

Mikrokalorimetrisinin Hububat Teknolojisinde Kullanım İmkanları

I. Differential Scanning Calorimetry (DSC) ve Yöntemin Genel Karakteristikleri

Muharrem CERTEL — Doç. Dr. Zeki ERTUGAY

Atatürk Üniversitesi, Zir. Fak. Gıda Bilimi ve Tek. Bölümü — ERZURUM

1. GİRİŞ

Hububat teknolojisinde, özellikle hububat ve ürünlerinde kalite kontrollerinde, basit ve hızlı bir ölçüm tekniği ile elde edilen sonuçların çok yönlülüğü nedeniyle, mikrokalorimetri günden güne artan bir önem arz etmektedir. Differential Scanning calorimetry (DSC), gıdalardaki karbonhidrat, protein ve yağ komponentlerinin fonksiyonel özelliklerinin karakterize edilmesi ve bunların gıda teknolojisinde, özellikle de gıda işlem mühendisliğinde amaca yönelik olarak kullanımına imkan tanıyacak güçtedir (Münzing, ve Bolling, 1989, Münzing 1989 tıdır (Münzing, Bolling, 1989, Münzing 1989 a,b).

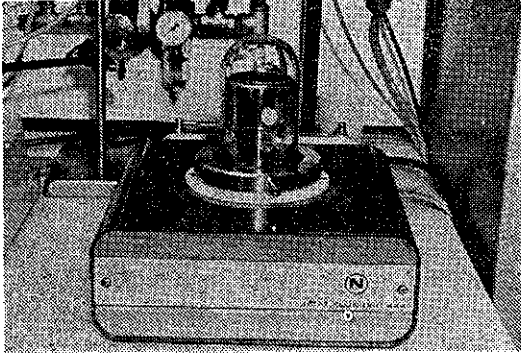
Hububat işleme prosesleri ve hububat analizlerinde cereyan eden bir çok kimyasal reaksiyon ve fiziksel olaylar spesifik ısı değişimleriyle bağlantılıdır. Böylece, termik etkilerin çizilen grafikleri yardımıyla fiziksel yada kimyasal değişimlerin tanınması ve detayının ortaya konması mümkün olabilmektedir. Kimyasal yöntemlerdeki gelişmeler ve buna paralel olarak geliştirilen yeni cihazların tercih edilme temayülüne rağmen, termoanaliz ve termoanalitik özellikle teknolojik yönden gelişmiş batı ülkelerinde genellikle hububat kalite kontrolü alanında, reolojik yöntemlerde olduğu gibi gittikçe artan bir yaygınlaşma göstermektedir. Ancak, termoanalitik yöntemlerin uygulaması, diğer yöntemlere kıyasla daha fazla el becerisi, tecrübe ve özel mesleki bilgi gerektirmektedir. Ayrıca, mikroelektronikteki gelişmeden dolayı her geçen gün, artan sayıda üretici firma kullanıcılarına daha rahat ve kolaylıkla kullanılabilen Differential kalorimetrelere arz etmektedir. Bu vesile ile de hububat analizlerinde mikrokalorimetrisinin yaygın olarak kullanımı beklenmektedir. Bu konuda aşağıda verilecek örneklerden de anlaşılacağı üzere, hububat kalite takdiri ve hububat işlemede mikrokalorimetri, mevcut analiz yöntemlerini oldukça manidar bir şekilde tamamlamasının yanısıra, hububat iş-

leme süreçlerinde tane muhtevastındaki bileşenler arasındaki interaksiyonlar ve bunların geçirdiği bazı fiziksel ve kimyasal değişimler hakkında da oldukça önemli ilave bilgilerin temin edilmesini mümkün kılar. Mesela un, nişasta ve buğday gluteninin su tutma ve nişastanın çirışlenme özellikleri çirışlenmiş nişastanın yeniden organizasyonu (Retrogradation) gibi hububat kalite taktiri ve hububat işleme teknolojisi açısından oldukça önemli olan fonksiyonel özellikler, DSC ile belirlenir; takip edilebilmektedir (Mahnke ve ark., 1989). Bu fonksiyonel madde ve özellikler belli sıcaklık derecelerinde bazı spesifik termik etkileşimler göstermektedir. Bu termik etkileşim, endotermik veya ekzotermik olarak kendini gösterir ve bu DSC vasıtasıyla ısı değişim kurveleri (Termogram) halinde tesbit edilir. DSC'de elde edilen kurvelerin değerlendirilmesinde ise şu dört temel esasa dikkat edilir; 1. Her termik etkileşim için spesifik bir sıcaklık derecesi vardır. 2. Reaksiyon ekzotermik veya endotermiktir. 3. Her reaksiyon için oluşan ısı akımının miktarı reaksiyon tipi ve madde miktarına bağlıdır. 4. Her reaksiyon için normal seyir eğrisi üzerinde reaksiyon tipine bağlı olarak pozitif veya negatif yönde bir reaksiyon piki mevcuttur (Münzing ve Gai'de, 1986; Münzing ve Bolling, 1989).

2. DSC, YÖNTEMİN ESASI VE UYGULANIŞI

Örnek materyalinin, sıcaklığa bağlı fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak tayin edilmesine Termoanaliz, bu tip yöntemlere de Termoanalitik yöntemler denir. Termoanaliz, ısının kantitatif olarak, faz değişimini reaksiyon ısısı, kimyasal değişim reaksiyon ısısı gibi ele alınması olup, bu tayin yöntemi kalorimetri olarak tanımlanmaktadır. Bu tayinler için kullanılan örnek miktarının en fazla birkaç mg. meydana gelen ısı değişiminin de çok az bir miktar olması nedeniyle, bu tip kalorimetrik

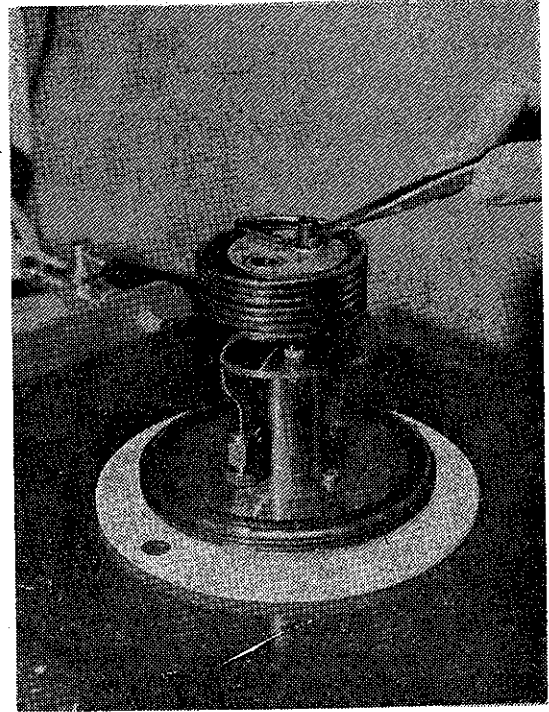
yöntemlerden mikrokaloimetric olarak bahsedilmektedir (Höhne, 1984). Bütün enstrümental analiz gereçlerinde olduğu gibi, mikrokaloimetrede de cihazın etk' mekanizması ve çalışma prensibini dışardan tanımak mümkün değildir. Fakat bütün enstrümental analiz yöntemlerinde kullanılan cihazların, en azından çalışma prensiplerinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle DSC'nin de daha iyi tanınması ve çalışma prensibinin anlaşılabilmesi için resimleri Şekil 1 ve 2'de boyuna kesiti ise Şekil 3'te gösterilmiştir.



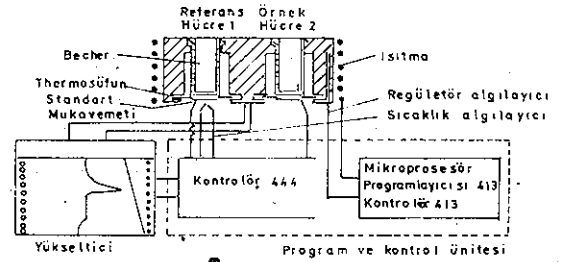
Şekil 1. NETZSCH (DSC 444) Mikrokaloimetre'nin kontrol donanımları hariç genel görünüşü.

DSC'nin Şekil 1'de görünen aksamının dışında, gerektiğinde kullanılmak üzere soğutucu gaz, tüp ve akış kontrol ünitesi ile ısı akımı kontrol ve ısı akımı ölçüm ünitelerini kapsayan birde bilgisayar donanımı mevcut olup, DSC'den algılanan ısı değişimi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafik haline dönüştürülmektedir. DSC'nin iki ana fonksiyonu mevcuttur. Bunlardan birisi örnekte ölçümün, zamana bağlı olarak ısıtma veya soğutma şeklinde değişken sıcaklıklarda ve bir süreklilik içinde yapılması, diğeri ise ısının, örnekten dışarıya (ekzotermik) veya örneğe (endotermik) akımının, sıcaklığa bağlı olarak, örnek ile referans madde arasındaki farktan tayinidir. Bu açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, DSC bir ikiz kaloroimetre dir. Yani DSC de aynı geometriye sahip birisi referansa ait olmak üzere, diğeri ise örneğin ısıtma veya soğutmaya tabi tutulduğu iki adet basınca mukavim hücre vardır.

Bu durumu daha iyi izah edebilmek için Şekil 2'de, aynı deney geometrisine sahip, aynı anda paralel çalışma imkanı sunan DSC'nin sürekli ısıtma veya soğutma yapan ısıtıcı blo-



Şekil 2. NETZSCH (DSC 444) Kaloroimetre'nin ısıtıcı ünitesi ve örneğin bulunduğu otoklav tipindeki kapsülün fotoğrafı.



Şekil 3. NETZSCH (DSC 444) Kaloroimetre ve donanımlarının önüne kesiti.

ku ile çelikten mamül otoklav tipindeki ölçüm kapsülüne resim halinde gösterilmiştir.

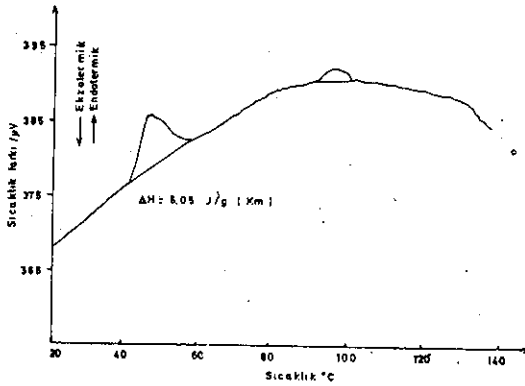
Örnek için aynı deney geometrisine sahip iki hücrenin aynı kaloroimetrede bulunmasının hem analize tabi tutulan örnek, hem de referans madde için analiz şartlarının, sistemin tüm yapı elemanları için tam bir simetri oluşması sayesinde eşitlenmesi ve böylece muhtemel deneysel hataların bertaraf edilmesi gibi oldukça önemli avantajları vardır. Mesela bu sayede ısının yayılma kayıpları, sistemdeki herhangi bir yavaşlama veya duraklama, örnek kaplarının ısı kapasitelerinin farklılığı gibi faktörlerden kaynaklanabilecek hatalar en aza indirgenebilmektedir. Sistemdeki herhangi bir

asimetri, problemlere neder olacağından örnek ile referans madde mümkün merteye eşit ısı kapasitesine sahip olmalıdır. Yani analize tabi tutulan madde ile bununla aynı anda termooanalize tabi tutulacak şahit madde mümkün olduğunca birbirine yakın veya eşit ısı kapasitesine sahip olmalıdır. Ancak, bu şartlarda örnek ve inert referans madde aynı anda aynı ısıtıcı ünite içine konabilir. Ayrıca, ısıtıcı içindeki sıcaklık doğrusal ve tekrarlanabilir bir seyir göstermek zorundadır. Bu konunun daha iyi anlaşılması ve cihazın daha rahat tanınması açısından NETZSCH DSC 444'ün enine kesiti ve sistemin diğer üniteleri Şekil 3'te verilmiştir.

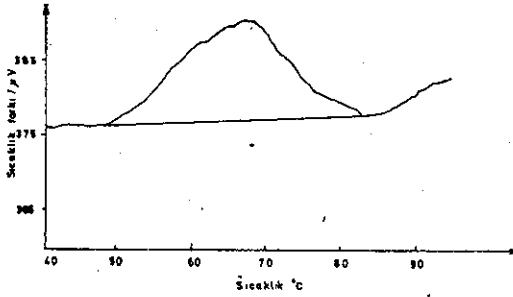
Örnek ve referans olarak düzenlenen analiz sistemindeki termoelementler, ölçüm sırasında örnek ve referans madde sıcaklığını birim zamanda belli bir miktar arttıracak şekilde ısı akımı verirler. Bu termoelementler ise karşılıklı yerleştirilerek, ΔT sinyallerindeki artış belirlenir ve bir yükseltici vasıtasıyla zamar veya sıcaklığa bağlı olarak bir yazıcıya aktarılabilir. Birim zamanda belli bir miktarda doğrusal olarak artan bir ısıtma ($2-5^\circ\text{K}/\text{Dakika}$ aralığında ayarlanabilir) ile örnek materyali herhangi bir termik etki göstermiyorsa (kurvede herhangi bir pik oluşmuyorsa) bu onun herhangi ekzotermik veya endotermik bir reaksiyon göstermediğini ifade eder. Yani referans madde ile örnek materyalinin sıcaklıkları eşittir. Bu durumda referans ve örnek materyallerin arasında bir sıcaklık farkı oluşmaz ve bu durumda ΔT sıfırdır. Eğer örnek materyalinde ısı kullanan bir reaksiyon cereyan ederse, örnek sıcaklığı zamanla referans maddenin sıcaklığından geri kalır. Bir tahıl örneğinde bu, donabilir suyun (Serbest su) çözünmesi veya nişastanın çirşenmesi olabilir. Bunun aksine, örnek materyalinde ısı açığa çıkaran bir reaksiyonun vuku bulması halinde ise, örnek sıcaklığı referans madde sıcaklığından önde gitmektedir. Bu da, donabilir suyun buza dönüşmesi sırasında açığa çıkan enerji veya bir tahıl örneğinde amiloz-lipit komplekslerinin teşekkülü sırasında açığa çıkan enerji olabilir. Örnekte meydana gelen termik enerji değişimi sırasında ölçüm sinyalleri referans madde ve örnek materyali arasındaki sıcaklık farkına bağlı olarak, referans çizgisinden artan cranda bir sapma gösterir. Bu sapma faz değişimi veya reaksi-

yon tamamlanıncaya kadar devam eder ve meydana gelen bu referans çizgisinden sapma sonucu oluşan pik alanı faz değişimi veya reaksiyon ısı ile doğru orantılıdır. Kalorimetre hassasiyeti, ergime entalpileri bilinen İndium ve potasyum nitrat gibi saf standart maddelerle belirlenebilir. Bu şekilde saf standart maddelerle belirlenen kalorimetre hassasiyeti de dikkate alınarak, faz değişim veya reaksiyon ısısının miktarı $Q_u = K \cdot \int \Delta T \cdot dt$ şeklindeki kalorimetre eşitliğinden hesaplanabilir. Kalorimetre hassasiyet derecesi, faz değişim entalpileri bilinen standart referans maddelerin farklı sıcaklıklardaki faz değişim entalpilerinin deneysel olarak tesbiti ile belirlenir. Buna kalorimetrenin kalibrasyonu denir. Örnek materyal ve referans maddenin ısı kapasitesi, ısı iletim kabiliyeti, örnek tabaka kalınlığı ve hacimi arasındaki farklılıklardan dolayı, ölçümde tesbit edilen ısı enerjisi değerleri birim zamandaki ısıtma oranı ve sıcaklığa bağlı olarak bir eğri teşkil edecek şekilde seyretmektedir. Ölçüm sırasında meydana gelen endotermik veya ekzotermik reaksiyon ise normal bu eğrinin seyir çizgisinden sapan daha küçük pikler meydana getirmekte ve bu pikler sistemde mevcut bilgisayardaki değerlendirme programı yardımıyla kantitatif olarak irdelenebilmektedir. DSC'de reaksiyon piklerinin değerlendirilmesi oldukça kolay ve pratiktir. Bilgisayar tarafından hafızaya kaydedilen referans madde ve örnek termogramları belli sıcaklık dereceleri için büyütülerek gözle kontrol edildikten sonra reaksiyon entalpileri tayin edilmektedir. Burada verilen teorik bilginin anlaşılabilmesi için bir DSC kurvesinin normal ve bilgisayarda büyütülmüş şekilleri Şekil 4 ve 5'te verilmiştir (Certel, 1990).

DSC'nin uygulamasını kısaca özetlemek gerekirse, uygun irtelikteki örnek materyalinden (doğal veya herhangi bir şekilde işlenmiş nişasta veya hububat) 25-30 mg alınıp, tayinin amacına yönelik olarak kuru veya belli oranda safsu ile (1-10 kat su) birlikte otoklav tipi ölçüm kapsülcüğüne yerleştirilir, diğer kapsüle ise yine tayinin amacına bağlı olarak inert bir referans madde (Al_2O_3 , safsu) veya kapsülcük boş olacak şekilde kapsüller ısıtıcı üniteye yerleştirilir, sistemi işleten program yardımıyla verilecek ısı miktarı ve kaç derece sıcaklığa kadar ısıtılacağı belirlenerek sistem çalıştırılır.



Şekil 4. Durum buğdayının herhangi bir büyültme yapılmamış termogramı



Şekil 5. Şekil 4'teki termogramın çirşlenme belgesi için kısmen büyütilmiş ve doğrusallaştırılmış hali.

(Mahnke ve ark., 1989). Tayinin gayesine yönelik olarak gerekiyorsa örnek ve referans sıvı azotla dondurularak sistem istenen (—) sıcaklık derecesinden itibaren çalıştırılır. Gerektiğinde sistem, aynı örnek üzerinde analiznin amacına yönelik olarak geriye doğru da, yani ortamdaki ısıyı birim zamanda belli oranda geri

alacak, soğutacak şekilde de çalıştırılıp ısıtma termogramının yanısıra, soğutma termogramını almak için de çalıştırılabilir. Bu şekilde analizler devam edenken, sistemde cereyan eden entalpi değişimleri bilgisayar tarafından saklanır ve daha sonra bu bulgular, sistem bilgisayarındaki program yardımıyla değerlendirmeye tabi tutulur ve bilgisayardan genellikle tayinin amacına yönelik olarak çizdirilen kurvenin belli bir bölgesi istendiği takdirde de tamamı alınıp değerlendirilebilir (Şekil 4-5, Certel, 1990).

3. SONUÇ

DSC, hububat nişastalarının kalitatif ve kantitatif olarak karakteristiklerin ortaya konmasında oldukça başarılı bir yöntemdir. Ülkemizde madencilik ve cam sanayinde uygulama alanı olan bu yöntem, hububat analitiği ve hububat işleme teknolojisinde de diğer sanayi kollarında olduğu gibi proses kontrolüne yönelik olarak kullanılabilme imkanına sahiptir. Ayrıca bugün dünyada DSC, hububat teknolojisi alanında karbonhidrat, protein, amino asit ve yağların termik özellikleri bitkisel hücrelerin su bağlama özellikleri ve kompleks biyopolimerlerin tanımlanması gibi biyokimyasal ve fizikokimyasal kriterlerin belirlenmesinde pratik olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ülkemizde hububat teknolojisi alanında DSC'nin devreye sokulması halinde, bu alanda yapılacak analizlere daha yüksek nisbette hassasiyet ve doğruluk kazandırılmasının yanısıra DSC sayesinde gıdalar hakkında daha detaylı ve ek bazı bilgilerinde temini kolaylaştırılmış olacaktır.

KAYNAKLAR

- Certel, M., 1990. Makarnalık (Tr. durum) ve Ekmeklik (Tr. aestivum) Buğdaylardan Farklı Isıl İşlem Uygulamalarıyla Üretilen Bulgur ve Ürünlerinin Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Kalite Özellikleri, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Yezı, Erzurum 131 sayfa.
- Höhne, G., 1984. Mikrokaleorimetri «in, Analytiker - Tasehenbuch, Vol 4, Eds. W. Fersenius, H. Günzler, W. Huber, I. Luderwald and G. Tölg» Springer-Verlag, Berlin, Sayfa 107 - 121.
- Mahnke, S., D. Meyer, K. Münzing, 1989. Stärkeänderungen bei der Verarbeitung von Hafer. Getreide Mehl und Brot, 43 (4), 121 - 126.
- Münzing, K., T. Gaida, 1986. Anwendung der Differenz-Thermo Analyse (DTA) bei Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft. ZFL, 37 (7), 482 - 483.
- Münzing, K., 1989 a. Nachweis von Strukturveränderungen bei Getreidestärken mittels Wärmeleitung - DSC. 8. Ulmer Kalorimetrie-tage, 13 - 14 März, 1989, Ulm, BRD.
- Münzing, K., 1989 b. Nachweis von Strukturveränderungen bei Getreidestärken mittels Wärmeleitung - DSC. 40. Tagung Für Getreidechemie in Detmold, vom 8 - 9. Juni, 1989. Granum Verlag, Detmold, 14 sayfa.
- Münzing, K., H. Bölling 1989. Mikrokaleorimetrische Darstellung von phasenumwandlungen and Strukturveränderungen bei Getreidestärken. 40. Tagung für Getreidechemie in Detmold, vom 8. - 9. Juni 1989. Graum Verlag, Detmold, 14 sayfa.