

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Suat SÖBÜÇOVALI**

**MALTODEKSTRİN ÜRETİMİNDE BAZI PARAMETRELERİN KALİTE  
ÜZERİNE ETKİSİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2011**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MALTODEKSTRİN ÜRETİMİNDE BAZI PARAMETRELERİN KALİTE  
ÜZERİNE ETKİSİ**

**Suat SÖBÜÇÖVALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 03/01/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/  
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....  
Yrd. Doç. Dr. M. Sertaç ÖZER Doç.Dr. Ümit ÜNAL Yrd.Doç. Dr. Osman KOLA  
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.  
**Kod No :**

**Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL  
Enstitü Müdürü**

**Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından desteklenmiştir.  
Proje No:**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZ

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### MALTODEKSTRİN ÜRETİMİNDE BAZI PARAMETRELERİN KALİTE ÜZERİNE ETKİSİ

Suat SÖBÜÇOVALI

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman :Yrd. Doç. Dr. M. Sertaç ÖZER  
Yıl: 2011, Sayfa: 81  
Juri :Yrd. Doç. Dr. M. Sertaç ÖZER  
:Doç. Dr. Ümit ÜNAL  
:Yrd. Doç. Dr. Osman KOLA

Bu çalışmada, nişasta sanayinde kullanılan farklı tipte iki ayrı  $\alpha$ -Amilaz enzimi (Clearflow AA ve Spezyme Fred) ile, işletme ve laboratuvar ölçeğinde, mısır nişastasından maltodekstrin üretimi amaçlanmıştır.  $Ca^{++}$  konsantrasyonu, pH, enzim çeşidi, enzim konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin maltodekstrin kalitesine etkileri 32 farklı deneme ile belirlenmiştir. Elde edilen Dekstroz Eşdeğeri (DE) baz alınarak üretim şartları belirlenmiştir. Buna göre, Clearflow AA enziminin kullanıldığı üretim şartlarında maltodekstrinlerin en yüksek DE değeri % 23,2 olarak bulunmuştur. Bu DE'ye karşılık gelen üretim şartları; 120 dakika reaksiyon süresi, 6,2 pH, 100 ppm  $Ca^{++}$  ve enzim miktarı 0,6 kg/ MT DS (ton maltodekstrin kuru maddede) olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, Spezyme Fred enzimi için DE değeri 20,6, üretim şartları; 120 dakika reaksiyon süresi, 6,2 pH, 100 ppm  $Ca^{++}$  ve enzim konsantrasyonu 1,12 kg/ MT DS olarak belirlenmiştir. HPLC analizleri ile her iki enzime ait en yüksek ve en düşük DE değerlerine sahip maltodekstrinlerin moleküler dağılımları belirlenmiştir. Clearflow AA enzimi ile üretilen maltodekstrinlerin yüksek molekül büyüklüğüne sahip oligosakkarit miktarları % 93,7 ve % 77,5 aralığında değişirken Spezyme Fred için bu değerler % 97,0 ve % 80,8 olarak belirlenmiştir. Nişastanın maltodekstrine dönüşümündeki kimyasal yapı farklılıkları FT-IR analizleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Üretim şartlarını oluşturan parametrelerin DE üzerine etkilerinin matematiksel modellemeleri Response Surface Methodology (RSM) ve Minitab istatistik programları kullanılarak yapılmıştır. Deneysel veriler ile istatistiksel verilerin karşılaştırılması sonucunda Minitab istatistiksel programının mutlak sapmalarının RSM'ye göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Maltodekstrin, Üretim, Kalite, Mısır nişastası, Dekstroz eşdeğeri, Enzim, Response Surface Methodology, Minitab

## ABSTRACT

### MSC THESIS

# EFFECT OF SOME QUALITY PARAMETERS ON MALTODEXTRIN PRODUCTION

Suat SÖBÜÇOVALI

CUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Supervisor :Asst. Prof. Dr. M. Sertaç ÖZER  
Year: 2011, Pages: 81  
Jury :Asst. Prof. Dr. M. Sertaç ÖZER  
:Assoc. Prof. Dr. Ümit ÜNAL  
:Asst. Prof. Dr. Osman KOLA

In this study, production of maltodextrin from corn starch was carried out under both industrial and laboratory-scale production conditions by using two different  $\alpha$ -amylase enzymes, named Clearflow AA and Spezyme Fred, which are commonly used in food industry. The effects of the parameters like concentration of  $\text{Ca}^{++}$ , pH value, enzyme type/concentration and reaction time on the quality of maltodextrin had been found out during the research by applying 32 different experiments. The production conditions were determined based on the Dextrose Equivalent (DE) obtained at the end of the process. According to the results, the highest DE values for Clearflow AA and Spezyme Fred were obtained 23,2 and 20,6 respectively. The highest DE yield for Clearflow AA was obtained under 120 min reaction time, 6,2 pH, 100 ppm  $\text{Ca}^{++}$  and 0,6 kg/MT DS (ton maltodextrin as dry basis) content. Similarly, the highest DE for Spezyme Fred was achieved when reaction time was 120 min, pH 6,2,  $\text{Ca}^{++}$  and enzyme concentration 100 ppm and 1,12 kg/MT DS respectively. The result of the HPLC analysis indicated that when Clearflow AA gave the highest and lowest DE yields, content of the large-sized oligosaccharides in the medium were 77,5 % and 93,7 % respectively. Similarly, with Spezyme Fred; these values were % 80,8 ve % 97,0. The same further, FT-IR analyses were used to reveal the difference in chemical processes during the hydrolization of starch to give maltodextrin in the presence of the mentioned enzymes. The Response Surface Methodology (RSM) and Minitab statistical programmes were used in order to identify the effects of parameters on DE content. Minitab, when compared to RSM, had low absolute deviations.

**Key Words:** Maltodextrin, Production, Quality, Corn starch, Dextrose equivalent, Enzyme, Response Surface Methodology, Minitab

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana destek veren, çalışmanın düzenlenmesi, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkılarıyla beni yönlendiren ve destekleyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Sertaç ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübesinden faydalandığım sayın öğretim üyesi Doç.Dr. Ümit ÜNAL'a,

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübesinden faydalandığım sayın öğretim görevlisi Dr. Erdal KUŞVURAN'a,

Yüksek lisans yapmam konusunda bana destek olan ve her türlü kolaylığı sağlayan Sunar Mısır A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı'mız Sayın Nuri ÇOMU, Genel Müdürü'müz Sayın Hüseyin N. ÇOMU ve Fabrika Müdürü'müz Murat DEĞİRMEN beylere;

Sunar Grup çalışanlarından; Kemal BOLAT, Mustafa ÇALIK, Hatice TOKAT, Uğur KALAYCI ve diğer tüm çalışanlara,

Tez çalışmamın ilk dönemlerinde bana destek olan; araştırma görevlisi Halef DİZLEK'e,

Çalışmalarımın istatistikî olarak değerlendirilmesinde katkılarından dolayı öğretim görevlisi Dr. Deniz YILDIRIM'a,

Sabır ve hoşgörüsünü esirgemeyen eşim Fatmanur SÖBÜÇOVALI'ya teşekkürlerimi borç bilirim.

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>SAYFA</b>
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1.GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1. Nişasta Yapısı.....	5
2.2. Nişasta Üretimi.....	9
2.3. Maltodekstrinlerin Genel Özellikleri.....	12
2.4. Maltodekstrinlerin Kullanım Alanları.....	14
2.4.1. Sprey Kurutucularda Yardımcı Madde Olarak.....	15
2.4.2.Hacim Artırıcı.....	15
2.4.3. Tıbbi/ Besinsel Uygulamalarda.....	16
2.4.4. Yağ İkamesi Olarak (Fat Replacer).....	16
2.4.5. Dondurma ve Tatlılarda/Pastacılık Kremalarında.....	16
2.4.6. Şekerlemecilikte.....	17
2.5. Maltodekstrin Üretimi.....	17
2.5.1. Tek Kademeli İşlem.....	19

2.5.2. Çift Kademeli İşlem.....	19
2.6. Maltodekstrinlerin Özellikleri.....	20
2.6.1. Dekstroz Eşdeğeri (DE) .....	21
2.6.2. Viskosite.....	22
2.6.3. Kahverengileşme.....	23
2.6.4. Bağlayıcı/Yapışkanlık.....	24
2.6.5. Donma Noktası Düşümü.....	24
2.6.6. Higroskopik (Nem Çekicilik) .....	24
2.6.7. Kristallenmenin Önlenmesi.....	25
2.6.8. Çözünürlük.....	26
2.6.9. Tatlılık.....	26
3. MATERYAL ve METOD.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.2. Yöntem.....	28
3.2.1. Analiz Yöntemleri.....	31
3.2.1.1. Rutubet Tayini.....	31
3.2.1.2. pH Tayini.....	31
3.2.1.3. Viskozite Tayini.....	31
3.2.1.4. Dekstroz Eşdeğerinin Belirlenmesi.....	31
3.2.1.5. Şeker Bileşenleri Tayini.....	32
3.2.1.6. FT- IR (Fourier Kıızıl Ötesi Transferi (Fourier Transform Infrared)) Analizleri.....	32

3.3. İstatistiksel Analizler.....	32
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Maltodekstrin DE 'si Üzerine pH etkisi.....	33
4.2. Maltodekstrin DE 'si Üzerine Ca <sup>++</sup> İyonunun Etkisi.....	36
4.3. Maltodekstrin DE 'si Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	39
4.4. Maltodekstrin DE 'si Üzerine Enzim Konsantrasyonunun Etkisi.....	42
4.5. Maltodekstrin Üretiminde Oluşan Ürünlerin HPLC Analizi ile DPn, Trisakkarit, Disakkarit Ve Monosakkarit Kompozisyonlarının Belirlenmesi.....	45
4.6. Maltodekstrin FTIR Analizleri.....	49
4.7. İstatistiksel Analizler.....	54
4.7.1. Response Surface Methodology (RSM) ile İstatistiksel Değerlendirmeler	54
4.7.2. Minitab Programı ile İstatistiksel Değerlendirmeler .....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	77
EKLER.....	78



<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	<b>SAYFA</b>
Çizelge 2.1. Bazı önemli nişasta kaynaklarının kimyasal bileşimi (%).....	5
Çizelge 2.2. Bazı nişastaların amiloz ve amilopektin içerikleri (%).....	6
Çizelge 2.3. Amiloz ve amilopektinin özellikleri.....	7
Çizelge.2.4. Farklı Dekstroz Eşdeğerliklerine sahip maltodekstrinlerin şeker bileşenleri.....	13
Çizelge 2.5. Maltodekstrinlerin fonksiyonları.....	21
Çizelge 2.6. Bazı ticari maltodesktrinin oligosakkarit içerikleri.....	21
Çizelge 3.1. İşletme ve laboratuvar koşullarında nişastanın hidrolizi ve maltodekstrin eldesi aşamaları.....	29
Çizelge 3.2. Maltodekstrin üretimde kullanılan bileşenler /değişkenler.....	30
Çizelge 4.1. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretiminde pH ile DE değişimleri .....	34
Çizelge 4.2. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretiminde pH ile DE değişimleri .....	35
Çizelge 4.3. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretiminde Ca <sup>++</sup> ile DE değişimleri .....	37
Çizelge 4.4. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretiminde Ca <sup>++</sup> ile DE değişimleri .....	38
Çizelge 4.5. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretiminde reaksiyon süresi ile DE değişimleri .....	39
Çizelge 4.6. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretiminde reaksiyon süresi ile DE değişimleri .....	40
Çizelge 4.7. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretiminde enzim konsantrasyonu ile DE değişimleri .....	43

Çizelge 4.8. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretiminde enzim konsantrasyonu ile DE değişimleri .....	44
Çizelge 4.9. Clearflow AA enzimi ile üretilen maltodekstrinlerin üretim şartlarına bağlı olarak elde edilen % DE ve şeker bileşenleri sonuçları .....	45
Çizelge 4.10. Spezyme Fred enzimi ile üretilen maltodekstrinlerin üretim şartlarına bağlı olarak elde edilen % DE ve şeker bileşenleri sonuçları .....	46
Çizelge 4.11. Clear flow AA enzimi ile maltodekstrin üretimde deneysel sonuçların istatistiksel olarak belirlenen denklem ile karşılaştırılması .....	56
Çizelge 4.12. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretimde deneysel sonuçların istatistiksel olarak belirlenen denklem ile karşılaştırılması .....	57
Çizelge 4.13. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretimde deneysel sonuçların istatistiksel olarak belirlenen denklem ile karşılaştırılması.....	66
Çizelge 4.14. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretimde deneysel sonuçların istatistiksel olarak belirlenen denklem ile karşılaştırılması .....	67

<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>SAYFA</b>
Şekil 2.1. Amilozun yapısı.....	6
Şekil 2.2. Amilopektinin yapısı.....	7
Şekil 2.3. Mısırm yapısı.....	8
Şekil 2.4. Çeşitli bitkilerden elde edilen nişastaların görünüşleri.....	8
Şekil 2.5. Maltodekstrinlerin kullanım alanları.....	14
Şekil 4.1 Nişastadan maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred enzimi tarafından en düşük ve en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin HPLC kromatogramları (1:DPn, 2: Trisakkarit, 3: Disakkarit, 4: Monosakkarit).....	47
Şekil 4.2 Nişastadan maltodekstrin üretiminde Clearflow AA enzimi tarafından en düşük ve en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin HPLC kromatogramları (1:DPn, 2: Trisakkarit, 3: Disakkarit, 4: Monosakkarit) .....	47
Şekil 4.3. Maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred ve Clearflow AA enzimleri tarafından en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin HPLC kromatogramları.....	48
Şekil 4.4 Nişastadan maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred enzimi çalışmalarında seçilen reaksiyon şartları için DPn azalışı ve diğer şekerlerin artışı belirten HPLC kromatogramları.....	49
Şekil 4.5. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Clearflow AA enzimi çalışmalarında seçilen reaksiyon şartları için DPn azalışı ve diğer şekerlerin artışı belirten HPLC kromatogramları.....	49
Şekil 4.6. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Clearflow AA enzimi tarafından DE dönüşümü sağlanmış ürünün FTIR spektrumu, üretim şartları: t=80 dk, pH=6,2, Ca <sup>++</sup> =100 ppm, Clearflow AA = 0,3 kg/MTDS.....	51

Şekil 4.7. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Clearflow AA enzimi tarafından en düşük ve en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.8. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred enzimi tarafından en düşük ve en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.9. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred ve Clearflow AA enzimleri tarafından en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.10. DE'nin zaman ve enzim miktarı ile değişimi ilişkisi (Clearflow AA).....	54
Şekil 4.11. Clearflow AA enziminin kullandığı denemede, pH, zaman, enzim ve Ca <sup>++</sup> 'nin % DE üzerine olan etki paretoları.....	58
Şekil 4.12. Standardize edilmiş etki paretoları (Clearflow AA).....	59
Şekil 4.13. Clearflow AA enzimi ile yapılan denemelerdeki değişkenlerin % DE üzerine olan ikili etkileşimleri .....	60
Şekil 4.14. Clearflow AA enzim denemelerinde, ikili değişkenlerin % DE üzerine olan etkilerinin küp modellemesi ile açıklanması.....	61
Şekil 4.15. Spezyme Fred enziminin kullandığı denemede, pH, zaman, enzim ve Ca <sup>++</sup> 'nin % DE üzerine olan etki paretoları.....	62
Şekil 4.16. Standardize edilmiş etki paretosu (Spezyme Fred).....	63
Şekil 4.17. Spezyme Fred enzimi ile yapılan denemelerdeki değişkenlerin % DE üzerine olan ikili etkileşimleri.....	64
Şekil 4.18. Spezyme Fred enzim denemelerinde, ikili değişkenlerin % DE üzerine olan etkilerinin küp modellemesi ile açıklanması.....	65

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

- MT DS : Kuru madde bazında ton maltodekstrin
- FT-IR : Fourier Kıızıl Ötesi Transferi (Fourier Transform Infrared)
- HPLC :Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)
- DP : Polimerleşme derecesi
- DP<sub>n</sub> : Yüksek moleköl ağırlıklı sakkaritler
- DP1 : Monosakkarit
- DP2 : Disakkarit
- DP3 : Trisakkarit
- RSM : Ters Yüzey Metodu (Response Surface Methodology)
- kD : kilodalton
- LU : Liquefaction Unit ( sıvılaştırma birimi)
- cP : santipuz (centipoise)



## 1. GİRİŞ

Bitkilerde bulunan karbonhidratların en büyük ve önemli kısmını bir polisakkarit olan nişasta oluşturur. Nişasta bir çok gıda uygulaması yanında farklı sektörlerde de kullanılmaktadır. Polimer yapıdaki nişastanın çeşitli kimyasal ve enzimatik tepkimeler sonucu yapısı değiştirilebilmekte ve çok daha farklı yapıda ürünler üretilebilmektedir. Bu ürünlerden biride maltodekstrindir (Kearsley ve Dziedzic, 1995).

Günümüzde endüstriyel anlamda, nişasta ve nişasta esaslı ürünlerin üretiminde en fazla kullanılan bitki mısırdır. Bunun yanı sıra patates, tapyoka, buğday ve diğer bazı tahıllar da bu amaçla kullanılmaktadırlar (Storz ve Steffens, 2004). Botanik kaynağına bağlı olmaksızın doğada mevcut nişastalar, amiloz ve amilopektin isimli polimerik yapıdaki karbonhidratlardan meydana gelmiştir. Amiloz üniteleri, 500-2000 kadar glikoz molekülünün bağlantısı ile oluşan düz zincirlerden, amilopektin ise  $\alpha$ -1.4 bağlantılı 20-30 glikoz ünitelik çok sayıdaki zincir parçalarının birbirlerine gelişigüzel olarak  $\alpha$ -1.6 bağı ile bağlanması sonucu oluşan çok sayıda dallanmış zincirlerden oluşur. Bir amilopektin molekülünde on binlerce glikoz ünitesi bulunabilir (Wang ve Wang, 2000).

Nişasta mısırdan yaş öğütme teknolojisi kullanılarak elde edilir. Mısırın yaş öğütme işleminde (mısır rafinasyonu), hem mekaniksel hem de kimyasal işlemler bir arada kullanılmaktadır (Blanchard, 1992). Yaş öğütme işleminde ilk aşama maserasyondur. Maserasyon işleminden sonra mısır öğütmeye (parçalanmaya) hazırdır. İlk öğütmeden sonra siklonlara pompalanarak mısırdan daha hafif olan embriyo ayrılır. Kalan kısım tekrar öğütmeye gönderilir, sonrasında elekler kullanılarak kepek uzaklaştırılır. Taneden geriye kalan nişasta ve protein karışımı ise santrifüjlerde ayrılır. Proteinin de uzaklaştırılması ile birlikte saflaştırılmış nişasta sütü (% 30-40 kuru maddeli nişasta) elde edilir. Nişasta sütü kurutulmuş doğal nişasta üretilebileceği gibi kurutulmadan farklı biçimlerde işlenerek maltodekstrin ve mısır şurupları gibi farklı nişasta hidroliz ürünlere dönüştürülür (Blanchard, 1992).

Nişasta hidrolizi için; asit, asit-enzim, enzim-enzim dönüşümleri birlikte veya ayrıca kullanılabilir. Asit hidrolizinde sadece bazı asitler, asit-enzim

hidrolizinde aside ilaveten enzim(ler) ve son yöntemde de sadece enzim(ler) kullanılmaktadır.

Nişastanın kendini oluşturan şekerlere parçalanması “Nişastanın Konversiyonu” veya “Nişastanın Hidrolizi” olarak isimlendirilmektedir (Tegge, 1984). Nişasta hidrolizi için; asit, asit-enzim, enzim-enzim dönüşümleri birlikte veya ayrıca kullanılabilir. Dönüşümün derecesi nişastadaki glikozidik bağların kopma yüzdesi olan “Dekstroz Eşdeğeri” (DE) ile ifade edilir. DE, indirgenme düzeyini, dolayısı ile kararlılığı ve fonksiyonel özellikleri de yansıtmaktadır. DE değeri maltodekstrinlerin özelliklerini belirleyen en önemli parametredir.

Asit ile dönüştürmede nişasta sütü, hidroklorik asit gibi bir asit ilavesiyle yüksek sıcaklıkta ve basınç altında tutularak, glikoz ve yüksek şekerlere parçalanmaktadır. Nişastaların enzimatik dönüşümünde iki ana basamak vardır. Bunlar; sıvılaştırma (liquefaction) ve şekerleştirme (saccharification)'dir. Sıvılaştırma aşamasında nişastanın yapısındaki  $\alpha$  1,4 glikozidik bağları enzimler tarafından hidrolize edilir; böylece, jelin viskozitesi hızlı bir şekilde düşer ve maltodekstrinler üretilir.

Maltodekstrinler, nişasta hidroliz ürünlerinin en önemlilerindedir. Moleküler büyüklükleri bakımından nişasta ve sakkaroz arasında olan ve  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$  genel formülü ile ifade edilen bileşiklerdir (Alexander, 1992). Maltodekstrinler, maltooligosakkaritler olarak da adlandırılabilirler (Alexander, 1992). Gıda uygulamalarında; kıvam arttırıcı, yapıyı iyileştirici, film oluşturucu, koku ve yağ bağlayıcı, oksijen engelleyici, yüzey gerilimi değiştirici, sulu çözeltilerde donma noktasını kontrol edici gibi özelliklerinden dolayı maltodekstrinlere ilgi duyulmaktadır.

Maltodekstrinler, bileşiminde maltoz, trisakkarit, tetrasakkarit ve diğer oligosakkaritleri içeren ve  $\alpha$  1,4 glikoz bağları ile bağlı karışımlar olarak tanımlanmıştır. Bundan sonraki süreçte maltodekstrinlerin gıda uygulamalarında tatsız ve suda çözünebilir yapılarıyla kıvam artırıcı olarak kullanılmalarına başlanmıştır. Daha sonra, araştırmacılar, düşük DE'li ve az ya da hiç tatlılığı olmayan ürünler yapmışlardır.

Maltodekstrinlerin gıda ve ilaç sanayileri başta olmak üzere çeşitli sektörlerde geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Maltodekstrinler; sprey tip kurutucularda (sprey dryer), kurutmanın kolaylaştırılması ve ürünün raf ömrünün uzatılması, ayrıca çözünürlüğün ve sıvı fazlarda emülsiyon yapma özelliğın artırılmasında kullanılır (Alexander, 1992). Maltodekstrinler, birçok kurutulmuş ürünlerde özellikle toz haline getirilmiş içecek karışımlarında bir karbonhidrat bileşeni olarak kullanılmaktadır (Hebeda ve ark., 1987). Çocuk mamaları, sütsüz yada laktoz içermeyen ürünlerde (soya protein bazlı ürünlerde) karbonhidrat kaynağı olarak, ilaç tabletlerinde ilacın kullanılmasını/tüketilmesini kolaylaştıracak yapı ve tat vermesi amacıyla kullanılmaktadırlar (Alexander, 1992). Maltodekstrinler, dondurmalarda, salata soslarında, mayonezlerde, yumuşak margarinlerde, sürülebilir tip kremalarda, unlu mamullerde oluşturdukları yumuşak jel yapısı sayesinde yağların yerine kullanılabilirler (Alexander, 1992; Hannigan, 1981). Dondurma, puding, sütsüz kahve beyazlatıcıları, mousse ve benzeri tatlılarda; jel yapının sağlanması, sürülmeyi ve yayılmayı kolaylaştırması, çatlama ve renk değişimlerinin önlenmesi gibi nedenlerle maltodekstrin kullanılmaktadır (Alexander, 1992). Bazı şekerlemelerde, maltodekstrinler sakkaroz ve/veya mısır şuruplarının azaltılması amacı ile kullanılabilirler.

Maltodekstrinler, nişastanın 5-10 glikoz birim uzunluğundaki polimerlere hidrolizi ile üretilmektedir. Bulanıklık riskinin az olması ve stoklama esnasında retrogradasyon görülmemesi nedenleriyle maltodekstrin üretiminde bakteriyel  $\alpha$  amilaz kullanılması tavsiye edilmektedir (Armbruster ve Harjes, 1971; Kennedy ve ark., 1992). Hidroliz sonrası, ham maltodekstrin pH'sı 4,5 olarak ayarlanır. Yabancı maddeler, safsızlıklar (lif, protein, yağ ve diğer) filtrasyon ile ayrılır. Berraklaştırılmış çözelti daha sonra, vakum evaporatörde konsantre edilerek, en az % 75 kuru maddeye kadar çıkartılır; sonrasında da sprey kurutucu ile kurutulur ve % 3-5 rutubetli beyaz bir toz olarak üretilir.

Maltodekstrinlerin özellikleri DE ve polimerleşme derecesi olarak ifade edilen ve hidroliz derecesine ve enzim uygulamasına göre değişen özelliklerle ifade edilir (Ziesenitz ve Siebert, 1987). Maltodekstrinlerin çözünürlükleri, DE değerine ve

hidroliz metoduna göre değişir. Aynı DE değerine sahip olsalar da; enzim hidroliz ürünleri, asit hidroliz ürünlerine oranla, yüksek moleküllü sakkaritlerden daha az oranda içerdiklerinden suda daha iyi çözünebilmektedirler. Maltodekstrinler, mısır şuruplarına kıyasla daha düşük higroskopik yapıdadır. Dolayısı ile de; en düşük DE içeriğine sahip olan maltodekstrinler, atmosferdeki nemi absorblama yatkınlığı da en düşük olanlardır.

Maltodekstrinlerin bünyelerindeki yüksek sakkaritlerden dolayı viskozitelerinin yüksek olması bir çok uygulamada istenilen bir özelliktir. Maltodekstrinler tatlılık göstermezler; bu nedenle maltodekstrinlerin yapıya kattıkları en büyük özellik kıvam artırıcı (bodying effect) olmalarıdır. DE değerlerindeki değişiklik ve yoğunluk, maltodekstrinlere farklı özellik ve fonksiyon katmaktadır. Örneğin; yüksek DE'li maltodekstrinler; çözünürlük, kıvam artırıcılık özellikleri bakımından mısır şuruplarına benzemektedirler. Düşük DE'li maltodekstrinlerdeki nişasta bağ özelliği, yüksek DE'li olanlardaki bağ özelliğine oranla daha aktiftir. Düşük DE'li maltodekstrinler kristal yapıların oluşmasını engellerler. Maltodekstrin yapısındaki farklı şeker polimerlerinin varlığı büyük ve çözünmez yapıdaki kristallerin oluşmasını engeller. Maltodekstrinlerdeki uygun partikül büyüklüğü bir çok gıda maddesinde pürüzsüz ve kremi bir tat hissi verecektir.

Maltodekstrinler sağladıkları fonksiyonel özelliklerden dolayı birçok farklı gıda uygulamalarında kullanılabilir. DE, nişastanın hidroliz oranını gösteren, kuru madde bazında, indirgen şekerlerin miktarının bir ölçümüdür. Bir diğer ifade ile, DE, maltodekstrin içerisindeki glikoz polimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları hakkında fikir vermektedir. Hidroliz süresi ve derecesi arttıkça, moleküler ağırlık azalmakta ve DE artmaktadır.

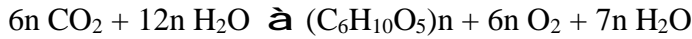
Bu çalışmada, nişasta sütü kullanılarak, maltodekstrin üretiminde “iki farklı  $\alpha$ -Amilaz preparatı (Clearflow AA ve Spezyme Fred), enzim konsantrasyonları,  $Ca^{++}$  konsantrasyonları, pH ve reaksiyon süresi parametreleri” kullanılmasının Dekstroz Eşdeğeri (DE) başta olmak üzere kalite parametreleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma işletme ve laboratuvar koşullarında birlikte yürütülmüştür.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Nişasta Yapısı

Maltodekstrinlerin hammaddesi nişasta; bitkilerde bulunan karbonhidratların en büyük ve önemli kısmını oluşturan bir polisakkarittir. Nişasta, hayvanlar ve bitkiler için önemli bir enerji kaynağıdır ve insan gıdalarının önemli bir bölümünü teşkil eder. İlaç, tekstil ve gıda sanayinde kullanılan dekstrin, glikoz, früktoz, şeker alkoller, maltodekstrin ve bazı tatlandırıcılar nişastanın kimyasal yollarla parçalanmasından elde edilmektedir (Kearsley ve Dziedzic, 1995). Bazı önemli nişasta kaynakları ve bu kaynakların kimyasal bileşen içerikleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Nişasta, birbirlerine  $\alpha$  bağları ile bağlanmış halkalı glikoz birimlerinden oluşan bir karbonhidrattır. Bitkilerdeki fotosentez sonucu oluşur (Storz ve Steffens, 2004).



Nişasta amiloz ve amilopektin adı verilen bileşim ve özellikleri birbirinden farklı iki ögeden oluşur.

Çizelge 2.1. Bazı önemli nişasta kaynaklarının kimyasal bileşimi (%)  
(Kearney ve Maurer, 1990)

Kaynak	Nem	Nişasta	Protein	Lif	Yağ
Mısır	16,7	60,0	8,3	2,2	4,0
Tane Sorgum	15,5	62,0	9,5	2,2	3,1
Buğday	12,5	59,0	10,4	2,2	1,7
Pirinç	12,0	75,0	7,5	0,6	1,7
Patates	78,0	16,5	2,2	0,4	0,1
Tatlı Patates	64,5	25,5	1,5	0,9	0,6
Tapyoka	68,0	25,0	3,0	2,0	0,5

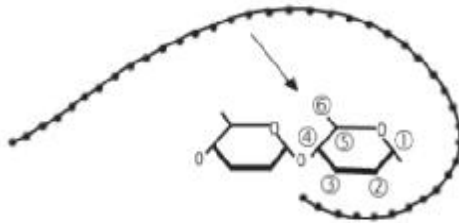
Botanik kaynağına bağlı olmaksızın doğada mevcut nişastalar, amiloz ve amilopektin isimli polimerik yapıdaki karbonhidratlardan meydana gelmiştir. Bazı nişasta kaynaklarının amiloz ve amilopektin içerikleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir. Amiloz, 500-2000 kadar glikoz monomer birimlerinin  $\alpha$  -1,4 bağlantıları ile uç uca eklenmesinden oluşur. Amilozdan farklı olarak amilopektinde ise dallanma vardır, her 24-30 glikoz monomerinden birinde  $\alpha$  -1,6 bağlantısı ile bir yan zincir başlar. Amiloz ve amilopektinin yapıları Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.'de sırası ile verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı nişastaların amiloz ve amilopektin içerikleri (%)

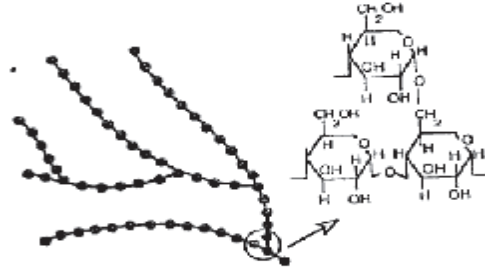
Nişasta	Amiloz	Amilopektin
Mısır	28	72
Patates	21	79
Buğday	28	72
Tapyoka	17	83
Mumlu Mısır	0	100
Yüksek Amilozlu Mısır	40-70	30-60
Tane Sorgum	25	75
Mumlu Tane Sorgum	0	100
Pirinç	17	83

Kearney ve Maurer,1990

Amiloz-amilopektin oranları, nişasta kaynağı bitkinin botanik çeşidine göre değişiklik göstermektedir (Pomeranz, 1985). Amiloz ve amilopektinin özellikleri ise Çizelge 2.3.' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Amilozun yapısı



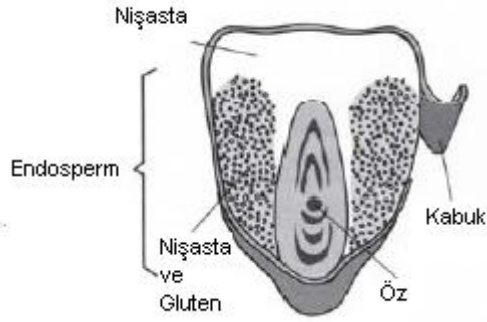
Şekil 2.2. Amilopektinin yapısı

Çizelge 2.3. Amiloz ve amilopektinin özellikleri

Özellikler	Amiloz	Amilopektin
Şekil	Lineer	Dallanmış
Bağ yapısı	$\alpha$ -1,4 (az $\alpha$ -1,6)	$\alpha$ -1,4 ve $\alpha$ -1,6
Molekül ağırlığı	< 0,5 milyon	50-500 milyon
Film oluşturma	Güçlü	Zayıf
Jelleşme	Sağlam	Yumuşak
İyot rengi	Mavi	Kırmızımsı kahverengi

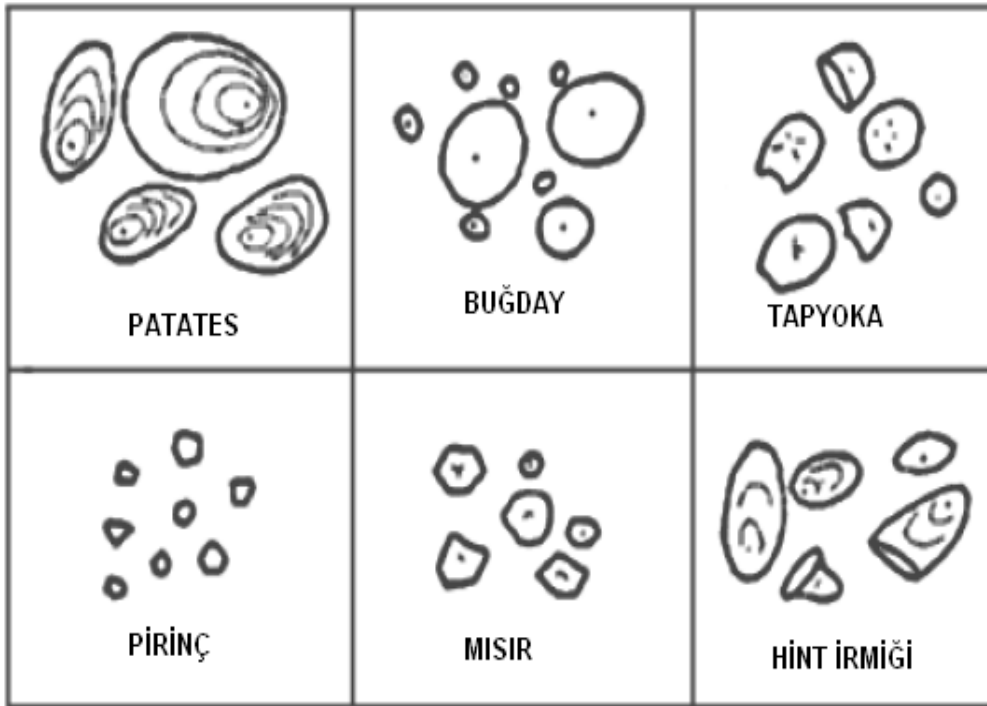
Günümüzde endüstriyel anlamda, nişasta ve nişasta esaslı ürünlerin üretiminde en fazla kullanılan bitki mısırdır. Bunun yanı sıra patates, tapyoka, buğday ve diğer bazı tahıllar da bu amaçla kullanılmaktadırlar.

Mısır, yaklaşık olarak % 70-75 oranında nişasta ihtiva eder. Nişastanın mısırın içerisindeki yüksek bulunma yüzdesi ve birçok değişik ürüne dönüştürülebileceği dikkate alındığında, mısırı hammadde olarak kullanan proseslerde, temel ürünün nişasta olduğu göze çarpar. Mısırın yapısal olarak; ortada öz, özün çevresinde protein ve nişasta tüm bunları da çepeçevre saran kepek (kabuk) mısırın genel görünümünü verir. Protein ve nişasta iç içe geçmiş haldedir. Mısırın yapısı Şekil 2.3.'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Mısırın yapısı

Nişasta kaynaklarının yapıları farklı olduğu gibi fiziksel olarak görünüşleri de farklıdır. Çeşitli bitkilerden elde edilen nişastaların görünüşleri Şekil 2.4.'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Çeşitli bitkilerden elde edilen nişastaların görünüşleri

## 2.2. Nişasta Üretimi

Mısır bitkisi, nişasta ve nişasta esaslı ürünlerin üretiminde en yaygın kullanılan bitkidir. Nişasta mısırdan yaş öğütme teknolojisi kullanılarak elde edilir. Mısırın yaş öğütme işleminde (mısır rafinasyonu), hem mekaniksel hem de kimyasal işlemler bir arada kullanılmaktadır (Blanchard, 1992).

Yaş öğütme işleminde ilk aşama maserasyondur. Maserasyonda temizlenmiş mısır, kükürtdioksit ilave edilmiş, yaklaşık 49-53 °C'deki suda, 36-48 saat süre ile bekletilir. Bu işlem sırasında mısır tanesi yumuşar, su alarak şişer ve mısırdaki mevcut enzimlerin aktivasyonu hızlanır. Böylece dokunun parçalanması sağlanır, nişasta ile protein arasındaki etkileşim azalır ve endosperm yumuşar. Maserasyon işleminden sonra mısır öğütmeye (parçalanmaya) hazırdır. İlk öğütmeden sonra siklonlara pompalanarak mısırdan daha hafif olan embriyo ayrılır. Kalan kısım tekrar öğütmeye gönderilir, sonrasında elekler kullanılarak kepek uzaklaştırılır. Taneden geriye kalan nişasta ve protein karışımı ise santrifüjlerde ayrılır. Proteinin de uzaklaştırılması ile birlikte saflaştırılmış nişasta sütü (% 30-40 kuru maddeli nişasta) elde edilir. Nişasta sütü, kurutularak doğal nişasta üretilir veya kurutulmadan farklı biçimlerde işlenerek mısır şuruplarına dönüştürülür (Blanchard, 1992).

Nişastanın kendini oluşturan şekerlere parçalanması "Nişastanın Konversiyonu" veya "Nişastanın Hidrolizi" olarak isimlendirilmektedir (Tegge, 1984). Bu dönüşümün derecesi nişastadaki glikozidik bağların kopma yüzdesi olan DE ile ifade edilir. Diğer bir ifade ile, DE, glikoz şurubunun her 100 gram kuru maddesindeki anhidrit D-glikozun gram olarak sayısı ile ifade edilen indirgen şekerlerin toplamıdır.

DE, indirgenme düzeyini, dolayısı ile kararlılığı ve fonksiyonel özellikleri de yansıtmaktadır. DE, 20'nin üzerinde olan nişasta hidrolizleri değişik adlarda ve tanımlamalarda, şurup (mısır şurubu) olarak, adlandırılmaktadır.

Nişasta hidrolizi için; asit, asit-enzim, enzim-enzim dönüşümleri birlikte veya ayrı ayrı kullanılabilir. Asit hidrolizinde sadece bazı asitler, asit-enzim hidrolizinde asite ilaveten enzim(ler) ve enzim-enzim dönüşümler de ise sadece enzim(ler) kullanılmaktadır.

Dönüşüm metodunun seçimi üretilecek mısır şurubunun çeşidine bağlıdır. Şurup üretiminde kullanılacak olan nişastanın; kuru madde bazında toplam protein içeriği % 0,35'i, çözünebilir protein miktarı % 0,015'i geçmemelidir (Blanchard, 1992).

Asit ile dönüştürmede nişasta sütü, hidroklorik asit gibi bir asit ilavesiyle yüksek sıcaklıkta ve basınç altında tutularak, glikoz ve yüksek şekerlere parçalanmaktadır. Yüksek şekerler bünyelerinde fazla sayıda glikoz ünitesini bir arada bulundurmaktadırlar. Hidroliz işlemine devam ettikçe, giderek daha fazla sayıda glikoz parçalanır ve sayıları artarak karışımın molekül ağırlığı düşer (Junk ve Pancoast, 1975; Howling, 1984).

Asitle dönüşüm işlemi basınçlı bir kazanda gerçekleştirilir. Yaklaşık % 30-40 kuru madde içeren nişasta sütü (sulu vasat), seyreltik hidroklorik asit ilavesiyle pH:1,5-2,0 aralığına getirilerek yüksek sıcaklıkta bir süre bekletilir. Bu aşamada nişasta tanecikleri su alarak şişer ve önce yüksek şekerlere, işlem devam ettikçe de basit şekerlere (glikoz) parçalanır. İşlem koşulları istenilen DE'ye ulaşılacak şekilde ayarlanır. Nişastanın asitle hidrolizi ile 30-55 DE'li şuruplar elde edilir, DE 55'ten fazla olan mısır şuruplarının üretiminde sadece asit kullanımı yeterli olmayabilir. İstenilen DE değerine ulaşıldığında ortam pH'sı 4,5-5 aralığına ayarlanır. Asit hidrolizi ile nişasta rasgele parçalanmaktadır ancak sıcaklık, süre ve asit düzeylerini kontrol altında tutarak oldukça tekdüze bileşimde ürün eldesi mümkündür.

Asit-enzim hidrolizi ile üretimde, nişasta iki aşamalı bir işleme parçalanmaktadır. İlk aşamada asit hidrolizi ile nişasta sütü 20-40 DE'li şuruba dönüştürülmektedir. Hidroliz süresi, istenen DE değeri ve şeker kompozisyonu ile belirlenir. Asitliği giderme ve berraklaştırma işlemlerini takiben şurup, nişastayı parçalama özelliğine sahip enzimlerin ( $\alpha$  amilaz,  $\beta$  amilaz ve glikoamilaz gibi) ilavesiyle daha yüksek dekstroz eşdeğerlikli şuruplara dönüştürülebilir. İşlem sonrasında sıcaklık arttırılarak ve/veya pH düşürülerek enzim aktivitesi durdurulur (Junk ve Pancoast, 1975 ). Bu şekilde 26-70 DE'ye kadar değişen değerlerde mısır şurupları üretilebilir (Howling, 1984).

Ayrıca 1970'li yıllarda geliştirilen ısıya dayanıklı bakteriyel amilaz enzimin kullanımı ile daha az asit ortamda hidroliz yapılabilir ve dekstroz verimi % 95-97' e kadar arttırılabilir (Hebeda ve ark., 1987). Buna ilaveten yüksek miktarda maltoz

içeren ve bu nedenle maltoz şurubu olarak tanımlanan mısır şurupları ise ısıya dayanıklı  $\alpha$ -amilaz enzimi hidrolizini takiben % 60 oranında maltoz elde edilene dek  $\beta$ -amilaz enzimi ile hidrolize devam edilerek üretilebilir (Kearsley ve Birch, 1985).

Sadece enzimlerin kullanıldığı enzim-enzim hidroliz üretim yöntemi ile yüksek miktarlarda şekere dönüştürülmüş, 65 DE'den fazla, şuruplar elde edilebilir. Nişasta sütü, basit ve/veya yüksek şekerlere, uygun pH ve sıcaklık aralığında ısıya dayanıklı bakteriyel  $\alpha$  amilaz kullanılarak parçalanır. Nişasta şurubu yüksek sıcaklıkta birkaç saat bırakılarak 15-20 DE'ye getirilir. Bu işlem aynı zamanda "dekstrinleşme" olarak da bilinmektedir. Yaklaşık % 27-40 kuru madde içeriğinde olan sıvılaştırılmış nişasta (dekstrin şurubu) soğutulur ve pH'sı ayarlanır. Nişastanın dallanma noktalarını parçalayan "glikoamilaz" veya "glikoamilaz-pullunaz kombinasyonu" gibi enzimlerin ilavesiyle bekletme ve karıştırma sonunda çok fazla glikoz içeren, 93-96 % DE'li, mısır şurupları elde edilebilir. Bu işlem glikoz şekerine tam olarak parçalanmayı ifade etmek amacıyla "sakkarifikasyon" olarak da tanımlanmaktadır. Bu işlemlerden sonra enzim aktivitesini durdurmak için şurup ısıtılır veya pH düşürülür.

Nişastaların enzimatik dönüşümünde iki ana basamak vardır. Bunlar; sıvılaştırma (liquefaction) ve şekerleştirme (saccharafication)'dir. Sıvılaştırma aşamasında nişastanın yapısındaki  $\alpha$  1,4 glikozidik bağları enzimler tarafından hidrolize edilir; böylece, jelin viskozitesi hızlı bir şekilde düşer ve maltodekstrinler üretilir. Maltodekstrinler, glikoamilaz veya bakteriyel/fungal  $\alpha$  amilazlar kullanılarak değişik türden tatlandırıcılara dönüştürülebilirler.

Sakina Khatoon ve arkadaşlarınca yapılan çalışmada (2009), mısır, pirinç ve tapyoka nişastalarının % 20'lik çözeltileri, ısıya dayanıklı  $\alpha$ -amilaz enzim kullanarak, 90 °C de 30 dakika süre ile, hidroliz edilmiştir. DE % 8-12 arasında değişen hidroliz ürünleri elde etmişlerdir. Scanning Electron Micrographs (SEM) kullanılarak nişastanın nano boyuttaki değişimini ve HPLC analizleri ile de oluşan ürünün içinde moleküler ağırlık dağılımını izlemişlerdir. Enzimin etkisi ile katı özelliklerin azaldığı, akışkanlığa olan direncin azaldığı ve ürünün yapıma hızının arttığını belirlemişlerdir. FTIR analizleri ile nişastanın yapısındaki değişimi de spektroskopik olarakta incelemişlerdir. Sadeghi ve Shahidi tarafından yapılan diğer

bir çalışmada (2008) ise, maltodekstrinin endüstriyel üretimi için amilaz Termamyl 2-x enzimi kullanılmıştır. Pilot düzeyde yapılan laboratuvar üretimlerinde, sabit pH'da (6,00) farklı enzim konsantrasyonları (0,2, 0,25 ve 0,3 mL/Kg), farklı sıcaklıkların (60, 65 ve 70 °C) ve reaksiyon sürelerinin (0-300 dk), % DE değerine etkilerini araştırmışlardır. Optimum üretim şartlarını 300 dakika, 0,25 mL/Kg enzim miktarında ve 70 °C sıcaklıkta olduğunu belirtmişlerdir.

### 2.3. Maltodekstrinlerin Genel Özellikleri

Maltodekstrinler, nişasta hidroliz ürünlerinin en önemlilerindedir. Moleküler büyüklükleri bakımından nişasta ve sakkaroz arasında olan ve  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$  genel formülü ile ifade edilen bileşiklerdir (Alexander, 1992). Maltodekstrinler, genellikle mısır nişastasının asit ya da enzimlerle parçalaması ile üretilen beyaz toz yapıda, sakkaritlerin karışımı olan bir üründür. Moleküler ağırlığı polisakkaritlerle ile oligosakkaritler arasında değişmektedir.

Tatsız veya çok az tatlı, suda kolay çözünen ve kolay absorblanabilen polimer yapıdaki maltodekstrinlerin DE 20'den küçüktür. 2 ile 20 glikoz biriminden oluşurlar ve D-glikoz birimleri birbirine  $\alpha$  1-4 glikozidik bağları ile bağlanmışlardır. Maltodekstrinler, maltooligosakkaritler olarak da adlandırılabilirler (Alexander, 1992).

Maltodekstrinler, doğal nişastalardan farklı olarak suda çözünebilirler, yenilebilir hidrokolloidlere göre daha ucuzdurlar ve ağızda yoğun dolgunluk hissi vermektedirler.

Ticari olarak maltodekstrinler dekstroz eşdeğerliklerine göre sınıflandırılırlar. Çizelge 2.4.'de, 15 DE ve 20 DE içerikli maltodekstrinlerin şeker bileşenleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Farklı dekstroz eşdeğerliklerine sahip maltodekstrinlerin şeker bileşenleri

DE	Glikoz (DP <sup>1</sup> 1) %	Maltoz (Disakkarit) (DP2) %	Trisakkarit (DP3) %	Yüksek sakkaritler (DPn) %
15	0,6	4,0	7,0	88,4
20	0,8	5,5	11,0	82,7

<sup>(1)</sup>DP:Polimerleşme Derecesi

1950 yıllarının ortalarında araştırmacılar ilk defa, ticari bir üretim olmamasına rağmen, maltodekstrin terimini kullanmaya başlamışlardır. Maltodekstrinler, bileşiminde maltoz, trisakkarit, tetrasakkarit ve diğer oligasakkaritleri içeren ve  $\alpha$  1,4 glikoz bağları ile bağlı karışımlar olarak tanımlanmıştır. 1957 yılında Corn Industries Research Foundation tarafından maltodekstrin, mısır nişastasının tamamlanmamış hidrolizi ile elde edilen, % 13 katı madde içeriği olan ve susuz dekstroz olarak %28 indirgen şeker içeren, bir ürün olarak tanımlanmıştır (Alexander, 1992).

İlk ticari ürün, 1959 yılında, Amerikan Maize-Products Company tarafından mısır nişastasının asit hidrolizi ile üretilmiştir. 1960'lı yıllarda araştırmacılar  $\alpha$  amilaz ile nişasta hidrolizi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalardan hidrolize edilmiş nişastanın glikoz oranının düşük olmasına rağmen 2-6 DP (polimerleşme derecesi) aralığında şeker içerdiğini görmüşlerdir. Bundan sonraki süreçte maltodekstrinlerin gıda uygulamalarında tatsız ve suda çözünebilir yapılarıyla kıvam artırıcı olarak kullanılmalarına başlanmıştır. Daha sonra, araştırmacılar, düşük DE'li ve az ya da hiç tatlılığı olmayan ürünler yapmışlardır (Alexander, 1992).

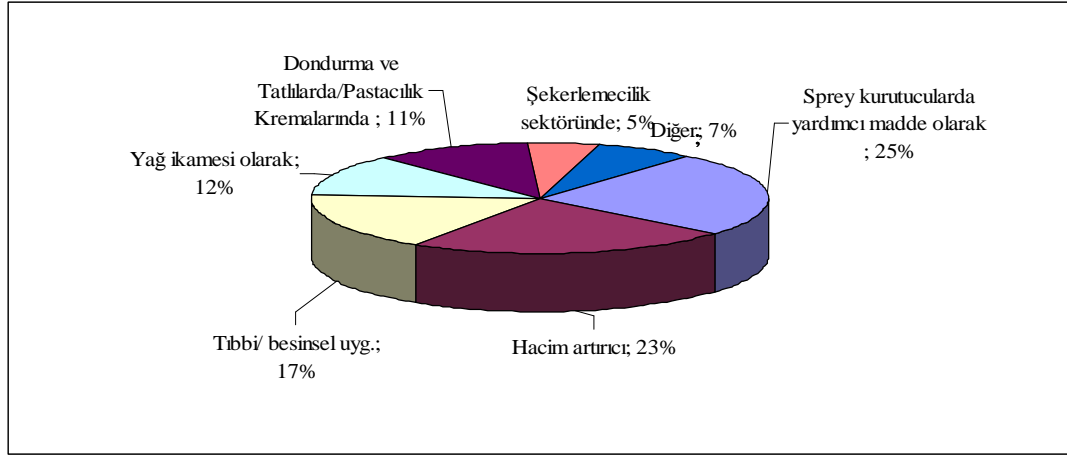
Maltodekstrinler, Food and Drug Administration (FDA) tarafından 1983 yılında: "D-glikoz birimlerinin  $\alpha$  1,4 bağları ile bağlı olduğu ve DE'nin 20'nin altında olduğu tatsız, beyaz toz yapıda, besleyici, mısır nişastasının uygun asit/enzimlerle belli bir oranda hidrolizi ile üretilmiş bir polimer sakkarittir" olarak tanımlanmıştır. FDA, patates veya tapyoka nişastasından yapılan ürünleri, her ne kadar aynı kimyasal özellikte ve benzer proses yapısında olsa da maltodekstrinler kapsamına almamıştır (Alexander, 1992).

Wang ve Wang tarafından yapılan bir çalışmada (2000); mısırdan, patatesten ve pirinçten üretilen ticari maltodekstrinlerin kimyasal yapıları ve fizikokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada; pirinçten üretilen maltodekstrinlerin daha küçük molekül ağırlıklı sakkaritler, patatesten üretilenlerin ise daha büyük molekül ağırlıklı sakkaritler olduğunu ortaya koymuşlardır. Pirinç maltodekstrinlerinin polimerizasyon derecesinin 10'dan az olduğunu ve bu tür yapıların çoğunlukta olduğunu belirtmişlerdir. Patatesten üretilen maltodekstrinlerde polimerizasyon derecesinin 20'den büyük yapıların ağırlıkta olduğunu gözlemişlerdir. Pirinç maltodekstrininde yüksek viskozite gözlemişler ve bu durumun yüksek yağ ve protein oranından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çalışmanın sonucunda fizikokimyasal özelliklerin, yetiştirilme iklimlerine bağlı olduğunu belirlemişlerdir.

#### **2.4. Maltodekstrinlerin Kullanım Alanları**

Maltodekstrinlerin çeşitli sektörlerde kullanımı son otuz yılda hızlı bir büyüme göstermiştir. Maltodekstrinler, özellikle gıda ve ilaç sanayinde geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Gıda uygulamalarında; kıvam arttırıcı, yapıyı iyileştirici, film oluşturucu, koku ve yağ bağlayıcı, oksijen engelleyici, yüzey gerilimi değiştirici, sulu çözeltilerde donma noktasını kontrol edici, özelliklerinden dolayı maltodekstrinlere ilgi duyulmaktadır. Son dönemlerde maltodekstrinler gıda sanayiinde, plastikleştirici materyal olarak da kullanılabilirler. Ayrıca, vitamin, mineral ve renklendirici gibi tabletlerin yüzey kaplamalarında kullanılmaktadır. Maltodekstrinlerin kullanım alanları Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Maltodekstrinlerin kullanım alanları (Alexander, 1992)

#### 2.4.1. Sprey Kurutucularda Yardımcı Madde Olarak

Sprey tip kurutucularda (sprey dryer), kurutma öncesi hazırlanan karışımlarda, maltodekstrinler, yüzey aktif maddeler ve bitkisel zamklarla birlikte kullanılır (Alexander, 1992). Bu sayede kurutmanın kolaylaştırılmasının yanı sıra kaplama (kapsülasyon) da sağlanarak ürünün raf ömrü uzatılır, ayrıca çözünürlüğü ve sıvı fazlarda emülsiyon yapma özelliği artırılır. Böylece, kurutma sonrası toz halde ve uzun ömürlü ürünler elde edilebilmektedir (Bangs ve Reineccius, 1982). Ürünlerin kapsüllendirilmesi ile buharlaşma kayıpları azaltılmakta ve oksitlenmeye karşı kararlı bir yapı oluşturulmaktadır (Kennedy ve Knill, 1995).

#### 2.4.2. Hacim Artırıcı

Hacim artırıcı olarak maltodekstrinler, çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Maltodekstrinler, birçok kurutulmuş ürünlerde özellikle toz haline getirilmiş içecek karışımlarında bir karbonhidrat bileşeni olarak kullanılmaktadır (Hebeda ve ark., 1987). Ayrıca, maltodekstrinler ekstrüzyon ürünlerin yapımında aynı amaçla kullanılmaktadırlar (Alexander, 1992). Savitha ve arkadaşlarınınca yapılan bir çalışmada (2008), sakkaroz ikamesi olarak sukralose (% 0,05) ile birlikte maltodekstrin (% 10 - % 40) kullanarak bisküvi hamurunun reolojik etkilerini

incelemişlerdir. Farinograf su absorpsiyonunun, % 20 maltodekstrin değerine kadar artış gösterdiğini bu değerden sonra azalma yönünde değiştiğini belirtmişlerdir. Maltodekstrin kullanılmayan bisküvi hamuru % 9,9 yayılma gösterirken, % 10, % 20 % 30 ve % 40 oranlarında maltodekstrin eklendiği durumlarda hamurun yayılma oranlarını sırasıyla % 7,1, 7,8, 9,4 ve 10,5 olarak gözlemişlerdir. Sonuç olarak şeker yerine maltodekstrin ve sukrolase'ın birlikte kullanılabilceğini önermişlerdir.

Witczak ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada (2010) ise, gluten içermeyen fırın ürünlerinde nişasta yerine farklı DE değerlerine sahip maltodekstrinler kullanmışlar ve nişastanın alternatifi olarak bu ürünlerde kullanılabilceğini belirtmişlerdir. DE değeri 18-21,8 olan maltodekstrinli ürünlerde ekmek hacminde pozitif değişim olduğunu saklama sırasında kırıntıların önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir. Maltodekstrinin DE değerinin artırılması ile amilopektinin kristallenme entalpisini düşürücü rol oynadığını belirtmişlerdir.

#### **2.4.3. Tıbbi/ Besinsel Uygulamalarda**

İlaç sektöründe maltodekstrinler çok geniş kullanım alanı bulmaktadır. Çocuk mamaları, sütsüz ya da laktoz içermeyen ürünlerde (soya protein bazlı ürünlerde) karbonhidrat kaynağı olarak, ilaç tabletlerinde ilacın kullanılmasını/tüketilmesini kolaylaştıran yapı ve tat vermesi amacıyla kullanılmaktadırlar (Alexander, 1992).

#### **2.4.4. Yağ İkamesi Olarak (Fat Replacer)**

Maltodekstrinler, dondurmalarda, salata soslarında, mayonezlerde, yumuşak margarinlerde, sürülebilir tip kremalarda, unlu mamullerde oluşturdukları yumuşak jel yapısı sayesinde yağların yerine kullanılabilirler. Bu jel, kremi yapıdadır ve ağızda yağa benzer bir doku/tat hissi vermektedir (Alexander, 1992; Hannigan, 1981). Lakshminarayan ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada (2006) ise, kek hamurunda yağ yerine maltodekstrin kullanarak kek hamuru vizkozitesi ve kek kalitesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Yağ yerine yağ miktarına eşit miktarda maltodekstrin eklendiğinde kek hamurunun vizkozitesinin önemli ölçüde azaldığını

gözlemişlerdir. Bu hamurdan hazırlanan keklerin düşük hacim ve kırılğan tekstüre sahip olduğunu belirtmişlerdir. Maltodekstrin miktarının göreceli olarak daha az kullanıldığı keklerde daha iyi sonuçlar gözlemişlerdir.

#### **2.4.5. Dondurma ve Tatlılarda/Pastacılık Kremalarında**

Dondurma, puding, sütsüz kahve beyazlatıcılarında, mousse(köpük yapısında) ve benzeri tatlılar ile son yıllarda pişirilmiş kremaların yerini önemli ölçüde alan pastacılık kremalarında; jel yapının sağlamlığı, sürülmeyi ve yayılmayı kolaylaştırması, çatlama ve renk değişimlerinin önlenmesi gibi amaçlar ile tatlılarda nişasta yerine maltodekstrin kullanılmaktadır (Alexander, 1992).

#### **2.4.6. Şekerlemecilikte**

Bazı şekerlemelerde, maltodekstrinler sakkaroz ve/veya mısır şuruplarının azaltılması amacı ile kullanılabilir. Maltodekstrinlerin kullanılması ile, kurutma süresi hızlandırılmakta, elastikiyet geliştirilmekte, jel tipi şekerlerin yumuşaklığı arttırılmaktadır. Marşmellov ve nugat ürünlerde protein yerine, sert şekerlerde de sakkaroz yerine belli oranlarda maltodekstrinler kullanılabilir (Alexander, 1992).

### **2.5. Maltodekstrin Üretimi**

Maltodekstrinler, nişastanın 5-10 glikoz birim uzunluğundaki polimerlere hidrolizi ile üretilmektedir. Nişastanın cinsi, maltodekstrinlerin fizikokimyasal yapılarına etki eden önemli bir parametredir. Ticari olarak tüketilen 2 farklı maltodekstrin tipi vardır. Bunların DE'leri % 10-15 ve % 16-22 arasındadır. Bu ürünlerin kompozisyonlarındaki farklılık sadece DE ye bağlı değildir; hidroliz yöntemi de önemlidir. Her ne kadar aynı DE'ye sahip olsalar bile, asit ile hidroliz edilen şurupların şeker bileşenleri, enzimle yada asit-enzimle hidroliz edilen maltodekstrinlerden farklıdır. Asit ile hidroliz edilen maltodekstrinler, yüksek

sakkaritleri daha fazla bünyelerinde bulundurdıklarından kolayca retrogradasyona uğramaktadırlar.

Hidrolizasyon işlemi, enzimler, asitler ve bunların kombinasyonları ile yapılabilir. Asit hidrolizasyonla yapılan maltodekstrinler daha çok glikoz içermektedirler. Bu nedenle daha fazla retrogradasyon eğilimi göstermekte, sonucunda da bulanık bir yapının oluşmasına neden olmaktadır. Lineer nişasta parçacıkları, düşük DE'li asit hidroliz ürünlerinde, büyük yapıda olduğundan çözünmez yapılar oluşturur ve sonuçta istenmeyen bulanık solüsyonlar ortaya çıkar. Bazı hidroliz şemaları hem asit hem de enzim hidrolizini içerir. Bulanıklık riskinin az olması ve stoklama esnasında retrogradasyon görülmemesi nedenleriyle maltodekstrin üretiminde bakteriyel  $\alpha$ -amilaz kullanılması tavsiye edilir (Armbruster ve Harjes, 1971; Kennedy ve Knill, 1995). Ticari olarak üretimi gerçekleştirilen maltodekstrinlerde, enzimatik hidroliz prosesi ön plana çıkmaktadır. Nişasta solüsyonu öncelikli olarak bakteriyel  $\alpha$ -amilaz eşliğinde 70-90° C'ye ısıtılarak (nötr pH'da), DE değeri % 2-15 arasına sıvılaştırılır. Daha sonra, sıvılaşmış nişasta, 110-115° C'de otoklavlanarak tamamı ile nişastaların jelleşmesi sağlanır. Sonrasında soğutulur ve PH değeri düşürülerek enzim inaktive edilir.

Yabancı maddeler, safsızlıklar (lif, protein, yağ ve diğer) filtrasyon ile ayrılır. Berraklaştırılmış çözelti daha sonra, vakum evaporatörde konsantre edilerek, en az % 75 kuru maddeye kadar çıkartılır; sonrasında da sprey kurutucu ile kurutulur ve % 3-5 rutubetli beyaz bir toz olarak üretilir.

Önce, nişasta solüsyonu asit katalizi ile hidroliz edilir; DE değeri % 5-15'i yakaladığında nötralizasyon yapılır ve bir sonraki hidroliz basamağına geçilir. Bu basamakta, *Bacillus subtilis* veya *Bacillus mesentericus* bakteriyel  $\alpha$ -amilaz kullanılarak bulanıklık problemi olmayan ve depolama ile retrogradasyon özelliği göstermeyen maltodekstrin elde edilir (Armbruster ve Harjes, 1971). Bu tür sistemler, bulanıklık problemini çözerek düşük higroskopik yapıda ve suda çözünürlük özelliği yüksek maltodekstrinler yapabilmıştır. Bu prosesler için nişastanın kaynağının ve çeşidinin önemi yoktur.

Son zamanlarda, asit hidroliz yöntemiyle maltodekstrin üretimi azalmıştır. Enzim hidroliz yöntemi asit hidroliz yöntemine oranla birçok farklı avantaja sahiptir.

Enzim konversiyonda, asit ile nötralizasyon esnasında oluşan tuzların atılmasına gerek yoktur ve çok geniş bir pH aralığında ve düşük sıcaklıklarda çalışılıyor olması işlemin daha ekonomik ve daha kontrol edilebilir olmasına imkan sağlamaktadır.

Her ne kadar farklı üretim teknikleri olsada maltodekstrinler, günümüzde tek kademe ve çift kademe olarak adlandırılan iki ana farklı işlem ile üretilmektedirler.

### 2.5.1. Tek Kademeli İşlem

Çok yüksek sıcaklıklarda asit ya da enzim kullanılarak nişastanın jelleştirildiği işlemdir. At dişi (dent corn) tipi mısırdan üretilen nişastalar kullanılır ise, 105° C'nin üzerinde, asit ile dönüşüm gerçekleştirilir. Mumlu mısırdan (waxy maize) üretilen nişasta kullanılır ise, 82° C ile 105° C arasında  $\alpha$  amilaz ile dönüşüm sağlanır. Hidrolize edilmiş nişasta daha sonra kapalı tanklara alınarak uygun DE için bekletilir. Sonrasında hidroliz, pH ayarlaması veya ısıl işlem uygulaması ile sonlandırılır. Saflaştırma, konsantre etme ve genelde sprey kurutucu kullanılarak kurutma prosesleri gerçekleştirir.

### 2.5.2. Çift Kademeli İşlem

Yüksek sıcaklıkta (genellikle >105° C), asit ya da enzim kullanılarak jelleştirme/sıvılaştırma yapılır. DE düşük olarak (genellikle <3) ayarlanır. Bu aşama, jet ısıtıcıda, yüksek sıcaklık uygulaması ile nişastanın tamamen jelleşebilmesi için devam eder. pH ayarlaması ve sıcaklığın 82-105° C'ye düşürülmesi ile ikinci dönüştürme basamağı, genelde bakteriyel  $\alpha$  amilaz kullanılarak, istenilen DE değerinde gerçekleştirilir. Sonrasında, enzim inaktive edilir, şurubun rafinasyonundan sonra sprey kurutucu ile kurutma işlemi gerçekleştirilir.

Özellikle, gıda endüstrisine farklı özelliklerde maltodekstrin üreten, birçok üretici firma bulunmaktadır. Ticari maltodekstrinler, genelde asit veya enzimle dönüştürülen ve sprey kurutucuda kurutulan ürünler olarak bilinmektedirler.

## 2.6. Maltodekstrinlerin Özellikleri

Maltodekstrinlerin özellikleri DE ve polimerleşme derecesi olarak ifade edilen hidroliz derecesi yanısıra, enzim uygulamasına göre değişen niteliklerle ifade edilir (Ziesenitz and Siebert, 1987). Maltodekstrinlerin çözünürlükleri, DE değerine ve hidroliz metoduna göre değişir. Aynı DE değerine sahip olsalar da; enzim hidroliz ürünleri, asit hidroliz ürünlerine oranla, yüksek moleküllü sakkaritlerden daha az oranda içerdiklerinden suda daha iyi çözünebilmektedirler. Maltodekstrinler, mısır şuruplarına kıyasla daha düşük higroskopik yapıdadır. Dolayısı ile de; en düşük DE içeriğine sahip olan maltodekstrinler, atmosferdeki nemi absorblama yatkınlığı da en düşük olanlardır.

Maltodekstrinlerin bünyelerindeki yüksek sakkaritlerden dolayı viskozitelerinin yüksek olması bir çok uygulamada istenilen bir özelliktir. Maltodekstrinler tatlılık göstermezler; bu nedenle maltodekstrinlerin yapıya kattıkları en büyük özellik kıvam arttırıcı olmalarıdır. DE değerlerindeki değişiklik ve yoğunluk, maltodekstrinlere farklı özellik ve fonksiyon katmaktadır. Örneğin; yüksek DE'li maltodekstrinler; çözünürlük, kıvam arttırıcılık özellikleri bakımından mısır şuruplarına benzemektedirler. Düşük DE'li maltodekstrinlerdeki nişasta bağ özelliği, yüksek DE'li olanlardaki bağ özelliğine oranla daha aktiftir. Düşük DE'li maltodekstrinler kristal yapıların oluşmasını engellerler. Maltodekstrin yapısındaki farklı şeker polimerlerinin varlığı büyük ve çözünmez yapıdaki kristallerin oluşmasını engeller. Maltodekstrinlerdeki uygun partikül büyüklüğü bir çok gıda maddesinde pürüzsüz ve kremsi bir ağız hissi verecektir.

Maltodekstrinler sağladıkları fonksiyonel özelliklerden dolayı birçok farklı gıda uygulamalarında kullanılabilir. Maltodekstrinlerin fonksiyonları ve DE içeriğine bağlı olarak özelliklerindeki değişimler Çizelge 2.5.'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Maltodekstrinlerin fonksiyonları (Anon., 1998)

Dekstroz Eşdeğeri	Nisasta		Maltodekstrin		
	0	5	10	15	20
Viskozite	←				
Rengin koyulaşması	→				
Yapışkanlık	←				
Donma noktasını düşürme	→				
Nem çekicilik	→				
Tatlılık	→				
Şeker kristallenmesini önleme	←				
Çözünürlük	→				

### 2.6.1. Dekstroz Eşdeğeri (DE)

Nişastanın hidroliz oranını gösteren, kuru madde bazında, indirgen şekerlerin miktarının bir ölçümüdür. Bir diğer ifade ile, DE, maltodekstrin içerisindeki glikoz polimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları hakkında fikir vermektedir. Hidroliz süresi ve derecesi arttıkça, moleküler ağırlık azalmakta ve DE artmaktadır. Ortalama molekül ağırlıklarındaki değişimler oligosakkarit bileşenleri olarak Çizelge 2.6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı ticari maltodekstrinlerin oligosakkarit içerikleri  
(Alexander, 1992)

Ürün	DE	DP-1	DP-2	DP-3	DP-4	DP-5	DP-6	DP-7	DP-8+
Star Dri 5	6,1	0,14	0,93	1,27	0,73	0,53	0,75	0,27	95,53
Lodex 5	7,9	0,27	0,83	1,20	0,73	0,44	0,81	0,21	95,45
MD 10	8,7	0,00	0,31	1,63	0,64	3,44	2,94	0,36	90,58
Maltrin M100	10,8	0,67	2,22	3,20	2,13	2,14	6,45	4,56	78,63
Inamalt 110	11,6	0,57	1,75	2,95	1,52	2,01	3,26	1,81	86,17
LoDex 10	11,7	0,46	1,96	2,53	1,72	1,59	5,46	4,07	82,22
Star Dri 15	15,0	1,12	3,05	4,15	2,22	2,67	9,67	5,63	71,47
Maltrin M150	17,0	0,94	3,41	4,48	2,88	2,97	9,56	5,41	70,25
Inamalt 115	17,2	1,37	4,26	6,07	3,35	5,47	7,23	2,72	69,40

DE değerinin 6'dan % 17'ye çıkması ile DP-1 (glukoz) sıfırdan % 1,37 'ye, DP-2 (maltoz ve diğer disakkaritler) % 0,31'den % 4,26'ya çıkar. DP-8 ve üzeri sakkaritlerin oranı % 95'den % 70'ye düşmüştür. Yoon ve Robyt (2006), *Bacillus macerans* siklomaltodekstrin glukosiltransferaz enzimi kullanarak siklomaltotetraoz, metil  $\alpha$ -D-glukopiranozid, metil  $\beta$ -D-glukopiranozid, fenil  $\alpha$ -D-glukopiranozid ve fenil  $\beta$ -D-glukopiranozid ile maltodekstrin oluşturmak üzere farklı enzim/substrat oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir. Enzimin substrata göre mol oranı 0,5-1,0 aralığında DP değeri 2-17 arasında değişen yüksek moleküllü ürünler yanında daha büyük moleküllü ürünler gözlemişlerdir. Bu oran 1,0-3,0 aralığında değiştirildiğinde 9-17 DP değerlerinin arttığını büyük moleküllerin azaldığını, 3,0'dan daha büyük enzim oranlarında ise 2- 8 DP aralığında olan ürünlerin arttığını büyük moleküllerin kaybolduğunu gözlemlemişlerdir.

### 2.6.2. Viskozite

Genel olarak maltodekstrinler, normal konsantrasyonlarda düşük viskoziteye sahiptirler. Örneğin; 10-15 DE'li, % 40-50 kuru maddeli ürünler 100 cP veya daha düşük viskoziteye sahiptirler. DE azaldıkça viskozite artmaktadır ve düşük DE'li ürünler % 40 kuru maddenin altında binlerce cP büyüklüğünde viskoziteye sahiptir. Dokic ve ark. (1997), enzimle ve asit hidroliz ile üretilebilen, kısa zincirli polimer yapıdaki maltodekstrinleri, tamamı ile kontrol altına alınmış laboratuvar şartlarında, üretmişlerdir. Bu maltodekstrinlerin spesifik optik rotasyon, DE, polimerleşme derecesi, moleküler ağırlık ve türbidite gibi moleküler özelliklerini belirlemişlerdir. Hidroliz türünün etkisi ve çeşitli moleküler özellikler (spesifik optik rotasyon, DE, polimerleşme derecesi, moleküler ağırlık ve türbidite) ile bazı ortak bağımlılıklar (birbirine bağımlı olan parametreler) bu çalışmalarda göz önüne alınmıştır. Çalışma sonucunda, viskozite ile DE arasında lineer bir bağlantının olduğu belirlenmiştir.

Avaltroni ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada, üç farklı mısırdan üretilmiş maltodekstrinin (ve onların karışımlarının), değişik miktarlardaki su içerisinde, kendine has fonksiyonel özelliklerini (viskozite ve cam geçiş sıcaklığı), moleküler ağırlık dağılımından faydalanılarak belirlemişlerdir. Viskozitenin sabit sıcaklıkta

konsantrasyona bağımlılığı Mark–Houwink–Sakurada'nın (katsayısı 0,337 olan) ve Spurlin–Martin–Tennent'in üssel modellemesi birleştirilerek geniş bir konsantrasyon aralığında çalışılabileceğini göstermişlerdir. Viskozite-konsantrasyon ilişkisi ile viskozite-ortalama molekül ağırlığı ilişkisi arasında benzerlik olduğunu gözlemişlerdir.

Dokic-Baucal ve ark. (2003), tarafından yapılan bir çalışmada, farklı maltodekstrinlerin istenilen viskozite, tekstür ve ağız hissini yakalamak amacı ile yağ/su (ayçiçek yağı) emülsiyon sistemindeki dağılım düzeylerini araştırmışlardır. Çalışmada farklı emülsiyonların emülsiyon dinamikleri, hacim değişimleri ve reolojik davranışlarını belirlemişlerdir. Maltodekstrinlerin DE değerleri ve moleküler büyüklükleri, dağılmayı, viskoziteyi ve emülsiyon kararlılığını etkileyen iki önemli parametre olduğunu belirtmişlerdir. Yağ damlacıklarında şekil bozulmaları olduğunu gözlemişler ve bu durumu yağ damlacıkları ve maltodekstrin molekülleri arasında oluşan kimyasal ve fiziksel bağ yapması olarak açıklamışlardır.

### 2.6.3. Kahverengileşme

Kahverengileşme reaksiyonları gıda maddelerinde yüksek oranda indirgen şekerlerin ve proteinlerin olmasından ve yüksek sıcaklıkların uygulanmasından kaynaklı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu özellik DE'nin artması ile artmaktadır. Maltodekstrinlerin indirgen şeker oranları çok düşük seviyelerde olduğu için kahverengileşme reaksiyonları da oldukça yavaş olarak gerçekleşir.

O'Regan ve Mulvihill (2009), maltodekstrin ve sodyum kazeinatı, maillard tipi reaksiyon elde edebilmek için sıcak kuru hava ile etkileştirmişlerdir. Bu karışımı 60 °C sıcaklık ve % 79 bağıl nem bulunan bir ortamda 4 gün boyunca bekletmişlerdir. Karışım üzerinde yapılan analizlerde sodyum kazeinatın fonksiyonel amino gruplarının % 35'inin kaybolduğunu benzer şekilde maltodekstrininde indirgen şeker gruplarının ortalama olarak % 21,5'inin kaybolduğunu belirlemişlerdir. Bu sonuçlara dayanarak maltodekstrin ve sodyum kazeinatın konjügasyon sağlayabildiğini kanıtlamışlardır. Oluşan konjügasyonun suda yağ emülsiyonlarının oldukça stabil olduğunu gözlemişlerdir. Elde edilen

konjügasyonun özel fonksiyonel gıdalarda önemli bir bileşen olarak kullanılabileceğini önermişlerdir.

#### 2.6.4. Bağlayıcı/Yapışkanlık

Maltodekstrinlerin yapışkanlık özellikleri DE'nin artmasıyla birlikte azalmaktadır. Bu özellik karbonhidrat moleküllerinin ortalama büyüklüklerine bağlıdır. Ne kadar küçük olur veya ne kadar nişastadan uzaklaşırlarsa bağlanma /tutunma özelliklerini o oranda kaybetmektedirler. Ayrıca; DE değeri ne kadar düşük olur ise film oluşturma veya kaplama ajanı olarak kullanımları, o oranda artmaktadır (Avaltroni ve ark., 2004).

#### 2.6.5. Donma Noktası Düşümü

Bu özellik dondurulmuş tatlılarda ve belli şekerlemelerde önemli bir özelliktir. Solüsyondaki moleküllerin sayısıyla alakalıdır. DE arttıkça molekül ağırlığı azalmakta ve şeker moleküllerinin sayısı artmaktadır. Ticari ürünlerdeki sakkaroz veya dekstrozun bir kısmının maltodekstrinlerle yer değiştirmesi sonucu ürünün donma noktası, çözünen katıların seviyesi istenilen düzeyde tutularak değiştirilebilmektedir (Sillick ve Gregson, 2010).

#### 2.6.6. Higroskopik (Nem Çekicilik)

DE arttıkça nem çekicilik artmaktadır. Bütün maltodekstrinlerin nem çekme özellikleri düşüktür, bundan dolayı gıda maddelerinde rutubetin belli bir seviyede kalmasını ve toz yapısının korunmasını sağlarlar. Maltodekstrinler, bazı gıdalarda, mısır şurupları ve kurutulmuş mısır şuruplarının yerine kullanılarak, ürünün nem çekme özelliği azaltılmaktadır. Sillick ve Gregson (2010), disakkarit/maltodekstrin karışımlarında kritik su aktivitesini ( $a_w$ ) araştırmışlardır. Bu çalışmada kritik su aktivitesi ( $a_w$ ) çok bileşenli karbonhidrat camlarındaki higroskopik kararlılığın pratik ölçüsü olarak kullanılmıştır. 25° C'deki cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) getirisi için su

aktivitesinin ( $a_w$ ) hangi  $a_w$  nemde olması gerektiğini tanımlamak için  $T_g$  ve  $a_w$  donesi modellenmiştir. Sonuç olarak; moleküler ağırlık arttıkça nem hassasiyetinin azaldığı gözlenmiştir. İkili maltodekstrin/disakkarit sistemlerindeki hidroskopik kararlılık, disakkaritlerin: sukroz<maltoz<trehaloz cam geçiş sıcaklığındaki ile aynı sırada artmıştır. Karışımların  $a_w$  'yi hesaplayabilmek için genel bir denklem önermişlerdir. Karbonhidrat karışımlarının  $a_w$  değerleri; moleküler ağırlığa ve mevcut moleküllerin tipine bağlı olarak değişmektedir.  $a_w$  değeri ile cam geçiş sıcaklığı arasında ilişki olduğunu belirtmişlerdir. Farklı disakkaritler için,  $a_w$  'nin artışı, cam geçiş sıcaklığını da artırmıştır. Zheng ve ark (2006), çapraz bağlanma ve esterleşmenin tapyoka maltodekstrinleri yüzey aktivitesi ve higroskopisiteye etkilerini araştırmışlardır. Tapyoka maltodekstrinleri; tapyoka maltodekstrin (CMD), tapyoka çapraz-bağlı maltodekstrin (CCMD), tapyoka oktenil sukkinik maltodekstrin (COMD) ve tapyoka çapraz-bağlı oktenil sukkinik maltodekstrin (CCOMD) olmak üzere 4 farklı maltodekstrin kullanmışlardır. Higroskopisite DE ve relatif nem (RH) artışına bağlı olarak artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu dört tip maltodekstrin higroskopisitesi, 25° C'de, % 85 RH'de, 10,2 DE ile sırasıyla % 13,42, % 9,89, % 11,80 ve % 8,91 olarak gözlemlenmiştir. Çapraz-bağlanma ve esterleşme higroskopisiteyi % 26,5 ve % 12,1 azaltırken, bunların kombinasyonunun % 33,7 azalttığını belirtmişlerdir. Tapyoka maltodekstrinlerin % 5'lik çözeltilerinin yüzey gerilimleri sırasıyla 67,24 mN/m, 64,61 mN/m, 52,93 mN/m ve 52,21 mN/m olarak belirtmişlerdir. Esterleşmenin yüzey aktivitesine etkisinin çapraz-bağlanmış yapılarla karşılaştırıldığında daha baskın olduğunu belirtmişlerdir.

### 2.6.7. Kristallenmenin Önlenmesi

Kristallenme dondurulmuş tatlılarda ve gıdalarda istenmeyen bir özelliktir. Düşük DE'li, yüksek molekül ağırlıklı maltodekstrinler, kullanılarak kristallenme önlenabilir.

### 2.6.8. Çözünürlük

Her ne kadar, % 5-15 DE aralığındaki maltodekstrinler, birbirlerine yakın özellikte olsalar da, yüksek DE'liler, daha fazla çözünme eğilimindedirler. % 5 DE'li ve at dişi mısırdan üretilen maltodekstrinler, kimi zaman bulanık olabilir ve yüksek katı madde içeriğinde tamamen çözünmeyebilirler. % 5 DE'li mumlu yapıları ise, daha çözünür ve az bulanık /puslu yapıya sahiptirler. Takeiti ve ark (2007), DE değeri % 5-20 arasında değişen farklı molekül büyüklüğündeki maltodekstrinlerin sulu ortamda dağılım prosesini araştırmışlardır. Hızlı çözünme özelliğine etki eden faktörleri incelemişlerdir. Toz halindeki maltodekstrinlerin hızlı çözündüğü ancak topaklanmanın olduğu durumlarda çözünme hızının azaldığını belirlemişlerdir. Maltodekstrinlerin molekül ağırlıkları ve cam geçiş sıcaklıklarının çözünürlüğü etkileyen iki önemli faktör olduğunu belirtmişlerdir.

### 2.6.9. Tatlılık

DE arttıkça nişasta hidrolizleri, daha da tatlı olma eğilimindedirler. Yine de, % 5-15 DE aralığında, maksimum dekstroz içeriği sadece % 1'dir; bu oran çok az bir tatlılık farkına neden olur. Sonuç olarak, tüm maltodekstrinler tatsız/az tatlı bir yapıya sahiptirler. Bu özellik taşıyıcı ve kıvam arttırıcı olarak kullanılan birçok gıda maddesinde bir avantaj olarak kullanılmaktadır. Çoğu aroma maddeleri ve baharatlarda, maltodekstrinler ürüne özgü tadın önüne geçmediği için, maskeleyici olarak kullanılmaktadır (Kearsley ve Dziedzic,1995).

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. Materyal

**Nişasta sütü:** Sunar Mısır A.Ş. tesislerinde mısır şurubu üretiminde kullanılan yaklaşık % 36-37 kuru maddeli, sulu haldeki (kurutulmamış nişasta) kullanılmıştır. Nişasta sütünün diğer özellikleri: 4,0-4,5 pH, sıcaklık yaklaşık 35 ° C, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: 0 ppm.

**Kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>):** Solvaycaso (Fransa) firmasından temin edilen susuz Kalsiyum Klorür (E 509) kullanılmıştır.

**Sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):** Mersin şişecam firmasından temin edilen susuz sodyum karbonat (E-500) kullanılmıştır.

**Enzimler:** alışmada iki farklı alfa amilaz preparatı (Spezyme Fred ve Clearflow AA) kullanılmıştır.

Spezyme Fred (E.C.3.2.1.1): Genencor (Danisco-Danimarka) firmasınca üretilmiştir. *Bacillus licheniformis* kökenlidir. 7,900-12,300 LU/g aktivitesinde ve moleküler ağırlığı ~55 kD (kilodalton) olduğu firma tarafından bildirilmiştir. Yüksek sıcaklığa ve düşük pH'ya dayanıklı, α-D-1,4 glikozidik bağlarını gelişigüzel kırarak jelleşmiş nişastanın viskozitesini düşüren ve çözünebilir dekstrinler/oligosakkaritler üretebilen bir enzimdir. Yapılan denemelerde kullanılan enzim aktivitesi, 9980 LU/g olarak belirlenmiştir ve enzimler; 6-7 ° C soğuk odada muhafaza edilmiştir. Üretici firma prospektüsünde (her ne kadar nişasta sütü cinsi, kuru madde miktarı, sıcaklık gibi etkenlere bağlı olsa da); pH: 5,5- 5,8; enzim konsantrasyonu: 0,57-0,69 kg/MT DS; Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: 50 ppm, reaksiyon süresi: 90-120 dakika olarak belirlenmiştir.

Clearflow AA(E.C.3.2.1.1): Genencor (Danisco-Danimarka) firmasınca üretilmiştir. *Bacillus licheniformis* ve *Bacillus stearothermophilus*'den kökenlidir. 19,750-22,975 LU/g aktivitesinde ve moleküler ağırlığı ~55/59 kD olduğu firma tarafından bildirilmiştir. Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Nişastadaki α-D-1,4 glikozidik bağlarını kırarak etkin bir sakkarifikasyon yapılmasını sağlar. Yapılan denemelerde kullanılan enzim aktivitesi 21280 LU/g olarak belirlenmiştir ve enzimler; 6-7 ° C soğuk odada muhafaza edilmiştir. Üretici firmanın prospektüsünde

(her ne kadar nişasta sütü cinsi, kuru madde miktarı, sıcaklık gibi etkenlere bağlı olsa da); pH: 5,5- 5,8; enzim konsantrasyonu: 0,30-0,45 kg/MT DS; Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: > 5 ppm; reaksiyon süresi: 90-120 dakika (DE<sub>≥</sub> %10) olarak belirlenmiştir.

**İyon değiştiriciler:** Resindion S.r.l. (İtalya) firması tarafından üretilmiş Relite RPS (kuvvetli asidik katyon reçine, divinil benzen (DVB) stiren kopolimeri) ve Relite Ram1 (zayıf bazik anyon reçine, divinil benzen (DVB) stiren kopolimeri) iyon değiştirici reçineler kullanılmıştır. Denemelerde, iyon değiştirme kapasitesi 1,84 eq/ l (Na<sup>+</sup>), özgül ağırlığı 1,22 g/ml olan ve boyut ortalaması 464 µm olan Relite RPS kullanılmıştır. Relite Ram1'in ise; iyon değiştirme kapasitesi, 1,67 eq/ l (Cl<sup>-</sup>), özgül ağırlığı 1,05 g/ml olan ve boyut ortalaması 461 µm olarak belirlenmiştir. Reçineler, iki farklı 1 l'lik cam tüp içerisine (tüp iç hacminin 2/3'ü oranında) eklenmiştir. Denemelerde, ürün, önce katyon iyon değiştiriciden sonra anyon iyon değiştiriciden geçirilmiştir.

**Filtre kağıdı:** Whatman Inc. Florham P.NJ (Amerikan) tarafından üretilmiş 125 mm gözenek çapına sahip kağıt filtre kullanılmıştır.

**Döner buharlaştırıcı:** Heidolph Laborrota 4001 Efficient (Alman) marka ve model cihaz kullanılmıştır.

**Su banyosu:** Memmert (Alman) marka su banyosu kullanılmıştır.

**Vakumlu etüv:** Thermo Hereaus UT 12 marka ve model (Alman) cihaz kullanılmıştır.

**Değirmen:** Retsch marka ZM 200 model değirmen kullanılmıştır, partikül boyutu 250 µm olarak ayarlanmıştır.

### 3.2. Yöntem

Denemelerde, **nişasta sütü pH'sı, kalsiyum klorür miktarı, iki farklı α amilaz çeşidi ve konsantrasyonları, bekletme (sıvılaştırma) süreleri** değişken olarak kullanılarak 32 farklı uygulama (Çizelge 3.2.) ile maltodekstrin üretimi yapılmıştır. Denemeler 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Akış şemasında da belirtildiği gibi (Çizelge 3.1.); çalışmanın ilk bölümü, nişasta sütünün sıvılaştırılma

prosesini de içerecek biçimde işletme koşullarında, filtrasyon ve kurutma aşamalarını içerisine alan süreç ise laboratuvar koşullarında yapılmıştır.

Çizelge 3.1. İşletme ve laboratuvar koşullarında nişastanın hidrolizi ve maltodekstrin eldesi aşamaları

<b>Nişastanın hidrolizi aşaması</b> (İşletme koşullarında)	Nişasta sütü (4,0-4,5 pH, % 36-37 kurumadde, yaklaşık 35 ° C sıcaklık, Ca <sup>++</sup> : 0 ppm)
	Jet ısıtıcı besleme tankında (sürekli olarak karıştırıcı ile karışım yapılmakta), nişasta sütü pH ayarlaması (susuz sodyum karbonat ilavesi): 5,6 ve 6,2
	Jet ısıtıcı besleme tankında nişasta sütüne CaCl <sub>2</sub> ilavesi (Ca <sup>++</sup> : 50 ve 100 ppm )
	Jet ısıtıcı besleme tankında nişasta sütüne enzim ilavesi; a) Clearflow AA : 0,30 ve 0,60 kg/MT DS b) Spezyme Fred : 0,75 ve 1,12 kg/MT DS,
	Nişasta sütünün jet ısıtıcı ile ısıtılması (106 ± 3 ° C),
	Nişasta sütünün bekletme tüplerinde alınması (7-9 dk.),
	Bekletme tanklarında (reaksiyon tanklarında) alıkonma; 80 ve 120 dakika
	Enzim inaktivasyonu, HCl (% 30'lük) ile, pH'nın 4,2 ± 0,2'ye düşürülmesi
<b>Hidrolize nişastanın maltodekstrine dönüştürülmesi</b> (Laboratuvar koşullarında)	Filtrasyon: Numuneler su banyosunda 55 °C' ye soğutulduktan sonra, Whatman filtrede süzülerek, iyon değiştiricilerden (önce katyon sonra ise anyon iyon değiştiriciden) geçirilmiştir.
	Kurutma: Nişasta şurubunun döner evaporatörde yoğunlaştırılmış ve sonrasında vakumlu etüvde, 90°C'de, sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.
	Öğütme: Değirmende, 250 µm büyüklüğüne kadar öğütülmesi.

Çizelge 3.2. Maltodekstrin üretimde kullanılan bileşenler/değişkenler

Deneme	Nişasta sütü pH'sı	Kalsiyum klorür (ppm)	$\alpha$ amilaz enzimi ve konsantrasyonu (kg/ MT DS)	Bekleme süresi (dakika)
1	5,6	50	Spezyme Fred: 0,75	80
2	5,6	50	Spezyme Fred: 0,75	120
3	5,6	50	Spezyme Fred: 1,12	80
4	5,6	50	Spezyme Fred: 1,12	120
5	5,6	50	Clearflow AA: 0,30	80
6	5,6	50	Clearflow AA: 0,30	120
7	5,6	50	Clearflow AA: 0,60	80
8	5,6	50	Clearflow AA: 0,60	120
9	5,6	100	Spezyme Fred: 0,75	80
10	5,6	100	Spezyme Fred: 0,75	120
11	5,6	100	Spezyme Fred: 1,12	80
12	5,6	100	Spezyme Fred: 1,12	120
13	5,6	100	Clearflow AA: 0,30	80
14	5,6	100	Clearflow AA: 0,30	120
15	5,6	100	Clearflow AA: 0,60	80
16	5,6	100	Clearflow AA: 0,60	120
17	6,2	50	Spezyme Fred: 0,75	80
18	6,2	50	Spezyme Fred: 0,75	120
19	6,2	50	Spezyme Fred: 1,12	80
20	6,2	50	Spezyme Fred: 1,12	120
21	6,2	50	Clearflow AA: 0,30	80
22	6,2	50	Clearflow AA: 0,30	120
23	6,2	50	Clearflow AA: 0,60	80
24	6,2	50	Clearflow AA: 0,60	120
25	6,2	100	Spezyme Fred: 0,75	80
26	6,2	100	Spezyme Fred: 0,75	120
27	6,2	100	Spezyme Fred: 1,12	80
28	6,2	100	Spezyme Fred: 1,12	120
29	6,2	100	Clearflow AA: 0,30	80
30	6,2	100	Clearflow AA: 0,30	120
31	6,2	100	Clearflow AA: 0,60	80
32	6,2	100	Clearflow AA: 0,60	120

### **3.2.1. Analiz Yöntemleri**

#### **3.2.1.1. Rutubet Tayini**

Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, B-38 metodu uygulanmıştır. 5 g numune 90 ° C’de Heraus T 12 marka vakumlu etüvde, sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur (Anon., 2006a).

#### **3.2.1.2. pH Tayini**

Mısır şurupları için, Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association (CRA) E-48, nişastalar için CRA B-42 ve sulu haldeki nişastalar için CRA B-44 kullanılmıştır. Analizde WTW 526 marka pH metre ile, 20 °C sıcaklıkta okumalar yapılmıştır (Anon., 2006b).

#### **3.2.1.3 Viskozite Tayini**

Brabender Viskograf cihazı kullanılmıştır. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association B-9, 1985, metodu uygulanmıştır. Bu metotta, % 50 kuru maddedeki numune yaklaşık 35 °C’den 95 °C’ ye, 1 °C/dk sıcaklık artış ayarı ile ısıtılmıştır. Isıtma esnasında viskozite grafiğinde oluşan en yüksek pik noktası cP (santipuz) birim cinsinden viskozite değeri olarak kaydedilmiştir (Anon., 2006c).

#### **3.2.1.4. Dekstroz Eşdeğerinin Belirlenmesi**

Lane ve Eynon metodu kullanılmıştır (Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association (CRA), Metod E-26, 1993). Bu metotta, aldoz ve ketoz şeker miktarları bakırın indirgenmesi prensibine göre belirlenir. Maltodekstrinin % 35’lik çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 15,4 g alınıp 250 mL hacme saf su ile tamamlandı ve bürete aktarıldı. Erlen içerisine 12,5 mL bakır sülfat

çözeltisi ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $70 \text{ gL}^{-1}$ ) ve 12,5 mL sodyum potasyum tartarat ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $346 \text{ gL}^{-1}$ ) çözeltisi eklendikten sonra metilen mavisi indikatörü yanında büretteki maltodekstrin çözeltisi ile kaynama noktasında titre edildi. Örneğin titrasyon sarfiyatı, saf D-Glikoz'un (dekstroz) titrasyonu ile, aynı şartlarda, karşılaştırıldı (Anon., 2006d).

### 3.2.1.5. Şeker Bileşenleri Tayini

HPLC ile şeker bileşenleri belirlenmiştir. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association E-61 metodu (1983) kullanılmıştır (Anon., 2006e). HPLC olarak, Shimadzu marka, RI dedektörlü, mobil fazı ultra saf su olan, 1.0 ml/dk akışta,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  kolon sıcaklığında (Bio Rad Aminex HPX 87 C  $300 \times 7,8$  mm karbonhidrat kolonu) olan enstrümental cihaz kullanılmıştır. Bu yöntemde, 5 briks'e saf su ile seyreltilmiş numune,  $0,20 \text{ }\mu\text{m}$  membran filtreden süzülerek, cihaza enjekte edilmiştir. Dekstroz, früktoz gibi monosakkaritlerin yanı sıra numune içerisindeki disakkaritler ve diğer sakkaritler de belirlenmiştir.

### 3.2.1.6. FT- IR (Fourier Kızıl Ötesi Transferi (Fourier Transform Infrared)) Analizleri

FT-IR analizleri Perkin Elmer 283 model FT-IR ile 500 mg KBr içinde 2 mg maltodekstrin pellet haline getirildi.  $400$  ve  $4000 \text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında 16 tarama (scan) yapılarak % geçirgenlikleri (Transmittance) belirlenmiştir.

### 3.3. İstatistiksel Analizler

İstatistiksel analizlerde; Response Surface Methodology ve Minitab programları kullanılmıştır.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Maltodekstrinlerin, kullanım alanları göz önüne alındığında, en çok öne çıkan kalite parametresi Dekstroz Eşdeğeri (DE) değeridir. DE üzerine etki eden parametrelerin başlıcaları; pH, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu, enzim çeşidi, enzim konsantrasyonu ve reaksiyon süresidir. Araştırmada sözü edilen etkiler incelenmiş ve bu bölümde açıklanmıştır. Ayrıca, elde edilen veriler, matematiksel modeller yardımı ile istatistiki olarak değerlendirilmiştir.

##### 4.1. Maltodekstrin DE'si Üzerine pH Etkisi

Reaksiyon ortamının hidrojen/hidroksil iyonu konsantrasyonu bir başka ifade ile pH'sı, pek çok kimyasal reaksiyonlarda, en önemli parametrelerden biridir. Özellikle enzimatik reaksiyonlarda pH, hayati öneme sahiptir. Enzimlerin protein yapısında olması nedeni ile enzimlerin genelde kararlı yapısını değiştirmeden kaldığı pH aralığı çok geniş değildir (Blanchard, 1992). Çalışmanın bu bölümünde, 5,6 ile 6,2 olmak üzere iki farklı pH'da iki ticari enzimin nişastayı maltodekstrine dönüştürme dereceleri araştırılmıştır. Mitsuiki ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada pH ve sıcaklığın enzimlerin aktivitesi ve kararlılığı üzerine etkilerini belirlemeye çalışmışlardır. *Bacillus* tipi enzimler üzerinde yapılan çalışmada, pH ayarlamaları 1,0 dan 9,0'a değişik tampon çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. pH 5,0-6,0 arasında, enzimatik etkinin mısır ve patates nişasta türlerinin hidrolizi üzerinde daha etkili olduğu belirtmişlerdir. Asgher ve ark.(2007) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise *Bacillus subtilis* kökenli JS-2004 adı verilen  $\alpha$ -amilaz enzimi üretiminde, enzim aktivitesinin pH'nın 5-7 arasında arttığı ve pH 7'de optimum düzeye ulaştığı belirtilmiştir. pH'nın daha da artması ile enzim aktivitesi azalma eğilimi göstermiştir.

Clearflow AA enzimi ile yapılan denemelerde, diğer değişkenler sabit tutulduğu 8 farklı ikili kombinasyonda, pH'nın 5,6'dan 6,2'ye yükselmesi DE'yi artırmıştır (Çizelge 4.1.). Çizelgedeki veriler incelendiğinde; pH'nın 5,6'dan 6,2'ye çıkartıldığı ve diğer değişkenlerden enzim dozajı: 0,6 kg/MTDS, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: 50 ppm, reaksiyon süresi: 80 dakika ve enzim dozajı: 0,6 kg/MTDS,

Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: 50 ppm, reaksiyon süresi: 120 dakika olduğu deney şartlarında DE artışı % olarak en fazla artışı göstermiştir (% 13,7 den 21,1'e ve % 14,8'den 23,1'e). Elde edilen sonuçlara göre, Clearflow AA enzimi için, DE yüzdesinin en düşük (% 10,3) olduğu üretim koşulunda (enzim dozajı: 0,3 kg/MTDS, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: 50 ppm ve reaksiyon süresi: 80 dakika) pH'nın 5,6'dan 6,2'ye çıkartılması sonucu DE değeri yaklaşık % 25,2 oranında artarak 12,9 olmuştur. En yüksek DE değerinin elde edildiği deney koşullarında ise (enzim dozajı: 0,6 kg/MTDS, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: 100 ppm ve reaksiyon süresi: 120 dakika), pH 6,2'de DE değeri 23,2 olarak elde edilmiştir. pH 5,6'da ise 19,8 olan DE değeri, pH 6,2'ye % 17,7 artışla ulaşmıştır. Clearflow AA enzimi ile yapılan çalışmalarda diğer etken parametrelerin aynı tutulduğu, pH değerinin farklı olduğu durumlarda, DE değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretiminde pH ile DE değişimleri

Enzim	Enzim konsantrasyonu kg/MT DS	Ca (ppm)	Süre (dk)	pH	DE (%)
Clearflow AA	0,3	50	80	5,6	10,3
	0,3	50	80	6,2	12,9
	0,3	50	120	5,6	13,3
	0,3	50	120	6,2	15,0
	0,6	50	80	5,6	13,7
	0,6	50	80	6,2	21,1
	0,6	50	120	5,6	14,8
	0,6	50	120	6,2	23,1
	0,3	100	80	5,6	12,5
	0,3	100	80	6,2	14,4
	0,3	100	120	5,6	15,8
	0,3	100	120	6,2	18,0
	0,6	100	80	5,6	18,1
	0,6	100	80	6,2	21,9
	0,6	100	120	5,6	19,8
	0,6	100	120	6,2	23,2

Spezyme Fred enzimi içinde benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.2.). Örneğin DE yüzdesinin en düşük (% 6,5) olduğu üretim koşulunda (enzim dozajı: 0,75 kg/MTDS, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: 50 ppm ve reaksiyon süresi: 80 dakika) pH'nın 5,6'dan 6,2'ye çıkartılması sonucu DE değeri yaklaşık % 50 oranında artarak 9,6 olmuştur. En yüksek DE değerinin elde edildiği deney koşullarında ise (enzim dozajı: 1,12 kg/MTDS, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu: 100 ppm ve reaksiyon süresi: 120 dakika), pH değerinin 5,6'dan 6,2'ye çıkartılması DE değerini 17,2'den 20,6 ya çıkartarak % 19,8'lik artış sağlamıştır. Diğer sonuçlar Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretiminde pH ile DE değişimleri

Enzim	Enzim konsantrasyonu kg/MT DS	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	pH	DE (%)
Spezyme Fred	0,75	50	80	5,6	6,5
	0,75	50	80	6,2	9,6
	0,75	50	120	5,6	8,8
	0,75	50	120	6,2	11,0
	1,12	50	80	5,6	8,2
	1,12	50	80	6,2	13,8
	1,12	50	120	5,6	8,5
	1,12	50	120	6,2	17,6
	0,75	100	80	5,6	12,1
	0,75	100	80	6,2	16,7
	0,75	100	120	5,6	14,2
	0,75	100	120	6,2	18,7
	1,12	100	80	5,6	16,2
	1,12	100	80	6,2	18,4
	1,12	100	120	5,6	17,2
	1,12	100	120	6,2	20,6

Apar ve Özbek (2004) mısır nişastasının *Bacillus* kökenli amilaz enzimi ile hidrolizi sırasında pH'nın hidrolize olan etkisini incelemişler ve pH'nın 5,5'ten 6,0'a artırılması ile enzimin aktivasyonunun arttığını belirlemişlerdir. Benzer şekilde Godfrey ve Reichelt (1983) α-amilazların aktiviteleri için en uygun pH aralığını 5,0-7,5 olarak belirtmişlerdir. Bozik ve ark. (2011) ise α-amilaz enziminin aktivitesinin

pH:6,5'a kadar pH artışı ile arttığını bu pH'dan sonra azaldığını belirtmişlerdir. Yapılan denemelerde, elde edilen veriler her iki  $\alpha$ -amilaz enzimi için incelendiğinde, pH'nın artışı % DE değerini ve nişasta hidrolizini artırdığını söyleyebiliriz. Clearflow AA enzimi için yapılan denemelerde; enzim ve pH'nın ikili etkilerinin % DE üzerine çok fazla olduğunu söyleyebiliriz. pH'nın reaksiyon süresi ve  $Ca^{++}$  konsantrasyonu ile olan ikili etkileşimlerinin ise daha düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir. Spezyme Fred enzimi ile yapılan denemelerde ise; pH'nın ve diğer değişkenlerin artması % DE'yi artırmıştır. pH'nın, reaksiyon süresinin artması ve enzim konsantrasyonunun artması ile, % DE'ye olan etkisi,  $Ca^{++}$  konsantrasyonun artması ile elde edilen etkiden daha fazla olmuştur.

#### 4.2. Maltodekstrin DE'si Üzerine $Ca^{++}$ İyonunun Etkisi

Bazı enzimatik reaksiyonlarda enzim aktivitesini artırmak için çeşitli metal iyonları kullanılmaktadır. Enzimin çeşidi ve yapısına göre değişiklik göstermekle birlikte genel olarak  $Ca^{++}$  metal iyonları enzim aktivitesinin artırmaktadır. Bu nedenle maltodekstrin üretimi çalışmasında  $Ca^{2+}$  metal iyonları 50 ppm ve 100 ppm olmak üzere iki farklı konsantrasyonda kullanılmıştır ve maltodekstrin üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre Clearflow AA konsantrasyonu, pH ve reaksiyon süresinin aynı olduğu koşullarda  $Ca^{++}$  konsantrasyonunun artışı genel olarak, DE değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Bazı denemelerde, bu artış yüksek oranda olmasına rağmen bazılarında ise düşük seviyelerde kalmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibidir. Clearflow AA enzimi, en düşük DE değerinin elde edildiği, enzim konsantrasyonu: 0,3 kg/MTDS, pH değeri: 5,6 ve reaksiyon süresi: 80 dakika olduğu üretim şartlarında  $Ca^{++}$  iyon konsantrasyonunun 50 ppm'den 100 ppm'e çıkartılması sonucu DE'nin 10,3'den 14,4'e yükseldiği, artışın % 39,8 olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. En yüksek DE dönüşümlerinin gerçekleştirildiği deney koşullarında, enzim konsantrasyonu: 1,12 kg/MTDS, pH değeri: 6,2 ve reaksiyon süresi: 120 dakika,  $Ca^{++}$  iyon konsantrasyonunun 50 ppm'den 100 ppm'e çıkartılması ile DE'nin % 0,1'lik farkla % 23,1'den % 23,2'ye yükseldiği gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre ise,  $Ca^{++}$  konsantrasyonunun DE'yi etkilemediği söylenebilir.

Çizelge 4.3. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretiminde Ca<sup>++</sup> ile DE değişimleri

Enzim	Enzim		pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	DE (%)
	konsantrasyonu	Süre (dk)			
Clearflow AA	0,3	80	5,6	<b>50</b>	10,3
	0,3	80	5,6	<b>100</b>	14,4
	0,3	80	6,2	<b>50</b>	12,8
	0,3	80	6,2	<b>100</b>	12,9
	0,6	80	5,6	<b>50</b>	13,7
	0,6	80	5,6	<b>100</b>	18,1
	0,6	80	6,2	<b>50</b>	21,1
	0,6	80	6,2	<b>100</b>	21,9
	0,3	120	5,6	<b>50</b>	13,3
	0,3	120	5,6	<b>100</b>	15,8
	0,3	120	6,2	<b>50</b>	15,0
	0,3	120	6,2	<b>100</b>	18,0
	0,6	120	5,6	<b>50</b>	14,8
	0,6	120	5,6	<b>100</b>	19,8
	0,6	120	6,2	<b>50</b>	23,1
	0,6	120	6,2	<b>100</b>	23,2

Spezyme Fred enzimi içinde benzer şartlarda Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu artışı ile DE değerlerinde artışlar gözlenmiştir (Çizelge 4.4). Genel olarak, diğer değişkenlerin sabit kaldığı ikili kombinasyonlar incelendiğinde, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun artması Spezyme Fred enziminin kullanıldığı denemelerde DE'yi artırmıştır ve Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu etkili olmuştur. Çizelge 4.4'e göre, Spezyme Fred enzimi, en düşük DE değerinin elde edildiği, enzim konsantrasyonu: 0,75 kg/MTDS, pH değeri:5,6 ve reaksiyon süresi: 80 dakika olduğu üretim şartlarında Ca<sup>++</sup> iyon konsantrasyonunun 50 ppm'den 100 ppm'e çıkartılması sonucu % DE'nin 6,5'den 12,1'e (artış % 86,1) yükseldiği gözlenmiştir. En yüksek DE dönüşümlerinin gerçekleştirildiği deney koşullarında (enzim konsantrasyonu: 1,12 kg/MTDS, pH değeri: 6,2 ve reaksiyon süresi: 120 dakika), Ca<sup>++</sup> iyon konsantrasyonunun 50 ppm'den 100 ppm'e çıkartılması ile % DE'nin 17,6'dan 20,6'ya, % 17'lik bir artışla yükseldiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretiminde Ca<sup>++</sup> ile DE değişimleri

Enzim	Enzim konsantrasyonu kg/MT DS	Süre (dk)	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	DE (%)
Spezyme Fred	0,75	80	5,6	<b>50</b>	6,5
	0,75	80	5,6	<b>100</b>	12,1
	0,75	80	6,2	<b>50</b>	9,6
	0,75	80	6,2	<b>100</b>	16,7
	1,12	80	5,6	<b>50</b>	8,2
	1,12	80	5,6	<b>100</b>	16,2
	1,12	80	6,2	<b>50</b>	13,8
	1,12	80	6,2	<b>100</b>	18,4
	0,75	120	5,6	<b>50</b>	8,8
	0,75	120	5,6	<b>100</b>	14,2
	0,75	120	6,2	<b>50</b>	11,0
	0,75	120	6,2	<b>100</b>	18,7
	1,12	120	5,6	<b>50</b>	8,5
	1,12	120	5,6	<b>100</b>	17,2
	1,12	120	6,2	<b>50</b>	17,6
	1,12	120	6,2	<b>100</b>	20,6

Asgher ve ark. (2007) *Bacillus* kökenli (*B. subtilis* JS-2004)  $\alpha$ -amilaz aktivitesi üzerine çeşitli metallerin (Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup> ve Hg<sup>++</sup>) etkisini araştırmışlar ve Ca<sup>++</sup>'nın (2 mM) enzim aktivitesini % 117 oranında artırdığını belirlemişlerdir. Konsula ve Liakopoulou-Kyriakides (2004), *Bacillus subtilis*'den elde edilen  $\alpha$ -amilaz enziminin nişasta hidrolizinde, enzim aktivitesinin optimum olarak 135 C'de gerçekleştiğini, aktiviteninde ortamda bulunan kalsiyum iyonları ile daha da artırılabilirdiğini belirtmişlerdir. 60 ° C'de 2 saat sonunda, enzim aktivitesinin % 84,6'sını korur iken, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun (8mM) ortama eklenmesi ile ilk aktivitenin % 96'sını korumayı başarmıştır. Yaptığımız denemelerde, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun her iki  $\alpha$ -amilaz enziminin aktivitesini ve nişastanın hidroliz oranını etkilediğini söyleyebiliriz. Fakat, genel anlamda, bu etki, Spezyme Fred enziminde daha fazla olmuştur.

### 4.3. Maltodekstrin DE'si Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi

Nişastanın hidrolize edildiği ve istenilen DE değerine ulaşması için bekletildiği reaksiyon süresi, maltodekstrin kalitesini etkileyen en önemli süreçlerden biridir. Bu hidroliz aşamasından sonra en yüksek dekstroz içerikli şurup elde edilmek istenmektedir (Blanchard, 1992).

Çizelge 4.5. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretiminde reaksiyon süresi ile DE değişimleri

Enzim	Enzim konsantrasyonu kg/MT DS	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	DE (%)
Clearflow AA	0,3	5,6	50	<b>80</b>	10,3
	0,3	5,6	50	<b>120</b>	13,3
	0,3	5,6	100	<b>80</b>	14,4
	0,3	5,6	100	<b>120</b>	15,8
	0,6	5,6	50	<b>80</b>	13,7
	0,6	5,6	50	<b>120</b>	14,8
	0,6	5,6	100	<b>80</b>	18,1
	0,6	5,6	100	<b>120</b>	19,8
	0,3	6,2	50	<b>80</b>	12,9
	0,3	6,2	50	<b>120</b>	15,0
	0,3	6,2	100	<b>80</b>	12,5
	0,3	6,2	100	<b>120</b>	18,0
	0,6	6,2	50	<b>80</b>	21,1
	0,6	6,2	50	<b>120</b>	23,1
	0,6	6,2	100	<b>80</b>	21,9
	0,6	6,2	100	<b>120</b>	23,2

Çalışmanın bu bölümünde nişasta ile iki farklı  $\alpha$ -amilaz enziminin maltodekstrin üretiminde, DE üzerine, 80 dakika ve 120 dakika olarak belirlenen reaksiyon sürelerinin etkinliği araştırılmıştır.

Clearflow AA enzimi için diğer reaksiyon parametreleri sabit tutulduğunda tüm değişik şartlar için reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak DE değerlerinde artışlar olduğu fakat bu artışların etkili düzeyde olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.5.). Örneğin, enzim konsantrasyonunun 0,3 kg/MTDS, pH değerinin 5,6 ve Ca<sup>++</sup>

konsantrasyonunun 50 ppm olduğu üretim şartlarında (en düşük DE dönüşümünün elde edildiği şartlar) reaksiyon süresinin 80 dakikadan 120 dakikaya çıkartılması sonucu % DE değerinin 10,3'den 13,3'e yükseldiği (artış oranı, % 29,1) gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretiminde reaksiyon süresi ile DE değişimleri

Enzim	Enzim konsantrasyonu kg/MT DS	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	DE (%)
Spezyme Fred	0,75	5,6	50	<b>80</b>	6,5
	0,75	5,6	50	<b>120</b>	8,8
	0,75	5,6	100	<b>80</b>	12,1
	0,75	5,6	100	<b>120</b>	14,2
	1,12	5,6	50	<b>80</b>	8,2
	1,12	5,6	50	<b>120</b>	8,5
	1,12	5,6	100	<b>80</b>	16,2
	1,12	5,6	100	<b>120</b>	17,2
	0,75	6,2	50	<b>80</b>	9,6
	0,75	6,2	50	<b>120</b>	11,0
	0,75	6,2	100	<b>80</b>	16,7
	0,75	6,2	100	<b>120</b>	18,7
	1,12	6,2	50	<b>80</b>	13,8
	1,12	6,2	50	<b>120</b>	17,6
	1,12	6,2	100	<b>80</b>	18,4
	1,12	6,2	100	<b>120</b>	20,6

Bunun yanı sıra ise; enzim konsantrasyonunun 0,3 kg/MTDS, pH değerinin 6,2 ve Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun 100 ppm olduğu üretim şartlarında, reaksiyon süresinin 80 dakikadan 120 dakikaya çıkartılması sonucu % DE değerinin 12,5'den 18,0'a yükseldiği (artış oranı, % 44,0) gözlenmiştir. Bu artış oranı yüzdesel anlamda gerçekleşen en yüksek orandır. Diğer ikili kombinasyonlardaki artışlar daha düşük seviyelerde kalmış ve reaksiyon süresinin etkisi düşük olarak gerçekleşmiştir. En yüksek DE dönüşümlerinin gerçekleştirildiği deney koşullarında (enzim konsantrasyonu: 0,6 kg/MTDS, pH değeri: 6,2 ve Ca<sup>++</sup> iyon konsantrasyonunun 100 ppm olduğu deney şartlarında), reaksiyon süresinin 80 dakikadan 120 dakikaya

çıkartılması ile % DE değerinin 21,9'dan 23,2'ye (artış oranı, % 5,9) yükseldiği gözlenmiştir.

Spezyme Fred enzimi içinde benzer şartlarda reaksiyon süresinin artışı ile DE değerlerinin tamamında artışlar gözlenmiştir (Çizelge 4.6.); fakat bu artışlar, çok belirgin düzeylerde gerçekleşmemiştir. Üretim şartlarının, enzim dozajı 0,75 kg/MTDS, pH değerinin 5,6 ve Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun 50 ppm olduğu durumda reaksiyon süresinin 80 dakikadan 120 dakikaya çıkartılması sonucu % DE değeri 6,5'den 8,8'e yükseldiği (artış oranı, % 35,4) belirlenmiştir. En yüksek DE dönüşümlerinin gerçekleştirildiği deney koşullarında (enzim konsantrasyonu 1,12 kg/MTDS, pH değeri 6,2 ve Ca<sup>++</sup> iyon konsantrasyonunun 100 ppm olduğu deney şartlarında), reaksiyon süresinin 80 dakikadan 120 dakikaya çıkartılması ile % DE, % 12'lik artışla 18,4'ten 20,6'ya yükseldiği gözlenmiştir. Diğer sonuçlar, Çizelge 4.6.'da detaylı bir şekilde gösterilmiştir

Asgher ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada, *Bacillus* kökenli  $\alpha$ -amilaz enziminin mısır, patates ve buğday nişastaları hidroliz oranlarının zamanla artarak % 30 ile % 60 arasındaki değerlere, 3 saat sonunda, ulaştığını belirtmişlerdir. Baks ve ark. (2008), *B. licheniformis*'den elde edilen  $\alpha$ -amilaz enziminin değişik konsantrasyonlarda buğday nişastanın (% 62 kuru maddede, 90° C ve 70 ppm CaCl<sub>2</sub>) hidrolizinde kullanmış ve hidroliz süresi olarak adlandırdığı reaksiyon süresi boyunca % DE'deki değişimleri incelemişlerdir. Reaksiyon süresi olarak 2 saat sonunda, % DE değerlerinin optimum düzeyde olduğunu, 24 saate kadar olan süreçte ise azda olsa % DE değerinde artış olduğunu fakat proses optimizasyonu ve endüstriyel üretim için 2 saat sonrası sürenin uygulanabilir olmadığını belirlemişlerdir. Apar ve Özbek (2007), yaptıkları çalışmada *Bacillus* kökenli  $\alpha$ -amilaz enziminin inaktivasyonu esnasında, reaksiyon süresinin enzim aktivitesini etkilediğini, 90 dakika sonunda, enzim aktivitesinin % 14,7 ve nişasta hidroliz oranının % 50 olduğunu belirlemişlerdir

Reaksiyon süresinin Clearflow AA ve Spezyme Fred enzimleri ile yapılan denemelerde, % DE üzerine etkilerinin her iki  $\alpha$ -amilaz enzimi içinde düşük kaldığını söyleyebiliriz. Reaksiyon süresindeki artış % DE değerini artırsa da bu oran

çok bariz olarak ortaya çıkmamıştır. Üretimin optimizasyonu ve maliyet anlamında 80 dakika süre ile reaksiyon süresini belirlemek doğru olacaktır.

#### 4.4. Maltodekstrin DE'si Üzerine Enzim Konsantrasyonunun Etkisi

Dengeye ulaşmış bir kimyasal tepkimeye dışarıdan müdahale edilirse tepkime Le Chatelier Prensibi gereğince yeni bir denge kurmak üzere kendi içinde düzenlemeye gider. Eğer tepkimeye girenler yönünde müdahale edilir reaktiflerin konsantrasyonu artırılırsa kimyasal tepkime daha fazla ürün oluşturma yönünde tekrar düzenlenir (Dmitriev, 2007). Çalışmanın bu bölümünde nişastadan maltodekstrin üretiminde enzim konsantrasyonunun artırılması sonrası DE değerlerindeki değişimler incelenmiştir.

Clearflow AA enzimi için enzim konsantrasyonları 0,3 kg/MTDS ve 0,6 kg/MTDS olmak üzere iki düzeyde değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Enzim konsantrasyonun artırıldığı ve diğer değişkenlerin sabitlendiği ikili kombinasyonların hepsinde % DE değerinde artışlar olmuştur. En düşük DE değerinin elde edildiği deney koşullarında (pH değeri: 5,6,  $Ca^{++}$  konsantrasyonu: 50 ppm ve reaksiyon süresi: 80 dakika) enzim konsantrasyonu 0,3 kg/MTDS'dan 0,6 kg/MTDS'a çıkartılması sonucu % DE değerinin 10,3'den 13,7'ye, % 33,0'lik artışla, yükseldiği gözlenmiştir. Yine deney koşullarının, pH değeri: 6,2,  $Ca^{++}$  konsantrasyonu: 100 ppm ve reaksiyon süresi: 120 dakika olduğu durumda, enzim konsantrasyonunun 0,3 kg/MTDS'dan 0,6 kg/MTDS'a çıkartılması sonucu % DE değerinin 18,0'den 23,2'ye yükselerek ( artış oranı, % 28,9) en yüksek DE dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Diğer durumlar için DE sonuçları Çizelge 4.7.'de görülebilir.

Çizelge 4.7. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretiminde enzim konsantrasyonu ile DE değişimleri

Enzim	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	Enzim	
				konsantrasyonu kg/MT DS	DE (%)
Clearflow AA	5,6	50	80	<b>0,3</b>	10,3
	5,6	50	80	<b>0,6</b>	13,7
	5,6	50	120	<b>0,3</b>	13,3
	5,6	50	120	<b>0,6</b>	14,8
	5,6	100	80	<b>0,3</b>	14,4
	5,6	100	80	<b>0,6</b>	18,1
	5,6	100	120	<b>0,3</b>	15,8
	5,6	100	120	<b>0,6</b>	19,8
	6,2	50	80	<b>0,3</b>	12,9
	6,2	50	80	<b>0,6</b>	21,1
	6,2	50	120	<b>0,3</b>	15,0
	6,2	50	120	<b>0,6</b>	23,1
	6,2	100	80	<b>0,3</b>	12,5
	6,2	100	80	<b>0,6</b>	21,9
	6,2	100	120	<b>0,3</b>	18,0
	6,2	100	120	<b>0,6</b>	23,2

Spezyme Fred enzimi içinde benzer şartlarda enzim konsantrasyonunun artışı ile DE değerlerinde artışlar olmasına rağmen özellikle pH ve Ca<sup>++</sup> konsantrasyonun düşük olduğu denemelerde, enzim konsantrasyonunun artırılması % DE üzerinde etkili olmamıştır (Çizelge 4.8.). Üstelik; pH değerinin 5,6, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun 50 ppm ve reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu durumda, enzim dozajı 0,75 kg/MTDS'dan 1,12 kg/MTDS'ye çıkartılması sonucu % DE değerinde azda olsa düşüş gözlenmiştir. Diğer veriler incelendiğinde; pH değerinin 5,6, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun 50 ppm ve reaksiyon süresinin 80 dakika olduğu durumda, enzim dozajı 0,75 kg/MTDS'dan 1,12 kg/MTDS'ye çıkartılması sonucu % DE değeri 6,5'ten 8,2'ye, % 26,2 artışla, yükseldiği belirlenmiştir. En yüksek DE dönüşümü ise (pH değerinin 6,2, 100 ppm ve reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu durumda), enzim dozajının 0,75 kg/MTDS'dan 1,12 kg/MTDS'ye çıkartılması ile elde edilmiştir (% DE değeri 18,7'den 20,6'ya, artış oranı % 10,2). Diğer sonuçlar, Çizelge 4.8.'de detaylı bir şekilde gösterilmiştir

Çizelge 4.8. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretiminde enzim konsantrasyonu ile DE değişimleri

Enzim	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	Enzim	
				konsantrasyonu kg/MT DS	DE (%)
Spezyme Fred	5,6	50	80	<b>0,75</b>	6,5
	5,6	50	80	<b>1,12</b>	8,2
	5,6	50	120	<b>0,75</b>	8,8
	5,6	50	120	<b>1,12</b>	8,5
	5,6	100	80	<b>0,75</b>	12,1
	5,6	100	80	<b>1,12</b>	16,2
	5,6	100	120	<b>0,75</b>	14,2
	5,6	100	120	<b>1,12</b>	17,2
	6,2	50	80	<b>0,75</b>	9,6
	6,2	50	80	<b>1,12</b>	13,8
	6,2	100	80	<b>0,75</b>	16,7
	6,2	100	80	<b>1,12</b>	18,4
	6,2	50	120	<b>0,75</b>	11,0
	6,2	50	120	<b>1,12</b>	17,6
	6,2	100	120	<b>0,75</b>	18,7
	6,2	100	120	<b>1,12</b>	20,6

Apar ve Özbek (2004), mısır nişastasının  $\alpha$ -amilaz enzimi ile hidrolizi sırasında enzim konsantrasyonu 0,2 gL<sup>-1</sup>'den 1,8 gL<sup>-1</sup>'e çıkartmaları sonucu hidroliz oranının % 15'ten % 55'e çıktığını gözlemişlerdir. Fakat, enzim konsantrasyonun 1,6 gL<sup>-1</sup> üzerine çıktığında nişasta hidrolizinde gözle görülür artış gözlenmemiştir.

Yapılan denemelerde, elde edilen veriler her iki  $\alpha$ -amilaz enzimi için incelendiğinde, enzim konsantrasyonunun artışı, % DE değerini ve nişasta hidrolizini artırdığını söyleyebiliriz. Clearflow AA enzimi için yapılan denemelerde; enzim ve pH'nın ikili etkilerinin % DE üzerine etkilerinin, Spezyme Fred'e oranla, daha fazla olduğu görülmektedir. Clearflow AA'nın reaksiyon süresi ve Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu ile olan ikili etkileşimlerinin ise daha düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir. Spezyme Fred enzimi ile yapılan denemelerde ise; pH'nın ve zamanın birlikte; ayrıca pH'nın ve enzim konsantrasyonunun birlikte, % DE üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Spezyme Fred enzimi için; pH'nın, reaksiyon süresinin artması ve enzim konsantrasyonunun artması ile % DE'ye olan etkisi, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun artması ile elde edilen etkiden daha fazla olmuştur.

#### 4.5. Maltodekstrin Üretiminde Oluşan Ürünlerin HPLC Analizi ile DPn, Trisakkarit, Disakkarit ve Monosakkarit Kompozisyonlarının Belirlenmesi

Maltodekstrin üretiminde elde ettiğimiz numunelerin HPLC kromatogramları ile incelenmesinde elde ettiğimiz veriler aşağıda detaylandırılmıştır. Her bir deneme için HPLC'deki şeker bileşenleri ve kromatogramları belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. Clearflow AA enzimi ile üretilen maltodekstrinlerin üretim şartlarına bağlı olarak elde edilen % DE ve şeker bileşenleri sonuçları

Enzim ve konsantrasyonu (kg/MT DS)	Değişkenler			Maltodekstrin Analiz Sonuçları				
	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	DE (%)	HPLC Şeker Bileşenleri			
					DPn	DP3	DP2	DP1
Clear flow : 0.3	5,6	50	80	10,3	93,7	4,4	1,7	0,2
Clear flow : 0.3	5,6	50	120	13,3	90,5	6,5	2,7	0,3
Clear flow : 0.3	5,6	100	80	14,4	88,4	7,8	3,4	0,6
Clear flow : 0.3	5,6	100	120	15,8	87,3	8,2	4,0	0,4
Clear flow : 0.3	6,2	50	80	12,9	91,1	6,1	2,6	0,3
Clear flow : 0.3	6,2	50	120	15,0	88,2	7,7	3,7	0,4
Clear flow : 0.3	6,2	100	80	12,5	90,9	6,1	2,6	0,3
Clear flow : 0.3	6,2	100	120	18,0	84,6	10,1	4,8	0,5
Clear flow : 0.6	5,6	50	80	13,7	89,7	7	3,0	0,3
Clear flow : 0.6	5,6	50	120	14,8	88,8	7,5	3,3	0,4
Clear flow : 0.6	5,6	100	80	18,1	85,8	9,1	4,5	0,5
Clear flow : 0.6	5,6	100	120	19,8	82	11	6,2	0,7
Clear flow : 0.6	6,2	50	80	21,1	80,2	11,6	7,1	1,0
Clear flow : 0.6	6,2	50	120	23,1	76,4	13,2	9,0	1,3
Clear flow : 0.6	6,2	100	80	21,9	79,6	12,2	7,2	1,0
Clear flow : 0.6	6,2	100	120	23,2	77,5	13	8,3	1,2

Maltodekstrinlerin içerisindeki şeker bileşenlerinin konsantrasyonu, hem % DE değerini belirlemektedir hem de maltodekstrinlerin, çözünürlük, tatlılık, akışkanlık gibi kalite ve karakteristik özelliklerini ortaya koymaktadır. Çizelge 4.9. ve Çizelge 4.10.'da Clearflow AA ve Spezyme Fred enzimleri için yapılan denemelerde elde edilen HPLC verileri bulunmaktadır.

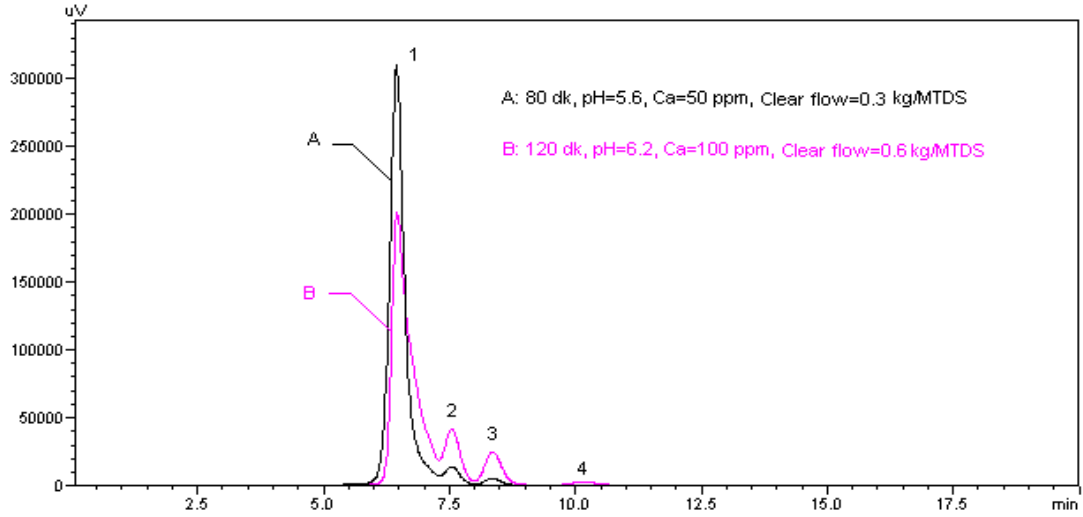
Çizelge 4.10. Spezyme Fred enzimi ile üretilen maltodekstrinlerin üretim şartlarına bağlı olarak elde edilen % DE ve şeker bileşenleri sonuçları

Değişkenler				Maltodekstrin Analiz Sonuçları				
Enzim ve konsantrasyonu (kg/MT DS)	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	DE (%)	HPLC Şeker Bileşenleri			
					DPn	DP3	DP2	DP1
Spezyme Fred: 0.75	5,6	50	80	6,5	97	2	0,9	0,1
Spezyme Fred: 0.75	5,6	50	120	8,8	95,1	3,1	1,7	0,2
Spezyme Fred: 0.75	5,6	100	80	12,1	92,1	5,1	2,7	0,2
Spezyme Fred: 0.75	5,6	100	120	14,2	90,4	6,1	3,4	0,2
Spezyme Fred: 0.75	6,2	50	80	9,6	94,7	3,5	1,6	0,2
Spezyme Fred: 0.75	6,2	50	120	11	93,3	4,3	2,1	0,3
Spezyme Fred: 0.75	6,2	100	80	16,7	88,1	8,1	3,4	0,4
Spezyme Fred: 0.75	6,2	100	120	18,7	84,7	8,8	5,8	0,7
Spezyme Fred: 1.12	5,6	50	80	8,2	95,9	2,8	1,3	0,2
Spezyme Fred: 1.12	5,6	50	120	8,5	95,7	2,8	1,1	0
Spezyme Fred: 1.12	5,6	100	80	16,2	88,1	8,1	3,4	0,4
Spezyme Fred: 1.12	5,6	100	120	17,2	87,3	7,9	4,2	0,6
Spezyme Fred: 1.12	6,2	50	80	13,8	89,9	6,5	3,1	0,5
Spezyme Fred: 1.12	6,2	50	120	17,6	84,9	9,4	4,9	0,7
Spezyme Fred: 1.12	6,2	100	80	18,4	83,4	10,8	5,1	0,7
Spezyme Fred: 1.12	6,2	100	120	20,6	80,8	12,2	6,1	0,9

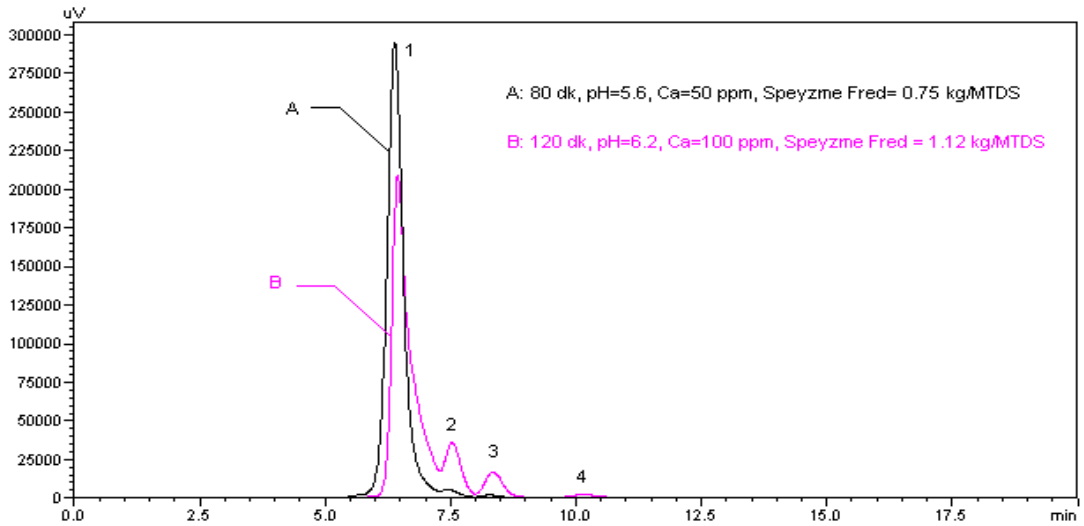
Clearflow AA ve Spezyme Fred enzimleri ile yapılan denemelerde, Çizelge 4.9. ve Çizelge 4.10.'da belirlenen veriler incelendiğinde, DPn olarak adlandırdığımız yüksek sakkaritlerin miktarsal olarak DE değerleri ile ters orantılı olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında diğer trisakkarit, disakkarit ve monosakkarit miktarlarının DE artışları ile doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Örneğin; Spezyme Fred için, % DE 6,5 iken DPn:97, DP3:2, DP2:0,9 ve DP1:0,1'dir. % DE 20,6 iken ise DPn: 80,8, DP3:12,2, DP2: 6,1 ve DP1: 0,9'dir. Kennedy ve ark. (1995), 15 DE ve 20 DE maltodekstrinlerin şeker kompozisyonlarını sırası ile: 15 DE için; DP1: 0,6, DP2: 4,0, DP3: 7,0 ve DPn: 88,4; 20 DE için: DP1: 0,8, DP2: 5,5, DP3: 11,0 ve DPn: 82,7 olarak belirlemişlerdir. Bu veriler; hem Spezyme Fred hem de Clearflow AA için elde ettiğimiz yakın DE'li denemelerdeki verilere oldukça yakındır.

HPLC kromatogramları arasındaki farkı ve maltodekstrin yapısındaki şeker bileşenlerinin değişimini tam olarak ortaya koyabilmek için en düşük ve en yüksek

% DE değerine sahip kromatogramlar Şekil 4.1.'de incelendiğinde, Clearflow AA için, en düşük DE ve en yüksek DE değerine sahip olan reaksiyon şartları HPLC kromatogramında 1 ile belirtilen DPn pikinin diğer sakkaritler içerisindeki oranı % 93,7 den % 77,5 değerine düştüğü gözlenmiştir.



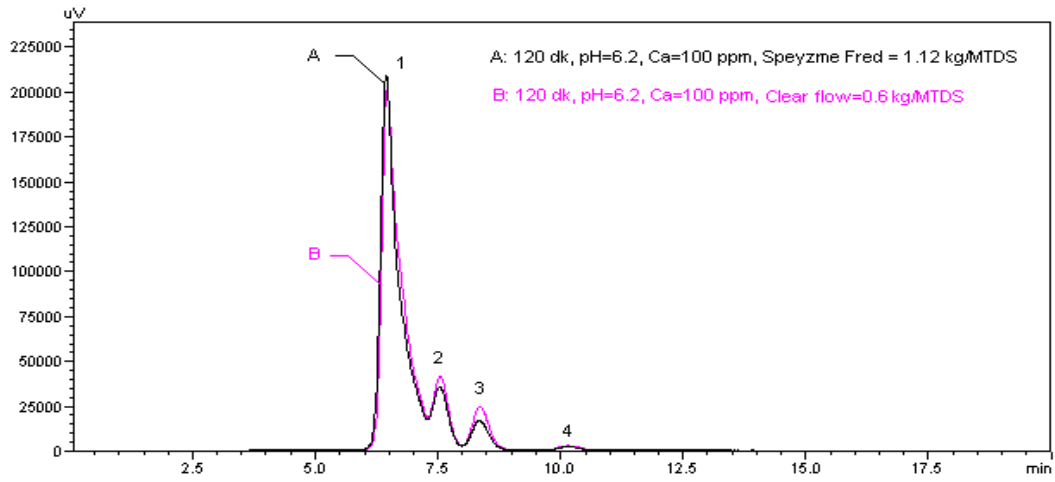
Şekil 4.1. Nişastadan Maltodekstrin üretiminde Clearflow AA enzimi tarafından en düşük ve en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin HPLC kromatogramları (1: DPn, 2: Trisakkarit, 3: Disakkarit, 4: Monosakkarit)



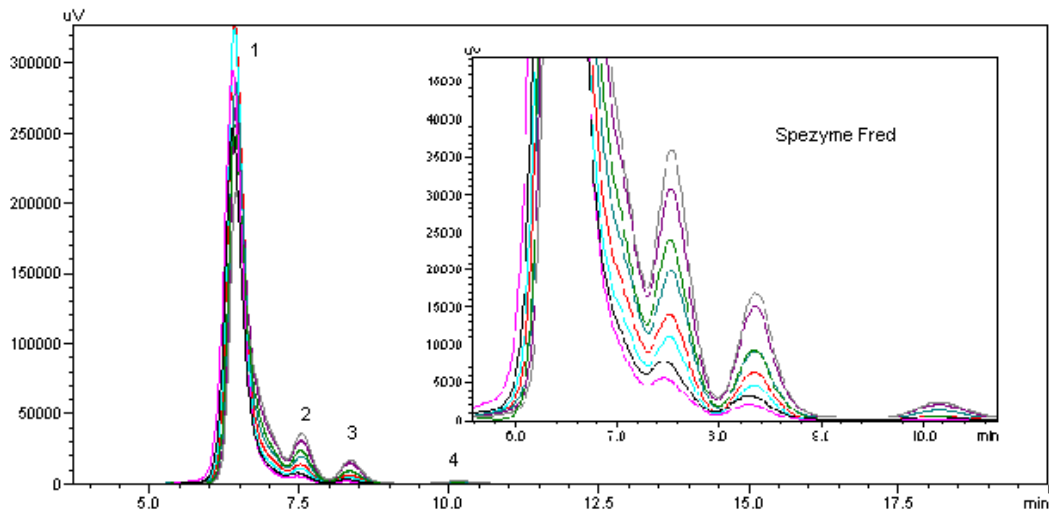
Şekil 4.2. Nişastadan Maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred enzimi tarafından en düşük ve en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin HPLC kromatogramları (1:DPn, 2: Trisakkarit, 3: Disakkarit, 4: Monosakkarit)

DPn pikinin diğer sakkaritler içerisindeki oranı % 93,7 den % 77,5 değerine düştüğü gözlenmiştir.

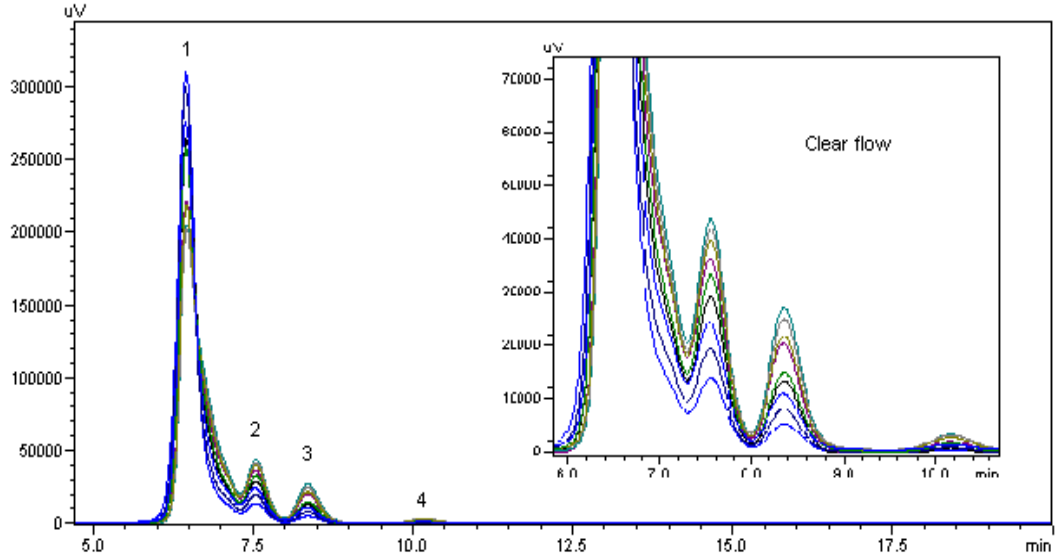
Clearflow AA enzimi için DPn (% 97,01 den % 80,8)değerine gerilemiştir (Şekil 4.2.). Her iki enzim, Clearflow AA ve Spezyme Fred için en yüksek DE değerinin elde edildiği maltodekstrinlerin HPLC analizleri karşılaştırıldığında DPn değeri açısından birbirine yakınlık gösterdiği, diğer sakkaritler açısından ise Clearflow AA'nın daha iyi olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. Maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred ve Clearflow AA enzimleri tarafından en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin HPLC kromatogramları



Şekil 4.4. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred enzimi çalışmalarında seçilen reaksiyon şartları için DPn azalışı ve diğer şekerlerin artışı belirten HPLC kromatogramları



Şekil 4.5. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Clearflow AA enzimi çalışmalarında seçilen reaksiyon şartları için DPn azalışı ve diğer şekerlerin artışını belirten HPLC kromatogramları

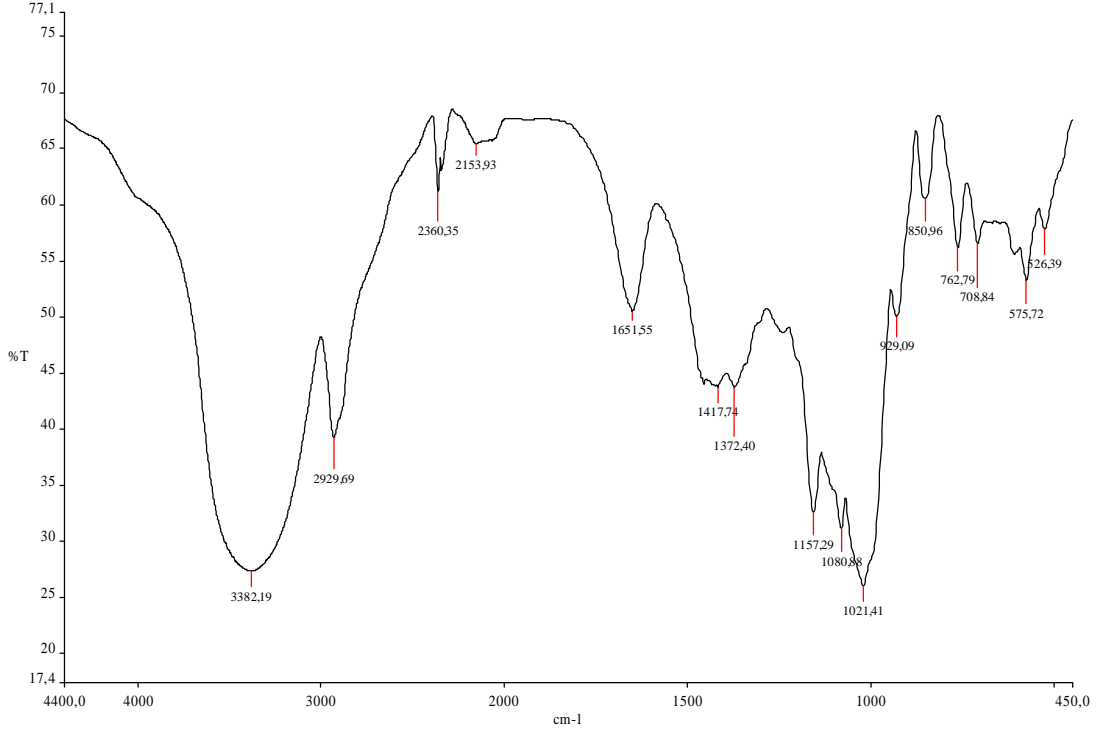
#### 4.6. Maltodekstrin FTIR Analizleri

FTIR analizleri maltodekstrinler arasındaki yapısal farklılıkları ortaya koymak için yapılmıştır. Maltodekstrinin FTIR spektrumu, örnek olarak, Şekil 4.6.'da görüldüğü şekilde oluşmuştur. Çalışmada FTIR spektrumu analiz edilen maltodekstrinlerden biri FTIR analizlerindeki yorumlamalara yardımcı olmak amacıyla Şekil 4.6.'da verilmiştir. Maltodekstrin FTIR spektrumunda OH fonksiyonel gruplarına karşılık gelen titreşim bandları  $3380\text{ cm}^{-1}$  frekansında şiddetli ve geniş bir pik vermektedir. Absorpsiyon bandının geniş ve şiddetli olması bu fonksiyonel grubun konsantrasyonunun çok fazla olduğunu belirtmektedir. Benzer şekilde  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  absorpsiyon bandları simetrik ve asimetric  $\text{CH}_2$  gruplarının titreşim ve gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.  $1500\text{ cm}^{-1}$  frekansının altında kalan bölge pek çok araştırmacı tarafından “parmakizi bölgesi olarak tanımlanmasına rağmen (De Giacomo ve ark., 2008) hangi fonksiyonel gruplara ait olduğu yeterince aydınlatılamamıştır.  $1200\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  bölgesi glikozidik bağların absorpsiyonu olarak tanımlanmıştır. Her ne kadar maltodekstrin yapısında hapsolan su moleküllerinin spesifik titreşim aralığı  $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  bölgesi tanımlansa da  $2000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$

bölgesindeki absorpsiyon bandlarının su moleküllerinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Karbonhidrat polimerlerinin genel absorpsiyon band aralığı olan 860-1300  $\text{cm}^{-1}$ , COH fonksiyonel gruplarının C-C ve C-O gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. 1022  $\text{cm}^{-1}$  ve 1047  $\text{cm}^{-1}$  absorpsiyon bandları sırasıyla spesifik C(4)-O ve C(1)-H bağ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır (De Giacomo ve ark., 2008).

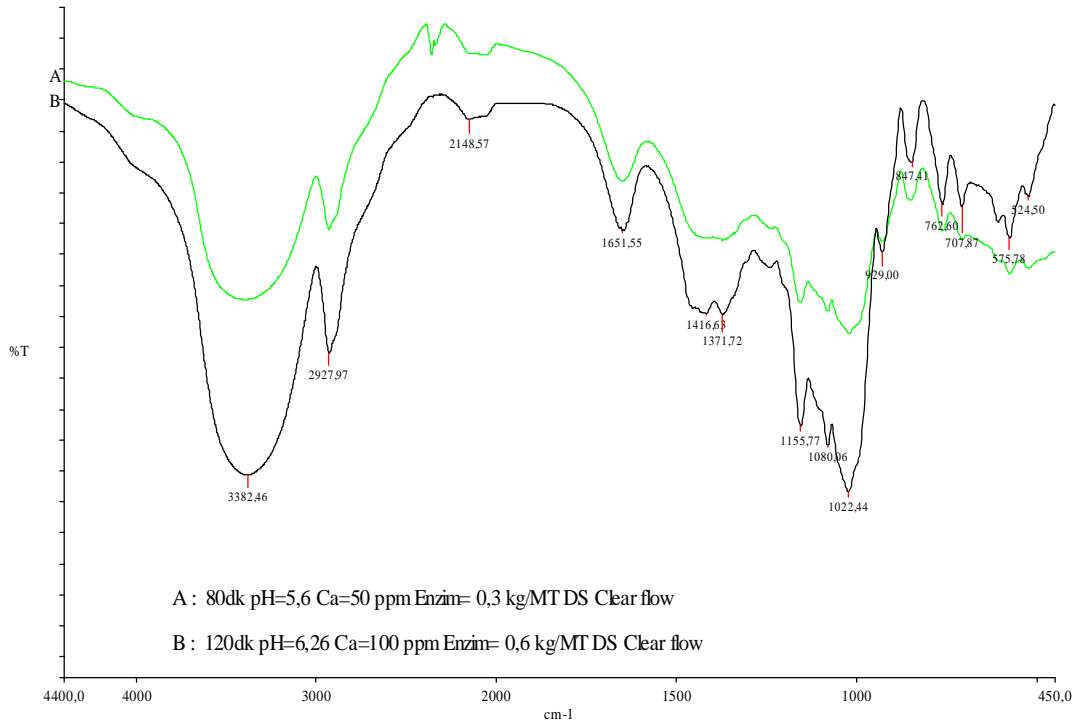
Clearflow AA enzimi için, en yüksek ve en düşük DE elde edilen üretim şartları sonunda oluşan maltodekstrinlerin FTIR spektrumları Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. DE değerinin % 10.34 olduğu reaksiyon şartlarında (Şekil 4.7.) elde edilen maltodekstrin ile DE değeri % 23.16 olan maltodekstrin FTIR spektrumu (Şekil 4.7.) karşılaştırıldığında yüksek DE değerine sahip maltodekstrinde OH gruplarının bulunduğu 3800  $\text{cm}^{-1}$  titreşim bandı şiddetinde artış gözlenmektedir. Benzer şekilde maltodekstrinin parmak izi bölgesi olan 1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde hemen hemen bütün absorpsiyon bantlarının şiddetlerinde artışlar gözlenmiştir.

Clearflow AA için yapılan benzer karşılaştırma, Spezyme Fred enzimi için yapıldığında (Şekil 4.8.) DE değerinin düşük ve yüksek olduğu reaksiyon şartlarında Clearflow AA enzimi için elde edilen sonuçlara benzer veriler elde edilmiştir. Yine OH gruplarının bulunduğu bölge ile parmak izi bölgesindeki absorpsiyon bandlarının şiddetlerinde artmalar gözlenmiştir.

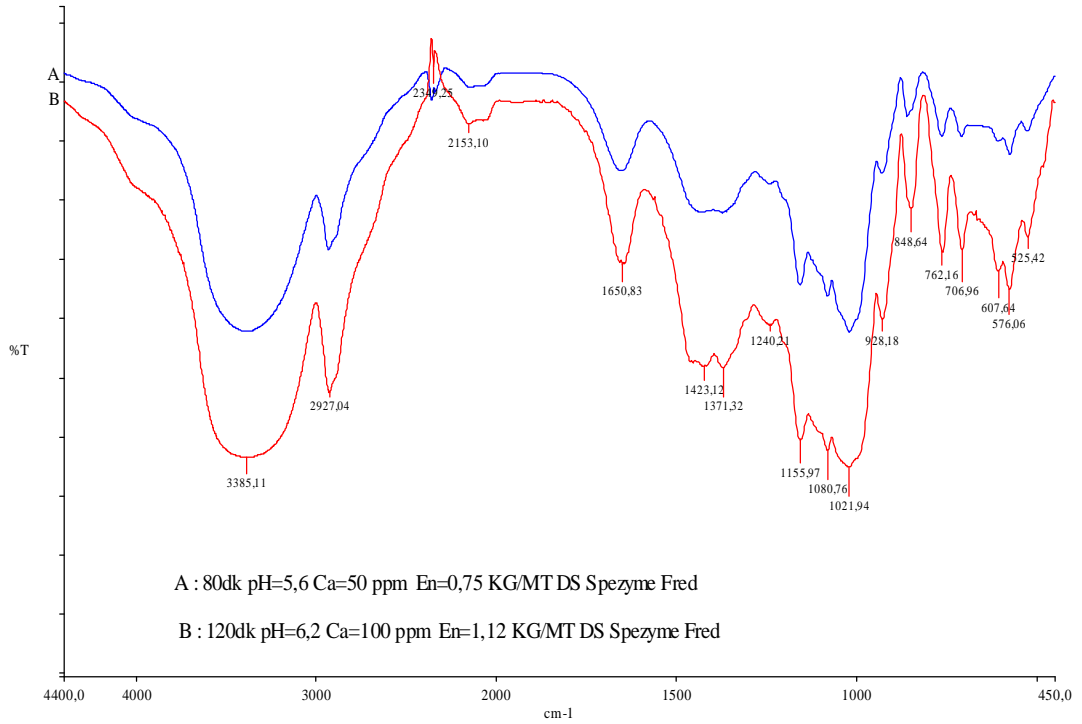


Şekil 4.6. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Clearflow AA enzimi tarafından DE dönüşümü sağlanmış ürünün FTIR spektrumu, üretim şartları: t=80dk, pH=6,2, Ca<sup>++</sup> =100 ppm, Clearflow AA = 0,3 kg/ MTDS

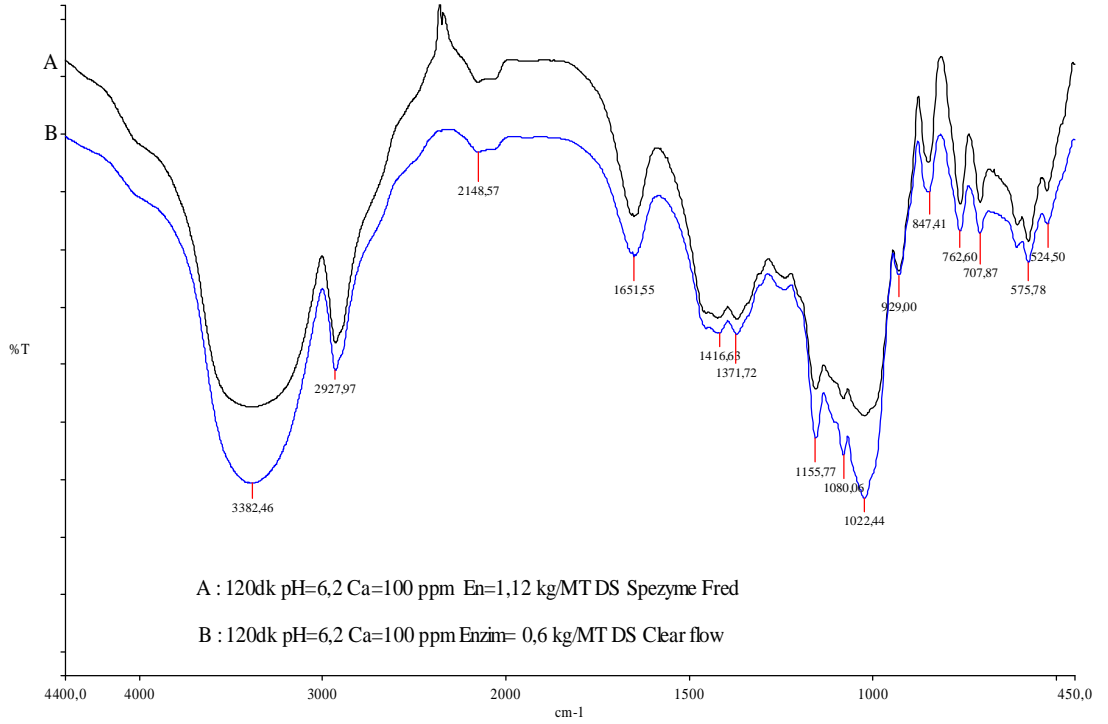
İki enzimin en yüksek DE ürettikleri reaksiyon şartlarındaki (enzim konsantrasyonu dışındaki diğer tüm reaksiyon koşulları aynı) maltodekstrinlerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.9.) OH grubu bölgesi ve parmak izi bölgelerindeki absorpsiyon bantlarının şiddetinde, Clearflow AA enziminin ürettiği maltodekstrin Spezyme Fred enzimine kıyasla daha baskın olduğu görülmektedir. Spezyme Fred ve Clearflow AA enzimlerine ait % DE değerleri arasındaki fark ( sırasıyla, 20.55 ve 23.16) FTIR spektrumunda da görülebilmektedir. Sonuç olarak FTIR spektrumlarına göre, Clearflow AA az kullanım dozajına rağmen Spezyme Fred'den daha etkili bir maltodekstrin dönüşümü sağlamıştır.



Şekil 4.7. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Clearflow AA enzimi tarafından en düşük ve en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin FTIR spektrumları



Şekil 4.8. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred enzimi tarafından en düşük ve en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin FTIR spektrumları

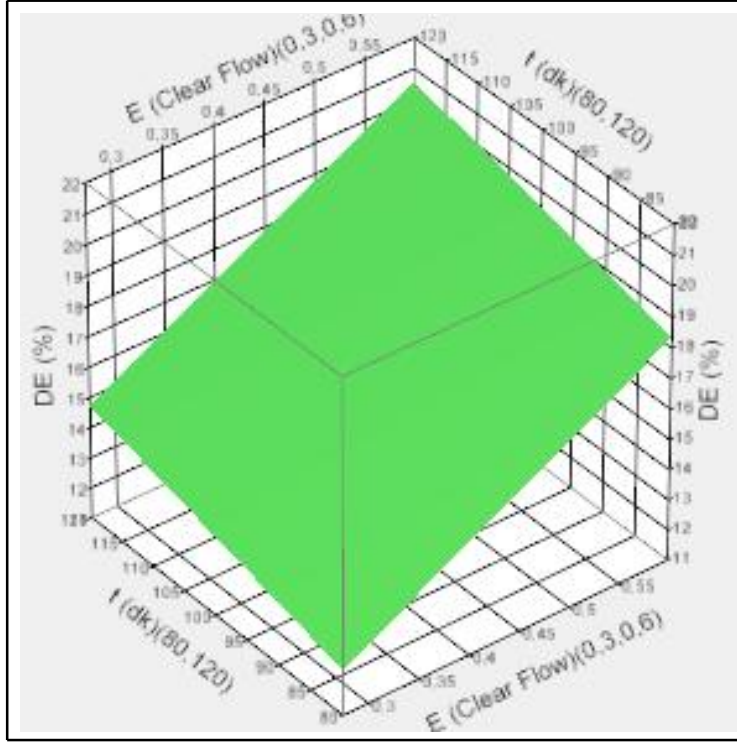


Şekil 4.9. Nişastadan maltodekstrin üretiminde Spezyme Fred ve Clearflow AA enzimleri tarafından en yüksek DE dönüşümü sağlanmış ürünlerin FTIR spektrumları

## 4.7. İstatistiksel Analizler

### 4.7.1. Response Surface Methodology (RSM)

Her iki enzim için, parametrelerin çeşitli şekillerde kombinasyonu ile gerçekleştirilen üretimlerin RSM ile istatistiksel analizleri yapılmıştır. DE değerleri hedef seçilip diğer parametrelerin bununla uyumları hesaplanmıştır (Şekil 4.10., Ek 1.).



Şekil 4.10. DE'nin zaman ve enzim konsantrasyonu ile değişimi ilişkisi (Clearflow AA)

$Ca^{++}$  konsantrasyonunun sabit alındığı Şekil 4.10.'da, reaksiyon süresinin artması ile Clearflow AA enziminin 0,3 kg/MTDS'dan 0,6 kg/ MTDS'a çıkartılmasının DE üzerine olan etkisi gösterilmiştir. Reaksiyon süresi 80 dk iken, enzim konsantrasyonunun 0,3'den 0,6 kg/MTDS'a çıkartılması % DE değerini 12'lerden 18'lere yükseltmiştir. Reaksiyon süresinin 120 dakikaya çıkartılması ile % DE, yaklaşık 15'lerden 20,5'lara artmıştır. % DE'nin diğer parametreler ile değişim ilişkilerinin grafiksel gösterimleri Ek 1.'de verilmiştir.

İstatistik programı tarafından belirlenen her bir enzim için değişkenlere bağlılığı eşitlikleri 4.1. ve 4.2.'de verilmiştir.

Clearflow AA için,

$$DE = 16.7625 + 1.7375 \left( \frac{pH - 5.9}{0.3} \right) + 1.1125 \left( \frac{t - 100}{20} \right) + 2.7 \left( \frac{E - 0.45}{0.15} \right) + 1.2375 \left( \frac{Ca - 75}{25} \right) \quad (4.1.)$$

Spezyme Fred için,

$$DE=13.662+2.262\left(\frac{pH-5.9}{0.3}\right)+1.037\left(\frac{t-100}{20}\right)+1.400\left(\frac{E-0.935}{0.185}\right)+3.162\left(\frac{Ca-75}{25}\right) \quad (4.2.)$$

olarak bulunmuştur.

Her bir enzim için RSM ile elde edilen denklem sonuçları ve deneysel sonuçların karşılaştırmaları Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Çizelge 4.11., Clearflow AA enzimi için deneysel ve istatistiksel denklem (RSM'den elde edilen) karşılaştırmasını göstermektedir. Elde edilen değerlere göre, istatistiksel hesaplamaların deneysel verilerden mutlak sapmaları yüzde 0 – 27,4 değerleri arasında değişen geniş bir spektrum göstermektedir.

Yüzde 15'lik mutlak sapmanın üst sınır olarak belirlendiği bir değerlendirmede, hesaplanan 16 verinin 1'i bu sınırın dışında kalmaktadır. Aynı değerlendirme Spezyme Fred enzimi için yapıldığında ilgili değerler 4 adet olarak belirlenmiştir. Clearflow AA için en yüksek sapma 27,4 iken Spezyme Fred enzimi için bu değer 25,6 olarak belirlenmiştir. Mutlak sapmanın üst sınır olarak yüzde 5 ve yüzde 10 olduğu durumlarda, Clearflow AA enzimi için sırasıyla 8 ve 5, Spezyme Fred enzimi için ise yine 8 ve 5 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretimde deneysel sonuçların istatistiksel olarak belirlenen denklem ile karşılaştırılması

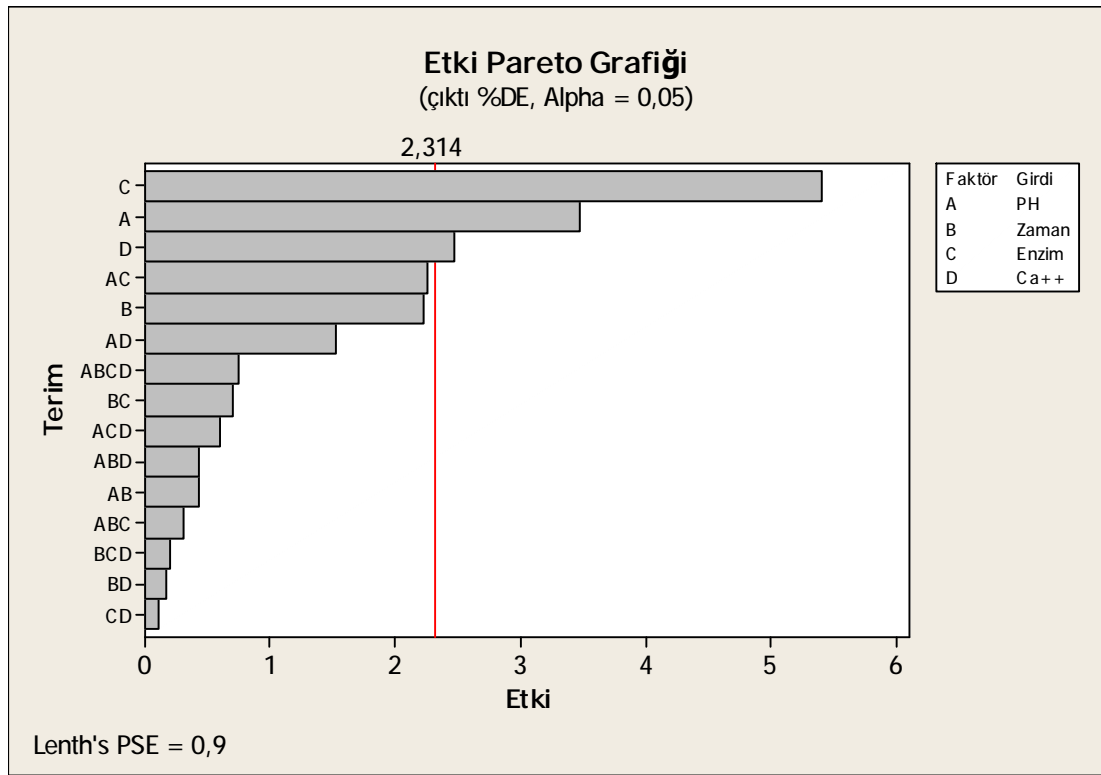
Enzim ve konsantrasyonu (kg/MT DS)	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	Deneysel DE %	RSM denklemleri DE %	Mutlak Sapma %
Clear flow : 0.3	5,6	50	80	10,3	10,0	3,2
Clear flow : 0.3	5,6	50	120	13,3	12,2	8,3
Clear flow : 0.3	5,6	100	80	14,4	12,5	13,5
Clear flow : 0.3	5,6	100	120	15,8	14,7	7,1
Clear flow : 0.3	6,2	50	80	12,9	13,5	4,3
Clear flow : 0.3	6,2	50	120	15,0	15,7	4,5
Clear flow : 0.3	6,2	100	80	12,5	15,9	27,4
Clear flow : 0.3	6,2	100	120	18,0	18,2	0,8
Clear flow : 0.6	5,6	50	80	13,7	15,4	12,2
Clear flow : 0.6	5,6	50	120	14,8	12,5	13,5
Clear flow : 0.6	5,6	100	80	18,1	17,9	1,4
Clear flow : 0.6	5,6	100	120	19,8	20,1	1,4
Clear flow : 0.6	6,2	50	80	21,1	18,9	10,7
Clear flow : 0.6	6,2	50	120	23,1	21,1	8,8
Clear flow : 0.6	6,2	100	80	21,9	21,3	2,6
Clear flow : 0.6	6,2	100	120	23,2	23,6	1,5

Çizelge 4.12. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretimde deneysel sonuçların istatistiksel olarak belirlenen denklem ile karşılaştırılması

Enzim ve konsantrasyonu (kg/MT DS)	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	Deneysel DE %	RSM denklemleri DE %	Mutlak Sapma %
Spezyme Fred: 0,75	5,6	50	80	6,5	5,8	10,8
Spezyme Fred: 0,75	5,6	50	120	8,8	7,9	10,5
Spezyme Fred: 0,75	5,6	100	80	12,1	12,1	0,2
Spezyme Fred: 0,75	5,6	100	120	14,2	14,2	0,0
Spezyme Fred: 0,75	6,2	50	80	9,6	10,3	7,6
Spezyme Fred: 0,75	6,2	50	120	11	12,4	12,7
Spezyme Fred: 0,75	6,2	100	80	16,7	16,6	0,3
Spezyme Fred: 0,75	6,2	100	120	18,7	18,7	0,0
Spezyme Fred: 1,12	5,6	50	80	8,2	8,6	4,9
Spezyme Fred: 1,12	5,6	50	120	8,5	10,7	25,6
Spezyme Fred: 1,12	5,6	100	80	16,2	14,9	7,9
Spezyme Fred: 1,12	5,6	100	120	17,2	17,0	1,2
Spezyme Fred: 1,12	6,2	50	80	13,8	13,1	4,9
Spezyme Fred: 1,12	6,2	50	120	17,6	15,2	13,6
Spezyme Fred: 1,12	6,2	100	80	18,4	19,4	5,7
Spezyme Fred: 1,12	6,2	100	120	20,6	21,5	4,5

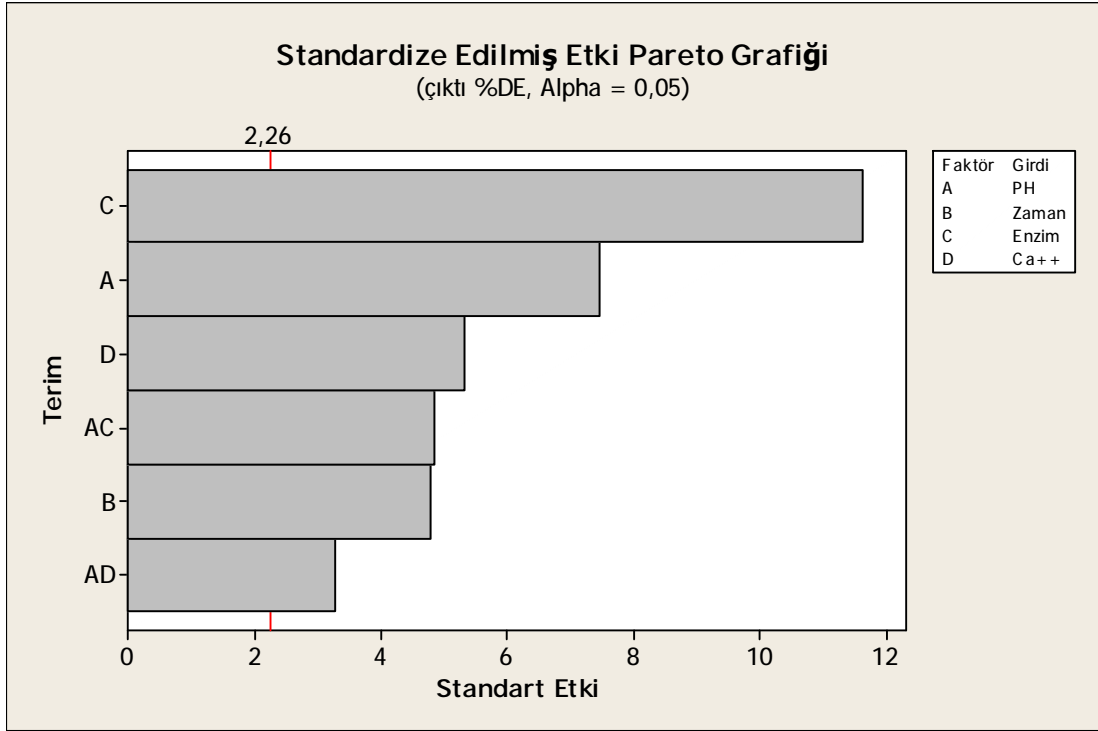
#### 4.7.2. Minitab Programı ile İstatistiksel Değerlendirmeler

Her iki enzim için, parametrelerin çeşitli şekillerde kombinasyonu sonucu gerçekleştirilen üretimlerin *Minitab* programı ile istatistiksel analizleri yapılmıştır. DE değerleri hedef seçilip diğer parametrelerin bununla uyumları hesaplanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 4.11., Şekil 4.12., Şekil 4.13., Şekil 4.14., Şekil 4.15., Şekil 4.16., Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.'de sıra ile verilmiştir.



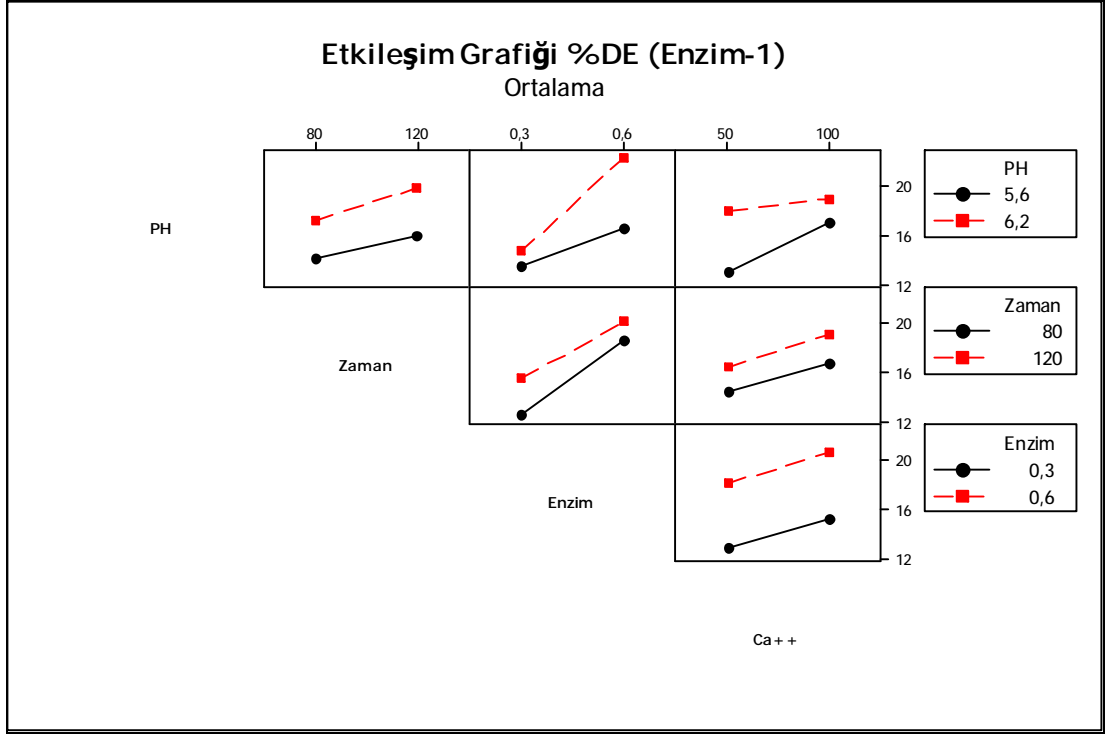
Şekil 4.11. Clearflow AA enziminin kullandığı denemede, pH, zaman, enzim ve Ca<sup>++</sup>'nin % DE üzerine olan etki paretoları

Minitab programı kullanılarak oluşturulan Şekil 4.11'deki etki pareto grafiğindeki girdilerin tek başlarına ve birleşik olarak DE üzerine etki şiddetleri belirlenmeye çalışılmıştır. Minitab programının çalışma doneleri üzerinden hesapladığı önemli etki limiti 2,314'tür. Bu da şu anlama gelmektedir; 2,314 değerinin altında kalan etkisi düşük olan terimlerin sayısı fazladır ve denklemi sadeleştirmek için önemsiz etki gösterenler elenerek, Şekil 4.12'da paretoya ulaşılmıştır.



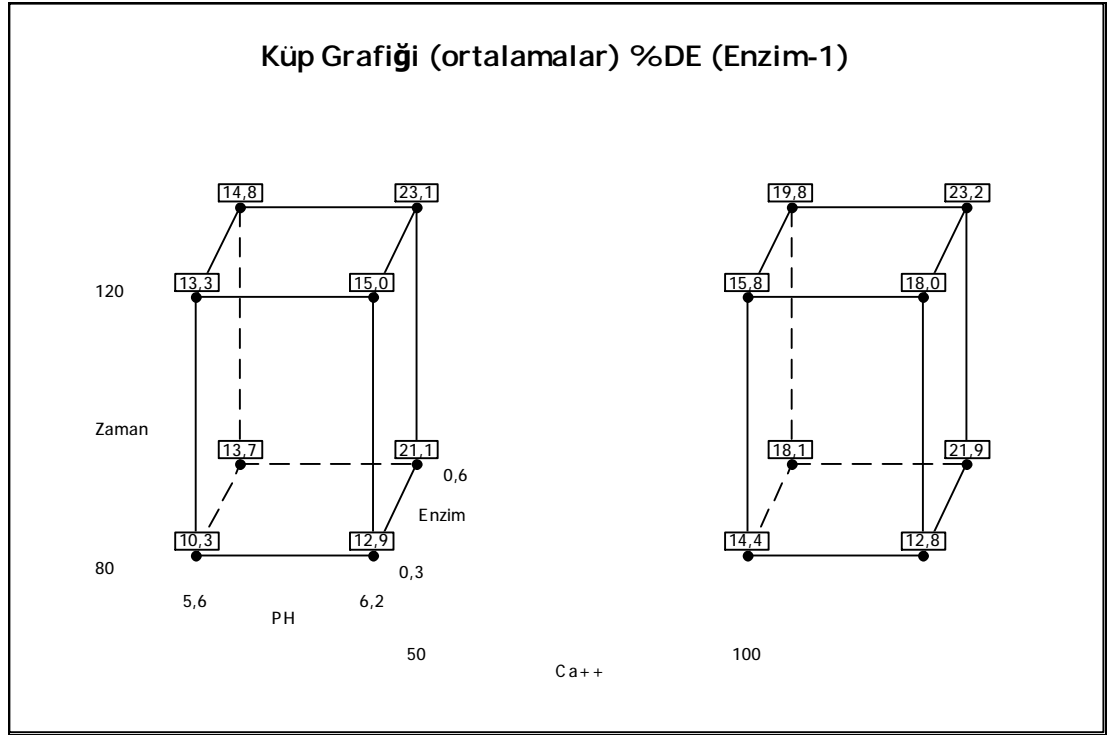
Şekil 4.12. Standardize edilmiş etki paretoları (Clearflow AA)

Standardize edilmiş pareto grafiğinde (Şekil 4.12.), önemli oranda etki yapan terimlerin hepsi görülebilir. Enzim konsantrasyonu, tek başına, DE üzerine en fazla etkisi olan parametre olarak görünmektedir. Enzim konsantrasyonunu sırası ile pH ve Ca<sup>++</sup> izlemektedir.



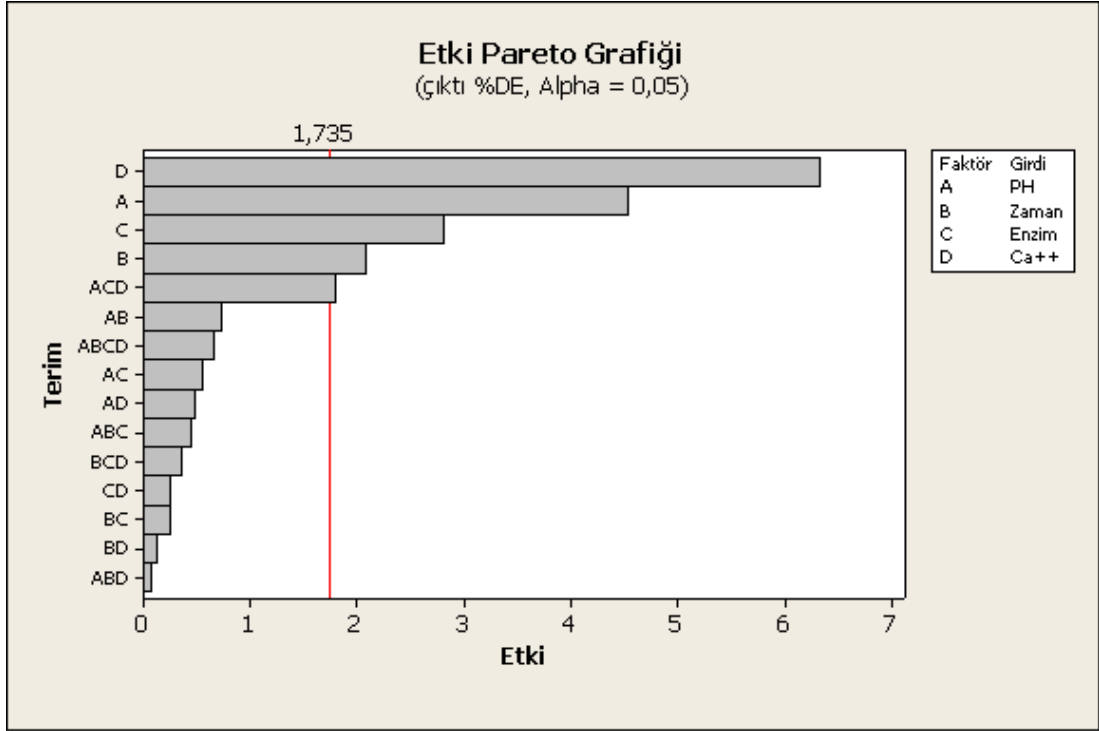
Şekil 4.13. Clearflow AA enzimi ile yapılan denemelerdeki değişkenlerin % DE üzerine olan ikili etkileşimleri

Şekil 4.13.'de görüldüğü gibi maltodekstrin üretim prosesinde DE değerinin bağlı olduğu parametreler içerisinde, enzim aktivitesi, baskın bir şekilde pH'ya bağımlılık içermektedir.



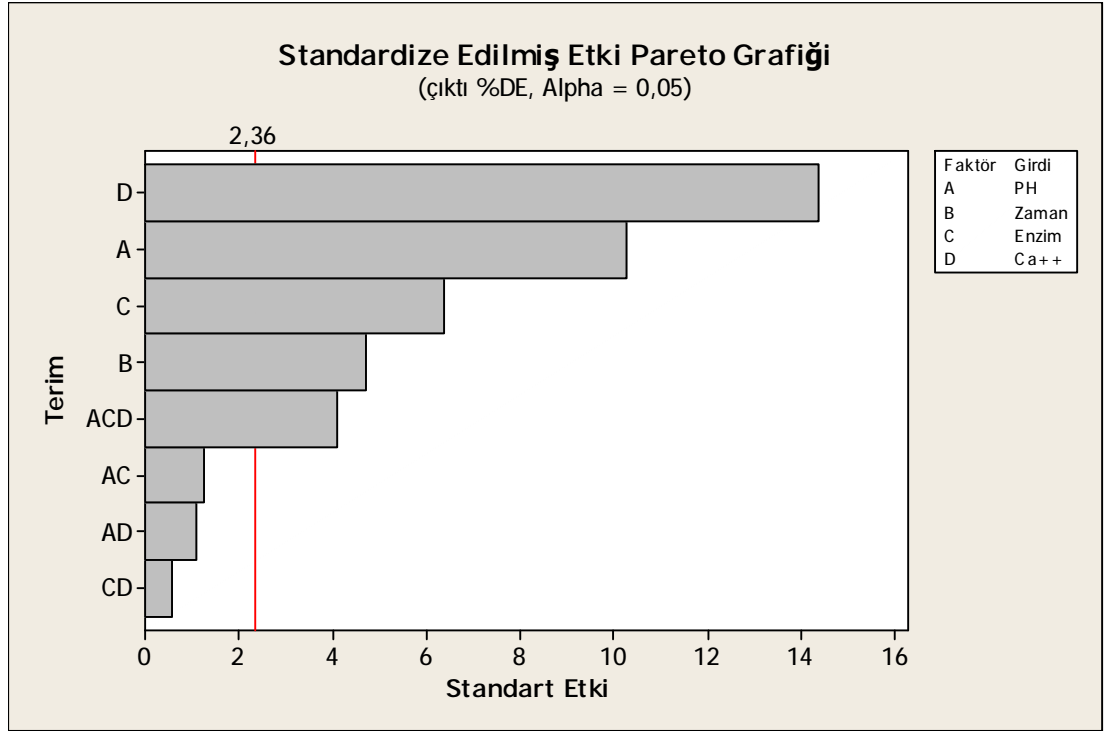
Şekil 4.14. Clearflow AA enzim denemelerinde, ikili değişkenlerin % DE üzerine olan etkilerinin küp modellemesi ile açıklanması

Şekil 4.21.'de küp köşelerinde yer alan değerler, % DE değerlerini ifade etmektedir.  $Ca^{++}$  konsantrasyonu her bir küp için sabit olmak koşuluyla x,y,z düzleminde sırasıyla pH, enzim ve zaman faktörleri yerleştirilmiştir. Üçlü etkileşimin görülmesi için köşe noktalarındaki % DE değerlerinin okunması yeterlidir. Şekil 4.14.'de pH-enzim ikilisinin DE değeri üzerinde etkili olduğu ve süre arttıkça etkinliğini artırdığı görülmektedir.



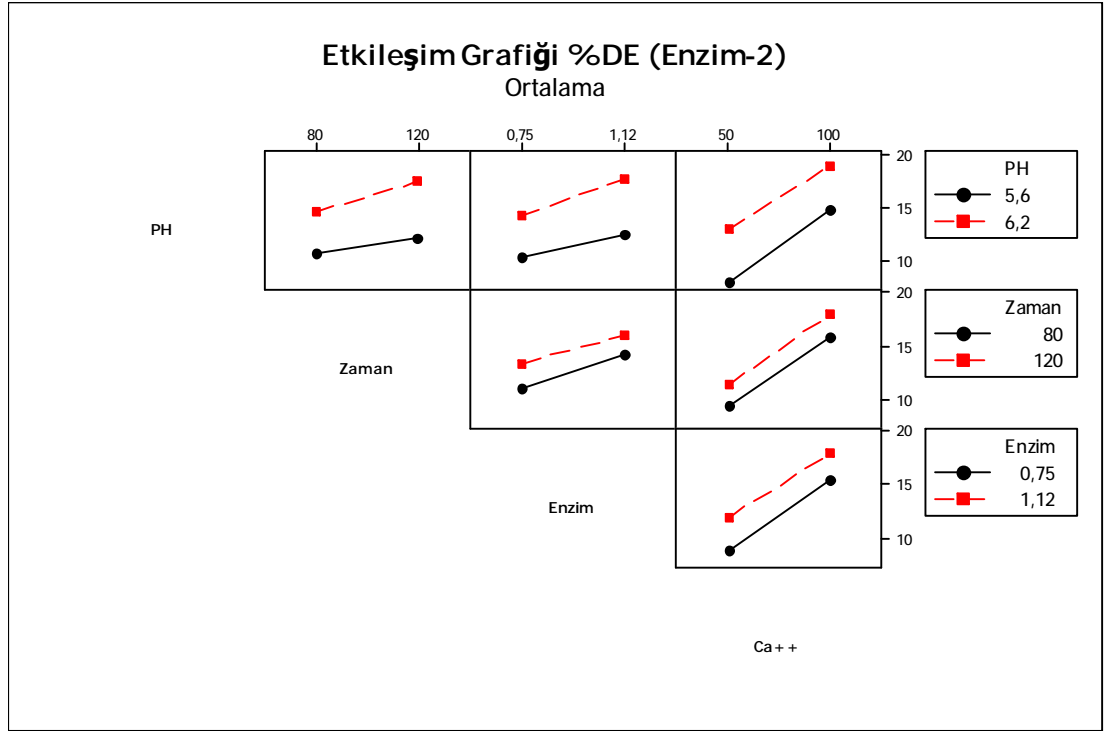
Şekil 4.15. Spezyme Fred enziminin kullandığı denemede, pH, zaman, enzim ve Ca<sup>++</sup>'nin % DE üzerine olan etki paretoları

Minitab programı kullanılarak oluşturulan Şekil 4.15'deki Etki Pareto Grafiği'ndeki girdilerin tek başlarına ve birleşik olarak DE üzerine etki şiddetleri belirlenmiştir. Minitab programının çalışma doneleri üzerinden hesapladığı önemli etki limiti 1,735'dir. 1,735 değerinin altında kalan parametreler etkisi düşük olan terimleri göstermektedir. Etki şiddetleri düşük parametreler sadeleştirildiğinde Şekil 4.15'de belirtilen paretoya ulaşılmıştır.



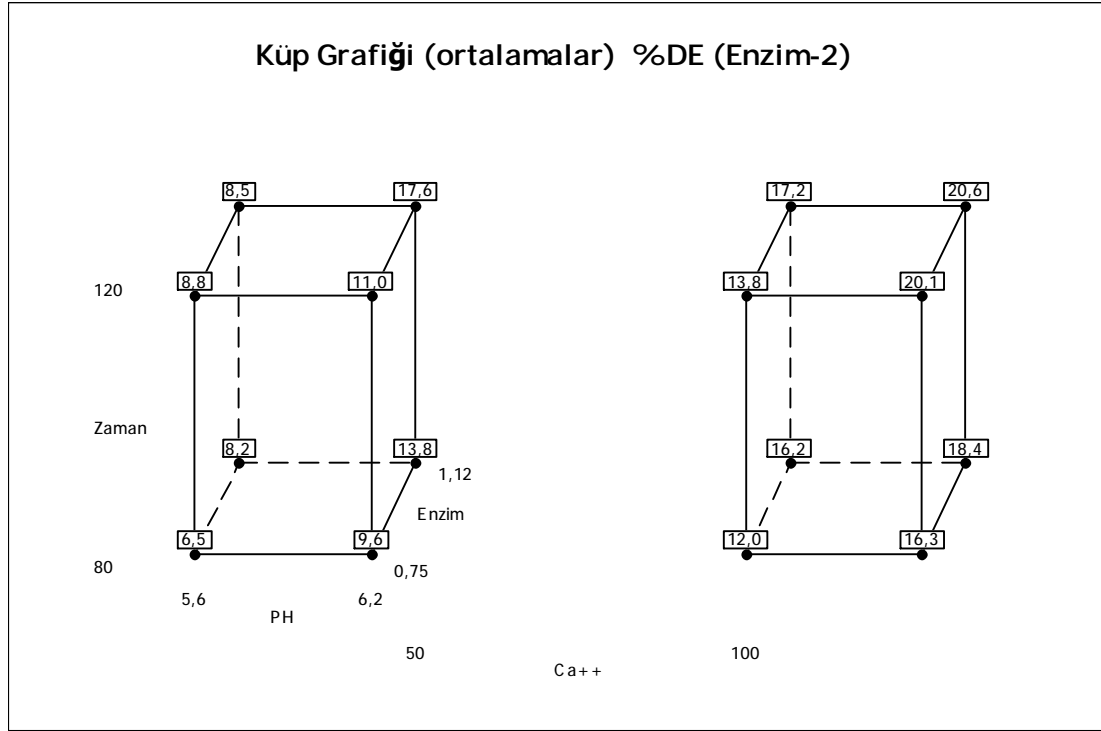
Şekil 4.16. Standardize edilmiş etki paretosu (Spezyme Fred)

Standardize edilmiş pareto grafiğinde (Şekil 4.16.), önemli oranda etki yapan terimler görülmektedir. Buna göre  $Ca^{++}$ , tek başına, DE üzerine en fazla etkisi olan parametredir. Etkinlik sıralaması Spezyme Fred enzimi için  $Ca^{++} > pH > enzim > zaman$  sıralamasında değişirken Clearflow AA için bu sıralama  $enzim > pH > Ca^{++} > zaman$  şeklinde olmuştur.



Şekil 4.17. Spezyme Fred enzimi ile yapılan denemelerdeki değişkenlerin % DE üzerine olan ikili etkileşimleri

Şekil 4.17.'de ikili etkileşimlerin % DE değeri üzerindeki etkileri görülmektedir. Şekil 4.17'e göre değişkenlerden pH-enzim ikilisinin DE üzerine etkisi, diğer ikili değişkenlere göre daha baskın olmuştur.



Şekil 4.18. Spezyme Fred enzim denemelerinde, ikili değişkenlerin % DE üzerine olan etkilerinin küp modellemesi ile açıklanması

Küp içerisinde yer alan değerler (Şekil 4.18.), % DE değerini göstermektedir.  $Ca^{++}$  konsantrasyonu her bir küp için sabit olmak koşuluyla x,y,z düzleminde sırasıyla pH, enzim ve zaman faktörleri yerleştirilmiştir.  $Ca^{++}$  değerindeki artışın % DE üzerindeki etkisi her iki küpte yer alan aynı köşedeki değerler kıyaslandığında % DE üzerindeki artış etkisi net olarak görülmektedir.

Minitab istatistik programı tarafından belirlenen DE değişimleri ve bağlı olduğu parametrelerin matematiksel ifadesi her bir enzim için eşitlik 4.3 ve eşitlik 4.4'de verilmiştir.

Clearflow AA için,

$$DE(\%) = -13.396 + 2.167(pH) + 0.0556(t) - 129.5(E) + 0.649(Ca) + 25(pH.E) - 0.102(pH.Ca) \quad (4.3)$$

Spezyme Fred için,

$$DE(\%) = 227.213 - 40.203(pH) + 0.052(t) - 306.667(E) - 3.24(Ca) + 53.604(pH.E) + 0.575(pH.Ca) + 3.8(Ca.E) - 0.649(Ca.E.pH) \quad (4.4)$$

Her bir enzim için Minitab ile elde edilen denklem sonuçları ve deneysel sonuçların karşılaştırmaları Çizelge 4.13. ve Çizelge 4.14.'da verilmiştir. Çizelge 4.13., Clearflow AA enzimi için deneysel ve istatistiksel denklem (Minitab'tan elde edilen) karşılaştırmasını göstermektedir. Elde edilen değerlere göre, istatistiksel hesaplamaların deneysel verilerden mutlak sapmaları yüzde 0 – 11,2 değerleri arasında değişmektedir. Yüzde 15'lik mutlak sapmanın üst sınır olarak belirlendiği bir değerlendirmede, hesaplanan 16 verinin tamamı bu sınırın içinde kalmaktadır. Aynı değerlendirme Spezyme Fred enzimi için yapıldığında yine ilgili değerlerin tamamı % 15'in altında kalmaktadır. Spezyme Fred enzimi için en yüksek mutlak

Çizelge 4.13. Clearflow AA enzimi ile maltodekstrin üretimde deneysel sonuçların istatistiksel olarak belirlenen denklem ile karşılaştırılması

Enzim ve konsantrasyonu (kg/MT DS)	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	Deneysel DE %	Minitab denklemleri DE %	Mutlak Sapma %
Clearflow : 0,3	5,6	50	80	10,3	10,3	0,3
Clearflow : 0,3	5,6	50	120	13,3	12,6	5,6
Clearflow : 0,3	5,6	100	80	14,4	14,2	1,3
Clearflow : 0,3	5,6	100	120	15,8	16,8	4,1
Clearflow : 0,3	6,2	50	80	12,9	13,1	1,3
Clearflow : 0,3	6,2	50	120	15,0	15,3	1,9
Clearflow : 0,3	6,2	100	80	12,5	13,9	11,2
Clearflow : 0,3	6,2	100	120	18,0	16,1	10,4
Clearflow : 0,6	5,6	50	80	13,7	13,5	1,6
Clearflow : 0,6	5,6	50	120	14,8	15,7	6,1
Clearflow : 0,6	5,6	100	80	18,1	17,4	4
Clearflow : 0,6	5,6	100	120	19,8	19,6	1,1
Clearflow : 0,6	6,2	50	80	21,1	20,7	1,8
Clearflow : 0,6	6,2	50	120	23,1	22,9	1,1
Clearflow : 0,6	6,2	100	80	21,9	21,5	1,6
Clearflow : 0,6	6,2	100	120	23,2	23,8	2,5

Çizelge 4.14. Spezyme Fred enzimi ile maltodekstrin üretimde deneysel sonuçların istatistiksel olarak belirlenen denklem ile karşılaştırılması

Enzim ve konsantrasyonu (kg/MT DS)	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Süre (dk)	Deneysel DE %	Minitab denklemleri DE %	Mutlak Sapma %
Spezyme Fred: 0,75	5,6	50	80	6,5	6,6	1,3
Spezyme Fred: 0,75	5,6	50	120	8,8	8,7	1,6
Spezyme Fred: 0,75	5,6	100	80	12,1	11,8	2,5
Spezyme Fred: 0,75	5,6	100	120	14,2	13,9	2,3
Spezyme Fred: 0,75	6,2	50	80	9,6	9,2	3,9
Spezyme Fred: 0,75	6,2	50	120	11	11,3	2,8
Spezyme Fred: 0,75	6,2	100	80	16,7	17,1	2,3
Spezyme Fred: 0,75	6,2	100	120	18,7	19,2	2,5
Spezyme Fred: 1,12	5,6	50	80	8,2	7,2	11,6
Spezyme Fred: 1,12	5,6	50	120	8,5	9,3	9,7
Spezyme Fred: 1,12	5,6	100	80	16,2	15,5	4,2
Spezyme Fred: 1,12	5,6	100	120	17,2	17,6	2,3
Spezyme Fred: 1,12	6,2	50	80	13,8	14,6	5,7
Spezyme Fred: 1,12	6,2	50	120	17,6	16,7	5,3
Spezyme Fred: 1,12	6,2	100	80	18,4	18,3	0,5
Spezyme Fred: 1,12	6,2	100	120	20,6	20,4	1,0

sapma 11.6 olarak belirlenmiştir. Mutlak sapmanın üst sınır olarak yüzde 5 ve yüzde 10 olduğu durumlarda, Clearflow AA enzimi için sırasıyla 4 ve 2, Spezyme Fred enzimi için 4 ve 1 adet değer dışarıda kalmıştır.

Her iki istatistik programı karşılaştırıldığında, Minitab ile elde edilen denklemlerin mutlak sapmaları (iki enzim için) RSM'den elde edilen denklemlere göre daha küçük olmuştur. Clearflow AA enzimi için RSM'den elde edilen denklemin mutlak sapması 27,4 iken bu değer Minitab'ta 11,2 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde Spezyme Fred enzimi için RSM'den elde edilen denklem 25,6'lık bir mutlak sapma verir iken Minitab'ta 11,6 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak enzimatik maltodekstrin üretiminde sistemin matematiksel modellenmesi Minitab ile gerçekleştirildiğinde deneysel verilere daha da yaklaşılmıştır.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Elde edilen maltodekstrinler, yapısal anlamda değerlendirildiğinde, sektörde kullanılan maltodektrinlere yakın özellikler taşımaktadır. Maltodekstrinin kalitesi üzerine etki eden parametrelerden % DE içeriği, şeker bileşenleri dağılımı, görünüm ve FTIR yapıları incelendiğinde çeşitli sektörlerde kullanılan maltodektrinlere yakınlık göstermektedir.
2. Özellikle maltodekstrinlerin en önemli kalite parametresi olarak değerlendirilen % DE içeriği, yapılan denemelerde % 6,5 ile % 23,6 arasında değişen değerlerde analiz edilmiştir. Ticari anlamda, bir çok farklı sektörde kullanılabilen maltodekstrinler bu geniş DE aralığında bir çok uygulamada kullanılabilir. Üretim koşulları da istenilen DE değerine göre optimize edilebilir.
3. Şeker bileşenleri yanı sıra, maltodekstrinler arasındaki yapısal farklar FT-IR ile ortaya koyulmuştur. Maltodekstrin kimyasal yapı farklılıkları irdeleğinde, 860 ile 1300  $\text{cm}^{-1}$  frekans arasındaki değişimler, maltodekstrinlerdeki karbonhidrat polimerlerinin genel absorpsiyon band aralığı olarak görülmüştür.
4. Enzimatik maltodekstrin üretiminde değişkenlerin DE üzerine etkisi matematiksel modelleme ile belirlenir iken, Minitab ile elde edilen veriler, RSM'ye oranla, deneysel verilere daha da yaklaşmıştır.
5. Yapılan denemelerde, elde edilen veriler her iki  $\alpha$ -amilaz enzimi (Clearflow AA ve Spezyme Fred) için incelendiğinde, pH'nın artışı % DE değerini ve nişasta hidrolizini artırdığı görülmüştür. Dolayısı ile; denemelerde kullanılan her iki pH değeri (5,6 ve 6,2) de işletme koşullarında yeterli olmuştur. Ayrıca enzimler için belirlenen prospektüste de önerilen pH aralıkları (5,5 -5,8) ile örtüşmektedir. Clearflow AA enzimi için yapılan denemelerde; enzim ve pH'nın ikili etkilerinin % DE üzerine çok fazla olduğu görülmektedir. pH'nın reaksiyon süresi ve  $\text{Ca}^{++}$  konsantrasyonu ile olan ikili etkileşimlerinin ise daha düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir.

- Spezyme Fred enzimi ile yapılan denemelerde ise; pH'nın ve diğer değişkenlerin artması % DE'yi artırmıştır. pH'nın, reaksiyon süresinin artması ve enzim konsantrasyonunun artması ile, % DE'ye olan etkisi, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun artması ile elde edilen etkiden daha fazla olmuştur.
6. Yaptığımız denemelerde, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun her iki α-amilaz enziminin aktivitesini ve nişastanın hidroliz oranını etkilediği görülmüştür. Fakat, genel anlamda, bu etki, Spezyme Fred enziminde daha fazla olmuştur. Üretim koşullarında; Spezyme Fred için Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu 100 ppm ve veya 100 ppm'e yakın bir değer olarak belirlenebilir. Clearflow AA için ise; Ca<sup>++</sup> konsantrasyonu düşürülmelidir (< 50 ppm).
  7. Reaksiyon sürelerinin, Clearflow AA ve Spezyme Fred enzimleri ile yapılan denemelerde, % DE üzerine etkilerinin her iki α-amilaz enzimi içinde düşük kaldığı belirlenmiştir. Reaksiyon süresindeki artış % DE değerini artırsa da bu oran çok bariz olarak ortaya çıkmamıştır. Üretimin optimizasyonu ve maliyet anlamında 80 dakika ve/veya yakın bir sürenin nişastanın hidrolizinde daha etkin olduğu söylenebilir.
  8. Enzim konsantrasyonunun artışı, her iki α-amilaz enzimi için, % DE değerini ve nişasta hidrolizini artırdığı görülmüştür. Clearflow AA enzimi için yapılan denemelerde; enzim ve pH'nın ikili etkilerinin % DE üzerine etkilerinin, Spezyme Fred'e oranla, daha fazla olduğu görülmektedir. Dolayısı ile, Clearflow AA ile çalışır iken, pH oranı üst limitte çalışılarak, enzim konsantrasyonu, alt limit (0,3 kg/MTDS) ve alt limite yakın olarak çalışılabilir. Spezyme Fred enzimi için; pH'nın, reaksiyon süresinin artması ve enzim konsantrasyonunun artması ile % DE'ye olan etkisi, Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun artması ile elde edilen etkiden daha fazla olmuştur. pH'nın ve reaksiyon süresinin yüksek olduğu çalışma koşullarında Spezyme Fred'in konsantrasyon artışı (1,12 kg/MTDS) nişasta hidrolizini artırmaktadır.

## KAYNAKLAR

- ALEXANDER, J.R., 1992. Maltodextrins: Production, Properties and Applications in Starch Hydrolysis Products, Schenk E.W., Hebeda, R.E., New York.
- ANON., 1998. Mısır Şurupları Tanıtım Rehberi. Cargill Vaniköy Bölümü ve İTÜ Gıda Fakültesi.
- ANON., 2006a. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, B-38 Moisture(Oven).
- ANON., 2006b. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, E-48 pH for Corn Syrup, B-42 (paste) pH for Corn Starch and B-44 (Slurry) pH for Corn Starch.
- ANON., 2006c. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, B-9 Brabender Viscosity.
- ANON., 2006d. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, E-26 Dextrose Equivalent for Corn Cyrup.
- ANON., 2006e. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, E 61 Saccharides (Liquid Chromotography).
- APAR, D.K., ÖZBEK, B., 2004. Amylase inactivation during corn starch hydrolysis process. *Process Biochemistry* 39, 1877–1892.
- ARMBRUSTER, F.C., and HARJES, C.F., 1971. US Patent 3 560 343
- ASGHER, M., ASAD, J.M., RAHMAN, S.U., LEGGE, R.L., 2007. A thermostable  $\alpha$ -amylase from a moderately thermophilic *Bacillus subtilis* strain for starch processing. *Journal of Food Engineering* 79, 950–955.
- ATICHOKUDOMMCHAI, N., JANE, J., ve HAZLEWOOD, G., 2005. Reaction pattern of a novel thermostable  $\alpha$ - amylase. *Carbohydrate Polymers* 64, 582-588.
- AVALTRONI, F., BOUQUERAND, P.E., ve NORMAND, V., 2004. Maltodextrin molecular weight distribution influence on the glass transition temperature and viscosity in aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers* 58, 323–334.

- BANGS, W. E., REINECCIUS, G. A., 1982. Influence of dryer infeed matrices on the retention of volatile flavor compounds during spray drying. *Journal Of Food Science* 47, 254-259.
- BAKS T., KAPPEN H.J., JANSSEN E.M., BOOM M., 2008. Towards an optimal process for gelatinisation and hydrolysis of highly concentrated starch–water mixtures with alpha-amylase from *B. Licheniformis*. *Journal of Cereal Science* 47, 214–225.
- BLANCHARD, P.H., 1992. *Technology of Corn Wet Milling*, Industrial Chemistry Library, Elsevier.
- BOZIC N., RUIZ, J., LOPEZ-SANTIN, J., VUJCIC Z., 2011. Production and properties of the highly efficient raw starch digesting  $\alpha$ -amylase from a *Bacillus licheniformis* ATCC 9945a. *Biochemical Engineering Journal* 53, 203–209.
- De GIACOMO, O., CESÀRO, A., QUARONI, L., 2008. Synchrotron based FTIR Spectromicroscopy of biopolymer blends undergoing phase separation. *Food Biophysics* 3, 77–86.
- DMITRIEV, L., F., 2007. A new approach to problem of enzymatic catalysis based on excited state of proteins and Le Chatelier's principle. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 464, 12–18.
- DOKIC-BAUCAL, L., DOKIC,P., and JAKOVLJEVIC, J., 2003. Influence of different maltodextrins on properties of O/W emulsions. *Food Hydrocolloids* 18, 233–239.
- DOKIC, P., JAKOVLJEVIC, J., ve DOKIC-BAUCAL, L. J., 1997. Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behaviour of diluted and concentrated solutions; colloids and surfaces. *A Physicochemical and Engineering Aspects* 141, 435–440.

- FARRIS, S., SCHAICH, K.M., LIU, L. S., PIERGIOVANNI, L. ve YAM, K.L., 2010. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications. A Review, Trends in Food Science & Technology 20, 316-332.
- GODFREY, T., REICHEL, J., 1983. Industrial Enzymology. Macmillian Publishers, Stockton.
- HANNIGAN, K.J., 1981. Fat replacer cuts calories in fatty foods. Food Engineering 53, 105-115.
- HEBEDA, R. E., WATSON S.A., and RAMSTAD P.E. 1987. Corn: Chemistry and Technology. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 501-534.
- HOWLING, D., 1984. Glucose Syrup: Production, Properties and Applications 277-318.
- JUNK, W. R., PANCOAST H. M., 1975. Handbook of Sugars for Processors, Chemists and Technologists, The AVI Publ. Co., Inc., Westport, CN.
- KEARNEY, R. L., MAURER, H. W., 1990. Starch and Starch Products in Paper Coating, Tappi Press, 2-30, Atlanta, USA,
- KEARNEY, R.L., 1990. Unmodified starches: sources, composition, manufacture and properties, in: Starch and Starch Product in Paper Coating. Tappi pres, United States of America, 2-30.
- KEARSLEY M.W., BIRCH G.G., 1985. The chemistry and metabolism of the starch based sweeteners. Food Chemistry 16, 191-207.
- KEARSLEY, M.W., DZIEDZIC, S.Z., 1995. Handbook of Starch Hydrolysis Products and Their Derivatives.
- KENNEDY J.F., KNILL C.J., TAYLOR D.W., 1995. Maltodextrins in Handbook of Starch Hydrolysis Products and Their Derivatives, KEARSLEY, M.W., and DZIEDZIC, S.Z., 65-82.

- KHATOON, S., RAGHAVENDRA, Y.N., RAGHAVENDRA, D., BHATTACHAYA, S., and BHAT, K. K., 2009. Properties of enzyme modified corn, rice and tapioca starches. *Food Research International* 42, 1426-1433.
- KONSULA, Z., LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, M., 2004. Hydrolysis of starches by the action of an  $\alpha$ -amylase from *Bacillus subtilis*. *Process Biochemistry* 39, 1745–1749.
- LAKSHMINARAYAN, S. M., RATHINAM, V.R., and KRISHNARAU, L., 2006. Effect of maltodextrin and emulsifiers on the viscosity of cake batter and on the quality of cakes. *J Sci Food Agric* 86, 706–712.
- MARC, J. E. C., MAAREL, V. D., VAN DER VEEN, B., UITDEHAAG, J.C.M., LEEMHUIS, H., and DIJKHUIZEN, L., 2002. Properties and applications of starch converting enzymes of the  $\alpha$ - amylase family. *Journal of Biotechnology* 94, 137-155.
- MITSUOKI, S., MUKAE, K., SASAI, M., GOTO, M., HAYASHIDA, S., 2005. Comparative characterization of raw starch hydrolyzing  $\alpha$  -amylases from various *Bacillus* strains *Enzyme and Microbial Technology* 37, 410–416.
- O'REGAN, J., MULVIHILL, D. M., 2009. Preparation, characterisation and selected functional properties of sodium caseinate-maltodextrin conjugates. *Food Chemistry* 115, 1257-1267.
- POMERANZ, Y., 1985. Wheat-Flour Lipids - What They Can And Can not Do In Bread. *Cereal Foods World* 30, 443-446.
- SADEGHI A., and F. SHAHIDI, 2008. Evaluation of different parameters effect on maltodextrin production by amylase termamyl 2-x, *World Applied Sciences Journal* 3 (1) : 34-39, Mashhad, Iran.
- SAVITHA, Y.S., INDRANI, D. ve PRAKASH, J., 2008. Effect of replacement of sugar with sucralose And maltodextrin on rheological characteristics of wheat flour dough and quality of soft dough biscuits. *Journal of Texture Studies* 39, 605–616.

- SCHENCK, F. W. ve HEBEDA, R. E., 1992. Starch Hydrolysis Products: Worldwide Technology, Production and Applications, VCH Publ. Inc, New York
- SILLICK, M., ve GREGSON, C.M., 2010. Critical water activity of disaccharide /maltodextrin blends. *Carbohydrate Polymers* 79, 1028–1033.
- STORZ, E. ve STEFFENS, K. J., 2004. Feasibility study for determination of Dextrose Equivalent (DE) of starch hydrolysis products with Near-Infrared Spectroscopy (NIRS). *Starch/Starke* 56, 58-62.
- TAKEITI, C. Y., KIECKBUSCH, T. G., and COLLARES-QUEIROZ, F. P., 2007. Optimization of the jet steam instantizing process of commercial maltodextrins powders. *Journal of Food Engineering* 86, 444–452.
- TEGGE, G., 1984. Glucose syrups- the raw material, 9-64. in Dziedzic S.Z. ve Kearsley M.W., ‘ Glucose Syrups: Science and Technology’, Elsevier Appl. Sci. Publ., London.
- WANG, Y. J., and WANG, L., 2000. Structures and properties of commercial maltodextrins from corn, potato, and rice starches. *Starch/Stärke* 52, 296–304.
- WITCZAK, M., KORUS, J., ZIOBRO, R., JUSZCZAK, L., 2010. The effects of maltodextrins on gluten- free dough and quality of bread. *Journal of Food Engineering* 96, 258- 265.
- YOON, S., ROBYT, J.F., 2006. Optimized synthesis of specific sizes of maltodextrin glycosides by the coupling reactions of *Bacillus macerans* cyclomaltodextrin glucanyltransferase. *Carbohydrate research* 341, 210-217
- ZHENG, M., JIN, Z., and ZHANG, Y., 2006. Effect of cross-linking and esterification on hygroscopicity and surface activity of cassava maltodextrins. *Food Chemistry* 103, 1375–1379.
- ZIESENITZ, S.C., and SIEBERT, G., 1987. The Metabolism and Utilization of Polyols and other Sweeteners Compared with Sugar, Vol. 3, Elsevier Applied Science, London, 109-149.

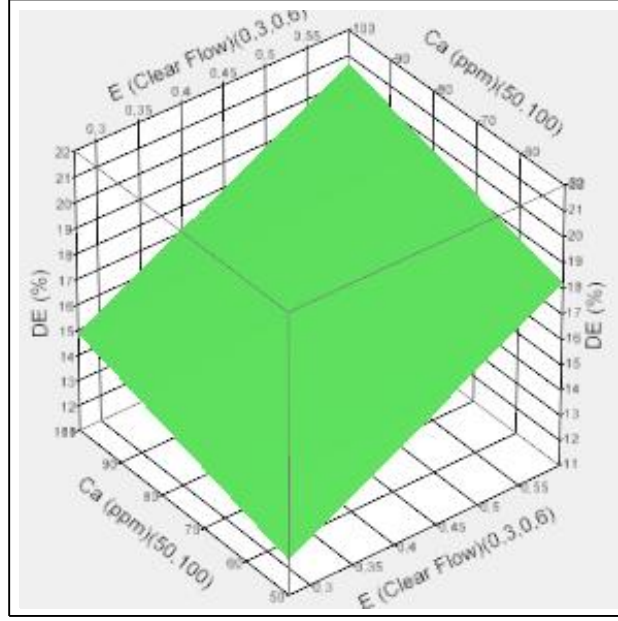


## **ÖZGEÇMİŞ**

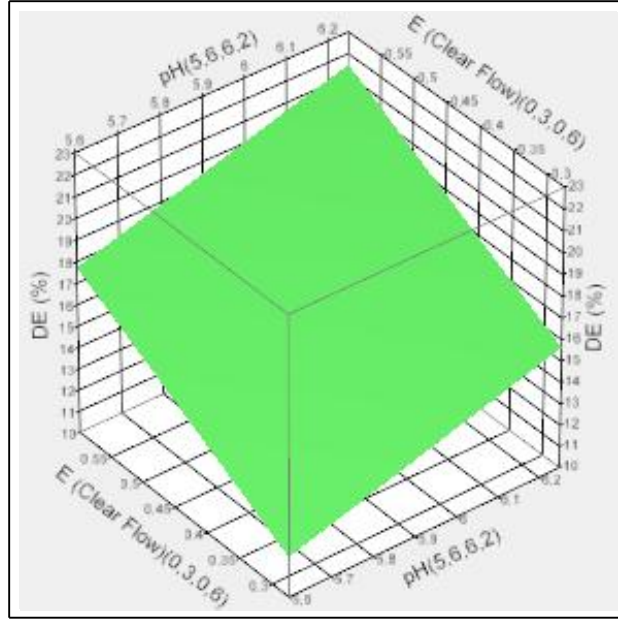
06/07/1976 yılında Konya'nın Ereğli ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ereğli ve Niğde'de tamamladı. 1995 yılında başladığı Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nden 2000 yılında mezun oldu ve aynı yıl Kuzucu Süt A.Ş.'de çalışma hayatına başladı. 2002 yılında Ersu Meyve Suyu A.Ş.'de çalışma hayatına devam etti. 2004'dan itibaren Sunar Grup'ta çalışma hayatına Kalite Yönetim Müdürü olarak devam etmektedir. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladı ve 2010 yılında tamamladı. Evli ve bir çocuk babasıdır

## EKLER

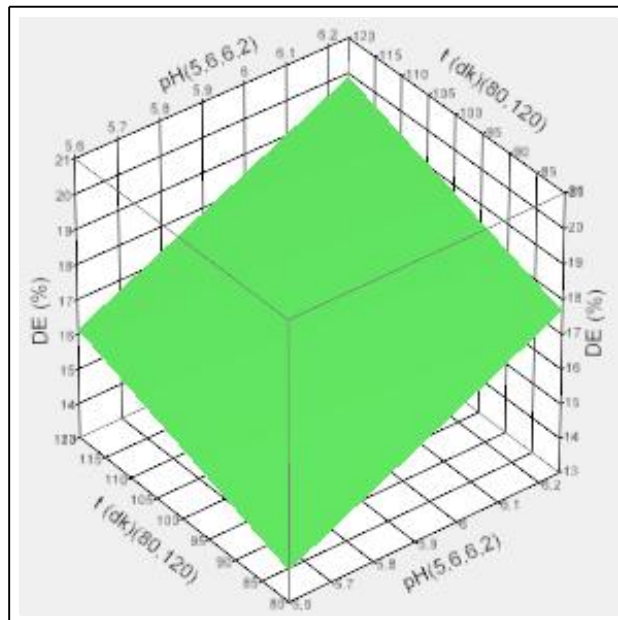
### EK 1



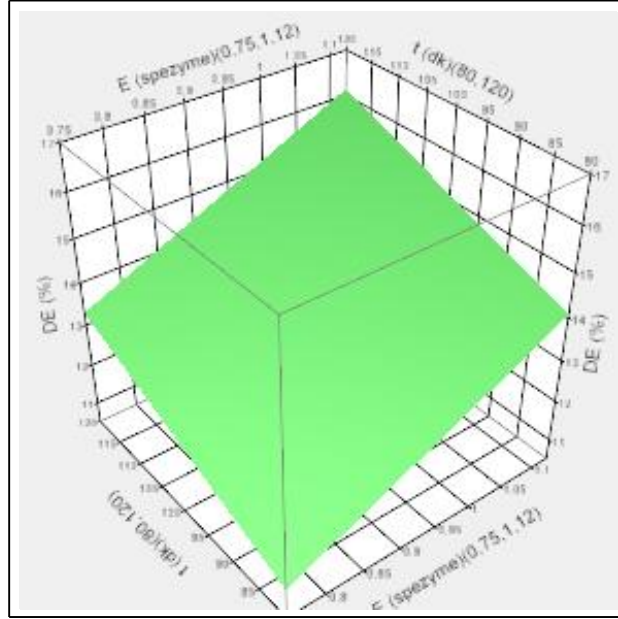
DE'nin  $Ca^{++}$  konsantrasyonu ve enzim konsantrasyonu ile değişimi ilişkisi (Clearflow AA)



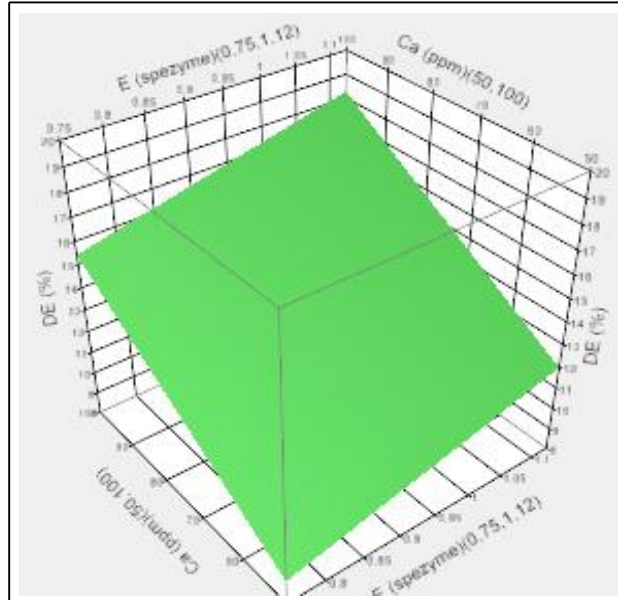
DE'nin pH ve enzim konsantrasyonu ile değişimi ilişkisi (Clearflow AA)



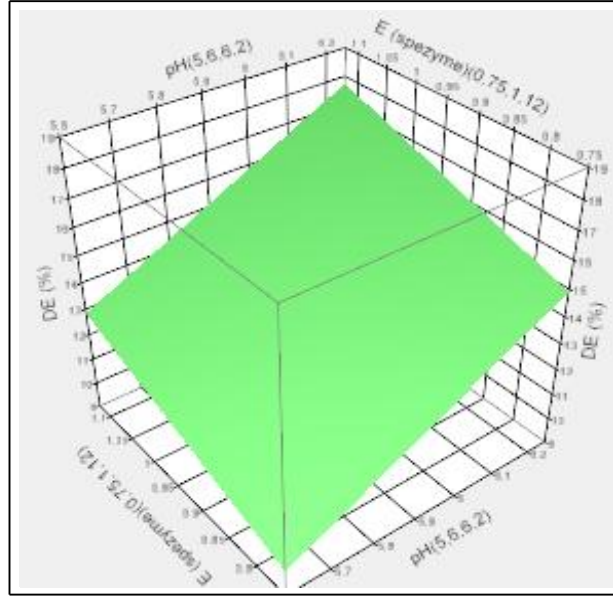
DE'nin pH ve zaman ile değişimi ilişkisi (Clearflow AA)



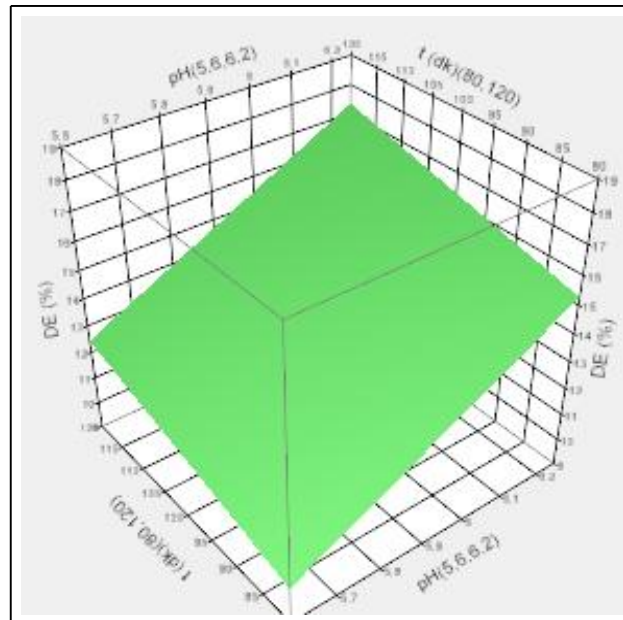
DE'nin enzim konsantrasyonu ve zaman ile değişimi ilişkisi (Spezyme Fred)



DE'nin  $Ca^{++}$  konsantrasyonu ve enzim konsantrasyonu ile değişimi ilişkisi (Spezyme Fred)



DE'nin pH ve enzim konsantrasyonu ile değişimi ilişkisi (Spezyme Fred)



DE'nin reaksiyon sũresi ve pH ile değişimi ilişkisi (Spezyme Fred)