

## Nişastanın Bazı Fizikokimyasal Özellikleri İle Ekmek İçi Sertliği Arasındaki İlişkiler

Doç. Dr. Zeki İERTUGAY — Zir. Müh. Gürbüz KOTANÇILAR

Atatürk Üniv. Zir. Fak. Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü — ERZURUM

### 1. GİRİŞ

Bütün nişastalar, tabiatla mikroskobik, küresel, partiküler şeklinde bulunmaktadır. Granül nişastanın kristal tabiatı, nişasta molekülünü teşkil eden amiloz ve amilopektin fraksiyonlarının, hidrojen bağları ile teşkil ettikleri misel yapısından kaynaklanmaktadır. Bir nişasta granülünün misel agregasyonu, nişasta molekülleri arasındaki birleşmenin derecesine bağlıdır. Genellikle nişasta moleküllerinin, linear fraksiyonlarının (amiloz) paralel bir konumda bir araya gelerek, kristal misel yapısı oluşturma temayülü daha yüksektir. Yüksek nisbette birleşmenin olduğu bir granülde, miseller üç boyutlu bir ağ teşkil edecek tarzda karışık olarak bir araya gelmişlerdir. Bu misel yapı, nişasta granülünün soğuk suda çözünmemeye, şişmeye ve enzim etkisine karşı mukavemet, kristalizasyon gibi kendine has özelliklerini oluşturmaktadır (1).

D - Glikoz moleküllerinin polimerizasyonu sonucu oluşan ve bir polisakkarit olan nişasta molekülü başlıca iki polimerden oluşmaktadır (1, 2).

Amiloz fraksiyonu; yüzlerce D - Glikoz molekülünün (500 - 2000)  $\alpha$  - 1,4 - Glikozidik bağlantısı ile oluşturduğu bir polimerdir. Molekül ağırlığı 80.000 - 320.000 arasında değişen, türe göre değişmek üzere nişastanın % 17 - 28'ini oluşturan bu fraksiyon, yüksek nisbette filexible (esnek) olup, kıvrılma, halka yapma, helixel yapı oluşturma özelliğindedir (2).

Amilopektin fraksiyonu; D - Glikoz moleküllerinin  $\alpha$  - 1,4 bağlantısının yanında  $\alpha$  - 1,6 bağlantılarıyla da teşkil ettiği dallanmış fraksiyondur. Moleküler yapısı ağaca benzeyen, herbiri 20 - 30 glikoz biriminden ibaret linear dallardan yüzlercesini içermektedir. Dolayısıyla molekül ağırlığı en az birkaç milyon olan bu fraksiyonda, toplam glikozidik bağlantının % 4 - 5'i  $\alpha$  - 1,6 bağlantısıdır.  $\beta$  - amilaz enziminin etkisine daha az hassas oluşu, molekül ağırlığının yüksek ve retrogradasyona uğrama-

ya daha az meyilli oluşu gibi bazı fiziksel ve kimyasal özellikleriyle amiloz fraksiyonundan ayrılmaktadır.

### 2. NİŞASTANIN JELATİNİZASYONU

Farklı nişastaların önemli özelliklerinden biri de, jelatinizasyona uğramaları ve şişmeleridir. Nişasta granülü, oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda, suda süspansiyon edilmediğinde, değişime uğramaz ve çözünmez. Ancak, sulu nişasta süspansiyonu progresif olarak ısıtıldığı zaman, belli bir kritik noktadan sonra (optimum 60°C) granül şişmeye başlar. Granülün şişmeye başladığı sıcaklık derecesi; verilen enerji seviyesinin, granülün amorf, miseller arası ve kolay nüfuz olunabilir alandaki zayıf hidrojen bağlarını koparacak seviyeye ulaştığı noktadır. Jelatinizasyon, nişastanın sulu ortamda sıcaklığın etkisi ile progresif olarak şişmesidir (1, 3).

Normalde, sağlam nişasta granülleri, jelatinizasyon sonucu oldukça esnek bir özellik kazanır. Jelatinizasyon sırasında linear nişasta molekülleri (özellikle kısa linear molekül-leri), suda çözünerek granülün dışına, yani dokular arasındaki sulu ortama diffüze olur. Nişasta şişmesinin ve linear molekülün sulu ortama (dokular arası sıvıya) geçmesinin sonucu olarak, ortamdaki su gittikçe azalır. Bir başka ifade ile, granülün şişmesi ve linear molekülün sıvı faza geçişi, ortamdaki suyun varlığı ile sınırlıdır. Suyun azalması ile birlikte, ortamdaki nişasta moleküllerinin konsantrasyonu artmaktadır.

#### 2.1. Jelatinizasyon Üzerinde Katkı Maddelerinin Etkisi.

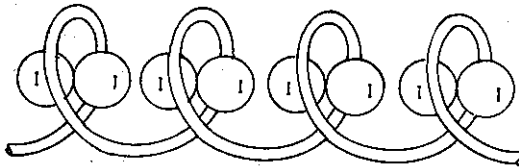
Nişastanın jelatinizasyonu ve şişme özellikleri, belirli tuz ve alkalilerin ilavesi ile oda sıcaklığında başlamaktadır. Bu tip maddeler, nişastanın spesifik jel noktasını idüşürücü etki yapmaktadır (4). NaOH (% 0,53, KOH (% 0,75), KI (% 26 - 28),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (% 30 - 35) nişastanın şişmesini hızlandıran başlıca maddelerdir.

Bitkisel yağlar, surfaktantlar jel noktasını artırıcı maddeler olarak, granülün şişmesini inhibe etmektedir. Yağların ve yüzey aktif maddelerin, nişasta jelatinizasyonunu geciktirici etkisi; muhtemelen bu maddelerin granülün çevresinde higroskopik bir engel oluşturarak, suyun granüle nüfusunu engellemesinden veya amorf bölgelerdeki nişasta zinciri ile yağ asitleri arasında kompleks teşkili sonucu, bu alanlarda stabilitenin artması, dolayısıyla şişmenin zorlaşmasından kaynaklanmaktadır (1, 4, 5).

Ortamda yüksek konsantrasyonda bulunan şekerlerin de nişastanın jelatinizasyonunu geciktirici etkisi söz konusudur. Şekerlerin bu etkisi, nişasta jelatinizasyonu için ortamdaki elverişli suyu, higroskopik özellikleri itibarıyla sınırlandırmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak monosakkaritlerin jelatinizasyon üzerindeki etkisi, maltoz hariç disakkaritlerden daha azdır.

Yüksek şeker ihtiva eden ürünlerde özellikle keklerde (% 55 - 60 şeker içerir), bu nedenle jelatinizasyon başlangıç noktasının ötesinde ilerlemez. Bir diğer ifade ile ortamdaki bağlı su miktarı arttıkça, jelatinizasyon sıcaklığı artmakta ve jelatinizasyon geciktirilmektedir.

Ortamda iyot varlığında, esnek özellikte ve helixel konformasyondaki linear nişasta molekülü, helixin iç yüzeyinde iyotu adsorbe ederek, molekülün özel elektriki ve optik rezonans özelliklerinden dolayı mavi bir renk oluşturur. Bu kompleks yapı suda çözünmeyen bir durumdadır (Şekil 1).



Şekil 1. Amiloz - İyot Kompleksinin Helix Yapısı

Linear nişasta molekülü iyotla olduğu gibi, bütanol, monogliseritler ve yağ asitleri ile de suda çözünmeyen kompleks yapı oluşturmaktadır (2).

Jelatinize olmuş nişastalar, sağlam nişasta tanelerinden enzim etkisine daha fazla has-

sastır. Jelatinize olmamış nişastanın enzim etkisine mukavim oluşunun iki nedeni vardır. Bunlar;

a) Yüksek molekül ağırlığına sahip amilaz enzimlerinin (50.000 - 150.000) granülün oldukça ince olan iç yapısına nüfusu oldukça güçtür. Bu nedenle, enzimin etki edebilmesi için bu nişasta ağının jelatinizasyon etkisiyle açılması ve genişletilmesi gerekir.

b) Amilazların nişasta üzerindeki etkisi, granül içindeki moleküller arasındaki hidrojen bağlarının ve moleküler birleşmenin varlığı ile önemli derecede düşürülmektedir. Granüldeki küresel kristal yapı içindeki birleşmeler, amilaz etkisini azaltmaktadır.

### 3. NİŞASTANIN RETROGRADASYONU

Amiloz molekülünü teşkil etmek üzere birleşen glikoz molekülünün her birinde 3 hidrokسيل grubu serbest olarak bulunmaktadır. Bu OH grupları, komşu amiloz molekülüleri arasında, hidrojen bağlantısı veya diğer birleştirici kuvvetler yardımıyla fiziksel bir çekim kuvvetinin oluşmasında rol oynarlar (1).

Ortamdaki (çözültideki) iki veya daha fazla amiloz molekülü birbirine yaklaştığı zaman, glikoz üniteleri üzerindeki hidrokسيل grupları arasında oluşturulan hidrojen bağlantısı veya fiziksel çekim kuvvetleri sonucu fermuar gibi birbiriyle birleşerek, çözünmeyen kristal bir yapı meydana getirirler (2). Bu fiziksel kararsızlık retrogradasyon olarak isimlendirilir.

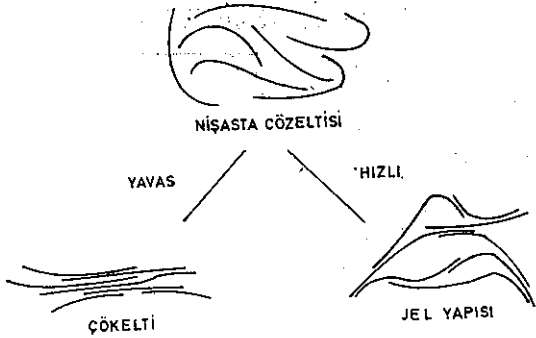
Ortamdaki nişasta çözeltisinin düşük veya yüksek konsantrasyonda, oda sıcaklığında veya soğuk ortamda olup olmamasına bağlı olarak, retrogradasyon 2 şekilde olabilir.

1) Düşük konsantrasyonlu (sulu) nişasta çözeltilerinde hareket halindeki linear moleküller (amiloz), tedrici süratte, yavaş yavaş birbirlerine yaklaşarak fermuar gibi birleşirler. Böylece münferit moleküllerin biraraya gelmesiyle, makromoleküller oluşarak, çözünmeyen bir durumda çökelti teşkil ederler ve çözültiden ayrılırlar.

2) Konsantrasyonları yüksek nişasta çözeltilerinde ise, linear moleküller düzgün bir şekilde birbirine bağlanıp makromolekülleri teş-

kil edecek, çökecek zaman bulamaz. Hızlı ve gelişi güzel bir şekilde bir araya gelerek katı bir jel ağı oluştururlar (Şekil 2).

Bir başka ifade ile konsantre nişasta soslasyonlarında, retrogradasyon sonucu jel oluşmaktadır.



Şekil 2. Amilozun Retrogradasyon Mekanizması

Polimerizasyon derecesinin 150 - 200 olduğu nişastaların retrogradasyon hızı en yüksektir. Bu yüzden daha uzun bir zincire sahip olan patates nişastası, hububat nişastasına göre daha stabil bir çözelti meydana getirir. Daha uzun veya daha kısa polimerizasyon derecesine sahip nişastalar daha zor retrogradasyona uğramaktadır.

Dallı nişasta molekülü retrograde olmaya temayüllü değildir. Zira, dallı molekülün yapısı, molekülün yanyana biraraya gelerek birleşmelerine, aralarındaki çekim kuvvetinin oluşmasına uygun değildir.

Nişastanın retrogradasyonu, yüksek amilaz konsantrasyonu, ortam pH'sının 7 oluşu, polimerizasyon derecesinin yüksek oluşu, düşük sıcaklık ve inorganik tuzların varlığı ile hızlandırılmaktadır (6).

#### 4. EKMEK İÇİNİN BAYATLAMASI VE NİŞASTA

Genel anlamda bayatlama, mikrobiyolojik bir bozulma olmaksızın ekmeğin kullanma değerinin ve tüketici tarafından beğenirliğinin azalmasıdır.

Taze halde iken nisbeten kuru ve gevrek bir kabuğa, yumuşak, süngerimsi, nemli ve düzgün bir gözenek yapısına sahip olan ekmeğin bayatlama sonucunda muhafaza süresince mey-

muşak ve deri gibi bir kabuğa, sert, kaba, çabuk ufalanabilir bir ekmeğin içine sahip olur. Kendine has karakterdeki tat ve aroması kaybolarak, hoş olmayna hafif acımsı bir özellik kazanır (1, 7).

Bir fırın ürününde rutubet miktarı yükseldikçe, bayatlama sırasında meydana gelen değişimler hızlanacağından bayatlama olayı, ekmeğin gibi ürünlerde, kek ve bisküvi tipi ürünlerden daha ciddi bir problem teşkil etmektedir.

Ekmeğin bayatlaması, kabuk ve ekmeğin içi bayatlaması olarak incelenmektedir. Kabuğun bayatlaması, ekmeğin içindeki rutubetin kabuğa transferi sonucunda oluşmaktadır (8).

Oldukça kompleks bir fizikokimyasal olay olan ve daha fazla önem atfedilen ekmeğin içi bayatlaması, görünüşte ekmeğin sertliğinin artmasıdır. Ekmeğin içi sertliğinin artışıyla sorumlu olan başlıca olay ise, nişastanın retrogradasyonu (kristalizasyonu) olup, olay sonucunda kısmen jelatinize olmuş ve amorf haldeki nişasta suyunu kaybetmekte, kristal yapı kazanmaktadır. Serbest kalan su ise gluten tarafından absorbe edilmektedir (1).

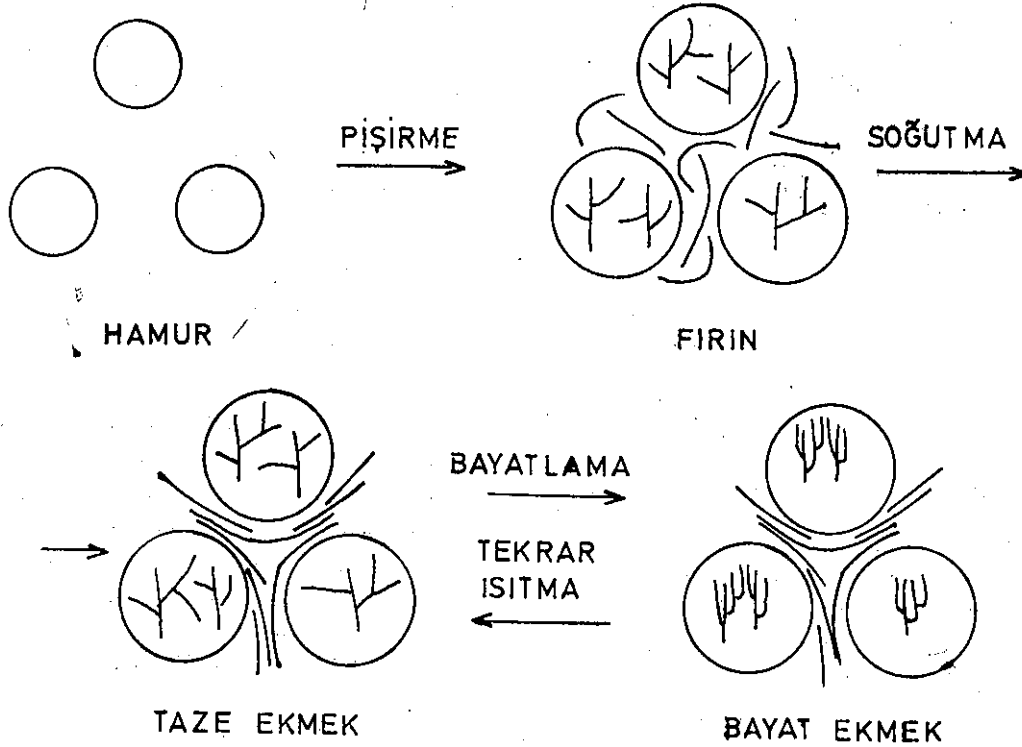
Bayatlama hızı, 60°C'den -2°C'ye kadar düştükçe artmaktadır. Yani bayatlama işlemi negatif bir sıcaklık katsayısına sahiptir. Ekmeğin pişirilmesi sırasında oluşan kısmi jelatinizasyon sırasında, granül şişmeye devam ettikçe linear nişasta molekülüleri suda çözünüp, granülden dışarı çıkarak, nişasta granülleri arasındaki dokular arası suda konsantre edilmiş hale gelirler.

Buğday nişastasının linear kısmı retrogradasyondan fazlasıyla sorumludur. Zamanla ekmeğin içi soğudukça linear fraksiyon soğuma sırasında retrogradasyona yönelir ve dokular arası çözelti, elastik, nisbeten katı bir jel yapısı oluşturur. Böylece normal taze ekmeğin, bu elastik katı jel yapısı içinde gömülü olan şişmiş nişasta granüllerine sahip duruma gelir. Bu sistem elastik olup, şayet taze ekmeğin bastırılır ve şekli bozulur ise, eski şeklini almaya temayül gösterir (Şekil 3).

Ekmeğin bekletilmesi sırasında linear fraksiyonda iken değişimler fazlaca söz konusu olmamaktadır. Zira, bu safhada linear molekül-

dana gelen fizikokimyasal değişikliklerle yu-  
ler, çözünür olmayan bir jel ağı içerisinde im-  
mobile olmuş durumdadır. Bayatlamaya daha  
illeri ölçüde iştirak etmezler. Bekleme sırasın-

da ekmek içinin sertleşmesi, şişmiş granüller  
içindeki dallı nişasta fraksiyonuna atfedilmek-  
tedir.



Şekil 4. Ekmeğin 50 - 60°C'ye Kadar Isıtılması Sonucu Ortaya Çıkan Değişme

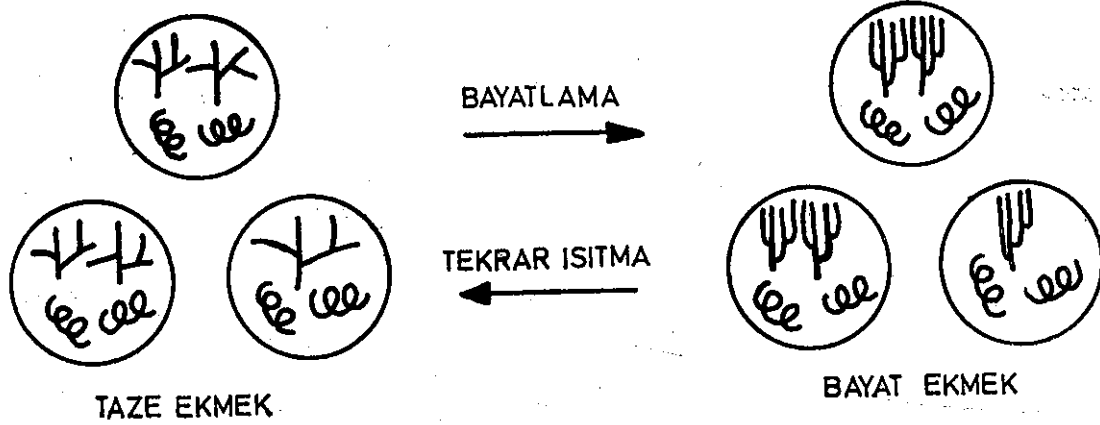
Şekil 3. Normal Ekmeğin Pişmesi ve Beklemesi Sırasında Nişastanın Rolü.

Taze ekmekte dallı nişasta molekülleri gra-  
nülün şişmesi nisbetinde genişlemiştir. Neti-  
cede, granüller yumuşak ve flexibl özelliktedir.  
Bu yumuşaklık ve kolay şekillenebilirlik taze  
ekmek içinin yumuşaklığını tayin etmektedir.  
Beklemeye bağlı olarak, dallı nişasta molekü-  
lünde de sınırlı nisbette olmak üzere bir çeşit  
retrogradasyon meydana gelmektedir. Genişle-  
miş (açılmış) dallar, birbiri ile birleşmek üye-  
re yaklaşır. Böyle bir değişme, şişmiş gra-  
nül içinde meydana gelmekte ve granülün ya-  
pısında agregasyon oluşmakta ve bayat ekmek,  
jel yapısı içinde gömülü olan katı, sert granül-  
lerden ibaret bir duruma gelmektedir (Şekil 2).  
Bu yapının stabilitesi düşük olup, 65°C'de ısıt-  
ma ile kolay çözülebilmekte, ekmek içi tazelen-  
mektedir.

Bayatlamada, bu teoriyi destekleyen bir-  
çok delil vardır. Genelde uzun linear zincirler

arasındaki total birleştirici güç daha büyük-  
tür.

Linear fraksiyon retrogradasyona uğradığı  
zaman; tekrar suda çözünür olması için 140 -  
150°C'lik sıcaklık gereklidir. Bu yüksek sıcak-  
lık düzeyi, çok uzun zincirler arasında meydana  
gelen kuvvetli hidrojen bağlantısını kırmak  
için gerekli görülmektedir. Aksine; dallı ni-  
şasta molekülleri suda çözünmeyen (insoluble)  
bir sistem olarak birleştikleri zaman, kısa linear  
dallar arasında teşekkül eden daha hafif hid-  
rojen bağlarını ayırmak için 50 - 60°C'lik sı-  
caklık kâfidir. Bu bakımdan bayat ekmek, sa-  
dece 50 - 60°C'ye kadar ısıtılarak yenilebilir ta-  
ze hale getirilebilmektedir. Yani, 50 - 60°C'lik  
ısıtma, linear molekülde oluşan retrogradasyo-  
nu ortadan kaldırmaz, sadece dallı nişasta mo-  
leküllerini etkiler. Bu durum Şekil 4'te görül-  
mektedir.



##### 5. EKMEK İÇİ AMİLOGRAF PİK VİSKOZİTESİ VE BAYATLAMA İLE İLİŞKİSİ

Amilograf; Üniform olarak, tedrici süratle artan sıcaklığa maruz bırakılan, un - su süspansiyonunun viskozitesinde meydana gelen değişimleri sürekli ve otomatik olarak kaydeden bir alettir. Viskozite, nişasta jelatinize oldukça artmaktadır (9).

Yaptığımız bir araştırmada, un - su süspansiyonunun jelatinizasyon özelliklerini ve viskozitesini tayin etmekte kullanılan amilograf, ekmeğin içinden hazırlanan süspansiyon için kullanıldı (9).

Üç farklı metotla hazırlanan ekmeğin, bir haftalık depolama süresince ekmeğin içi - su bulaşımında, jelatinizasyon miktarı ve amilograf pik viskoziteleri tayin edildi (10, 11).

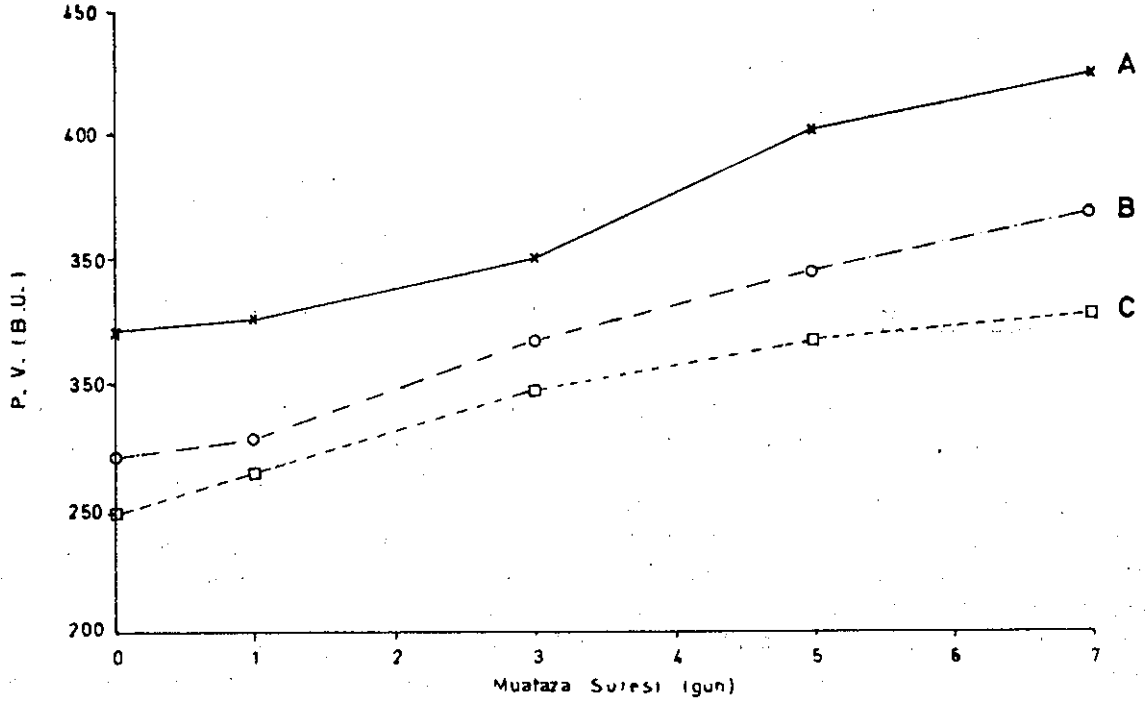
Bu çalışmada; 1) Amerikan Sponge Dough Metodu, 2) Klasik Yoğurucu - Kısa Süreli Hamur Metodu, 3) Hızlı Yoğurucu - Kısa Süreli Hamur Metodu ile yapılan ekmeğin 8 gün süre ile muhafaza edildi. Muhafaza süresince, fırından çıktıktan 2 saat sonradan 8 gün sonraya kadar ekmeğin içi sertliği ile birlikte, amilograf pik viskoziteleri de tayin edildi. Ekmeğin içi sertliğinin tayini, Voland Stevens LFRA Textür Analyzerde yapıldı ve gr/cm<sup>2</sup> olarak ifade edildi.

Şekil 5 ve 6 birlikte değerlendirildiğinde, farklı metotlarla hazırlanan ekmeğin, kullanılan metottan kaynaklanan ve ekmeğin içi sertliğinin yani bayatlamasının yüksek olduğu ekmeğin pik viskozitesinin düşük, ekmeğin içi sertliği gelişiminin düşük olduğu ekmeğin

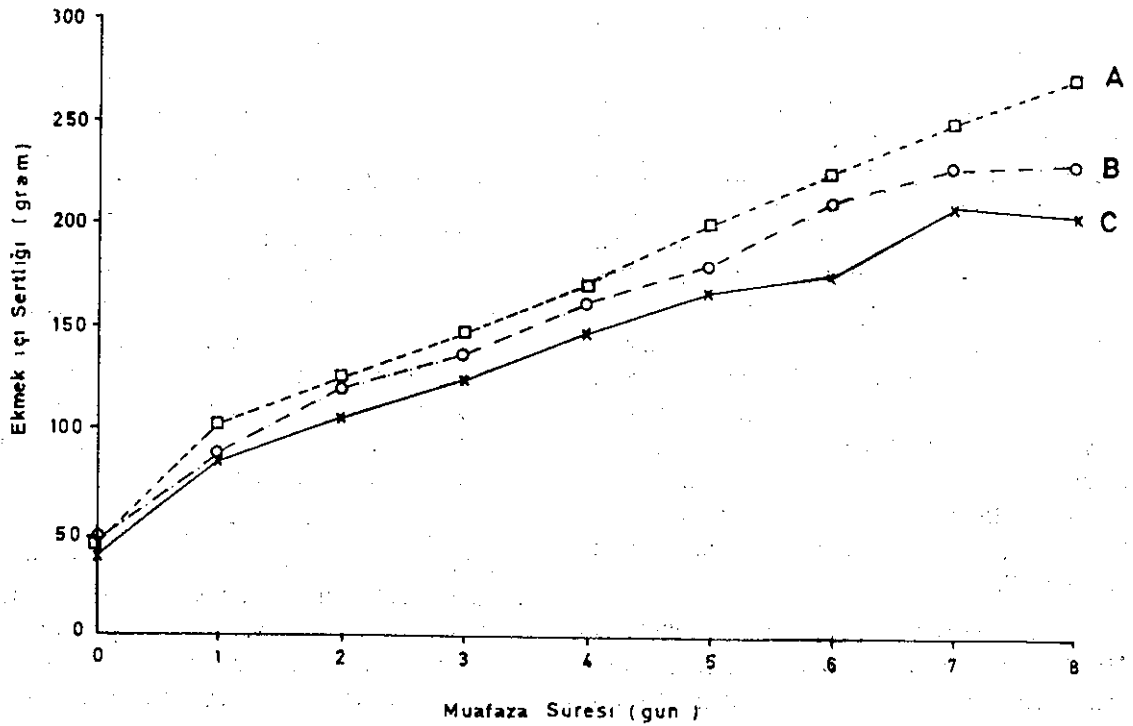
ise, pik viskozitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum ekmeğin pişirilmesi sırasında meydana gelen nişastanın jelatinizasyonu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Zira, nişastanın jelatinizasyon miktarına bağlı olarak, pişme sırasında meydana gelen nişasta şişmesinin miktarı ile amilograftaki nişasta şişme derecesi ters orantılıdır. Bir başka ifade ile ekmeğin pişirilmesi sırasında; nişastanın jelatinizasyonu sonucu nişasta pişme miktarı fazla ise amilograftaki şişme miktarı düşmektedir. Bu nedenle, hamur sisteminden kaynaklanan faktörlerden dolayı fırında pişme sırasında nişastanın şişme miktarı, kısa süreli hamur sistemlerinden daha azdır ve dolayısıyla amilograftaki ısı işlemi sonucu az şişmiş durumdaki granüller daha fazla şişmekte, amilograf pik viskozitesi yüksek olmaktadır.

Bu sebeple, farklı metotlarla yapılan ekmeğin pik viskoziteleri bize fırında pişme sırasındaki jelatinizasyon ve şişme derecesi hakkında fikir vermektedir. Buna dayanarak, farklı metotlarla üretilen ekmeğin bayatlama yönünden karşılaştırılmasında, amilograf pik viskozitesinin negatif bir index olarak kullanılabilir.

Sponge hamur sisteminde, muhtemelen fermentasyon süresinin fazlalığına ve hamur işleme şartlarının uygunluğuna bağlı olarak, fırında pişme sırasında, jelatinizasyon ve şişme miktarı az olmaktadır, buna ilaveten gluten hidrasyonu fazla olmaktadır. Bu durum, muhtemelen uzun fermentasyon süresine bağlı olarak oluşan bazı fermentasyon ürünleri, pişme sırasındaki nişasta şişmesini etkilemiş olabilir.



Şekil 5. 3 Farklı Metolla Yapılan ve 8 Günlük Bir Süre Muhafaza Edilen Ekmeklerin Amilograf Pik Viskozitesindeki Değişme, A, Indirekt Metod, B, Klasik Yoğurucu - Kısa Süreli Metod, C, Hızlı Yoğurucu Kısa Süreli Metod.



Şekil 6. 3 Farklı Metolla Yapılan ve 8 Günlük Bir Süre Muhafaza Edilen Ekmeklerin Ekmek İçi Sertliğindeki Değişme, A, Hızlı Yoğurucu - Kısa Süreli Metod, B, Klasik Yoğurucu - Kısa Süreli Metod, C, Indirekt Metod.

Öte yandan ,yüksek devirli yoğurucu ile hazırlanan ekmeklerde tesbit edilen düşük pik viskozitesi, amilograftaki şişmenin daha az. pişme sırasında ise daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu durumda, muhtemelen yüksek devirli yoğurucuların kullanılması sonucu, yoğurma sırasında nişasta zedelenmesinin artmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 5 ve 6 bir başka açıdan incelendiğinde, her bir metotla yapılan ekmeklerin, bayatlama süresince pik viskozitelerinin arttığı görülmektedir. Muhafaza süresince bayatlama ile

birlikte pik viskozitesinin artması, bu süre boyunca nişastanın fiziksel yapısında meydana gelen değişimlere atfedilebilir. Depolama boyunca nişastanın retrogradasyona bağlı olarak, ekmeğin içi çözünen nişasta miktarında meydana gelen azalma, amilograf pik viskozitesinin artmasının bir açıklaması olabilir. Sonuçta, ekmeğin üretim metotlarını dikkate almaksızın, muhafaza boyunca, nişastanın fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimlere bağlı olarak, ekmeğin içi amilograf pik viskozitesinin artmasının bir bayatlama kriteri olarak değerlendirilebileceği ifade edilebilir.

#### K A Y N A K L A R

1. Pyle, E.J. 1979 Baking Science and Technology Siebel Pub. Co. Chicago, U.S.A.
2. Schoch, T.J. 1965. Starch in Bakery Products. Bakery Digest 4, 48 - 57.
3. Hosney, R.C.; Linebach, D.R. and Selb, P.A. 1983. Role of Starch in Baked Food. Bakery Digest 8, 65 - 74.
4. Ronald, D.S. 1981. Effect of Sugar on Starch Gelatinization and Replacement of Sucrose in Layer Cakes with High Maltose Corn Syrup. Doctor of Philosophy, Dept. of Grain Sci. and Ind. K.S.U. Manhattan Kansas, U.S.A.
5. Osman, F.M. and Dix, M.R. 1960. Effects of Fats and Nonionic Surface Active Agent on Starch Pastes. Cereal Chem. 37: 464.
6. Felshenke, P.F. and Hampel, G. 1962. Starch Retrogradation in Various Bread Products. Bakery Digest. 6, 48 - 58.
7. Knightly, H.W. 1977. The Staling of Bread Bakery Digest. 10, 52 - 63.
8. Newbold, W.M. 1976. Crumb Softeners and Dough Conditioners. Bakery Digest. 8, 37 - 40.
9. Kai, T; Ponte, J.G. and Ertugay, Z. 1985. Comparison of Residual Sugar and Firming Characteristics of White Pan Bread Made by Sponge Dough and Short - time Process. Presentation, AACC 70 the An. Meeting, Orlando, Florida U.S.A.
10. Yasunaga, T; Bushuk, W. and Irwine, G.N. 1968. Gelatinization of Starch during Bread Baking. Cereal Chem. 45, 4; 269 - 279.
11. AACC, 1971. Approved Methods. The Association St. Paul, Min. U.S.A.