yükselme meydana gelmektedir.

Çözünürlük ve şişme davranışlarının benzer profil göstermesi bu iki proses arasında bir ilişki olduğunun bir kanıtıdır. Nişastanın çözünürlüğü ve şişme gücü polimerik madde yaklaşımıyla ele alınırsa şişme gücü (polimere su difüzyonu) ve

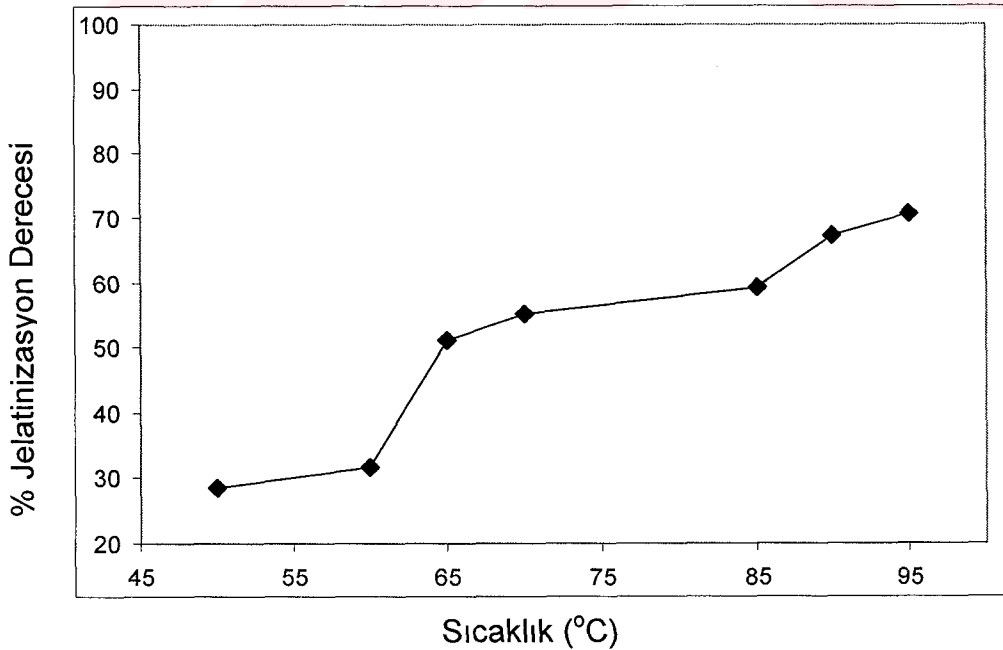
özünür kısmın granülden ayrılması (amilozun özütlenmesi) elele giden özellikler olarak ortaya çıkmaktadır.

Mısır nişastası granüllerinin birinci şişme basamağının başladığı sıcaklık 55°C dır, birinci çözünürlük basamağının başladığı sıcaklık ise 60°C dır. Bu noktadan hareketle şişme gücündeki artışın çözünürlükteki artıştan daha önce başladığı sonucuna ulaşılabilir. Bu ise granüllerden çözünür kısmın ayrılabilmesi için granülün önce bir miktar suyu absorblayarak şişmesi gerektiğinin bir göstergesidir.

Mısır nişastasının hem şişme gücü hem de özünürlüğü 85-95°C aralığında ani olarak yükselmektedir. 95°C da granüllerin yaklaşık %25 i çözünür duruma geçtiği halde şişme gücü artmaya devam etmiştir. Bu ise, 95°C da 30 dakika süre ile uygulanan ısı işlem sonunda, granüler bütünlüğün kısmen korunduğunu göstermektedir.

4.1.2. Doğal mısır nişastasının jelatinizasyon derecesi

Mısır nişastasının 50-95°C daki jelatinizasyon derecesi sıcaklığın fonksiyonu olarak Bölüm 3.4 de anlatıldığı şekilde tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 de sunulmuştur. Söz konusu sıcaklık aralığında jelatinizasyon derecesinin %28.5 den %70.6 ya arttığı izlenmiştir.



Şekil 4.3. Sıcaklığın fonksiyonu olarak jelatinizasyon derecesi

Şekil 4.3 den de görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça jelatinizasyon yüzdesi artmakta ve ayrıca şişme ve çözünürlük davranışında olduğu gibi iki basamaklı bir profil sergilenmektedir. Jelatinizasyon derecesinin de benzer bir profil vererek sıcaklıkla değişmesi, şişme ve çözünürlüğün jelatinizasyonu denetleyen iki önemli olay olduğunun bir göstergesidir.

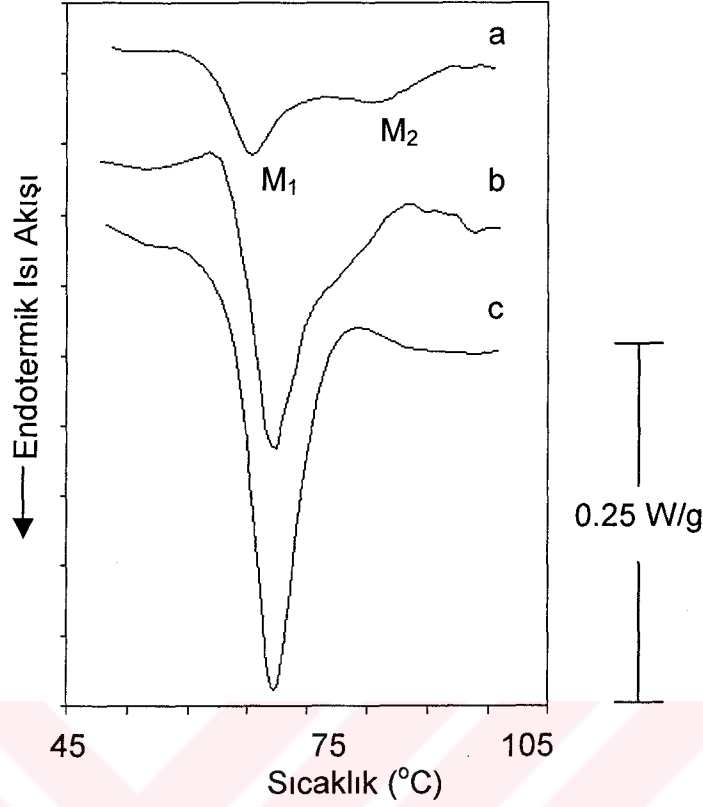
Jelatinizasyon derecesindeki ilk basamak artışı 60-65°C aralığında meydana gelmektedir. 65-85°C sıcaklık aralığında ise jelatinizasyon derecesindeki artış hızı azalmaktadır. 85-95°C aralığında ise jelatinizasyon derecesi ani bir yükselme ile ikinci basamak artışını gerçekleştirmektedir. Jelatinizasyon derecesi 95°C da 30 dakikalık ısı işlem sonucunda %71 seviyesine ulaşmaktadır.

4.1.3. Jelatinizasyonun DTK yöntemiyle incelenmesi

Niştastanın ısı özelliklerini aşırı su varlığında belirlemek klasik yöntemlerle oldukça kolaydır. Ancak kısıtlı su varlığında ısı işlemler sonucu niştastada meydana gelen değişimleri belirlemek için, çok geniş nem içeriğinde çalışma olanağı sağlayan DTK daha uygun bir yöntem olarak görülmektedir. Bu nedenle farklı nem içerikli mısır niştastasının jelatinizasyon özellikleri DTK kullanılarak da incelenmiştir. DTK analizleri sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.4 de sunulmuştur.

Mısır niştastasına ait jelatinizasyon endotermi incelenildiğinde 1:1 niştasta:nem oranına sahip örneklerde iki pikin varlığı (M_1 ve M_2) gözlenmiştir. Nem içeriğinin artmasıyla (Şekil 4.4.b.), ikinci pik hem küçülerek hem de düşük sıcaklıklara kayarak ilk geçişin yanında omuz oluşturmıştır. Kuru niştasta:nem oranı 1:3 olduğu durumda ise (Şekil 4.4.c), ikinci pik tamamen kaybolmuş sadece tek bir pikin varlığı (M_1 geçişi) gözlenmiştir.

Bu termogramlar kullanılarak jelatinizasyonun başlangıç sıcaklığı (T_{jo}), pik sıcaklığı (T_{jp}), sonlanma sıcaklığı (T_{js}) ve jelatinizasyon entalpisi (ΔH_j) belirlenmiş ve Çizelge 4.1 de gösterilmiştir. Çizelge 4.1 den de görüldüğü gibi T_{jo} nem içeriğinden fazla etkilenmemekte ve yaklaşık olarak 64°C da sabit kalmaktadır. Diğer taraftan nem içeriğindeki artış T_{jp} nı az da olsa yükseltmektedir. Jelatinizasyon entalpisi değerleri de nem içeriğindeki artışla beraber artmaktadır. Jelatinizasyon daha öncede belirtildiği gibi, nem miktarına bağlı olarak gelişmektedir.



Şekil 4.4. Jelatinizasyona ait termogramlar kuru nişasta:nem = a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3

Bu davranış, farklı nem içeriklerinde elde edilen entalpi değerlerinden de izlenmektedir. Düşük nem miktarlarında gözlenen düşük entalpiler gerçek değer olmayıp, bu örneklerde jelatinizasyonun tamamlanmadığını göstermektedir. Yine bu örneklerde gözlenen ikinci pik de jelatinizasyonun tamamlanmadığının diğer bir kanıtıdır.

Çizelge 4.1. Farklı nem içeriğindeki mısır nişastasının jelatinizasyon sıcaklığı ve entalpisi

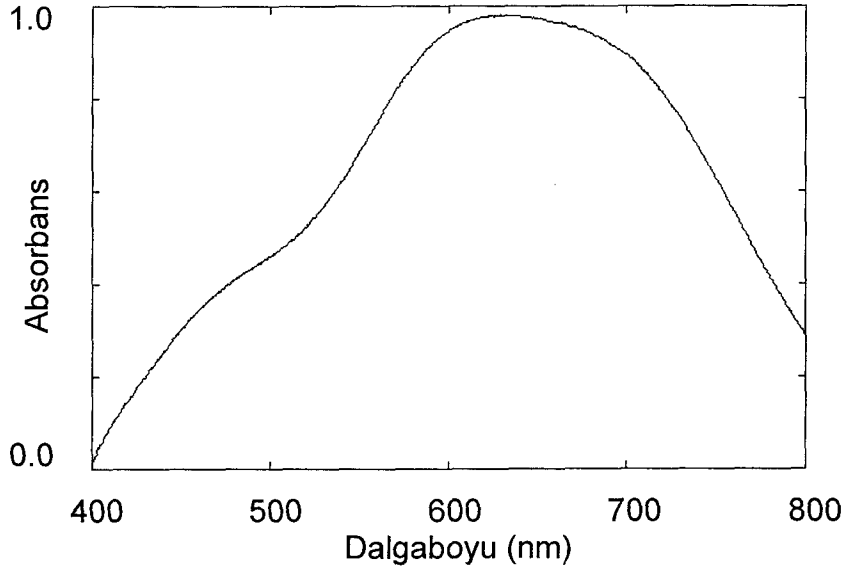
Kuru nişasta:nem	T_{jo} (°C)	T_{jp} (°C)	T_{js} (°C)	ΔH_j (J/g k.n.)
1:1	63.6	67.1	90.8	10.30
1:2	64.2	68.6	75.4	10.90
1:3	64.7	69.4	75.5	12.45

Biliaderis (1990), kuru nişasta:nem oranı= 1:1.5 (%60) ve daha yüksek olan pirinç nişastasında tek jelatinizasyon piki görüldüğünü, bundan daha düşük nem içeriklerinde ise ilk pikin küçüldüğü, bunun yanında daha yüksek sıcaklıkta ikinci

pikin oluştuğunu rapor etmiştir. Oluşan ikinci pikin, nem miktarının azalması sonucunda daha yüksek sıcaklıklara kaydığı belirtilmiştir. Su miktarı granüler yapıda amorf bölgelerin tümünü hidrate edebilecek oranda ise sıcaklığın artması sonucunda kristaller erimekte ve nişasta jelatinize olmaktadır. Diğer taraftan ortamda bulunan su işlemin tamamlanması için yeterli miktarda değilse, bu durumda kalan kristaller daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir. Bu durum 1:1 ve 1:2 kuru nişasta:nem oranındaki mısır nişastasına ait termogramlarda çoklu erime geçişi olarak görülmektedir. İlk ısıtma programı sonunda elde edilen jeller soğutulup tekrar 120°C a ısıtıldığında endotermik geçişin kaybolduğu tespit edilmiştir. Buradan nişastanın jelatinizasyonu ve erimesinin deney sırasındaki mevcut koşullara bağlı olarak tamamlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan, 1:3 oranında nem içeren örnekte ise jelatinizasyon endoterminde tek bir pikin varlığı görülmüştür. Buradan 1:3 oranında ortamda bulunan suyun nişastanın hidrasyonu ve jelatinizasyonu için yeterli miktar olduğu sonucuna ulaşılmış ve bundan sonra hazırlanan örneklerde bu oran esas alınmıştır.

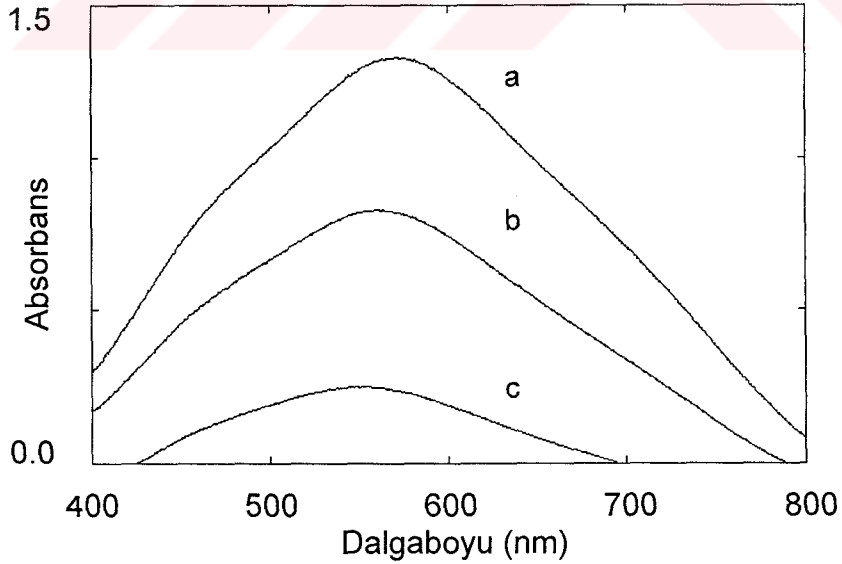
4.1.4. Stearik asidin jelatinizasyona etkisi

Retrogradasyon analizlerinde kullanılmak üzere, stearik asit içeren jelatinize nişasta örnekleri hazırlanması gerekmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak stearik asit varlığının jelatinizasyona ve dolayısıyla absorban spektrumuna etkisini araştırmak ve nişastaya eklenecek stearik asit miktarını belirlemek amacıyla spektrofotometrik analizler yapılmıştır. Bölüm.3.6 da belirtildiği gibi gerçekleştirilen analizler sonucunda stearik asit içermeyen kontrol örneği için elde edilen görünür bölge spektrumu Şekil 4.5 de sunulmuştur.



Şekil 4.5. Nişasta-iyot kompleksinin görünür bölge spektrumu

Kontrol örneğinin spektrofotometrik analizi sonucunda nişastanın iyotla oluşturduğu mavi renkli komplekse ait görünür bölge spektrumu elde edilmiştir. Maksimum absorbansı veren dalgaboyu (λ_{mak}) 618 nm olarak belirlenmiştir. Farklı oranlarda stearik asit içeren hidrate nişastaların 95°C da 30 dak süre ile jelatinize edilmesi ile hazırlanan örneklerin görünür bölge spektrumları da Şekil 4.6 da sunulmuştur. Bu spektrumlarda λ_{mak} değeri 580-554 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Stearik asit içeren mısır nişastası örneklerinin görünür bölge spektrumları
(Stearik asit miktarı: a; %1, b; %2 ve c; %3).

Şekil 4.5 den de görüldüğü gibi stearik asit içermeyen örnekte λ_{mak} etrafında spektrum simetrik değildir. Literatürde kompleks oluşumunu gerçekleştiren poliyot zincirinin temelde I_3^- ve I_5^- birimlerinden oluştuğu ve bunların 4 adet baskın zinciri oluşturacak şekilde bağlandığı gösterilmiştir. Bu zincirlerin her birinin amilozla kompleks oluşturduğunda farklı absorbands spektrumu gösterdiği bildirilmiştir (Knutson, 1999). Spektrumun görünüşü de hem bu zincirlerin birbirine göre miktarlarına hem de amilozun zincir uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, kompleks oluşumuna giren amiloz miktarındaki ve zincir uzunluğundaki değişim spektrumda da değişikliklere neden olacaktır. Bu durum stearik asit içeren örneklerde açık olarak izlenmektedir.

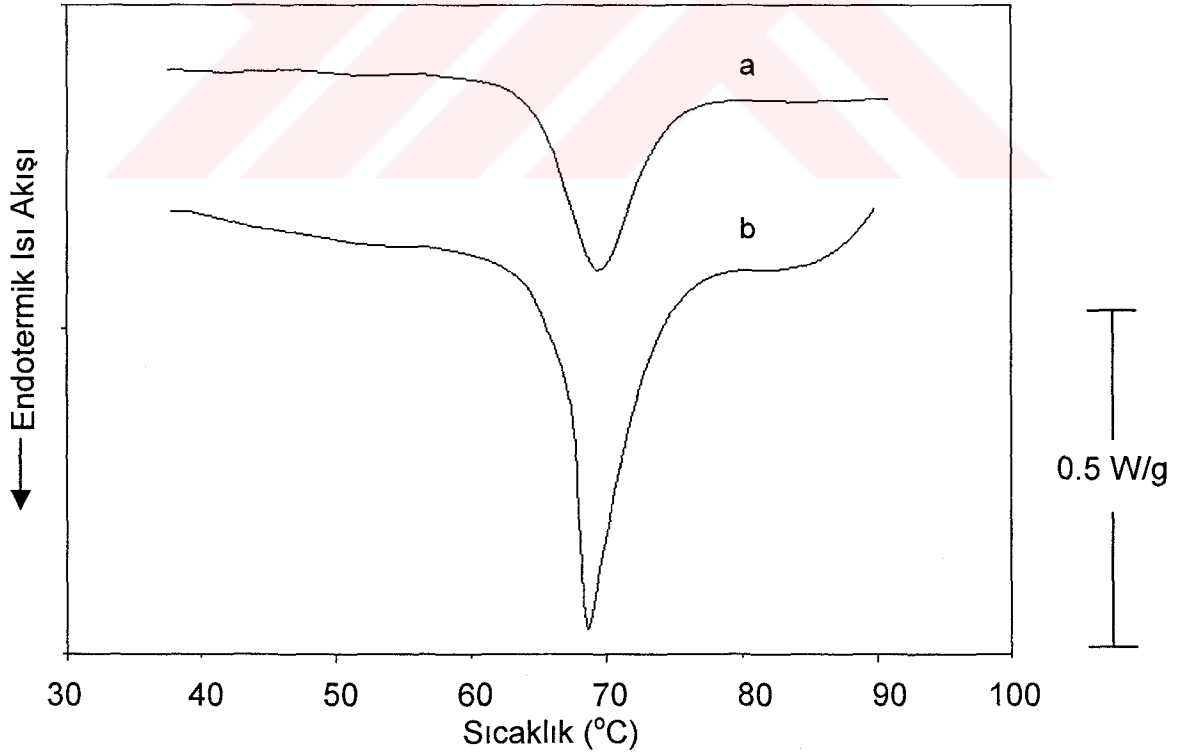
Şekil 4.6 incelenecek olursa, kontrol örneğine göre stearik asit varlığında spektrumun önemli ölçüde değiştiği açıktır. Stearik asitle kompleksleşen amiloz zincirleri amiloz-iyot kompleksi oluşturamayacağı için spektrumun şekli önemli ölçüde değişmiştir. Bu değişimi göstermek amacıyla iki önemli parametredeki değişim izlenmektedir. Bunlardan bir tanesi λ_{mak} , diğeri ise 630 ve 520 nm deki absorbands değerlerinin oranıdır. Bunlardan 630 nm nişastanın amiloz fraksiyonunun, 520 nm ise amilopektin fraksiyonunun iyotla oluşturduğu renkli komplekslerin maksimum absorbands gösterdikleri dalga boylarıdır (Bhatnagar and Hanna, 1994a; 1994b; Kaur and Singh, 2000; Singh et al., 2000). Stearik asit içeren ve içermeyen örneklerin spektrumları kullanılarak hesaplanan bu iki parametre Çizelge 4.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Stearik asidin amilozun görünür bölge spektrumuna etkisi

Stearik Asit Seviyesi %(ağ/ağ)	λ_{mak} (nm)	A_{630}/A_{520}
0	618	1.8
1	580	1.1
2	557	0.8
3	554	0.6

Çizelge 4.2 incelenecek olursa, stearik asit miktarı arttıkça λ_{mak} değerinin daha düşük dalgaboylarına (amilopektin fraksiyonunun iyotla oluşturduğu komplekse doğru) kaydığı görülmektedir. Buna ek olarak A_{630}/A_{520} oranı da azalmaktadır. Bu durum ise amiloz-stearik asit kompleksi oluşumunun bir göstergesidir. Jelatinizasyon ile çözünür hale geçen amiloz stearik asitle kompleksleştiği için amiloz-iyot kompleksi oluşturabilecek doğrusal ve uzun zincirli fraksiyon miktarı azalmaktadır. Bu nedenle de stearik asit miktarı arttıkça kompleksleşme arttığı için hem λ_{mak} değeri amilopektin tarafına kaymakta ve hem de A_{630}/A_{520} oranı azalmaktadır. Stearik asit miktarı olarak maksimum oranda kompleksleşmenin sağlandığı 3 g/100g k.n. değeri seçilmiş ve örneklerin hazırlanmasında bu değer esas alınmıştır.

Stearik asit varlığında jelatinizasyon ayrıca DTK kullanılarak da araştırılmıştır. Bu amaçla Bölüm 3.7 de belirtildiği gibi hazırlanan örnekler DTK ile jelatinize edilerek termogramları elde edilmiştir. Stearik asit içeren ve içermeyen örnekler için termogramlar Şekil 4.7 de sunulmuştur.



Şekil 4.7.a. Kontrol ve b. %3 stearik asit içeren mısır nişastasının DTK termogramları

Stearik asit içermeyen örneklerde jelatinizasyon entalpisi 12.45 J/g k.n. olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.1). Stearik asit varlığında ise entalpi 17.77 J/g k.n. ya çıkmaktadır. Stearik asit yaklaşık 70°C da erime endotermini göstermektedir. Jelatinizasyon entalpisindeki bu artış jelatinizasyon endotermini ile stearik asidin erime geçişinin girişim yapmasından kaynaklanmaktadır. Stearik asidin erime endotermini ile jelatinizasyon endoterminin üst üste binmesi nedeniyle bu etki net olarak belirlenememiştir. Literatürde lipidlerin varlığında nişastanın jelatinizasyon entalpisinde azalma olduğu bildirilmektedir. Çünkü jelatinizasyon sırasında amiloz-lipit kompleksi oluşumu gerçekleşmektedir ve kompleks oluşumu ekzotermik bir olaydır (Evans ,1986; Biliaderis, 1986). Tez kapsamında yapılan çalışmada stearik asit varlığında nişastanın jelatinizasyon entalpisi 17.77 J/g k.n. olarak hesaplanmıştır. Normalde ise nişastanın jelatinizasyon entalpisi 12.45 J/g k.n. olarak saptanmış ve ayrıca saf halde stearik asidin erime entalpisi de DTK ile 219 J/g olarak bulunmuştur. Stearik asitli örnekler kuru madde üzerinden %3 oranında stearik asit içerdiğine göre, stearik asidin tamamının eridiği kabulü ile, esasında : $[12.45 \text{ J/g k.n.} + (219 \text{ J/g sta} \times 0.03 \text{ g sta/g k.n.})] = 19.02 \text{ J/g k.n.}$

Teorik olarak erime entalpisinin 19.02 J/g k.n. olması beklenmektedir. Stearik asit içeren örneklerde bu geçişlere ait deneysel ölçülen entalpi değerinin (17.77 J/g k.n.), 19.02 J/g k.n. değerinden düşük çıkması amiloz-lipit kompleksi oluşumunun dolaylı olarak göstergesidir.

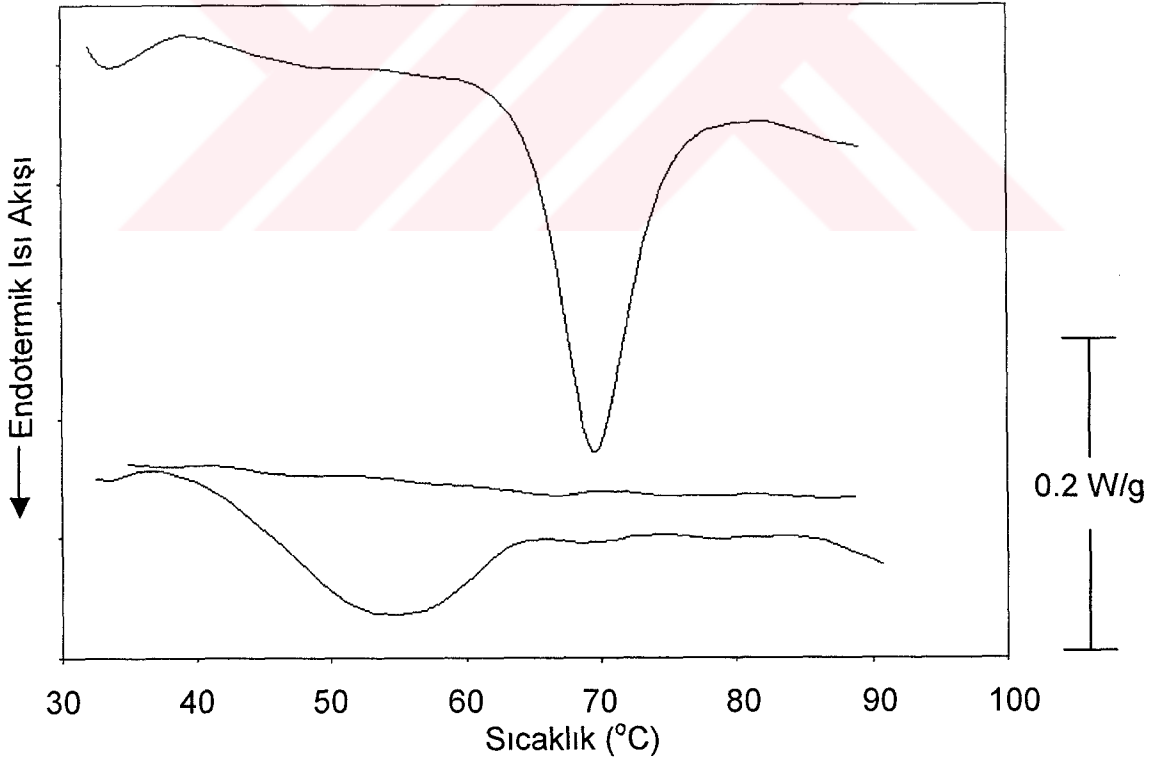
4.2. Doğal Mısır Nişastasının Retrogradasyonu

Doğal mısır nişastasında retrogradasyon, stearik asit içeren ve içermeyen (kontrol) nişasta jelleri olmak üzere iki örnek grubu üzerinde araştırılmıştır. Bölüm 3.7 de anlatıldığı şekilde hazırlanan jeller, retrogradasyon analizleri için üç farklı depolama sıcaklığında bekletilmiştir. Retrogradasyon analizleri yine aynı bölümde belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Kontrol jellerinde retrogradasyonun incelenmesi

Nişasta jellerinde retrogradasyon, DTK termogramlarında jelatinizasyonun hemen ardından gözlenmeyen, ancak bekletilme sonucu 40-70°C arasında oluşan endotermik pikten faydalanılarak izlenmiştir. Şekil 4.8 de nişastanın jelatinizasyonu ve retrogradasyonu sonucu oluşan endotermik pikler bir arada gösterilmektedir.

Şekil 4.8 de yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla; hidrate mısır nişastasına ait jelatinizasyon endotermi, jelatinizasyonun hemen ardından 2. kez taranması sonucu elde edilen DTK eğrisi ve jelatinize nişastanın 5°C sıcaklıkta 10 gün bekletildikten sonra 2. kez taranmasıyla ortaya çıkan retrogradasyon endotermi gösterilmektedir. Şekil 4.8 incelendiğinde, jelatinizasyonun hemen ardından yapılan 2. tarama sonucunda herhangi bir pik elde edilmediği gözlenmektedir. Buradan, 1. taramada uygulanan koşulların, kuru nişasta:nem=1:3 oranında nem içeren hidrate nişastayı tamamen jelatinize etmek için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca jelatinizasyon endotermi ile retrogradasyon endotermi karşılaştırılırsa, retrogradasyon entalpisinin (< 10 J/g k.n.) jelatinizasyon entalpisine göre (≈ 12.5 J/g k.n.) daha düşük olduğu görülmektedir. Buna ek olarak jelatinizasyon endoterminin, retrogradasyon endotermine göre daha yüksek sıcaklıklarda gözlemlendiği ve daha keskin pik verdiği görülmektedir. Bu noktadan hareketle retrogradasyon sonucu oluşan kristallerin, nişasta granülünde doğal olarak bulunan kristal yapıdan farklı olabileceği sonucuna varılmıştır.

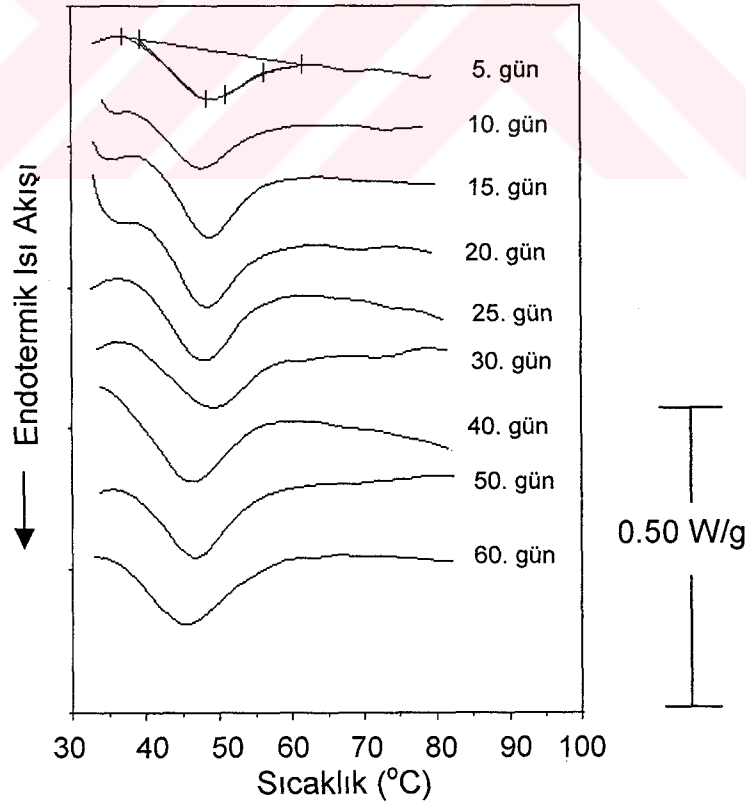


Şekil 4.8. Mısır nişastasının jelatinizasyon ve retrogradasyon endotermi eğrileri

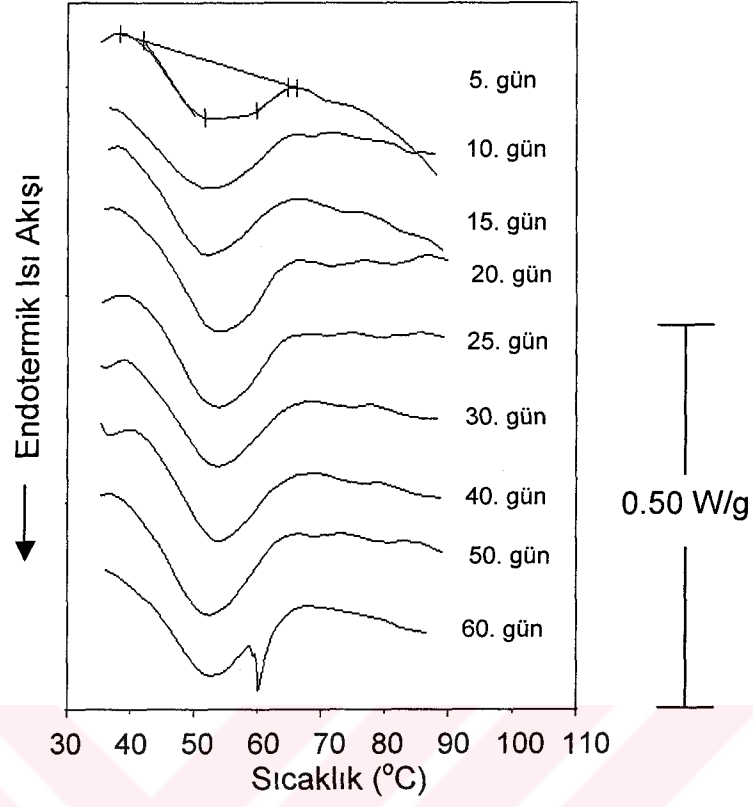
Kontrol jelleri, retrogradasyon hızı ve miktarına depolama sıcaklığının etkisini araştırmak amacıyla -10°C, 5°C ve 21°C olmak üzere üç farklı depolama

sıcaklığında bekletilmiştir. Retrogradasyon, 60 gün boyunca izlenmiştir. İlk 30 gün boyunca 5 günde bir örnek, son 30 gün boyunca ise retrogradasyonun daha yavaş ilerlemesi üzerine 10 günde bir örnek analize alınmıştır. Her üç depolama sıcaklığında elde edilen termogramlar Şekil 4.9-4.11 de sunulmuştur. -10°C da bekletilen kontrol jellerine ait olanlarda $39-60^{\circ}\text{C}$, 5°C da bekletilenlerde $40-65^{\circ}\text{C}$ ve 21°C da bekletilenlerde $47-71^{\circ}\text{C}$ arasında tek bir endotermik pik izlenmiştir.

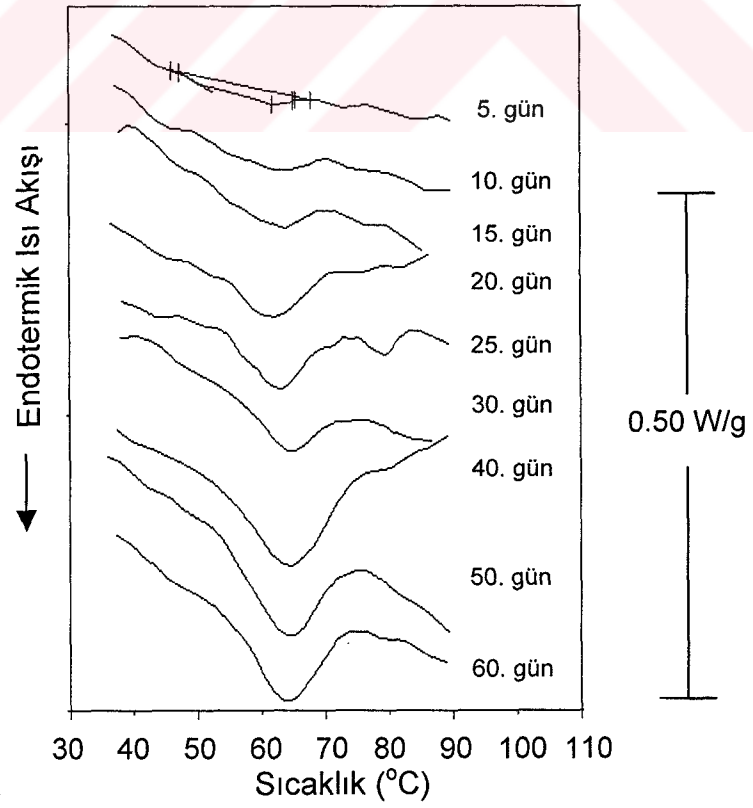
Her üç depolama sıcaklığında elde edilen termogramlarda gözlenen endotermik pikin alanı doğrudan retrogradasyon sonucu oluşan kristallerin erimesi için gereken enerji miktarıyla orantılı olmaktadır. Bu nedenle endotermilerin pik alanları (ΔH_R) ile başlangıç (T_{ro}), pik (T_{rp}) ve sonlanma (T_{rs}) sıcaklıkları DTK cihazının bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.9-4.11 de 5 gün bekletilme sonucunda belirlenen endotermikler üzerinde pik alanları ile T_{ro} , T_{rp} ve T_{rs} sıcaklıklarının nasıl hesaplandıkları gösterilmiştir. Belli depolama sıcaklığında saptanan sıcaklık değerlerinin zamanla fazla değişmediği belirlenip, aritmetik ortalaması standart sapması ile birlikte Çizelge 4.3 de sunulmuştur.



Şekil 4.9. -10°C da depolanan nişasta jellerinin DTK termogramları



Şekil 4.10. 5°C da depolanan nişasta jellerinin DTK termogramları

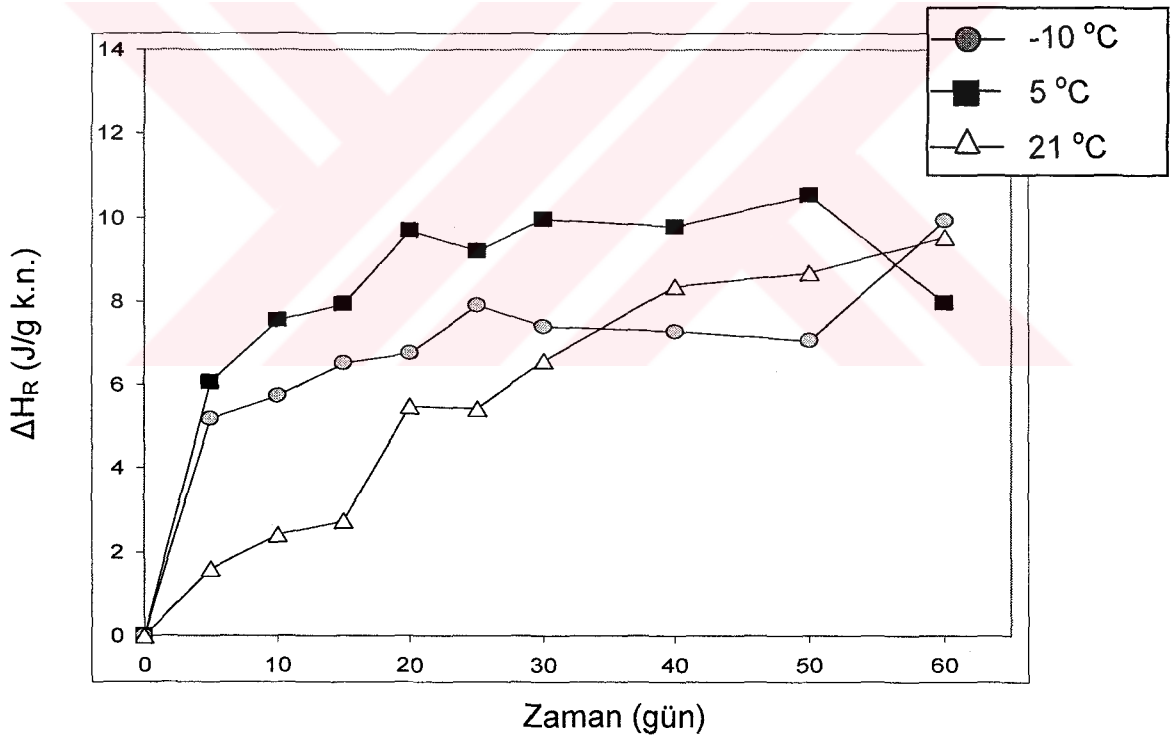


Şekil 4.11. 21°C da depolanan nişasta jellerinin DTK termogramları

Çizelge 4.3. Depolama sıcaklığının retrogradasyon endoterminin gözlemlendiği sıcaklıklara etkisi

Depolama Sıcaklığı	T_{ro} (°C)	T_{rp} (°C)	T_{rs} (°C)
-10	39.1±1.4	47.1±1.1	60.1±1.6
5	40.0±1.3	51.7±0.9	64.4±0.9
21	47.7±3.9	60.3±3.7	71.2±1.1

Şekil 4.12 de farklı depolama sıcaklıklarında bekletilen jellerin retrogradasyon entalpilerinin zamanla değişimi gösterilmektedir. Jelatinizasyonun hemen ardından yapılan 2. tarama sonucunda herhangi bir pik görülmediği için başlangıçta (0. gün) retrogradasyon entalpisi sıfır olarak kabul edilmiştir (Bkz. Şekil 4.8.) Şekil 4.12 incelenirse, retrogradasyon entalpisinin tüm depolama koşullarında zamanla artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.12. Farklı depolama sıcaklıklarının retrogradasyon entalpilerine etkisi

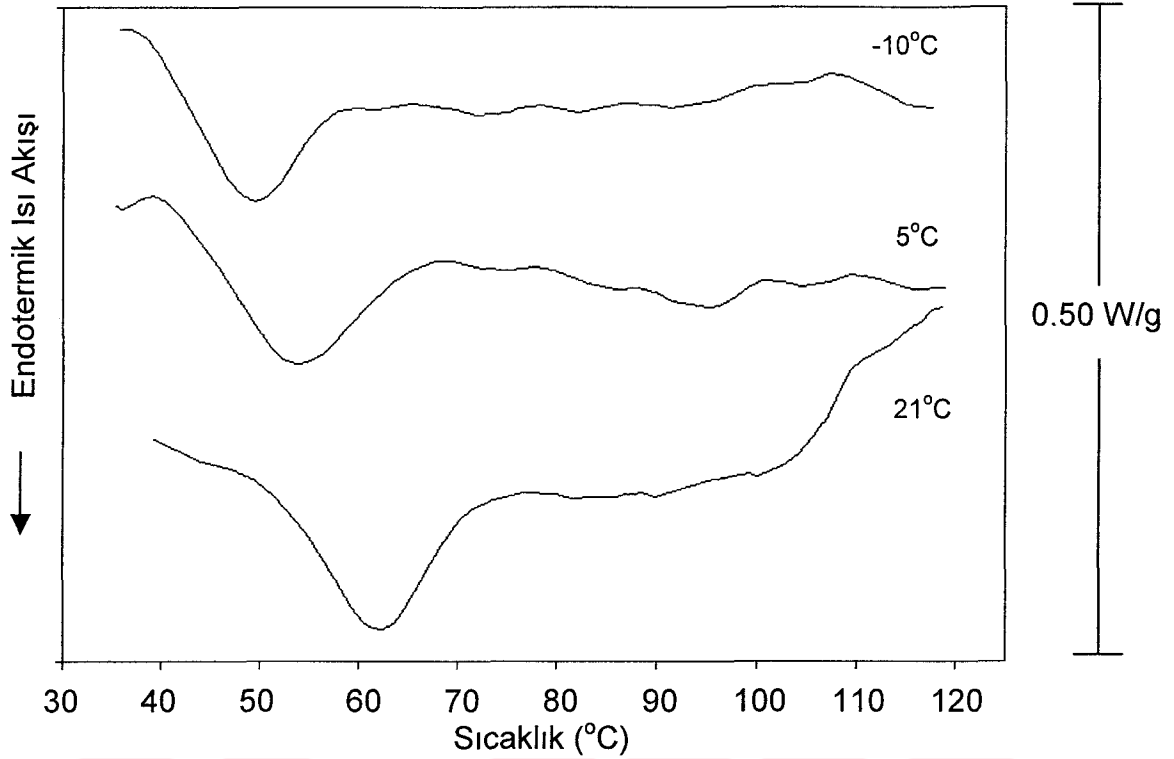
Şekil 4.12 den de görülebileceği gibi, -10°C da retrogradasyon ilk 25 gün içerisinde daha hızlı artış göstermiştir. İlk 25 gün sonrasında ise 50. güne kadar retrogradasyon entalpisi fazla değişmemekte, 50 ve 60. günler arasında ise yüksek hızla arttığı görülmektedir. 5°C da bekletilen jellerin retrogradasyon entalpilerinin de zamanla artış gösterdiği izlenmektedir. Bu artış, özellikle ilk 20

gün boyunca daha hızlı gerçekleşmekte, sonrasında entalpi değerinin artmaya devam ettiği, ancak bu artışın daha yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca bu örneklerde 50 ve 60. günler arasında entalpi değerinde önemli bir azalmanın meydana geldiği de saptanmıştır. Şekil 4.12 incelendiğinde, 21°C da bekletilen jellerin retrogradasyon entalpilerinin de zamanla artış gösterdiği gözlenmektedir. İlk 15 gün boyunca oldukça yavaş olarak artan retrogradasyon entalpisi 15. günden itibaren 60 günün sonuna kadar artmaya devam etmiştir.

Depolama sıcaklığı retrogradasyon hızı ve miktarına önemli ölçüde etki etmektedir. En yüksek retrogradasyon entalpileri 60 gün boyunca 5°C da depolanan jellerde görülmektedir. İlk 30 gün dikkate alınarak değerlendirilirse, en yüksek entalpi 5°C da, en düşük entalpi ise 21°C da depolanan jellerde gözlenmektedir. İlk 30 günün ardından ise 21°C da depolanan jellerin entalpi değerleri hızla artmaya devam ederken 5 °C ve -10°C da depolanan jellerin entalpi değerleri daha yavaş artış göstermektedir.

Retrogradasyonla ilgili edinilen veriler beraber değerlendirildiğinde, her üç depolama sıcaklığında da retrogradasyonun zamanla artış gösterdiği ve bu artış miktarının depolama sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır. Retrogradasyon hızının ilk 30 gün boyunca en yüksek 5°C da depolanan jellerde, en düşük ise 21°C da depolananlarda gözlemlendiği belirlenmiştir. İlk 30 günlük depolamanın ardından ise -10 ve 5°C da depolanan jellerde retrogradasyon hızı yavaşlamış, 21°C da bekletilenlerde ise retrogradasyon artmaya devam etmiştir.

Retrogradasyon endoterm sıcaklıklarına depolama sıcaklığının etkisi Şekil 4. 13 de gösterilmektedir. Şekil 4.13 den de görülebileceği gibi depolama sıcaklıkları arttıkça retrogradasyon endotermilerinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı belirlenmiştir. Bu ise, yüksek sıcaklıklarda depolamanın, daha yüksek sıcaklıklarda eriyen kristallerin oluşumuna neden olduğunu göstermektedir.

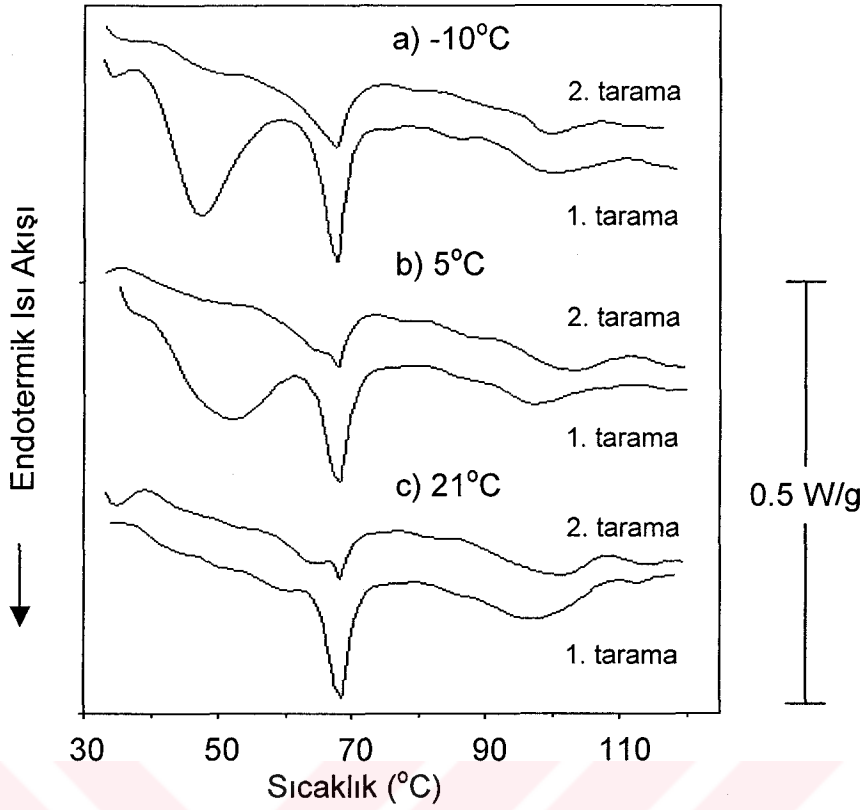


Şekil 4.13. Retrogradasyon endoterm sıcaklıklarına depolama sıcaklığının etkisi (depolama süresi = 30 gün).

4.2.2. Stearik asit içeren jellerde DTK termogramlarının değerlendirilmesi

Stearik asidin retrogradasyon hızı ve miktarına etkisini araştırmak amacıyla Bölüm 3.7. de belirtildiği şekilde hazırlanan nişasta jelleri -10, 5 ve 21°C olmak üzere üç farklı depolama sıcaklığında bekletilmiştir. Jellerin retrogradasyon analizleri yine aynı bölümde anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Stearik asit içeren jellerin termogramlarında birden fazla endotermik pik gözlenmektedir. Bu örneklerle ait termogramlar farklı depolama sıcaklıkları için Şekil 4.14 de sunulmuştur.

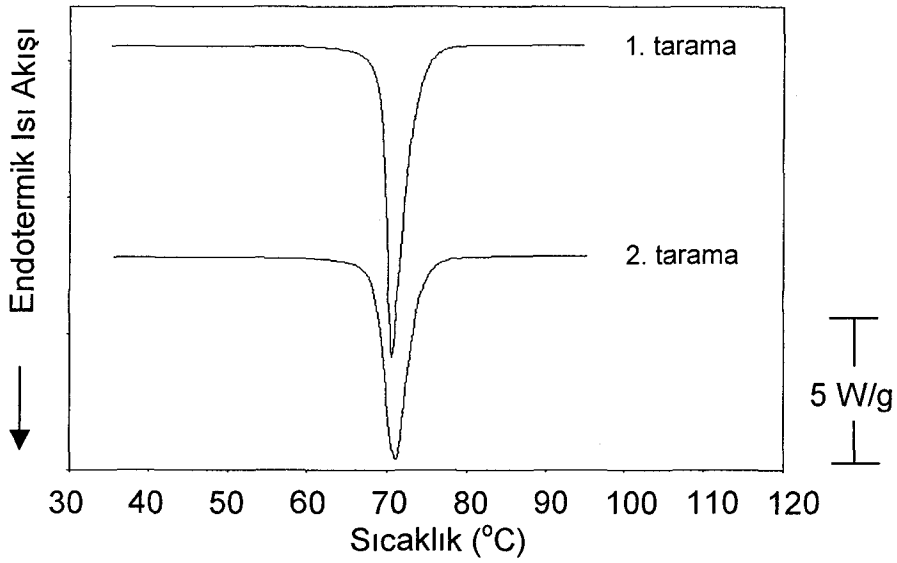
Şekil 4.14.a ve b de -10°C ve 5°C da depolanan jellerin 1. ve 2. kez taranması sonucu elde edilen termogramlar yer almaktadır. Termogramda yer alan pikleri tanımlayabilmek için jeller, 2. kez taranarak piklerin geri dönüşümlü olup olmadıkları kontrol edilmiştir. 2. tarama sonucunda düşük sıcaklıkta gözlenen pikin kaybolduğu, ancak diğer iki pikin termogramda yer aldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.14.a ve b de yer alan düşük sıcaklık endoterminin kontrol jellerinde de yaklaşık aynı sıcaklıklarda gözlenen retrogradasyon endoterminin olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.14. Stearik asit içeren jellerin DTK termogramları (süre = 20 gün)

Stearik asit, DTK termogramında tepe noktası yaklaşık 70°C olan geri dönüşümlü endotermik erime geçişi göstermektedir (Şekil 4.15). Bu nedenle Şekil 4.14.a ve b de 68-69°C da gözlenen geri dönüşümlü pikin ortamda kompleksleşmeden kalan stearik aside ait olduğu düşünülmektedir. Nişasta-lipit karışımlarıyla yapılan çalışmalarda DTK termogramlarında, ortamda kompleksleşmeden kalan lipide ait faz geçişlerinin gözlenebileceği belirtilmektedir (Eliasson, 1994). Ayrıca gerek saf stearik aside gerekse stearik asit içeren jellerdeki kompleksleşmeden kalan stearik aside ait piklerin 2. kez tarama sonucu küçüldüğü tespit edilmiştir. Bu durum, soğutma süresinin stearik asidin kristallenmesi için yeterli olmadığı şeklinde açıklanmıştır.

Amiloz-lipit kompleksinin varlığı ise DTK termogramlarında 95-130°C arasında gözlenen termal olarak geri dönüşümlü endotermik pik ile ayırt edilmektedir (Biliaderis, 1990). Literatür verileriyle karşılaştırma yapıldığında (Bkz Çizelge 2.2) Şekil 4.14.a ve b de yaklaşık $T_p = 98-100^\circ\text{C}$ arasında gözlenen geri dönüşümlü endotermin amiloz-stearik asit kompleksine ait olduğu düşünülmektedir.



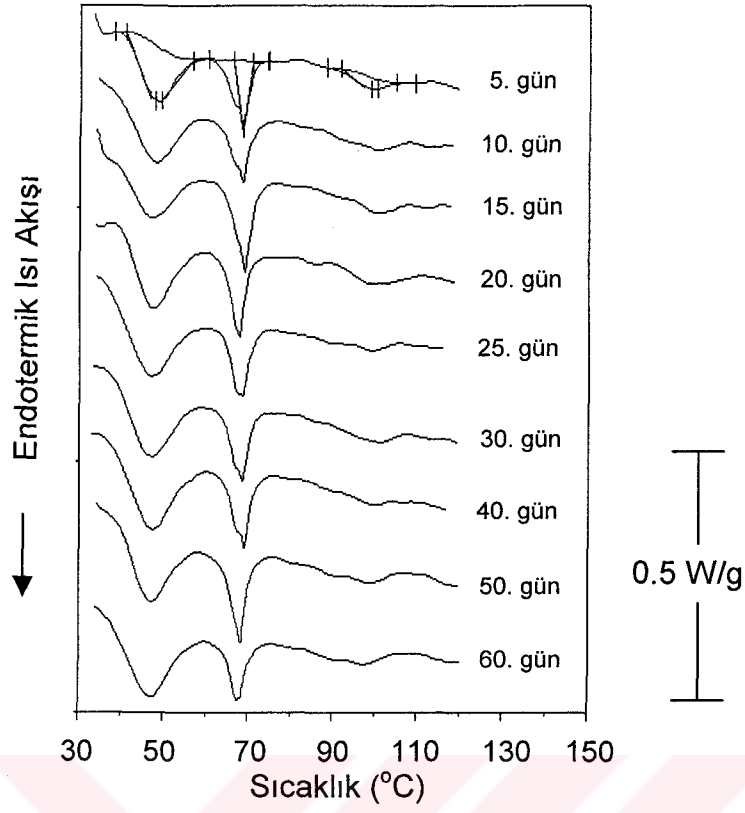
Şekil 4.15. Stearik aside ait DTK termogramı

Şekil 4.14.c de ise 21°C da 20 gün bekletilen stearik asit içeren jelle ait termogram sunulmuştur. Termogram incelendiğinde aynı sıcaklıkta depolanan kontrol jellerinde yaklaşık 48-71°C aralığında gözlenen retrogradasyon endoterminin stearik asit içeren jelin 1. kez taranması sırasında gözlenmediği saptanmıştır. Bu durum retrogradasyon endoterminin ile stearik asidin erime geçişinin örtüşmesi sonucu oluşmaktadır. Diğer taraftan jelin 1. ve 2. kez taranması sonucunda geri dönüşümlü iki adet endoterm gözlenmektedir. Bunlardan düşük sıcaklıkta olanı (68-69°C) stearik asidin erime pikine, yüksek sıcaklıkta olanı ise (98-100°C) amiloz-stearik asit kompleksinin dağılmasına karşılık gelmektedir.

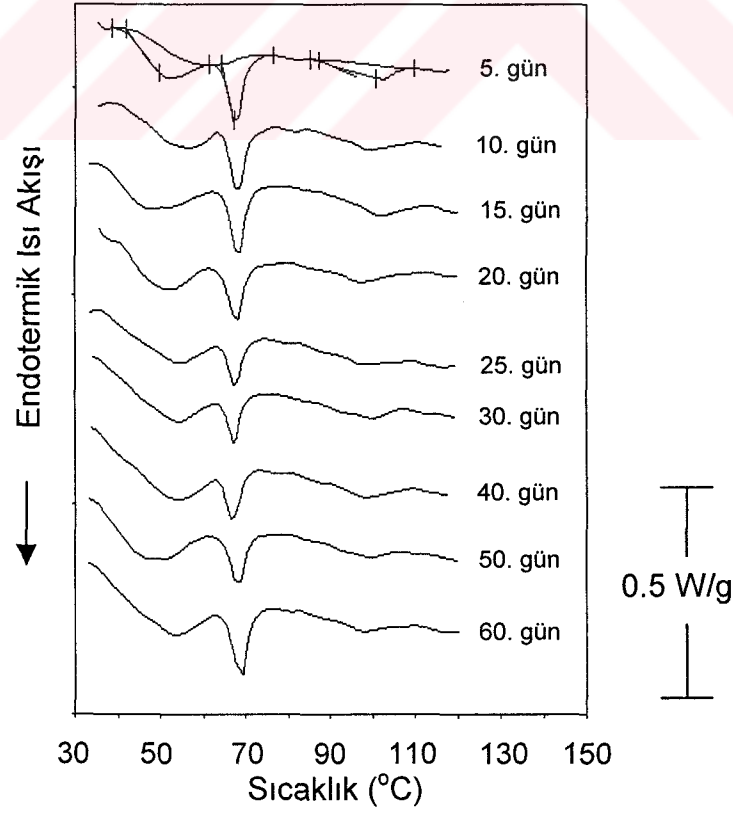
4.2.3. Stearik asit içeren jellerde retrogradasyonun incelenmesi

Stearik asit içeren jellerde retrogradasyon 60 gün boyunca DTK termogramlarından izlenmiştir. Farklı depolama sıcaklıklarında bekletilen jellerin termogramları Şekil 4.16-4.18 de sunulmuştur.

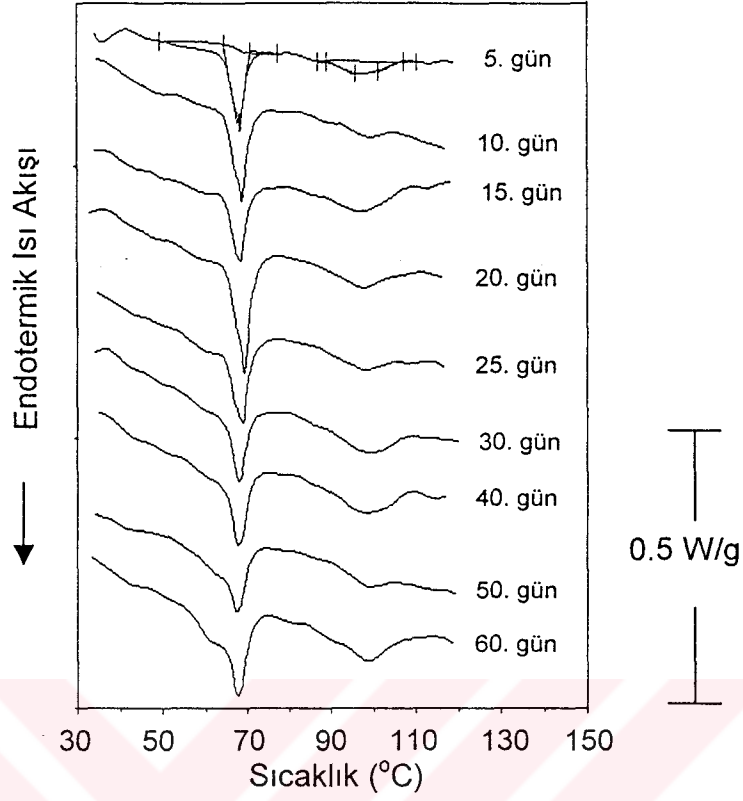
Şekil 4.16-4.18 de 5. gün için verilen termogramın üzerinde endotermilere ait sıcaklık ve entalpi değerlerinin nasıl hesaplandıkları gösterilmektedir. Bu jellerde retrogradasyon, düşük sıcaklık endoterminin büyüklüğünde zamanla meydana gelen değişimden faydalanılarak izlenmiştir. Bu amaçla -10°C ve 5°C da farklı depolama sürelerinde elde edilen retrogradasyon entalpi değerleri zamanın fonksiyonu olarak grafiğe alınmıştır.



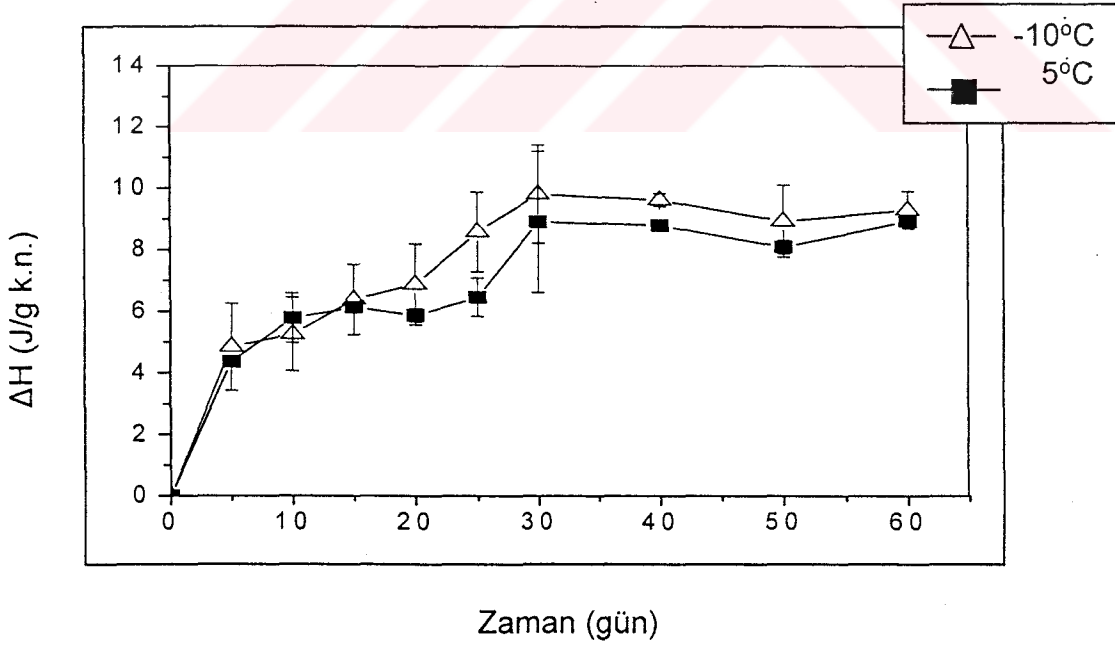
Şekil 4.16. Stearik asit içeren nişasta jellerinin termogramları ($T = -10^{\circ}\text{C}$).



Şekil 4.17. Stearik asit içeren nişasta jellerinin termogramları ($T = 5^{\circ}\text{C}$)



Şekil 4.18. Stearik asit içeren nişasta jellerinin termogramları ($T = 21^{\circ}\text{C}$)



Şekil 4.19. Stearik asit içeren jellerin retrogradasyon entalpilerinin zamanla değişimi

21°C da bekletilen jellere ait entalpi değerleri hesaplanamadığı için grafikte gösterilememiştir. Stearik asit içeren jellerde en yüksek entalpi değerleri -10°C da bekletilen jellerde gözlenmiştir. İlk 15 gün boyunca her iki sıcaklıkta depolanan jeller için entalpi değerleri birbirine çok yakın olduğu halde 15. günden itibaren -10°C da bekletilen jellerin entalpi değerleri 30 güne kadar daha hızlı artmıştır.

21°C de depolanan jellerde entalpi değerleri net olarak hesaplanamasa da, retrogradasyon endotermi ile stearik asidin erime geçişinin toplam entalpi değerleri hesaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen entalpi değerleri bile 5°C da bekletilen jellerin retrogradasyon entalpilerinden küçüktür. Bu durum stearik asit varlığında retrogradasyonun en yavaş 21°C da bekletilen jellerde meydana geldiğini göstermektedir.

Bunun yanı sıra depolama sıcaklığının retrogradasyon endotermiminin gözleendiği sıcaklık değerlerini de etkilediği belirlenmiştir. Şekil 4.14 de üç farklı depolama sıcaklığında 20 gün süre ile bekletilen jellerin termogramları karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Retrogradasyon endotermilerinin pik sıcaklıkları Şekil 4.14 üzerinde karşılaştırılırsa, depolama sıcaklığı yükseldikçe endotermi daha yüksek sıcaklıklara kaydıgı görülmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda depolamanın, daha yüksek sıcaklıklarda eriyen kristallerin oluşumuna neden olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.3). Depolama sıcaklığı stearik asit içeren jellerde de retrogradasyon endotermiminin geçiş sıcaklıklarını etkilemektedir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Stearik asit içeren jellerde depolama sıcaklığının retrogradasyon endoterm sıcaklıklarına etkisi

Depolama Sıcaklığı	T _o (°C)	T _p (°C)	T _s (°C)
-10	37.5±1.8	46.1±1.0	56.8±1.0
5	37.5±3.1	49.3±1.1	61.0±0.5

Depolama sıcaklığının stearik asit içeren jellerde gözlenen stearik asit ve amiloz-stearik asit kompleksine ait geçişler üzerindeki etkileri endotermik pikin başlangıç, pik ve sonlanma sıcaklıkları ile geçiş entalpileri açısından da karşılaştırılmıştır. Depolama süresince belirtilen sıcaklıkların fazla değişmediği saptanmış ve bu

değerlerin aritmetik ortalaması standart sapmasıyla birlikte Çizelge 4.5 de verilmiştir. Ayrıca, depolama sıcaklığının entalpi değerlerine etkisi de Çizelge 4.6 de gösterilmiştir. Bu değerlerde de 60 günlük süre içinde fazla değişim izlenmemiş olup aritmetik ortalama standart sapma ile birlikte sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Stearik asit içeren jellerde depolama sıcaklığının endotermik geçiş sıcaklıklarına etkisi

Depolama Sıcaklığı (°C)	Stearik Asit			Amiloz-Stearik Asit Kompleksi		
	$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$
-10	64.7±0.9	68.3±0.6	71.0±0.5	90.5±1.8	98.2±1.5	106.7±3.1
5	64.9±0.5	68.1±0.6	71.3±0.4	89.6±1.6	99.1±1.5	106.5±2.2
21	64.1±0.9	68.0±0.5	71.2±0.5	88.7±1.2	98.0±0.8	107.1±1.4

Çizelge 4.6. Depolama sıcaklığının stearik asit içeren jellerde gözlenen endotermik geçiş entalpilerine etkisi

Depolama Sıcaklığı (°C)	Stearik Asit $\Delta H_{STA}(\text{J/g k.n.})$	Amiloz-Stearik Asit Kompleksi $\Delta H_{AS}(\text{J/g k.n.})$
-10	3.8±0.5	1.3±0.5
5	3.5±0.7	1.8±0.6
21	— [*]	2.7±0.6

* Belirlenememiştir

Çizelge 4.5 ve 4.6 dan da görüldüğü gibi depolama sıcaklığı arttıkça amiloz-stearik asit kompleksinin pik sıcaklığı önemli ölçüde değişmemekte ancak entalpisi artmaktadır. Bu sonucu destekleyecek şekilde kompleksleşmeden kalan stearik asit miktarı depolama sıcaklığı arttıkça bir miktar azalmaktadır. Bütün örnekler başlangıçta eklenen stearik asit miktarının aynı olduğu göz önüne alınacak olursa, amiloz-stearik asit kompleksi miktarının daha yüksek olduğu örneklerde kompleksleşmeden kalan stearik asit miktarının daha düşük olması beklenmektedir. Ulaşılan sonuçlar da bu durumu destekleyecek niteliktedir. Depolama sıcaklığı arttıkça amiloz-stearik kompleksi miktarı artmakta ve ortamda kompleksleşmeden kalan stearik asit miktarı da azalmaktadır.

4.2.6. Retrogradasyon kinetiği

Nişasta jellerinde retrogradasyona ait deneysel veriler Avrami Eşitliği kullanılarak modellenmiştir (Eş. 2.3.). Kinetik modelleme sonucunda farklı sıcaklıklarda depolanmış stearik asit içeren ve içermeyen jellere ait hız sabiti (k) ve sınırlayıcı endoterm alanı (A_{∞}) değerleri belirlenmiştir. Avrami Eşitliği nde yer alan önemli bir parametre olan Avrami katsayısı (n), bir tamsayıdır ve alabileceği değerler izelge 2.1 de gösterilmiştir. Literatürde retrogradasyon verilerinin Avrami Eşitliği ile modellenmesine yönelik araştırmaların bir kısmında n değeri bir uyum parametresi gibi değerlendirilerek orjinal fiziksel anlamının dışında kullanılmıştır (Fearn and Russell, 1982; Russell, 1987; Russell and Oliver, 1989; Jouppila et al., 1998; Jagannath, 2001). Ancak bazı çalışmalarda da kristallerin büyüme mekanizması gözönünde bulundurularak $n = 1$ varsayımı ile modelleme gerçekleştirilmiştir (McIver et al., 1968; Colwell et al., 1969; Roulet, 1990; Baker and Duarte, 1998; Nobile et.al., 2003).

Farklı depolama sıcaklıkları ile stearik asit varlığının retrogradasyon hızı ve miktarına etkisini araştırmak üzere zamana karşı alınan entalpi verileri Avrami Eşitliği kullanılarak değerlendirilmiştir. Retrogradasyon ile oluşan kristallerin instant çekirdeklenme ve tek yönlü büyümesi varsayımıyla $n = 1$ olarak kabul edilmiştir. Ayrıca jelatinizasyonun hemen ardından yapılan tarama sonucunda pik elde edilememesinden dolayı $A_0 = 0$ olarak alınmıştır (Bkz. şekil 4.8.). Avrami Eşitliği bu varsayımlarla yeniden düzenlenecek olunursa Eşitlik 4.1 elde edilir.

$$A_t = A_{\infty}[1 - \exp(-kt)] \quad (4.1.)$$

Eş. 4.1 de yer alan terimlerden;

A_t = t anında retrogradasyon sonucu oluşan kristallerin erime endoterminin alanı (J/g k.n.),

A_{∞} = A_t nin $t = \infty$ da aldığı değer, sınırlayıcı endoterm alanı (J/g k.n.),

k = hız sabitini (gn^{-1}) göstermektedir.

Model uyarlama işlemi bilgisayarda paket program (CurveExpert 1.3) kullanılarak yapılmıştır. Modelin deneysel verilere uygunluğunun değerlendirilmesinde deneysel veriler ile hesaplama yoluyla bulunan veriler arasındaki farkı gösteren yüzde görelili kareler ortalaması (%GKO) kullanılmıştır (Eş. 4.2). Kinetik modelleme

ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 de sunulmuştur. Uygulanan modelleme sonucunda %GKO değerleri %8.6-%13.7 olarak hesaplanmıştır. Literatürde %10 ve daha küçük %GKO değerlerini veren modellerin deneysel verileri açıklamada yeterli olduğu bildirilmektedir (Uzman, 1997). Ayrıca korelasyon katsayısı değerleri de hesaplanmış ve Çizelge 4.7 de sunulmuştur.

$$\%GKO = 100 * \left\{ \sqrt{\sum_{i=1}^N [(X_{di} - X_{hi})/X_{di}]^2} / N \right\} \quad (4.2.)$$

Burada;

X_{di} = deneysel entalpi değeri (J/g k.n.)

X_{hi} = hesaplama ile bulunan entalpi değeri (J/g k.n.)

N = deneysel noktaların sayısıdır.

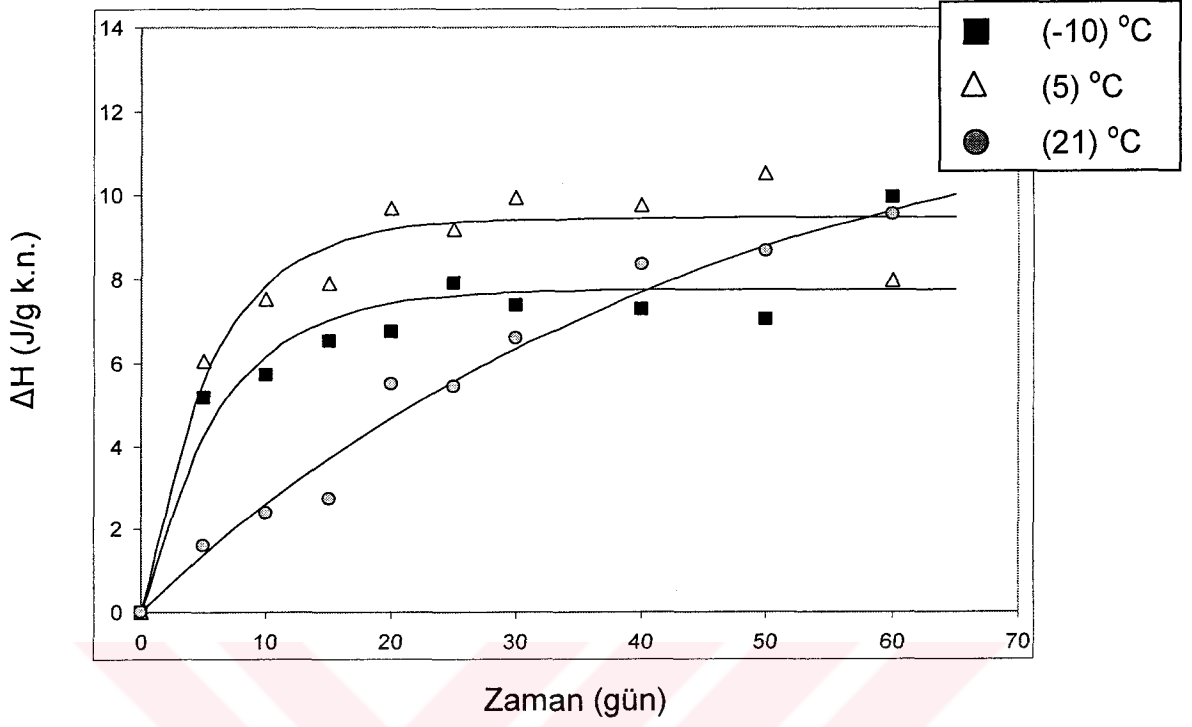
Çizelge 4.7. Avrami Eşitliği kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler

Örnek çeşidi	Depolama sıcaklığı	$k * 10^2$ (gün ⁻¹)	A_{∞} (J/g k.n.)	R^2
Kontrol jelleri	-10	16±6	7.8±1.0	0.88
	5	18±6	9.5±1.1	0.94
	21	2±1	13.2±0.2	0.98
Stearik asit içeren jeller	-10	9±4	9.4±0.1	0.94
	5	10±1	8.4±0.4	0.90

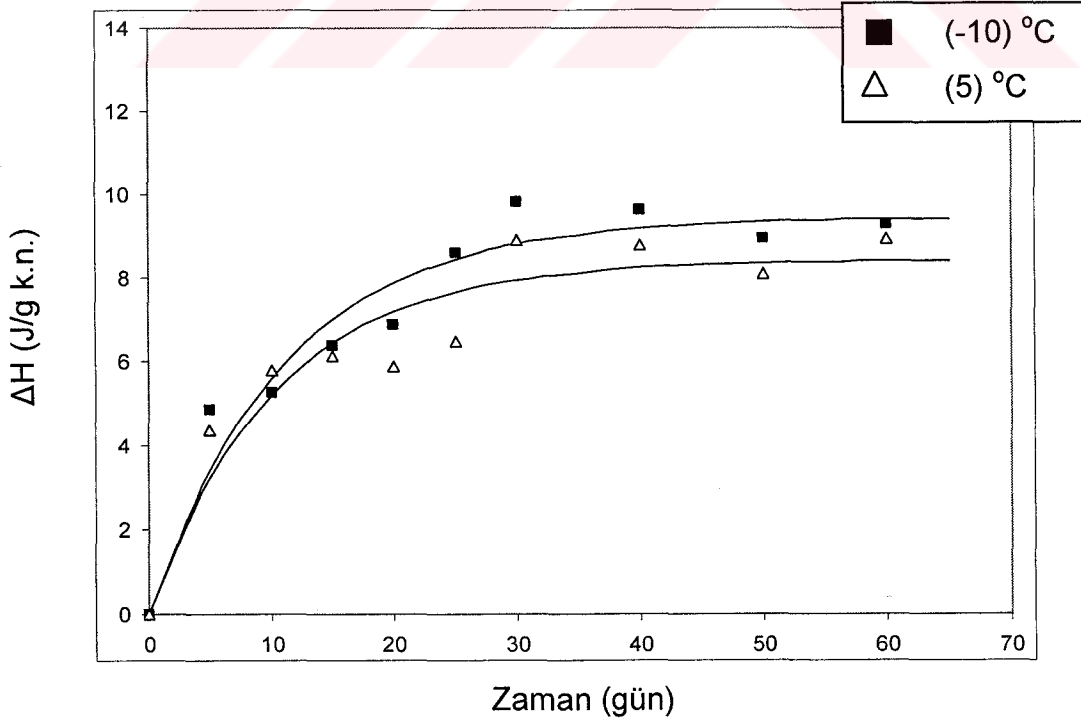
Çizelge 4.7 den de görüldüğü gibi depolama sıcaklıkları ve stearik asitin varlığı retrogradasyon hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Kontrol jellerinde en yüksek hız sabiti 5°C da depolanan jellerde bulunmuştur. En düşük hız sabiti ise 21°C da bekletilen jellerde gözlenmektedir. Retrogradasyon hızına depolama sıcaklığının etkisi 5°C>-10°C>21°C sırasıyla gerçekleşmektedir. Bu durum literatür verileriyle de uyumludur. Bunun yanı sıra sınırlayıcı entalpi değeri depolama sıcaklığı arttıkça artmaktadır (Şekil 4.20).

Stearik asit varlığının da retrogradasyon hızına önemli ölçüde etki ettiği görülmektedir (Çizelge 4.7). Ortama stearik asit eklendiğinde, -10°C depolanan jellerde ölçülen hız sabiti $16 * 10^{-2}$ gün⁻¹ den $9 * 10^{-2}$ gün⁻¹ e, 5°C depolananlarda ise $18 * 10^{-2}$ gün⁻¹ den $10 * 10^{-2}$ gün⁻¹ değerine düşmüş, diğer bir ifade ile yaklaşık 1.80

kat azalmıştır. Diğer taraftan stearik asit varlığının sınırlayıcı entalpi değerlerini fazla değiştirmedeği görülmüştür.



Şekil 4.20. Kontrol jellerinde deneysel verilerin Avrami Eşitliği ile modellenmesi



Şekil 4.21. Stearik asit içeren jellerde deneysel verilerin Avrami Eşitliği ile modellenmesi

4.3 Tartışma ve Öneriler

Niştasta jelatinizasyonu sırasında meydana gelen en önemli iki değişim granüler yapının geri dönüşümsüz olarak şişmesi ve çözünür polisakkaritlerin granülden özütlenmesidir. Bölüm 4.1.1 de anlatıldığı gibi, mısır niştastasının şişme ve çözünürlük davranışı sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmiş ve iki aşamalı şişme ve çözünürlük davranışı sergilediği saptanmıştır. Şişme davranışı incelendiğinde üç önemli bölgenin varlığı gözlenmektedir; bunlar 55-65°C aralığındaki ilk basamak artışı, 65-85°C aralığındaki plato bölgesi ve 85-95°C arasındaki ikinci şişme basamağıdır. Benzer şekilde çözünürlük davranışı incelendiğinde, yine üç önemli çözünürlük bölgesi ayırt edilmektedir; bunlar ise 60-65°C arasında gözlenen çözünürlükteki ilk artış basamağı, 65-85°C aralığındaki plato bölgesi ve 85-95°C aralığındaki ikinci çözünürlük basamağı olarak sıralanmaktadır. Deneysel sonuçlardan da görülebileceği gibi şişme ve çözünürlük arasında yüksek bir korelasyon olduğu açıktır.

Literatürde de hububat niştastalarının iki aşamalı şişme ve çözünürlük davranışı sergilediği bildirilmektedir (Leach et al., 1959; Colonna and Mercier, 1985; Yeh and Li, 1996; Li and Yeh, 2001; Vandeputte et al., 2003). Colonna and Mercier (1985) in mısır niştastası ile yaptıkları çalışmada iki aşamalı çözünürlük ve şişme davranışı saptandığı ve mısır niştastasının 96°C daki şişme gücünün 35 g/g, çözünürlüğünün ise %39 olarak hesaplandığı rapor edilmektedir. Singh et al. (2003) e göre mısır niştastasının 95°C da çözünürlüğü %22 ve Leach et al. (1959) a göre şişme gücü 95°C da 22 g/g olarak hesaplanmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmada ise 95°C da şişme gücü 23 g/g ve çözünürlük %25 olarak bulunmuştur. Araştırma kapsamında belirlenen değerlerin bazı literatür verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Niştastanın lipit içeriğinin çözünürlük ve şişmesini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle literatür verileriyle karşılaştırma yapılırken dikkatli olunmalıdır. Çünkü kullanılan niştastaların lipit içeriklerindeki farklılık sonuçlarda da farklılığa yol açabilmektedir.

Yarı kristal polimerlerin çözünmesi iki aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada amorf bölgelere girebilen çözücü molekülleri polimeri kısmen şişirir ama kristal yapısını eriterek polimeri çözemez. Polimerin çözünmesi için polimer-çözücü sistemini yüksek sıcaklıklara (kristallerin erime noktasına yakın) ısıtmak

gereklidir (Baysal, 1994). Mısır nişastasında şişme gücündeki artış çözünürlükteki artıştan daha önce başlamaktadır. Bu durum ise granüllerden çözünür kısmın ayrılabilmesi için granülün önce bir miktar suyu absorblayarak şişmesi gerektiğini göstermektedir. Nişasta polimerik madde yaklaşımıyla ele alınırsa, su varlığında ısıtılmaya başlandığı zaman ilk önce granüller amorf kısımlarına suyun absorplanmasıyla şişmekte ve buna paralel olarak da yapısında bulunan çözünür polisakkaritler granül dışına özütlelenmektedir. Bu olay şişme ve çözünürlük eğrilerinin ilk basamak artışı olarak izlenmektedir (55-65°C). Daha sonra ise şişme ve çözünürlüğün kısıtlı olarak artmaya devam ettiği plato bölgesi gelmektedir (65-85°). DTK termogramında endotermik bir pik olarak izlenen kristal bölgelerin erimesi de bu sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (Bkz. Çizelge 4.1.). Literatürde plato bölgesine, jelatinizasyon sırasında oluşan amiloz-lipit kompleksinin neden olduğu bildirilmektedir. Amiloz-lipit komplekslerinin yapıda çapraz bağlar gibi davranarak şişmeyi kısıtladığı ve amilozu bağlayarak çözünürlüğü azalttığı öne sürülmektedir (Biliaderis, 1990). Kristal kısımların erimesinin ardından ise, yapının bozulması ve dağılmasıyla ani şişme ve çözünürlüğün gerçekleştiği ikinci basamak artışı meydana gelmektedir (85-95°C).

Nişasta jelatinizasyonu nem oranı farklı örnekler kullanılarak DTK ile de incelenmiştir. Düşük nem içeriğinde mısır nişastasının çoklu erime davranışı sergilemektedir. Nem oranı 1:3 kuru nişasta:nem olduğunda ise tek bir endotermik pik elde edilmektedir. Nişastanın düşük nem içeriğinde çoklu endotermik pik göstermesi literatürde çeşitli şekillerde açıklanmıştır. Bu konu Bölüm 2.2.2 de ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Bu çalışma kapsamında kısıtlı su varlığında çoklu erime endotermi gözlenmesi konusuna Donovan (1979) ın getirdiği açıklama üzerinde durulmaktadır. Tez kapsamında ulaşılan sonuçlara göre DTK ile gözlenen faz geçişinden önce granüller su absorblayarak şişmekte ve bir miktar çözünmektedir (Şişme ve çözünürlükteki ilk basamak artışı).

Nişasta granülü yarı kristal polimerik sistem olarak değerlendirilirse amorf kısımlara suyun sızarak şişmeye neden olması polimer segmentlerinin hareketliliğini arttırmaktadır. Amorf kısımların hidrasyonu kristal bölgelerin kararlılığını azaltsa da erimesi için yeterli olmamaktadır. Ancak sıcaklık yükseltildiğinde kristal bölgelerin erimesi gerçekleşmektedir. Bu olaylar DTK

termogramında tek bir endotermik geçişle kendini göstermektedir. Su miktarı kısıtlı olduğu durumda ise amorf bölgelerin şişmesi kısıtlı olmakta ve kristal bölgelerin tamamının kararlılığını azaltmaya yetmemektedir. Bu nedenle kalan kristaller daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir. Bu ise DTK termogramında daha yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan ikinci endotermik geçişle kendini göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta ortaya çıkan M_2 endoterminin gözlemlendiği sıcaklık da kalan kristallerin stabilitesine bağlı olmaktadır. Bu nedenle M_2 geçişinin gözlemlendiği sıcaklık nem içeriğine bağlı olarak değişirken, M_1 endotermi nem içeriğinden etkilenmemektedir.

Nişasta retrogradasyonu, jelatinizasyonun hemen sonrasında taze jellerde görülmeyen ancak jellerin bekletilmesiyle DTK termogramlarında ortaya çıkan endotermiden faydalanılarak izlenmiştir. Hidrate ve jelatinize mısır nişastası örneklerinin DTK termogramları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.8 de sunulmuştur. Hidrate ve jelatinize mısır nişastası örneklerine ait DTK termogramları karşılaştırıldığında retrogradasyon entalpilerinin (<10 J/g k.n.) jelatinizasyon entalpilerinden (12.5 J/g k.n.) her zaman daha düşük olduğu görülmektedir. Buna ek olarak retrogradasyon endotermi jelatinizasyona göre daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Bu durum ise retrogradasyon sonucunda granüllerde bulunan doğal yapıdan farklı bir kristal yapı oluştuğunu göstermektedir. Chang and Liu (1991) da pirinç nişastası için benzer bir sonuç rapor etmişlerdir. Ayrıca literatürde bu sonucu destekleyen X-ışını kırınımı çalışmaları da mevcuttur. Hububat nişastalarında gözlenen A-tipi desenin jelatinizasyonun ardından bekletilme sonucu B-tipi desene dönüştüğü bildirilmektedir (Kim et al., 1997; Karim et al., 2000).

Çizelge 4.3 ve 4.4 den de görüldüğü gibi daha yüksek sıcaklıklarda bekletmek daha yüksek sıcaklıklarda eriyen kristallerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum farklı sıcaklıklarda depolamanın farklı kristal yapıların oluşmasına neden olabileceğini akla getirmektedir. Ancak Jouppila et al. (1998) tarafından X-ışını kırınımı ile mısır nişastasında yapılan çalışmada retrogradasyon sonucu oluşan kristal yapının depolama sıcaklığından etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca düşük sıcaklıkta depolanan jellerin verdiği X-ışını kırınımı desenindeki piklerin yüksek sıcaklıklarda depolanan jellere göre daha geniş ve düz olduğu bildirilmiştir. Literatürde farklı nişastalar için de depolama sıcaklığı arttıkça retrogradasyon

endoterminin daha yüksek sıcaklıklarda gözleendiği durumlar rapor edilmektedir. Bu durum, depolama sıcaklığı yükseldikçe daha mükemmel kristallerin oluştuğu şeklinde açıklanmıştır (Nakazawa et al., 1985; Zeleznak and Hosenev, 1987a; Jang and Pyun, 1997).

Depolama sıcaklığının retrogradasyona etkisi öncelikli olarak zamana karşı alınan entalpilerin karşılaştırılması yoluyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12). Elde edilen sonuçlara göre en yüksek entalpi değerleri 5°C da, en düşük entalpi değerleri ise 21°C da bekletilen jellerde gözlenmiştir. İlk 30 gün boyunca -10 ve 5°C da bekletilen jellerde retrogradasyon çok hızlı ilerlerken 30. günden sonra entalpi değerleri yavaşça artmaya devam etmiştir. 21°C da bekletilen jellerde ise ilk 15 gün retrogradasyon oldukça yavaş olarak ilerlemiş, 15. günün ardından daha hızlı artış göstermiştir.

Literatürde bu durum yarı kristal sentetik polimerlerin klasik kristalizasyon teorisiyle açıklanmaktadır. Nişasta retrogradasyonu, bu yaklaşımla tamamen amorf nişasta-su eriyiğinden oluşan polimerik sistemin zaman, sıcaklık ve neme bağlı tekrar kristallenme prosesi olarak tanımlanmaktadır. Retrogradasyonun camsı geçiş ve erime sıcaklığı arasında 3 basamaklı bir mekanizma ile gerçekleştiği öne sürülmektedir. Sözü edilen mekanizma şu basamakları içermektedir; çekirdeklenme, gelişme ve olgunlaşma. Toplam kristalizasyon hızı, hem çekirdeklenme basamağının hem de gelişme basamağının hızına bağlıdır ve her iki basamağın hızları da depolama sıcaklığından etkilenmektedir. Şekil 2.6 da gösterilen bu ilişki Bölüm 2.3.2 de ayrıntılı olarak anlatılmaktadır. Literatürde retrogradasyonun çekirdeklenme kontrollü bir proses olduğu ve retrogradasyon hızının depolama sıcaklığının fonksiyonu olarak çan eğrisi şeklinde değişim gösterdiği bildirilmektedir. 4-14°C lık depolama sıcaklığında retrogradasyon hızının maksimuma ulaştığı rapor edilmektedir (Zeleznak and Hosenev, 1987a; Biliaderis, 1990; Slade and Levine, 1991; Jang and Pyun, 1997; Farhat et al., 2000).

Bu araştırma kapsamında da en yüksek retrogradasyon hızı 5°C da depolanan jellerde gözlenmiştir. 21°C da, 5 ve -10°C da depolanan jellere göre çekirdeklenme hızının düşük, gelişme hızının ise daha yüksek olması beklenir. Çünkü gelişme hızı sıcaklıkla artarken çekirdeklenme hızı azalmaktadır. Şekil 4.12 de de

gösterildiği gibi 21°C da depolanan jellerde başlangıçta entalpilerdeki artış diğerlerine göre çok daha yavaşken, 15 günün ardından çok daha yüksek hızla artmaya devam etmiş ve 60 gün sonunda diğer depolama sıcaklıklarında bekletilen jellerle neredeyse aynı seviyelere ulaşmıştır. Bu durum 21°C da çekirdeklenme hızının düşük fakat gelişme hızının daha yüksek oluşunun bir göstergesidir. Sonuç olarak, çekirdeklenme ve gelişme hızlarını birbirinden ayırt etmek zor olsa da her ikisinin de retrogradasyon hızına katkıda bulunduğu ve depolama sıcaklığından etkilendiği açıktır.

Ulaşılan sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırılacak olursa; Nakazawa et al. (1984) patates nişastasıyla yaptıkları çalışmada 5°C da bekletilen jellerde 23°C da bekletilenlere göre retrogradasyonun daha hızlı ilerlediğini bildirmişlerdir. Zeleznak and Hosney (1987) in buğday ekmeği ile yaptıkları çalışmada 5°C bekletilen ekmeklerde 25°C da bekletilenlere göre daha yüksek retrogradasyon entalpisi değerleri gözlemişlerdir. Chang and Liu (1991) nun normal pirinç nişastası ile yaptıkları çalışmada retrogradasyon hızının depolama sıcaklığı ile 5°C>-18°C>25°C sırasına göre değiştiği bildirilmektedir. Jang and Pyun (1997) un buğday nişastası ile yaptıkları çalışma sonucunda 4 haftalık bekletme süresi ile 4°C da bekletilen jellerde 26 ve 32°C da bekletilenlere göre daha yüksek entalpi değerlerine ulaşılmıştır. Kim et al. (1997) normal ve mumsu pirinç nişastalarıyla yaptıkları çalışmada retrogradasyon hızının depolama sıcaklığına bağlı olarak şu sıralamayla azaldığını bildirmişlerdir; 2°C>-18°C>18°C. Farhat and Blanshard (2000) in mumsu mısır nişastası ile NMR ve X-ışını kırınımı tekniği ile yaptıkları çalışmada retrogradasyon hızının depolama sıcaklığına çan eğrisi şeklinde bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bu araştırma kapsamında mısır nişastasında retrogradasyon hızının depolama sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiği ve depolama sıcaklığı ile 5°C>-10°C>21°C sırasına göre değiştiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu açıdan ulaşılan sonuçlar literatürde bildirilenlerle uyum içindedir.

Deney verilerinin Avrami Eşitliği ile değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 de verilmiştir. Literatürde çeşitli nişasta türleri için Avrami Eşitliği kullanılarak hesaplanan hız sabiti değerleri mevcut olup Çizelge 4.8 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 incelenirse araştırma kapsamında hesaplanan hız sabiti değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Baker and Duarte (1998) nin mısır nişastası jeli için hesapladığı değerlerden özellikle 4°C depolama sıcaklığı için bulunan hız sabiti değeri araştırma kapsamında 5°C da hesaplanan hız sabitine oldukça yakındır. Jouppila et al. (1998) yaptığı çalışmada ise mısır nişastası jeli için hız sabitleri hesaplamıştır. Ancak bu çalışmada Avrami sabiti orjinal fiziksel anlamının dışında bir uyum parametresi gibi değerlendirilmiştir. Bu nedenle hız sabitleri arasında doğrudan bir karşılaştırma yapmak doğru olmamaktadır. Çizelge 4.8 den de görüldüğü gibi nişastaların depolama koşulları ve botanik kökenleri retrogradasyon hızını önemli ölçüde etkilemektedir.

Çizelge 4.8. Literatürde yer alan çeşitli nişasta tiplerine ait Avrami parametreleri

Örnek	T ^a (°C)	n ^b	k ^c (gün ⁻¹)	Kaynak
Mısır nişastası jeli	25	1.0	0.083	Baker and Duarte, 1998
Mısır nişastası jeli	4	1.0	0.190	Baker and Duarte, 1998
Mısır nişastası jeli	-20	1.0	1.150	Baker and Duarte, 1998
Mısır nişastası jeli	10	2.0	0.021 ¹	Jouppila et al., 1998
Mısır nişastası jeli	20	1.3	0.094 ¹	Jouppila et al., 1998
Mumsu mısır nişastası jeli	21	1.0	1.104	Russell, 1987
Yüksek amilozlu mısır nişastası jeli	21	1.0	0.576	Russell, 1987
Patates nişastası jeli	21	1.0	2.064	Russell, 1987
Buğday nişastası jeli	21	1.0	0.144	Russell, 1987
Buğday nişastası jeli	21	1.0	0.266	McIver et al., 1968
Buğday unu ekmeği	21	1.0	0.144-0.360	Fearn and Russell, 1982
Yağı giderilmiş buğday nişastası jeli	22	0.80	0.141 ¹	Siswoyo and Morita, 2003
Buğday nişastası jeli-GFK ² bileşikleri	22	0.80-1.03	0.050-0.117 ¹	Siswoyo and Morita, 2003

^a Depolama sıcaklığı, ^b Avrami katsayısı, ^c Hız sabiti,

¹ Birimleri n katsayısına bağlıdır, ² GFK; gliserofosfatidilkolin.

Tüm depolama koşulları için ortama stearik asit eklenmesi retrogradasyon hızını düşürmektedir. Stearik asit içeren jellerde en yüksek entalpi değerleri -10°C da depolananlarda gözlenmiştir. Her ne kadar 21°C da depolanan jellerin retrogradasyon entalpileri doğrudan hesaplanamasa da, her iki endotermin

(retrogradasyon ve stearik asit) toplamından oluşan pikin alanı diğerk iki sıcaklıkta depolanan jellerin endotermilerinden daha düşük olmaktadır. Ayrıca stearik asit içeren jellerde 21°C a ait termogramlar incelendiğinde, retrogradasyon endoterminin ancak 50. günden itibaren ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 4.18.). 50. günden itibaren alınan termogramlarda retrogradasyon ve kompleksleşmeden kalan stearik asidin erime endotermilerinin toplamından oluşan pikin entalpisi 8.5-9.5 J/g k.n. seviyesine ulaşmaktadır. Kontrol jellerinde ise 40. günden itibaren retrogradasyon endoterminin entalpisi 8.5-9.5 J/g k.n. seviyesindedir. Bunun yanı sıra diğerk sıcaklıklarda bekletilen jellerin termogramlarından ortamda kompleksleşmeden kalan stearik aside ait endotermin entalpisi yaklaşık 3.5 J/g k.n. olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6.). Stearik aside ait erime geçişinin yaptığı katkıda hesaba katılırsa, 21°C da bekletilen jellerde de stearik asidin retrogradasyon hızını yavaşlattığı görülmektedir. Bu durum kontrol örneklerinde olduğu gibi, retrogradasyon hızının 21°C da depolanan jellerde en düşük düzeyde olduğunun bir göstergesidir. Stearik asit içeren jellerde depolama sıcaklığının etkisi -10°C > 5°C > 21°C sırasıyla gerçekleşmektedir.

Literatürde de lipidlerin retrogradasyonu geciktirdiğini ortaya koyan çalışmalar mevcuttur. Singh et al. (2002) ın yaptıkları çalışmada %0.5 ve %1 oranında stearik asit içeren mısır nişastası jellerini 4°C da bekleterek sineresis ölçümü ile retrogradasyon incelenmiş ve retrogradasyonun stearik asit eklenmesiyle azaldığı ortaya konmuştur.

Chang and Liu (1991) nun çeşitli tipteki pirinç nişastası jelleriyle yaptıkları çalışmada %15 oranında lipid ekledikleri jelleri -18, 5 ve 25°C da bekleterek retrogradasyona yaptıkları etkileri incelemişlerdir. Mumsu ve yüksek amilozlu pirinç nişastası jellerinde soya fasülyesi yağının tüm depolama sıcaklıklarında retrogradasyonu geciktirdiğini rapor etmişlerdir. Normal pirinç nişastasında ise soya fasülyesi yağının sadece 5°C da bekletilen jellerde, pirinç yağının ise tüm depolama koşullarında retrogradasyonu geciktirdiğini bildirmişlerdir.

Jagannath et al. (1998) yaptıkları çalışmada ise çeşitli tipteki katkı maddeleri ekmeklere ilave edilmiş ve bayatlama üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda gliserol ve propilen glikolün bayatlamayı geciktirdiğini rapor edilmiştir.

Her iki katkının da plastikleştirici görevi yaparak retrograde nişasta molekülleri arasındaki çapraz bağları azalttığı bildirilmiştir.

Paton (1987) yulaf nişastasının termal özelliklerini DTK yöntemi ile incelemiştir. Yulaf nişastasının diğer hububat nişastalarına göre daha fazla doğal lipit içeriğine sahip olduğu bildirilmektedir. Bu açıdan yapılan çalışmada yulaf nişastası jelleri ile buğday, mumsu mısır ve yağı giderilmiş yulaf nişastası jelleri retrogradasyon açısından karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak en düşük retrogradasyonun yulaf nişastası jellerinde gözlemlendiği ve bu etkinin yulaf nişastasının yüksek lipit içeriğinden kaynaklanabileceği rapor edilmiştir.

Siswoyo and Morita (2003) nın yağı giderilmiş buğday nişastası ile yaptıkları çalışmada lipitlerin retrogradasyona etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı alkil zinciri uzunluğuna sahip gliserofosfatidilkolin (GFK) bileşiklerini içeren nişasta jellerinin retrogradasyon özellikleri DTK kullanılarak incelenmiştir. Araştırma kapsamında kullanılan tüm GFK bileşiklerinin retrogradasyonu geciktirdiği bildirilmiştir. Yapılan çalışmada amiloz ile en iyi derecede kompleksleşen GFK bileşiğinin retrogradasyonu geciktirmede en etkili olduğu rapor edilmiştir.

Lipitlerin retrogradasyona etki mekanizması tam olarak bilinmemekte ancak daha önce de belirtildiği gibi, bu etki genellikle amiloz-lipit kompleksi oluşumu yoluyla açıklanmaktadır. Bu konu Bölüm 2.4.2 de ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Bu araştırma kapsamında literatürde yer alan iki açıklama üzerinde durulmuştur.

Russell (1987) ın farklı amiloz/amilopektin oranına sahip nişasta jelleriyle yaptığı çalışmada amilopektin ile birleşik olarak bir miktar amilozun da kristallendiği öne sürülmektedir. Yapılan çalışmada retrogradasyon verileri Avrami Eşitliği kullanılarak modellenmiş ve sınırlayıcı entalpi değerleri hesaplanmıştır. Sınırlayıcı entalpi değerleri amilopektin oranına karşı grafiğe alınmış ve doğrusal değişim gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen doğrudan faydalanılarak yapılan ekstrapolasyonla, yüksek oranda amiloz içeren nişastalarda teorik olarak hesaplanandan daha yüksek miktarda retrogradasyon gözlenmiştir. Bu noktadan hareketle bir miktar amilozun amilopektinle beraber kristalize olarak retrogradasyona katkıda bulunduğu öne sürülmüştür. Amiloz-lipit kompleksi

oluşması durumunda ise amilozun retrogradasyona yaptığı katkının önlendiği ve böylelikle retrogradasyonun yavaşladığı düşünülmektedir.

Benzer bir gözlem de bu araştırma kapsamında yapılmıştır. Çizelge 4.6 incelendiğinde depolama sıcaklığının artmasıyla birlikte oluşan amiloz-stearik asit kompleksi miktarının da arttığı saptanmıştır. Stearik asit içeren jellerde depolama sıcaklığının etkisini kısmen de olsa bu şekilde açıklamak mümkündür.

Lipitlerin varlığında retrogradasyonun geciktirilmesine dair yapılan bir başka açıklama ise amilopektinin lipitlerle doğrudan etkileşime girdiği ve amilopektin-lipit kompleksini oluşturduğu yönündedir (Biliaderis, 1991; Gudmundsson, 1994) Yapılan DTK çalışmalarında amilopektin-lipit kompleksine ait doğrudan bir kanıt bulunamamıştır ancak mumsu nişastaların lipit varlığında jelatinizasyon entalpisindeki azalma bu duruma dolaylı bir kanıt olarak gösterilmektedir. (Evans, 1986). Ayrıca amilopektinin dış zincirlerinin düşük polimerizasyon derecesinde olduğu (15-20) ve bir çoğunun kompleks oluşturmak için yeterli minimum zincir uzunluğuna sahip olduğu belirtilmektedir (Biliaderis, 1991; Gudmundsson, 1994).

Avrami Eşitliği kullanılarak nişasta jellerinin sınırlayıcı entalpi değerleri de hesaplanmıştır. Çizelge 4.7 de ayrıca bu değerler de sunulmuştur. Sınırlayıcı entalpi değerleri incelendiğinde, jellere stearik asit eklenmesinin sınırlayıcı entalpi değerlerine önemli bir etki göstermediği görülmektedir. Sınırlayıcı entalpi değerleri retrogradasyonun ulaşabileceği en yüksek değerleri göstermektedir. Sonuç olarak stearik asidin her bir depolama sıcaklığında retrogradasyon hızını düşürdüğü ancak retrogradasyonun ulaşabileceği maksimum miktara etki etmediği açıktır.

Yapılan tez çalışması kapsamında stearik asitin retrogradasyonu geciktirici etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Stearik asit içeren jellerde amiloz-lipit kompleksi oluşumu gösterilmiştir. Lipitlerin retrogradasyona etki mekanizması tam olarak açıklanamasa da, jeli oluşturan polimerik sistemin tekrar düzenlenmesini geciktirecek şekilde molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri azaltıcı rol oynadığı düşünülmektedir.

Bu araştırma TOGTAĞ tarafından desteklenen ‘Farklı Amiloz İçerikli Mısır Nişastalarının Jelatinizasyonu ve Retrogradasyonu ile Retrogradasyona Yağ Asitlerinin Etkisinin Araştırılması’ adlı projenin bir bölümü olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra doğal mısır nişastasının yanı sıra amiloz oranı farklı Amioca (%2) ve Hylon VII (%63) ile yapılacak çalışmaların yanı sıra ayrıca yağ asidi olarak da miristik ($T=54.8\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve palmitik ($T=62.6\text{ }^{\circ}\text{C}$) asitler kullanılarak nişastanın jelatinizasyon ve retrogradasyonu incelenecektir. Böylece nişastanın amiloz miktarı ile lipidlerin retrogradasyona etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi sağlanacaktır.



KAYNAKLAR

- AOAC, 1990, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Association of Official Chemists, Inc., Virginia, 1298p.
- Baker, L.A. and Duarte, P.R., 1998, Retrogradation of amaranth starch at different storage temperatures and effect of salt and sugars, *Cereal Chemistry*, 75, 3, 308-314.
- Baysal, B., 1994, Polimer Kimyası, ODTÜ Basım İşliği, Yayın no.: 33, ISBN 975-429-064-4, Ankara.
- Becker, A., Hill, S.E. and Mitchell, J.R., 2001, Relevance of amylose-lipid complexes to the behaviour of thermally processed starches, *Starch/Stärke*, 53, 121-130.
- Berry, G.K. and White, G.W., 1966, An objective method for the measurement of starch gelatinization temperatures, *Journal of Food Technology*, 1, 249-256.
- Bhatnagar, S. and Hanna, M.A., 1994a, Amylose-lipid complex formation during single-screw extrusion of various corn starches, *Cereal Chemistry*, 71, 6, 582-587.
- Bhatnagar, S. and Hanna, M.A., 1994b, Extrusion processing conditions for amylose-lipid complexing, *Cereal Chemistry*, 71, 6, 587-593.
- Biliaderis, C.G., Page, C.M., Maurice, M.P. and Juliano, B.O., 1986a, Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch, *Journal of Agric. and Food Chemistry*, 34, 6-14.
- Biliaderis, C.G., Page, C.M. and Maurice, M.P., 1986b, On the multiple melting transitions of starch/monoglyceride systems, *Food Chemistry*, 22, 279-295.
- Biliaderis, C.G., 1990, Thermal analysis of food carbohydrates. Thermal analysis of foods. Harwalkar, V.R. and Ma, C.-Y. (eds.), Elsevier Applied Science Publishers, New York. pp 168-220.
- Biliaderis, C.G., 1992, Structures and phase transitions of starch in food systems, *Food Technology*, 46, 6, 98-145.
- Birch, G.G. and Priestly, R.J., 1973, Degree of gelatinization of cooked rice, *Die Stärke*, 3, 98-100.
- Chang, S.M. and Liu, L.C., 1991, Retrogradation of rice starches studied by differential scanning calorimetry and influence of sugars, NaCl and lipids, *Journal of Food Science*, 56, 2, 564-570.

- Chinachoti, P., Steinberg, M.P. and Villota, R., 1990, A model for quantitating energy and degree of starch gelatinization based on water, sugar and salt contents, *Journal of Food Science*, 55, 2, 543-546.
- Collanna, P. and Mercier, C., 1985, Gelatinization and melting of maize and pea starches with normal and high-amylose genotypes, *Phytochemistry*, 24, 8, 1667-1674.
- Colwell, K.H., Axford, D.W.E., Chambelain, N. and Elton, G.A.H., 1969, Effect of storage temperature on the ageing of concentrated wheat starch gels, *J. Sci. Food Agric.*, 20, 550-555.
- D'Appolina B.L. and Morad, M.M., 1981, Bread staling, *Cereal Chemistry*, 58, 186-189.
- Donavan, J.W., 1979, Phase transitions of the starch-water system, *Biopolymers*, 18, 263-275.
- Donavan, J.W., Lorenz, K. and Kulp, K., 1983, Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starch, *Cereal Chemistry*, 60, 5, 381-387.
- Eliasson, A.C., 1985, Starch-lipid interactions studied by differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*, 95, 369-374.
- Eliasson, A.C., 1994, Interactions between starch and lipids studied by DSC, *Thermochimica Acta*, 246, 343-356.
- Eliasson A.C., and Tatham, A., 2001, Cereal starches and proteins. *Cereal and cereal products chemistry and technology*. Dendy, D.A.V., and Dobraszczyk, B.J. (eds.), Aspen Publishers Inc., ISBN 0-8342-1767-8, Maryland, pp 68-89.
- Evans, I.D., 1986, An investigation of starch/surfactant interactions using viscosimetry and differential scanning calorimetry, *Starch/Stärke*, 38, 7, 227-235.
- Farhat, I.A., Blanshard, J.M.V. and Mitchell, J.R., 2000, The retrogradation of waxy maize starch extrudates: effects of storage temperature and water content, *Biopolymers*, 53, 411-422.
- Fearn, T. and Russell, P.L., 1982, A kinetic study of bread staling by differential scanning calorimetry. The effect of loaf specific volume, *J. Sci. Food Agric.*, 33, 537-548.
- Ghiashi, K., Varriona-Martson, E. and Hosney, R.C., 1982a, Gelatinization of wheat starch. IV. Amylograph viscosity. *Cereal Chemistry*, 59, 4, 262-265.

- Ghiashi, K., Hoseney, R.C. and Varriona-Martson, E., 1982b, Gelatinization of wheat starch. III. Differential scanning calorimetry and light microscopy Cereal Chemistry, 59, 4, 258-262.
- Gudmundsson, M., 1994, Retrogradation of starch and role of its components, Thermochemica Acta, 246, 329-341.
- Hoover, R., 2001, Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review, Carbohydrate Polymers, 45, 253-267.
- Hoseney, R.C., 1994, Principles of cereal science and technology, AACC Inc., ISBN 0-913250-79-1, St Poul, Minnesota, 378p.
- Jagannath, J.H., Jayaraman, K.S., Arya, S.S. and Somashekar, R., 1998, Differential scanning calorimetry and wide-angle X-ray scattering studies of bread staling, Journal of Applied Polymer Science, 67, 1597-1603.
- Jagannath, J.H., Nanjappa, C., Gupta, D.K.D. and Arya, S.S., 2001, Crystallization kinetics of precooked potato starch under different drying conditions (methods), Food Chemistry, 75, 281-286.
- Jang, J.K. and Pyun, Y.R., 1997, Effect of moisture level on the crystallinity of wheat starch aged at different temperatures, Starch/Stärke, 49, 7/8, 272-277.
- Jouppila, K., Kansikas, J. and Roos, Y.H., 1998, Factors affecting crystallization kinetics in amorphous corn starch, Carbohydrate Polymers, 36, 143-149.
- Karapantisos, T.D., Sakonidou, E.P. and Raphaelides, 2002, Water dispersion kinetics during starch gelatinization, Carbohydrate Polymers, 49, 479-490.
- Karim, A. A., Norziah, M.H. and Seow, C.C., 2000, Methods for the study of starch retrogradation, Food Chemistry, 71, 9-39.
- Kaur, K. and Singh, N., 2000, Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour, Food Chemistry, 71, 511-517.
- Kim, J.O., Kim W.S. and Shin, M.S., 1997, A comparative study on retrogradation of rice starch gels by DSC, X-ray and α -amylase methods, Starch/Stärke, 49, 2, 71-75.
- Knutson, C.A., 1999, Evaluation of variations in amylose-iodine absorbance spectra, Carbohydrate Polymers, 42, 65-72.
- Leach, H.W., 1965, Gelatinization of starch. Starch: chemistry and technology (Vol I.). Whistler R.L., Paschall, E.F. (eds.), Academic Press Inc., New York. pp 289-307.

- Leach, H.W., McCowen, L.D. and Schoch, T., 1959, Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, 36, 6, 534-544.
- Lelievre, J., 1992, Thermal analysis of carbohydrates by aqueous starch systems. *Developments in carbohydrate chemistry*. Alexander, R.J. and Zobel, H.J. (eds.), AACC Inc., St Paul, Minnesota. pp137-158.
- Li, J-Y., Yeh, A., 2001, Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches, *Journal of Food Engineering*, 50, 141-148.
- Liu, Q., Charlet, G., Yelle, S. and Arul, J., 2002, Phase transition in potato starch-water system I. Starch gelatinization at high moisture level, *Food Research International*, 35, 397-407.
- Lund, D., 1984, Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 20, 4, 249-273.
- Manners, D.J., 1985, Some aspects of the structure of starch, *Cereal Foods World*, 30, 7, 461-467.
- McIver, R.G., Axford, D.W.E., Colwell, K.H. and Elton, G.A.H., 1968, Kinetic study of the retrogradation of gelatinized starch, *J. Sci. Food Agric.*, 19, 560-563.
- Miles M.J., Morris V.J., Orford P.D. and Ring S.G., 1985a, The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch, *Carbohydrate Research*, 135, 271-281.
- Miles M.J., Morris V.J., and Ring S.G., 1985b, Gelation of amylose, *Carbohydrate Research*, 135, 257-269.
- Nakazawa, F., Noguchi, S., Takahashi, J. and Takada, M., 1985, Retrogradation of gelatinized potato starch studied by differential scanning calorimetry, *Agric. Biol. Chem*, 49, 4, 953-957.
- Ndife, M., Şumnu, G. and Bayındırlı, L., 1998, Differential scanning calorimetry determination of gelatinization rates in different starches due to microwave heating, *Lebensm.-Wiss. u.-Technology*, 31, 484-488.
- Nobile, M.A.D., Martoriello, T., Mocci, G. and Notte, E.L., 2003, Modeling the starch retrogradation kinetic of durum wheat bread, *Journal of Food Engineering*, 59, 123-128.
- Parker, P. and Ring, S.G., 2001, Aspects of physical chemistry of starch, *Journal of Cereal Science*, 34, 1-17.
- Paton, D., 1987, Differential scanning calorimetry of oat starch pastes, 64, 6, 394-399.

- Ring, S.G., Colonna, P., l'Anson, K.J., Klichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J. and Orford, P.D., 1987, The gelation and crystallization of amylopectin, *Carbohydrate Research*, 162, 277-293.
- Roulet, P., MacInnes, W.M., Gummy, D. and Würsch, P., 1990, Retrogradation kinetics of eight starches, *Starch/Stärke*, 42, 3, 99-101.
- Russell, P.L. and Oliver, G., 1987, The effect of pH and NaCl content on starch gel ageing. A study by differential scanning calorimetry and rheology, *Journal of Cereal Science*, 10, 123-138.
- Russell, P.L., 1989, The ageing of gels from starches of different amylose/amylopectin content studied by differential scanning calorimetry, *Journal of Cereal Science*, 6, 147-158.
- Shi, Y.C. and Seib, P.A., 1992, The structure of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation, *Carbohydrate Research*, 227, 131-145.
- Singh, N., Kaur, K., Singh, H. and Singh, H., 2000, Effect of starch-lipids inclusion complex formation on functional properties of flour in tandoori roti, *Food Chemistry*, 69, 129-133.
- Singh, J., Singh, N. and Saxena, S.K., 2002, Effect of fatty acids on the rheological properties of corn and potato starch, *Journal of Food Engineering*, 52, 9-16.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Soghi, N.S. and Gill, B.S., 2003, Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chemistry*, 81, 219-231.
- Siswoyo, T.A. and Morita, N., 2003, Physicochemical studies of defatted wheat starch complexes with mono and diacyl-sn-glycerophosphatidylcholine of varying fatty acid chain lengths, *Food Research International*, 36, 729-737.
- Slade, L. and Levine, H., 1991, Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 2-3, 115-360.
- Stein, R.S. and Tobolsky, A.V., 1971, Crystallinity in polymers. *Polymer science and materials*. Tobolsky, A.V. and Mark, H.F., (eds.), John Wiley & Sons Inc., ISBN 0-471-87581-3, USA. pp 161-187.
- Takaya, T., Sano, C. and Nishinari, K., 2000, Thermal studies on the gelatinization and retrogradation of heat-moisture treated starch, *Carbohydrate Polymers*, 41, 97-100.
- Tester, R.F., Morrison, W.R., 1990, Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids, *Cereal Chemistry*, 67, 6, 551-557.

- Turhan, M. and Gunasekoran, S., 2002, Kinetics of in situ and in vitro gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water, *Journal of Food Engineering*, 52, 1, 1-7.
- Uzman, D., 1997, Hidrate Mısır Nişastası ve Jellerinin Nem Sorpsiyon İzotermi ve Difüzyon Katsayıları, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 83s.
- Vandeputte, G.E., Vermeylen, R., Geeroms, J. And Delcour, 2003a, Rice starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinization behavior of granular starch, *Journal of Food Science*, 38, 43-52.
- Vandeputte, G.E., Derycke V., Geeroms, J. And Delcour, 2003b, Rice starches. II. Structural aspects provide insight into swelling and pasting properties, *Journal of Food Science*, 37, 1-7.
- Yeh, A., Li, J-Y., 1996, A continuous measurement of swelling of rice starch during heating, *Journal of Cereal Science*, 23, 277-283.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993, Enstrumantal analiz teknikleri, Hacettepe Üniversitesi Yayını A-46, Ankara, 480s.
- Yu, L. and Chiriste, G., 2001, Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry, *Carbohydrate Polymers*, 46, 179-184.
- Yu, X., Houtman, C. and Atalla, R.H., 1996, The complex of amylose and iodine, *Carbohydrate Research*, 292, 129-141.
- Zelevnak, K.J. and Hosney, R.C., 1987a, Characterization of starch from bread aged at different temperatures, *Starch/Stärke*, 39, 7, 231-233.
- Zelevnak, K.J. and Hosney, R.C., 1987b, The glass transition in starch, *Cereal Chemistry*, 64, 2, 121-124.
- Zobel, H.F., 1992, Starch granule structure. Developments in carbohydrate chemistry. Alexander, R.J. and Zobel, H.J. (eds.), AACC Inc., St Paul, Minnesota. pp 1-28.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : E. Aytunga ARIK

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 05.11.1978

Medeni Hali : Bekar

Adres : Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü 06532 Beytepe-
Ankara

Tel : (0312) 297 71 00

Faks : (0312) 299 21 23

E-posta : aytungaarik@yahoo.com

Eğitim ve Akademik Durumu :

Lise : 1992-1996 Fatih Sultan Mehmet Lisesi (Süper Lise)

Lisans : 1996-2001 Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi :

2002- Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.