



# Ozonlanmış arap zamkının reolojik, termal ve yapısal özelliklerinin incelenmesi

## Investigation of rheological, thermal and structural properties of ozonated gum arabic

Zeynep Tuğba ÖZASLAN<sup>1\*</sup> , Şenol İBANOĞLU<sup>2</sup> 

<sup>1,2</sup> Gaziantep Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gaziantep

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0002-2458-7825>; <sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0002-0727-4747>

### To cite this article:

Özaslan, Z.T & İbanoğlu, Ş. (2023). Ozonlanmış arap zamkının reolojik, termal ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 27(2): 253-264.

DOI: 10.29050/harranziraat.1184313

### \*Address for Correspondence:

Zeynep Tuğba ÖZASLAN  
e-mail:  
zeyneptugba90@gmail.com

### Received Date:

05.10.2022

### Accepted Date:

29.04.2023

© Copyright 2018 by Harran University Faculty of Agriculture. Available on-line at [www.dergipark.gov.tr/harranziraat](http://www.dergipark.gov.tr/harranziraat)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

### ÖZ

Arap zamkı (AZ) gıda sanayisinde birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılan, oldukça karmaşık bir yapıya sahip bir heteropolisakkarittir. Bu çalışmada, %20 (AZ 20) ve %32 (a/a) (AZ 32) konsantrasyonlara sahip AZ numuneleri 60 dk boyunca ozonlanmış ve ozonlama işlemi işleminin sonucunda reolojik, termal ve kimyasal yapı özellikleri araştırılmıştır. Ozonlama işlemi boyunca AZ 20 ve AZ 32 numuneleri için sırasıyla litrede 0,021 ve 0,023 g ozon tüketilmiştir. Ozonlama, AZ solüsyonlarının viskozitesini, akışını ve kıvam indeksini önemli ölçüde azaltmıştır (P<0,05). AZ numunelerinin genel kimyasal yapısında belirgin bir değişiklik gözlenmemesine rağmen, Fourier dönüşümlü spektroskopi analizi ile –OH bantlarının absorpsiyonunda bir artış tespit edilmiştir. Taramalı diferansiyel kalorimetre ile yapılan termal analiz sonuçları tepe sıcaklıklarının azaldığını gösterirken, indirgen şeker miktarları da (galaktoz ve arabinoz) artış göstermiştir. Elde edilen sonuçlar ozonlama işleminin arap zamkının reolojik ve termal özellikleri değiştirdiğini göstermiştir. Ozonlama işleminin, ilgili sektörlerde uygulanan geleneksel oksidasyon metotlarına karşı çevre dostu bir alternatif olabileceğini sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Arap zamkı, Fourier dönüşüm spektroskopi, indirgen şeker, reoloji, yeşil kimyasal

### ABSTRACT

Gum arabic is heteropolysaccharide with complex structure that is widely used in the food industry. In this study, gum arabic samples with 20% (AZ 20) and 32% (AZ 32) concentrations (w/w) were ozonated for 60 minutes and rheological, thermal, and chemical structure properties were investigated. During ozonation process, AZ 20 and AZ 32 samples consumed 0.021 and 0.023 g ozone/liter, respectively. Ozonation reduced viscosity, flow, and consistency index of AZ samples (P<0.05). Although no significant change was observed in overall chemical structure of AZ samples, an increase in absorption of –OH bands were detected by FTIR analysis. Thermal analysis results showed that peak temperatures decreased, while amount of reducing sugars (galactose and arabinose) increased. While the ozonation process provides valuable contributions to sectors related to rheological and thermal properties of samples, it is thought that oxidation method applied can provide important advantages as it is cheap, easy to apply, and environmentally friendly.

**Key Words:** Gum arabic, Fourier transform spectroscopy, reducing sugar, rheology, green chemical

## Giriş

Ozon gazı (O<sub>3</sub>), oksijen molekülüne serbest bir oksijen atomunun bağlanması ile oluşan renksiz, keskin bir kokuya sahip ve oldukça aktif olan bir gazdır. Ozon gazı, Gıda ve İlaç İdaresi tarafından, "Genellikle güvenilir olarak" ifade edilmektedir (Brodowska ve ark., 2018). Ozon gazı ilk olarak suyun ve gıda ekipmanlarının dezenfekte edilmesinde kullanılmıştır. Ozon gazının, oksidasyon işlemini gerçekleştirdikten sonra, hızlı bir şekilde oksijene dönüştüğü ve oksidize ettiği yüzeyde hiçbir kalıntı bırakmadığı belirtilmiştir (Pandiselvam ve ark., 2019). İlerleyen çalışmalar, ozon gazının yüksek oksidasyon aktivitesine sahip olduğunu ve bu sebeple oksidasyon ajanı olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Meyve ve sebzeler, ozonlanmış su ile yıkanarak mikrobiyal inaktivasyon sağlanmış ve onların raf ömrünün uzatılması sağlamıştır. Benzer şekilde ozonun gaz veya sulu formunun, et ve et ürünlerinde ve tavuk ürünlerinde, bakliyat ve hububat ürünlerinde mikrobiyal inaktivasyonu sağlayarak raf ömrünün uzamasına katkıda bulunduğu tespit edilmiştir (Güzel - Seydim ve ark., 2004). Bununla beraber, nişasta gibi makromoleküllerin ozonlanması sonucunda, makromoleküllerin reolojik, termal ve fonksiyonel özelliklerini geliştirdiğini ortaya koyan çalışmalar yapılmıştır (Chan ve ark., 2011; Çatal ve İbanoğlu, 2014). Bu anlamda ozon gazı geleneksel oksidasyon yöntemleri ile kıyaslandığında, ozonlama yönteminin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip, hızlı, etkili ve çevre dostu bir alternatif olarak değerlendirilmiştir (Pandiselvam ve ark., 2019).

Arap zamkı (AZ), *Acacia senegal* ve *Acacia seyal* ağaçlarından elde edilen ve akasya zamkı olarak da adlandırılan bir katkı maddesidir (Sanchez ve ark., 2018). Arap zamkının yapısında hem amino gruplarını hem de karboksilik gruplarını içerdiği ve oldukça karmaşık ve dallı bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir (Mariod, 2018). Soğuk ve sıcak suda kolayca çözünen AZ'nin karbonhidrat içeriği çoğunlukla D-galaktoz ve D-arabinoz yapılarından oluştuğu ve bu yapıların toplam sakızın yaklaşık %97'sini oluşturduğu ifade edilmiştir. Bunun yanı

sıra AZ, arabinogalaktan-protein ve glikoprotein gibi protein bileşenlerini içerdiği, ve protein yapıları AZ'nin %3'ünden (a/a) daha az olduğu bilinmektedir (Ali ve ark., 2018). AZ, tekstil, seramik, kozmetik ve ilaç endüstrilerinde kullanılmasının yanı sıra gıda endüstrisinde şekerleme, unlu mamuller, süt ürünleri ve alkolsüz içeceklerde stabilizatör, kıvam arttırıcı, emülgatör ve kapsülleme materyali olarak da yaygın bir şekilde kullanıldığı rapor edilmiştir (Sanchez ve ark., 2018). Arap zamkının, kimyasal yapısını inceleyebilmek ve onun reolojik, termal veya fonksiyonel özelliklerini geliştirebilmek için fiziksel (Al-Asaf ve ark., 2007), kimyasal (Kumar ve Khan, 2005) ve enzimatik (Randall ve ark., 1989) modifikasyonlara tabi tutulduğu bildirilmiştir. Örneğin, Kumar ve Khan (2005), arap zamkının koloidal manganez dioksit (MnO<sub>2</sub>) ile oksidatif bozunmasını incelemişler ve çalışma sonucunda arap zamkının indirgeyici bir yapıya sahip olduğu ve bu indirgeme özelliğinin arap zamkının iskeletinde bulunan -OH gruplarından kaynaklandığı tespit etmişlerdir. Öte yandan Sarika ve ark. (2014), arap zamkının oldukça dallı bir yapıya sahip olduğu için jelatin gibi protein bazlı yapılarla ya zayıf bağlar oluşturduğunu ya da hiç bağ oluşturmadığını ifade etmişlerdir. Bu nedenle arap zamkı peroksidat kullanılarak modifiye edilmiş ve böylece Schiff bazı reaksiyonu uygulanabilir hale dönüştürülmüş ve bu sayede oksitlenmiş AZ, aldehit grupları ile jelatinin amino grupları arasında çapraz bağ oluşturabilmiştir.

Gıda sektöründe çeşitli amaçlarla ve sıklıkla kullanılan arap zamkını modifiye etmek için yukarıda belirtildiği üzere çeşitli yöntemlere başvurulmuştur. Arap zamkının modifikasyonu sonrasında elde edilen sonuçlarda reolojik termal ve fonksiyonel özelliklerinin geliştirildiği belirtilmiştir (Sanchez ve ark., 2018; Ali ve ark., 2018). Bunun yanı sıra ozonlama işlemi çeşitli gıda ve katkı maddelerinin oksidasyonu için kullanılmış ve sonuç olarak, ürünlerin hem karakteristik özellikleri hem de uygulanabilirliği hususunda başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Pandiselvam ve ark., 2019). %6 konsantrasyona sahip AZ'nin ozonlanmasına dair daha önce yapmış olduğumuz

çalışmada da, AZ'nin reolojik, termal ve fonksiyonel özelliklerinin geliştirildiğine dair sonuçlar elde edilerek raporlanmıştır (Özaslan ve İbanoğlu, 2022). Yapılan çalışmada, %6 konsantrasyon seçilmesinin temel sebebi, AZ'nin bu konsantrasyonda reolojik açıdan ilginç bir şekilde hem Newtonian hem de non-Newtonian davranış sergilemesi (Sanchez ve ark., 2002) ve ozonlama işleminin bu akış şekli üzerindeki etkisini belirlemekle beraber, düşük AZ konsantrasyonu kullanımını gerektiren gıda sistemleri için ozonla modifiye edilmiş AZ'nin reolojik, termal ve fonksiyonel özelliklerini nasıl etkileyebileceğine dair sonuçları ortaya koymaktır. Ozonlanmış %6 konsantrasyona sahip AZ numunelerinin FTIR analizi sonuçlarına göre, numunelerin kimyasal yapısında değişiklik gözlenmemiş fakat -OH bağlarının absorbasının arttığı gözlemlenmiştir. Absorbanstaki bu artış, ozonlamanın etkisi ile AZ numunelerinin viskozitelerinin düşmesini desteklemektedir. DTK sonuçları incelendiğinde ise, AZ numunelerinin 60 dk ozonlanması sonucunda tepe sıcaklığının düşerek enerji kazancı sağlandığı ortaya koyulmuştur. Ozonlama süresinin artmasına bağlı olarak, ozonlanmış AZ'lerin fenolik ve antioksidan bileşik içeriğinin arttığı gözlemlenmiş, modifiye edilmiş AZ numunelerinin besinsel değerlerinin arttığı rapor edilmiştir. Mevcut çalışmada ise, %20 ve %32 konsantrasyona sahip arap zambanının ozonlanması sonucunda reolojik, termal ve yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. AZ çözeltisinin viskozitesi benzer molekül ağırlığına sahip diğer polisakkaritlere kıyasla düşüktür ve onların akış davranışının %20-30 zamban konsantrasyonuna kadar veya daha yüksek konsantrasyonlarda Newtonian davranış sergilediği ifade edilmiştir (Sanchez ve ark. 2002). Ayrıca, ilgi çekici bir şekilde, %10-25 arasındaki konsantrasyonlara sahip AZ dispersiyonlarının, %30-50 arasındaki konsantrasyonlara sahip dispersiyonlardan daha belirgin kayma incelenmesi davranışı sergilemiş ve bu durum mikroagregatların varlığına bağlanmıştır (Mothé ve Rao, 1999). Öyle ki, Sanchez ve ark. (2002)'nin %20 ve %32 konsantrasyona sahip AZ örneklerinin reolojik analiz sonuçları bu ifadeyi

desteklemektedir. Bunun yanı sıra AZ gıda endüstrisinde bazı ürünler için düşük konsantrasyonlarda kullanılırken (süt ürünlerinde %1,3; içecek endüstrisinde %2 gibi), bazı ürünler için yüksek konsantrasyonlarda (sert şekerlemelerde %46,3; yumuşak şekerlemelerde %85 gibi) kullanılabilir (Verbeken ve ark., 2003). %6 konsantrasyona sahip AZ numunelerinin ozonlanmasının aksine, yüksek konsantrasyonlardaki AZ örneklerinin (%20 ve %32 gibi) ozonlanarak modifiye edilen örneklerin reolojik, termal ve yapısal özelliklerinin belirlenerek gıda endüstrisindeki kullanımına yönelik olanaklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylece arap zambanının hem yüksek konsantrasyonlarındaki özellikleri incelenirken hem de ozonlama metodunun kullanılmasıyla ucuz, yerinde uygulanabilen, çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntem kullanılması amaçlanmıştır.

## **Materyal ve Metot**

### *Malzemeler*

%4.0 (a/a) kül içeriğine sahip ve sprey kurutucu ile kurtulmuş arap zamban (AZ) (pH 5.0), Merc firmasından (K31691328, Almanya) satın alınmıştır. Analizlerde kullanılmış olan DNS (609-99-4), D (+) galaktoz (59-23-4), L(+) arabinoz (5328-37-0) Sigma-Aldrich firmasından (Taufkirchen, Almanya) alınmıştır.

### *Numunelerin hazırlanması*

20 g ve 32 g arap zamban (AZ) farklı beherler içerisinde sırasıyla 80 g ve 68 g saf su ile karıştırılmış (%20, %32, a/a) ve nihai karışım, bir manyetik karıştırıcı üzerinde (800 rpm) 25°C'de 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler 18 saat boyunca +4°C'de tutularak tam hidrasyonu sağlanmıştır.

### *Numunelerin ozonlanması*

Bu araştırmada daha önceki çalışmamızda (Özaslan ve İbanoğlu, 2022) kullandığımız ozonlama metodu kullanılmıştır. Ozon gazı, atmosferik havayı kullanan entegre bir oksijen

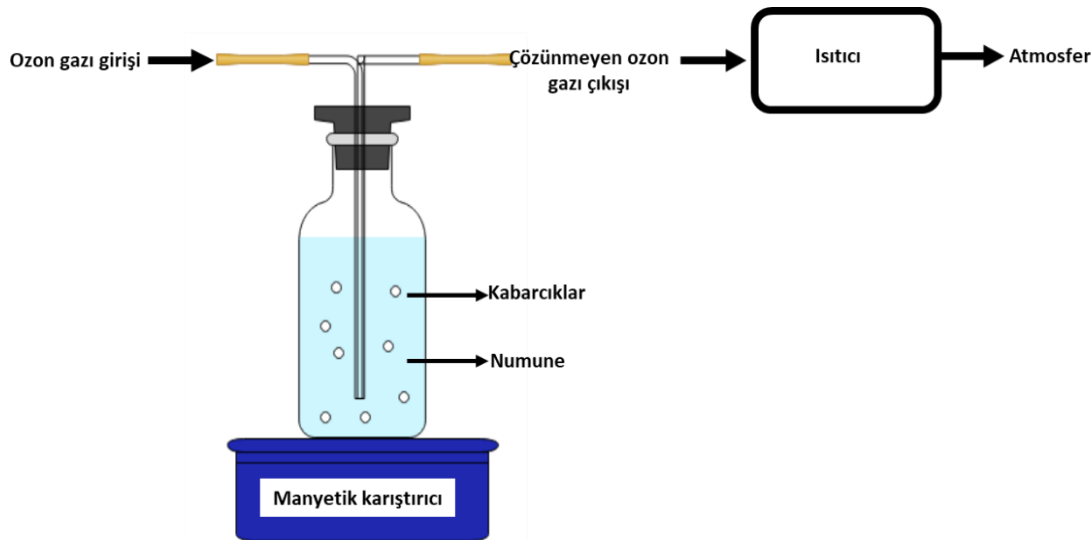
üretim ünitesine sahip bir ozon jeneratöründen (OMS, İzmir, Türkiye) elde edilmiştir. Koronal deşarj prensibine göre çalışan jeneratörün maksimum kapasitesi 60 g ozon gazı  $s^{-1}$ 'tir. Ozon gazı, 0,5 cm çapında, ozona dayanıklı silikon bir bağlantı borusu ile jeneratörden 500 mL'lik bir cam şişeye yönlendirilmiştir. 500 mL'lik cam şişe, ozon gazının damıtılmış sudaki çözünürlüğünü kabarcıklar oluşturarak artırmak için bir gaz dağıtıcı uca sahiptir. Oluşturulan kabarcıklar ozon gazının homojen bir şekilde numuneye dağıtılmasını sağlamıştır. Bununla beraber ozonlama şişesinin altına yerleştirilen bir manyetik karıştırıcı, yine ozon gazının numuneye homojen bir şekilde dağıtılmasını sağlamak amacıyla yerleştirilmiştir

(Şekil 1). Tüketilen ozon gazı dozajını belirlemek için, numuneye giren ozon gazı dozajı ve kullanılmayan (yani numune ile reaksiyona girmeyen ve numune içerisinde çözünmeyen ozon gazı) ozon gazı dozajı van Leeuwen (2015) tarafından yapılan çalışmada belirtildiği şekilde hesaplanmıştır. Numuneler (AZ20-O, AZ30-O) sırasıyla, 0,021 g tüketilen ozon  $L^{-1}$  ve 0,023 g tüketilen ozon  $L^{-1}$ 'ye karşılık gelecek şekilde 60 dk boyunca ozonlanmıştır. Ozonlama işlemi süresince çözünmeyen ozon gazı, ozonlama sistemindeki diğer borudan çıkarak, önce ısıtıcıya gönderilmiş ve oksijen gazına dönüştürülerek atmosfere salınmıştır. Numuneler Çizelge 1' de belirtildiği gibi isimlendirilmiştir.

Çizelge 1. Numunelerin adlandırılması

Table 1. Name of samples

Numune adı Name of samples	Açıklama Explanation
AZ20	%20 konsantrasyona sahip arap zamkı Gum arabic with 20% concentration
AZ20-O	%20 konsantrasyona sahip ozonlanmış arap zamkı Ozonated gum arabic with 20% concentration
AZ32	%32 konsantrasyona sahip arap zamkı Gum arabic with a concentration of 32%
AZ32-O	%32 konsantrasyona sahip ozonlanmış arap zamkı Ozonated gum arabic with a concentration of 32%



Şekil 1. Numunelerin ozonlama işleminin şematik gösterimi

Figure 1. Schematic representation of the ozonation process of the samples

### Reolojik analizler

Bohlin CVOR reometresi (Malvern, Worcestershire, UK) 25°C sabit sıcaklıkta numunelerin reolojik özelliklerini analiz etmek için kullanılmıştır. Bir koni ve plaka geometrisi (55 mm çap, 0,7 mm boşluk) kullanılmış ve numunelerden

yaklaşık olarak 1-2 mL alınarak plaka üzerine yerleştirilmiştir. Olası buharlaşmayı önlemek için numuneler silikon yağı ile kaplanmıştır. Numunelerin viskozite değerleri, kesme hızına karşı ölçülmüştür (Li ve ark., 2009). Reolojik sonuçlardan elde edilen veriler, sabit kesme hızı

altında "Power Law" modeline (Denklem 1) uyarlanmıştır (Miao ve ark., 2018). Analizler üç kez tekrar edilmiştir.

$$\tau = Ky^n \quad \text{Denklem [1]}$$

$\tau$  = kesme gerilimi (Pa),

$\gamma$  = kesme hızı ( $s^{-1}$ ),

K = tutarlılık indeksi ( $Pa \cdot s^n$ ),

n = akış davranış indeksi (birimsiz).

#### *Termal özellikler*

Numunelerin termal özelliklerini ölçmek için bir diferansiyel tarama kalorimetresi (DTK) kullanılmıştır (DSC 6, Perkin Elmer, Norwalk, ABD) (Daoub ve ark., 2018). Yaklaşık 30-40 mg numune paslanmaz çelik DSC tavaına yerleştirildi ve tava hermetik olarak kapatılmıştır. Tava içeriği 30'dan 400°C'ye ısıtılmıştır (ısıtma hızı: 10°C dk<sup>-1</sup>; nitrojen gazı salınım oranı: 40 mL dk<sup>-1</sup>). Referans olarak hava geçirmez şekilde kapatılmış boş bir tava kullanılmıştır. Analizler üç kez tekrar edilmiştir.

#### *Fourier dönüşüm spektroskopisi*

Bölüm 2.2'de tarif edildiği şekilde hazırlanan numuneler, 400-4000 cm<sup>-1</sup> tarama aralığı ve 1 cm<sup>-1</sup> çözünürlük ile bir Perkin Elmer ATR-FTIR Spektrometre 400 (Waltham, ABD) ile analiz edilmiştir. Numuneler küçük kristal bölge üzerine yerleştirilmiştir ve basınçla elmas yüzeye itilerek spektrumlar elde edilmiştir (Daoub ve ark., 2018).

#### *İndirgen şeker tayini*

Numunelerin indirgen şeker miktarı DNS yöntemi ile tayin edilmiştir (Wang ve ark., 2017).

Numuneler öncelikle, 10 dk boyunca 12.600 Fg'de santrifüj edilmiştir. Bir mL süpernatant daha sonra bir beher içinde 4 mL DNS solüsyonu ile karıştırılmıştır. Beher içeriği, bir su banyosu kullanılarak 85°C'de 5 dk ısıtılmıştır ve daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Numuneler, bir kuvars küvet (Optima SP-300, Slovakya) kullanılarak 540 nm'de absorbansları ölçülmüştür. Numunelerin galaktoz ve arabinoz içeriği, analiz edilecek tek tek şekerlerin standart eğrileri ( $g L^{-1}$ ) kullanılarak hesaplanmıştır. Analizler üç kez tekrar edilmiştir.

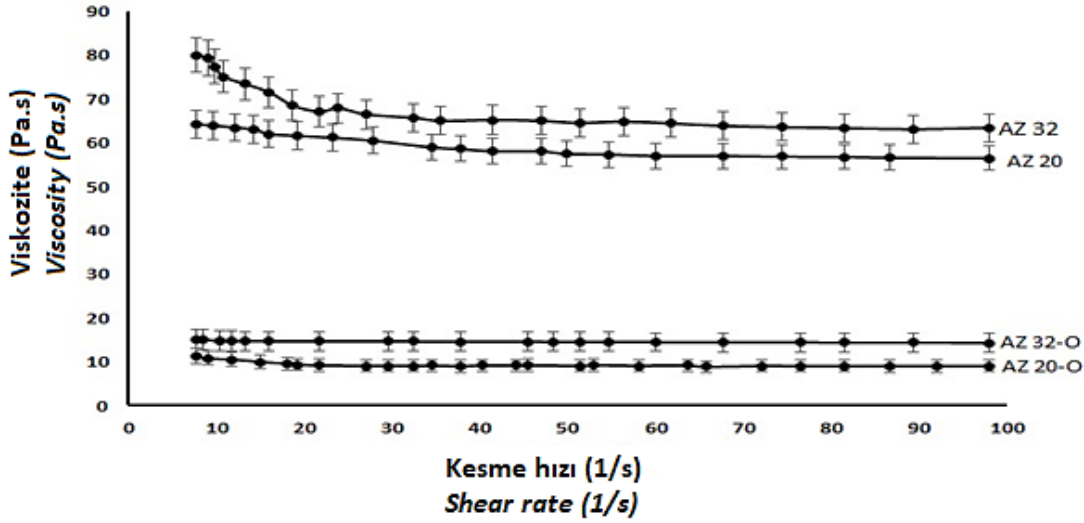
#### *İstatistiksel analiz*

ANOVA testleri, Duncan'ın çoklu karşılaştırma ve varyasyon katsayısı testleri SPSS yazılımı kullanılarak yapılmıştır (SPSS, Inc., Versiyon 21, IBM Corporation 1989, 2012, Chicago, ABD). İstatistiksel analizler sırasında P < 0,05 güven aralığı kullanılmıştır.

#### **Bulgular ve Tartışma**

##### *Reolojik analizler*

Şekil 2, kontrol ve 60 dk boyunca ozonlanmış olan %20 ve %32 konsantrasyona sahip arap zamklarının reolojik değişimlerini göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde ozonlama işleminin, AZ 20 numunesinin viskozitesinin yaklaşık olarak %85 ve AZ 32 numunesinin viskozitesinin yaklaşık olarak %75 oranında düştüğü tespit edilmiştir. Ozonlama işlemine maruz bırakılarak AZ numunelerinin arasındaki glikozidik bağların kırılmasını sağlayan ozon gazı buna bağlı olarak viskozitenin düşmesine sebep olmuştur (Şekil 2).



Şekil 2. AZ 20, AZ 20-O, AZ 32 ve AZ 32-O numunelerinin reolojik özelliklerinin değişimi (hata barları %5 güvenilirlik seviyesini göstermektedir)

Figure 2. Change of rheological properties of AZ 20, AZ 20-O, AZ 32 and AZ 32-O samples

Ozon gazının öncelikle sıvı fazdaki AZ numunelerinin glikozidik bağlarını okside ettiği ve bunları parçalayarak AZ'de dal yapısının bozulmasına neden olduğu düşünülmektedir (Ali ve ark., 2018). FTIR sonuçları da, glikozidik bağların kırıldığını desteklemiştir. Şekil 3'de de görüldüğü gibi AZ 20-O ve AZ 32-O numunelerinin -OH absorpsiyon değerlerinin arttığı ve bu artışın da AZ'nin yapısındaki halkalar arasındaki glikozidik bağların kırılmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Ancak, birincil alkollerin oksidasyon reaksiyonlarına dayanarak, spektrum sonuçlarında (özellikle  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarındaki bantlarda) karboksilik asit bantlarının olmaması, ozon oksidasyonunun halka yapılarını bozacak kadar güçlü olmayabileceğini düşündürmektedir (Ali ve ark., 2018). Artan -OH absorpsiyonunun da viskozitenin azalmasının açıklaması olabilecek niteliktedir. Zamkların ozonlanmasının sonucunda viskozitelerindeki düşüş diğer çalışmalarda da rapor edilmiştir. Moleküllerdeki glikozidik bağların

kırılmasıyla ilişkili ozonlamanın bir sonucu olarak guar zıncığı ve kitosan için benzer viskozite düşüşleri rapor edilmiştir (Prajapat ve Gogate, 2015; Seo ve ark., 2007). Prajapat ve Gogate (2015), 10 dk ozon uygulamasının, guar zıncığı için kontrol numunesine kıyasla viskozitede %70 azalma ile sonuçlandığını bildirmiştir. Ozonlama işleminin yanı sıra geleneksel metotlarla oksidize edilen arap zıncığının reolojik özellikleri belirlenmiştir. Bu bağlamda, Vuillemin ve ark. (2020), AZ'nin ferrulik asit ile oksidasyonunun sonucunda, bizim bulgularımıza paralel olarak kayma incelmeleri ile sonuçlandığını bildirmiştir. Ayrıca bazı araştırmacılar, ozonlama nedeniyle farklı polisakkaritlerin (örneğin nişasta gibi) viskozitesinde önemli azalmalar bildirmiş ve viskozitedeki azalmaların, ozonlama nedeniyle kırılmış glikozidik bağlarla bağlantılı olduğunu ifade etmişlerdir (Chan ve ark., 2012; Klein ve ark., 2014; Lima ve ark., 2020).

Çizelge 2. AZ 20, AZ 20-O, AZ 32 ve AZ 32-O numunelerinin akış davranışı parametreleri

Table 2. Flow behavior parameters of AZ 20, AZ 20-O, AZ 32 and AZ 32-O samples

Akış davranışı Parametreleri	AZ 20	AZ 20-O	AZ 32	AZ 32-O
<i>Flow behaviour parameters</i>				
K (Pa.s <sup>n</sup> )	70,070±0,002 <sup>a</sup>	10,210±0,001 <sup>b</sup>	80,860±0,002 <sup>c</sup>	15,60±0,001 <sup>d</sup>
n (birimsiz)	0,980±0,001 <sup>a</sup>	0,960±0,001 <sup>b</sup>	0,990±0,001 <sup>c</sup>	0,970±0,001 <sup>d</sup>
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99

Aynı satırda farklı harflere sahip değerler önemli ölçüde farklıdır (P < 0,05).

Values with different letters in the same row are significantly different (P < 0.05).

Ortalamalar, üçlü analizlere dayanmaktadır (± standart sapma).

Means are based on triplicate analyses (± standard deviation).

Çizelge 2 AZ 20, AZ 20-O, AZ 32 ve AZ 32-O numunelerinin tutarlılık indeksi (K, Pa.s<sup>n</sup>) ve akış davranış indeksi katsayıları gösterilmiştir. Akış davranış katsayıları Denklem [1]' e göre hesaplanmıştır. Numunelerin akış davranış indeksleri (n) incelendiğinde, değerlerin 1'den küçük olduğu ve akış davranışının kesme inceltme davranışına sahip olduğu görülmektedir. Sanchez ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada %20 ile %32 konsantrasyona sahip arap zamkı dispersiyonlarının reolojik davranışlarını incelemişler ve bu numunelerin kesme inceltme akış davranışı gösterdiğini rapor etmişlerdir. Buna ek olarak, %6 konsantrasyona sahip arap zamkı numunelerinin ozonlama işlemine tabi tutularak reolojik davranışlarını incelenen çalışmada da (Özaslan ve İbanoğlu, 2022) 60 dk ozonlanması sonucunda arap zamkının yine kesme inceltme davranışına sahip olduğu, K ve n değerlerinin kontrol numunesine kıyasla düştüğü gözlemlenmiştir. Burada dikkat çeken noktalardan biri ise %6 konsantrasyona sahip kontrol arap zamkının n değeri 0,94 iken, 60 dk ozonlama işlemi sonucunda 0,64'e düştüğü görülmüştür. Fakat AZ 20 ve AZ 32 numunelerinin n değerlerinin (sırasıyla 0,98 ve 0,99) 1' e çok daha yakın olduğu ve ozonlama işlemi sonucunda n değerlerinin (sırasıyla 0,96 ve 0,97) daha az bir düşüşe sahip olduğu görülmüştür. Bu duruma AZ 20 ve AZ 32 numunelerinin daha yüksek konsantrasyona sahip olması sebebiyle, su içerisinde daha güçlü ve daha fazla hidrojen bağı oluşturmasından ve 60 dk ozonlama işleminin, %6 konsantrasyona sahip olan numunelerde olduğu gibi etkili olmadığı düşünülmektedir.

### Termal özellikler

Çizelge 3, AZ 20, AZ 20-O, AZ 32, AZ 32-O numunelerinin diferansiyel tarama kalorimetresi (DTK)'den alınan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlarda termal bozulma sıcaklıklarının sonuçlarını göstermektedir. Kontrol numuneleri AZ 20 ve AZ 32'nin tepe sıcaklıklarının endotermik reaksiyon için sırasıyla 168,66 °C ve 172,88 °C ve ekzotermik reaksiyon için bu sıcaklıkların yine sırasıyla 314,59 °C ve 306,97 °C olduğu belirlenmiştir. Ozonla modifiye edilmiş AZ numunelerinin (Çizelge 3) tepe sıcaklıkları göz önüne alındığında, 60 dk ozonlama işleminin ardından AZ 20-O ve AZ 32-O'nun endotermik tepe sıcaklıklarının ise sırasıyla 142,16 °C ve 141,57 °C' ye düştüğü ve ekzotermik tepe sıcaklıklarının ise sırasıyla 266,5 ve 298,7 °C'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Bu tepe sıcaklıklarının, muhtemelen, dallar ve alt dallara ve yapısında çoklu şeker birimlerine sahip olan AZ'nin erime (endotermik) ve kısmi olarak termal bozulma (ekzotermik) sıcaklıklarını gösterdiği düşünülmektedir (Ganie ve ark., 2015). Buna bağlı olarak, doğal arap zamkı numunelerinin ekzotermik tepe sıcaklıkları farklı araştırmacılar tarafından 290-316 °C aralığında bulunduğu rapor edilmiştir (Ali ve ark., 2018; Daoub ve ark., 2018; Jamaludin ve ark., 2017; Sabet ve ark., 2021). Farklı çalışmalarda arap zamkı numunelerinin tepe sıcaklıkları arasında gözlemlenen farklılığın, çalışmalarda kullanılan arap zamkı numunelerinin konsantrasyonuna, orijinine, yetiştirildiği bölgeye ve toprak şartlarına bağlı olarak değişebileceğini de belirtmişlerdir (Sanchez ve ark., 2018).

Çizelge 3. %20 AZ, %20 AZ-O, %32 AZ, %32 AZ-O numunelerinin DTK analiz sonuçları  
Table 3. DSC analysis results of 20% AZ, 20% AZ-O, 32% AZ, 32% AZ-O samples

Numune adı Sample name	Reaksiyon tipi Reaction type	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH (J s <sup>-1</sup> )
%20 AZ	Endotermik	163,43±0,02 <sup>a</sup>	168,66±0,01 <sup>b</sup>	172,04±0,01 <sup>c</sup>	-195,56 <sup>d</sup>
%20 AZ-O	Endotermik	139,46±0,01 <sup>a</sup>	142,16±0,02 <sup>b</sup>	147,16±0,02 <sup>c</sup>	-84,49 <sup>d</sup>
%32 AZ	Endotermik	159,06±0,04 <sup>a</sup>	172,88±0,10 <sup>b</sup>	178,52±0,04 <sup>c</sup>	-235,87 <sup>d</sup>
%32 AZ-O	Endotermik	135,41±0,01 <sup>a</sup>	141,57±0,03 <sup>b</sup>	148,84±0,01 <sup>c</sup>	-133,48 <sup>d</sup>
%20 AZ	Ekzotermik	251,00±0,10 <sup>a</sup>	314,59±0,03 <sup>b</sup>	330,29±0,02 <sup>c</sup>	+57,49 <sup>d</sup>
%20 AZ-O	Ekzotermik	223,07±0,03 <sup>a</sup>	266,50±0,03 <sup>b</sup>	291,60±0,01 <sup>c</sup>	+5,01 <sup>d</sup>
% 32 AZ	Ekzotermik	306,97±0,04 <sup>a</sup>	321,69±0,02 <sup>b</sup>	328,53±0,06 <sup>c</sup>	+21,49 <sup>d</sup>
%32 AZ-O	Ekzotermik	296,86±0,07 <sup>a</sup>	298,07±0,01 <sup>b</sup>	299,28±0,01 <sup>c</sup>	+10,02 <sup>d</sup>

Aynı satırda farklı harflere sahip değerler önemli ölçüde farklıdır (P < 0,05)

Values with different letters in the same row are significantly different (P < 0.05)

Ortalamalar, üçlü analizlere dayanmaktadır (± standart sapma)

Means are based on triplicate analyses (± standard deviation)

Ali ve ark. (2018) arap zamkını iodine kompleksi ile modifiye ederek yaptığı çalışmada, modifiye edilen numunelerin erime ve bozulma sıcaklıkları belirlenmiş ve iodine kompleksi ile oksidize edilen numunelerin tepe sıcaklıklarının düştüğü gözlemlenmiştir. Ek olarak, daha önce gerçekleştirdiğimiz %6 konsantrasyona sahip arap zamkının 60 dk ozonlanmasının ardından endotermik tepe sıcaklığı 76,2 °C den 72,6 °C 'ye, ekzotermik tepe sıcaklıkları ise 292,2 °C'den 281 °C'ye düştüğü gözlemlenmiştir (Özaslan ve İbanoğlu, 2022). 60 dk ozonlama işleminin sonucunda kırılan glikozidik bağların kırılmasına bağlı olarak endotermik ve ekzotermik tepe sıcaklıklarının düştüğü düşünülmektedir. Ayrıca  $\Delta H$  değerlerinin ozonlamaya bağlı olarak düşüş göstermesinin sonucunda, uygulanan oksidasyon işleminin enerji kazancı sağlayacağı görülmüş ve bunun sonucunda ozonlama işleminin gıda sektöründe önemli ölçüde avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

#### *Fourier dönüşüm spektroskopisi*

Şekil 3'te AZ 20, AZ 20-O, AZ 32 ve AZ 32-O numunelerinin Fourier dönüşüm spektroskopisi sonuçları verilmiştir. Numunelerine ait spektrumlarda görülen 3307,4- 3336,2  $\text{cm}^{-1}$ , arasındaki bantların karakteristik -OH gruplarına titreşimini, 2904,8-2967  $\text{cm}^{-1}$ deki bantların numunelerin sıvı formda olması sebebiyle -OH bağlarıyla ilişkili C=C bağlarına, 1634,6-1635,2  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantların AZ'nin hem alifatik hem de aromatik kısımlara ait C=C bağlarına, 1416,5-1416,6  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantların AZ'nin yapısında bulunan halka yapılarındaki asimetric ve simetric C-H bağlarına, 1033,1- 1035,2  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantların alkol yapılarına ait C-C bağlarına ait titreşimler olduğu düşünülmektedir. (Ali ve ark., 2018; Mohammed, 2017). Spektrumlardan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, ozonlama işleminin arap zamkını numunelerinin kimyasal yapısını

değiştirmediği görülmektedir. Kimyasal yapıyı değiştirmeden numunelerin oksidasyona uğratılması, ozon oksidasyon metodunun sağladığı önemli avantajlarından biri olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde %6 konsantrasyona sahip ozonlanmış arap zamkını numunelerinin de Fourier dönüşüm spektroskopisi sonuçlarının da kimyasal yapıda bir değişiklik gözlenmediğini ortaya koymuştur (Özaslan ve İbanoğlu, 2022). Ozonlama işleminin sonucunda kimyasal yapıda bir değişiklik gözlenmemesine rağmen, AZ 20-O AZ 32-O numunelerine ait bantlarda absorpsiyon miktarındaki değişimler dikkate değer niteliktedir (Şekil 3). Bu numunelerin, -OH bantlarına ait absorpsiyon miktarlarındaki artış, ozonlama işlemi ile glikozidik bağların kırılması ve bunun sonucunda artan -OH parçacıklarının yoğun olarak solüsyon içerisine dağılması ile açıklanabilir. Bu bağlamda, ozonlama işleminin birincil alkolün bağlı olduğu halkaları tamamen bozabilecek nitelikte olmadığı ve bunun sonucunda kimyasal yapısını değiştirmedeği düşünülmektedir. Örneğin Ali ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, Fourier dönüşüm spektroskopisinde oksidize olan arap zamklarının 1780  $\text{cm}^{-1}$  civarında karboksilik asidi temsil eden bantlar gözlemlenmiş ve uygulanan iodine ile oksidasyon yönteminin, arap zamkının kimyasal yapısını değiştirdiği rapor edilmiştir.

#### *İndirgen şeker tayini*

Çizelge 4, 60 dk ozonlama işlemi sonunda galaktoz ve arabinoz olarak ifade edilen AZ numunelerinin indirgen şeker içeriği üzerindeki etkisini göstermektedir. Ozon oksidasyonu, kontrol numunelerine kıyasla (AZ 20 ve AZ 32) AZ 20'nin galaktoz içeriğini %34,08, AZ 32'nin %24,63 ve AZ 20'nin arabinoz içeriğini %29,6, AZ 32'nin %18,59 oranında arttırdığı tespit edilmiştir ( $P < 0,05$ , Çizelge 4).



Çizelge 4. %20 AZ, %20 AZ-O, %32 AZ, %32 AZ-O numunelerinin arabinoz ve galaktoz içeriği  
 Table 4. 20 % AZ, 20 % AZ-O, 32 % AZ, 32 % AZ-O samples arabinose and galactose content

Numune adı <i>Name of sample</i>	Galaktoz <i>Galactose</i>	Arabinoz <i>Arabinose</i>
%20 AZ	6,15±0,02 <sup>a</sup>	5,17±0,02 <sup>b</sup>
%20 AZ-O	9,33±0,02 <sup>a</sup>	7,35±0,02 <sup>b</sup>
%32 AZ	6,67±0,02 <sup>a</sup>	5,56±0,02 <sup>b</sup>
%32 AZ-O	8,85±0,02 <sup>a</sup>	6,83±0,02 <sup>b</sup>

Aynı satırda farklı harflere sahip değerler önemli ölçüde farklıdır ( $P < 0,05$ ).

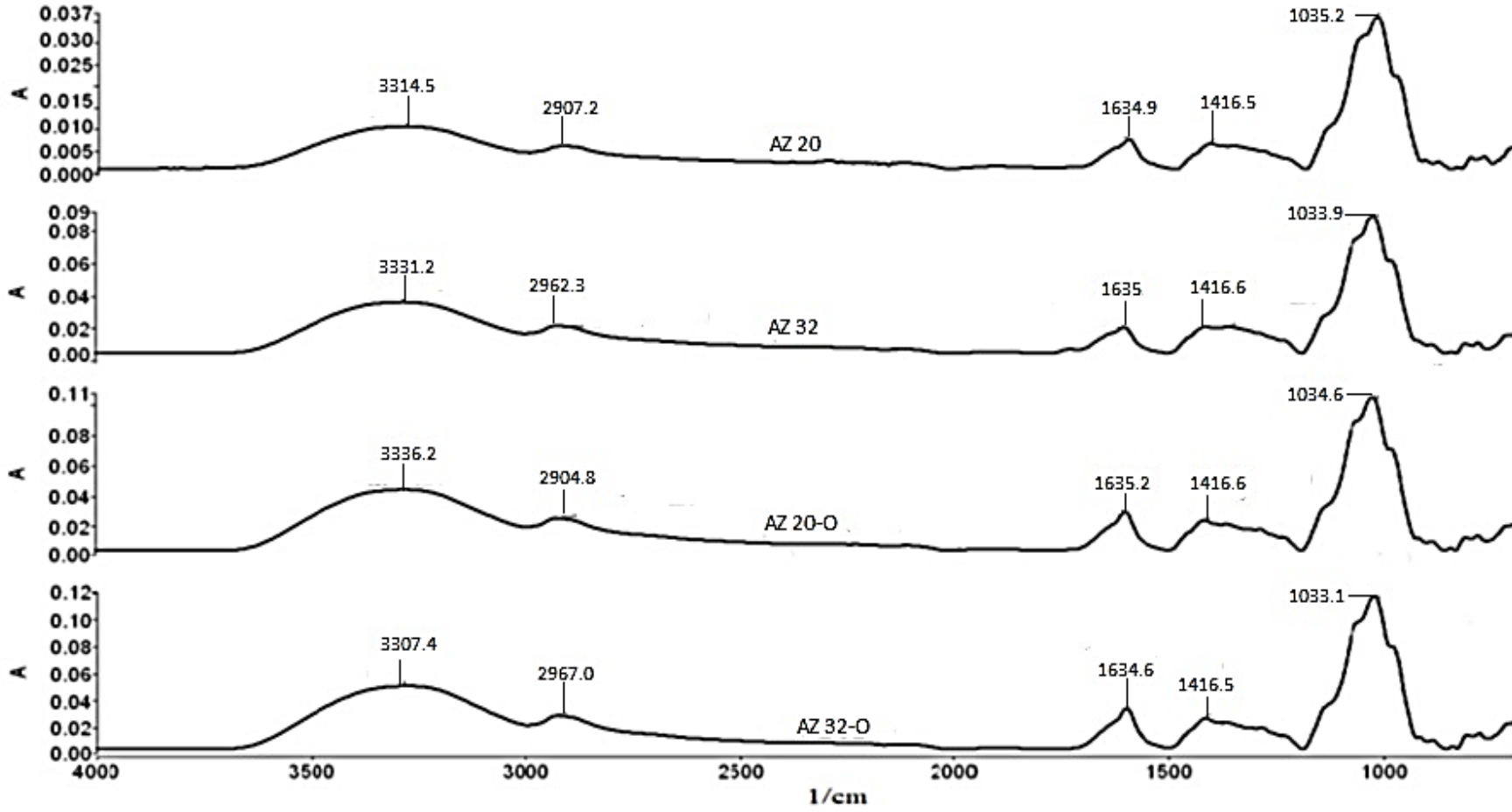
*Values with different letters in the same row are significantly different ( $P < 0.05$ )*

Ortalamalar, üçlü analizlere dayanmaktadır ( $\pm$  standart sapma).

*Means are based on triplicate analyses ( $\pm$  standard deviation)*

Ozon oksidasyonunun çeşitli hidrokolloidlerdeki bağları kırma özelliğine sahip olduğu belirtilmektedir (Çatal ve İbanoğlu, 2014; O'Donnell ve ark., 2012). Bu nedenle, ozonlamanın AZ yapısındaki glikozidik bağları kırarak indirgeyici şeker parçalarını serbest bırakmasının mümkün olduğu düşünülmektedir. %6 konsantrasyona sahip arap zamklarının ozonlanmasının sonucunda da glikozidik bağların kırılmasına bağlı olarak indirgen şeker miktarında artış görüldüğü belirlenmiştir (Özaslan ve İbanoğlu, 2022). Ayrıca

geleneksel yöntemler kullanılarak oksidize edilen arap zamkı numunelerinde, aldehit artışına bağlı olarak, oksitlenmiş arap zamkı numunelerinin indirgen şeker oranlarının da artmış olabileceği belirtilmiştir (Ali ve ark., 2018; Ganie ve ark., 2015). Ozonlama işlemi sonucunda indirgen şeker miktarının artması özellikle fermente ürünler (örneğin alkollü ve alkolsüz içecekler) içerisinde kullanılacak arap zamkı ürünlerini avantajlı bir hale getirmesi beklenmektedir.



Şekil 3. AZ 20, AZ 20-O AZ 32, AZ 32-O numunelerinin Fourier dönüşümlü spektroskopileri  
Figure 3. FTIR results of AZ 20, AZ 20-O, AZ 32, AZ 32-O samples

## Sonuçlar

Bu çalışmada, ozonlamanın yüksek konsantrasyona sahip (%20, %32(a/a)) AZ numunelerinin reolojik, termal ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. AZ numunelerinin ana kimyasal yapısının, Fourier dönüşümlü spektroskopi analiz sonuçlarından anlaşılacağı üzere herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Ozonlama işlemi, AZ 20 ve AZ 32 numunelerinin viskozitelerini önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir ve ozonlama işlemi sonrasında akış davranış tipinin değişmediği gözlemlenmiştir.. Fourier dönüşümlü spektroskopi analiz sonuçlarında –OH absorpsiyonunun artması da bu durumu destekler niteliktedir. Viskozitede görülen bu azalmanın özellikle işlenmesi zor olan ürünlerde avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte, ozonlama işlemi, DTK sonuçlarına göre numunelerin hem tepe sıcaklıklarını hem de  $\Delta H$  değerlerini düşürmüştür. Bu sonuçlara göre, ozonlama işleminin enerji kazancı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca indirgen şeker içeriğinin ozonlama işleminin sonucunda artması ilgili sektörlerde (fermente edilecek örnekler gibi) verimlilikleri açısından önemli avantajlar sağlaması söz konusudur. Sonuç olarak, ucuz, teknolojik olarak uygulaması kolay ve çevre dostu bir uygulama olan sulu ozonlamanın, ilgili endüstrilerde AZ'nin modifikasyonu için geleneksel kimyasal yöntemlere göre ilginç bir alternatif olduğu düşünülmektedir.

## Ekler

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 217O192 nolu projesi kapsamında finanse edilmiştir. Destekleri nedeniyle TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

**Çıkar çatışması:** Tüm yazarlar, makalenin derginizde yayınlaması için herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

**Yazar Katkısı:** Zeynep Tuğba Özaslan ve Şenol İbanoğlu çalışmayı tasarlamış ve planlamış, Zeynep

Tuğba Özaslan deneysel çalışmaları yürütmüş, deneysel çalışma sonuçları Zeynep Tuğba Özaslan ve Şenol İbanoğlu tarafından değerlendirilmiş, makale Zeynep Tuğba Özaslan tarafından yazılmış ve Şenol İbanoğlu tarafından düzenlenmiştir.

## Kaynaklar

- Al-Assaf, S., Phillips, G.O., Aoki, H., & Sasaki, Y. (2007). Characterization and properties of *Acacia senegal* (L.) Willd. var. *senegal* with enhanced properties (*Acacia* (sen.) SUPER GUM (TM)): Part 1-controlled maturation of *Acacia senegal* var. *senegal* to increase viscoelasticity, produce a hydrogel form and convert a poor into a good emulsifier. *Food Hydrocolloids*, 21 (3), 319-328.
- Ali, A., Ganie, S. A., & Mazumdar, N. (2018). A new study of iodine complexes of oxidized gum arabic: An interaction between iodine monochloride and aldehyde groups. *Carbohydrate Polymers*, 180, 337-347.
- Brodowska, A. J., Nowak, A., & Śmigielski, K. (2018). Ozone in the food industry: Principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: An overview. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(13), 2176–2201.
- Chan, H. T., Fazilah, A., Bhat, R., Leh, C. P., & Karim, A. A. (2012). Effect of deproteinization on degree of oxidation of ozonated starch. *Food Hydrocolloids*, 26(2), 339–343.
- Çatal, H., & İbanoğlu, Ş. (2014). Effect of aqueous ozonation on the pasting, flow and gelatinization properties of wheat starch. *LWT - Food Science and Technology*, 59(1), 577–582.
- Daoub, R. M. A., Elmubarak, A. H., Misran, M., Hassan, E. A., & Osman, M. E. (2018). Characterization and functional properties of some natural Acacia gums. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 17(3), 241–249.
- Ganie, S. A., Ali, A., & Mazumdar, N. (2015). Iodine derivatives of chemically modified gum Arabic microspheres. *Carbohydrate Polymers*, 129, 224–231.
- Guzel-Seydim, Z. B., Greene, A. K., & Seydim, A. C. (2004). Use of ozone in the food industry. *LWT - Food Science and Technology*, 37(4), 453–460.
- Jamaludin, J., Adam, F., Rasid, R. A., & Hassan, Z. (2017). Thermal studies on Arabic gum-carrageenan polysaccharides film. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 80-86.
- Klein, B., Vanier, N. L., Moomand, K., Pinto, V. Z., Colussi, R., Da Rosa Zavareze, E., & Dias, A. R. G. (2014). Ozone oxidation of cassava starch in aqueous solution at different pH. *Food Chemistry*, 155, 167–173.
- Kumar, P., & Khan, Z. (2005). Oxidation of gum arabic by soluble colloidal MnO<sub>2</sub>. *Carbohydrate research*, 340(7), 1365-1371.
- Li, X., Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Nishinari, K., & Zhang, H. (2009). Rheological study of gum arabic solutions: Interpretation based on molecular self-

- association. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2394-2402.
- Lima, D. C., Villar, J., Castanha, N., Maniglia, B. C., Matta Junior, M. D., & Duarte Augusto, P. E. (2020). Ozone modification of arracacha starch: Effect on structure and functional properties. *Food Hydrocolloids*, 108(May), 106066.
- Mariod, A. A. (2018). *Functional properties of Gum Arabic*. In *Gum Arabic* (pp. 283-295). Academic Press.
- Miao, Q., Jiang, H., Gao, L., Cheng, Y., Xu, J., Fu, X., & Gao, X. (2018). Rheological Properties of Five Plant Gums. *American Journal of Analytical Chemistry*, 09(04), 210–223.
- Mohammed, A. M. E. (2017). Estimation of the Active Components in Gum Arabic Collected from Western Sudan. *International Journal of Science and Research*, 6(3), 1262–1282.
- Mothé, C.G. & Rao, M.A. (1999). Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: Effect of concentration and blending. *Food Hydrocolloids*, 13(6), 501-506.
- O'Donnell, C., Tiwari, B. K., Cullen, P. J., & Rice, R. G. (Eds.). (2012). *Ozone in food processing*. John Wiley & Sons.
- Özaslan, Z. T., & İbanoğlu, Ş. (2022). Rheological, Thermal, Structural, and Chemical Changes during Oxidation of Gum Arabic by Ozone. *Ozone: Science & Engineering*, 1-13.
- Pandiselvam, R., Subhashini, S., Banuu Priya, E. P., Kothakota, A., Ramesh, S. V., & Shahir, S. (2019). Ozone based food preservation: a promising green technology for enhanced food safety. *Ozone: Science & Engineering*, 41(1), 17–34.
- Prajapat, A. L., & Gogate, P. R. (2015). Intensification of degradation of guar gum: Comparison of approaches based on ozone, ultraviolet and ultrasonic irradiations. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 98, 165–173.
- Randall, R. C., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (1989). Fractionation and characterization of gum from *Acacia senegal*. *Food hydrocolloids*, 3(1), 65-75
- Sabet, S., Rashidinejad, A., Melton, L. D., Zujovic, Z., Akbarinejad, A., Nieuwoudt, M., Seal, C. K., & McGillivray, D. J. (2021). The interactions between the two negatively charged polysaccharides: Gum Arabic and alginate. *Food Hydrocolloids*, 112(September 2020), 106343.
- Sanchez, C., Nigen, M., Mejia Tamayo, V., Doco, T., Williams, P., Amine, C., & Renard, D. (2018). Acacia gum: History of the future. *Food Hydrocolloids*, 78, 140–160.
- Sanchez, C., Renard, D., Robert, P., Schmitt, C., & Lefebvre, J. (2002). Structure and rheological properties of acacia gum dispersions. *Food Hydrocolloids*, 16(3), 257-267.
- Sarika, P. R., Cinthya, K., Jayakrishnan, A., Anilkumar, P. R., & James, N. R. (2014). Modified gum arabic cross-linked gelatin scaffold for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 43, 272-279.
- Seo, S., King, J. M., & Prinyawiwatkul, W. (2007). Simultaneous depolymerization and decolorization of chitosan by ozone treatment. *Journal of Food Science*, 72(9), C522-C526.
- Van Leeuwen, J. (2015). Proposed OS&E requirement: measuring ozone dosage. *Ozone: Science & Engineering*, 37(2), 191-192.
- Verbeke, D., Dierckx, S., & Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Applied microbiology and biotechnology*, 63, 10-21.
- Vuillemin, M. E., Michaux, F., Adam, A. A., Linder, M., Muniglia, L., & Jasniewski, J. (2020). Physicochemical characterizations of gum Arabic modified with oxidation products of ferulic acid. *Food Hydrocolloids*, 107(September 2019), 105919.
- Wang, D., Ma, X., Yan, L., Chantapakul, T., Wang, W., Ding, T., Ye, X., & Liu, D. (2017). Ultrasound assisted enzymatic hydrolysis of starch catalyzed by glucoamylase: Investigation on starch properties and degradation kinetics. *Carbohydrate Polymers*, 175, 47–54.