

ENZİME DİRENÇLİ NİŞASTA ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE GIDA ENDÜSTRİSİNDE KULLANIM AMAÇLARI

Cihadiye Candal, Özlem Kılıç, Mustafa Erbaş*

Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

Geliş tarihi / Received: 13.01.2016

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 08.04.2016

Kabul tarihi / Accepted: 14.04.2016

Özet

Gıdaların olası sağlık yararları üzerine artan toplum ilgisi, gıda endüstrisini fonksiyonel gıdaların geliştirilmesi yönünde teşvik etmektedir. Besleyici değeri bulunan ve sağlık için faydalı olan bu gıdaların üretiminde, birincil enerji kaynağı olan karbonhidratlar büyük önem arz etmektedir. Temel bir karbonhidrat ve bitkisel gıda bileşeni olan nişasta gıdalara önemli fonksiyonel gıda özellikleri kazandırabilmektedir. Enzime dirençli nişasta (EDN) sağlıklı insanların ince bağırsaklarında sindirime direnç gösteren nişasta olarak tanımlanmakta ve bu özelliği ile diyet lif gibi davranması sayesinde fonksiyonel gıda katkısı olarak gıdalarda kullanılabilmesi nedeniyle nişastanın fonksiyonel gıda özelliğine en önemli örneklerden birini teşkil etmektedir. EDN; hidrotermal işlemler, mikrodalga uygulaması, ekstrüzyon işlemi, ultrasonikasyon işlemi, enzim uygulaması, kimyasal uygulamalar ve tüm bu işlemlerin bir veya birkaçının kombinasyonu kullanılarak üretilmekte ve çeşitli gıdalara katılarak fonksiyonel gıda üretiminde kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Fonksiyonel gıda, enzime dirençli nişasta (EDN), diyet lif

ENZYME RESISTANT STARCH PRODUCTION METHODS AND ITS INTENDED PURPOSES IN FOOD INDUSTRY

Abstract

Increasing public attention on the potential health benefits of foods has encouraged the food industry to develop functional foods. Carbohydrates, the primary energy source, have a great importance in production of these nutritious and healthful foods. Starch is a basic herbal food ingredient and carbohydrate and it gives important functional food properties to the foods. Enzyme resistant starch (ERS) is defined as the starch that resists to digestion at small intestine of healthy humans, by this means it acts like dietary fibers. It constitutes one of the greatest example to the functional food properties of starch because ERS can be used as functional food additives in foods. ERS is produced using hydrothermal process, microwave treatment, extrusion process, ultrasonication process, enzyme treatment, chemical treatments and the combination of one or some of these processes and it can be used in production of functional food with its addition to various foods.

Keywords: Functional food, enzyme resistant starch (ERS), dietary fibre

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ erbas@akdeniz.edu.tr,

☎ (+90) 242 310 6575,

☎ (+90) 242 310 6309

GİRİŞ

Günümüzde insanlar, daha sağlıklı ve kaliteli yaşam düzeylerine ulaşmak için sağlık sorunlarını tedavi ettirmek yerine önleyici tedbirler almayı tercih etmektedirler. Beslenme şekli ve tercihi sağlıklı bir yaşam için bu önleyici tedbirlerin en başında gelenidir. Bu nedenle tüketicilerin besleyici özelliğinin yanı sıra sağlığı da geliştirici özelliğe sahip gıdalar olarak tanımlanan fonksiyonel gıdalara olan talebi (1, 2, 3), uluslararası gıda endüstrisini sağlığa faydalı yenilikçi gıda ürünleri geliştirme yönünde daha çok araştırma yapmaya yöneltmiştir (3, 4). Diyabet, kardiyovasküler rahatsızlık ya da obezite gibi kronik rahatsızlıklarla olan ilişkisi sebebiyle de gıdaların glisemik indeks değerleri, bu kapsamda yoğun olarak ele alınan güncel araştırma konularından birisi olmuştur (5). Karbonhidratların, insan diyetindeki 3 temel enerji kaynağından (karbonhidrat, yağ, protein) birisi olması ve vücutta enerji verici olarak ilk sırada kullanılması sebebiyle (6) düşük glisemik etkiye sahip karbonhidratlı gıdalar üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (4). Bu gıdalar çoğunlukla diyet lifçe zengin olmakta ve prebiyotik olarak da bağırsak florasını desteklemeleri nedeniyle fonksiyonel gıda ürünleri olarak değerlendirilebilmektedir.

Tüketildikten sonra sindirilmeden dışarı atılan gıda bileşenleri olarak da tanımlanan diyet liflerin, beslenmede gıdalarla tüketimi sağlıklı bir yaşam için oldukça önemlidir. Diyet lifler insanlardaki sindirim enzimlerine direnç göstermekte ve ancak bağırsaklardaki bakteriler tarafından fermente edilebilmektedir (7). Düşük glisemik etkiye sahip olan diyet lifçe zengin, işlenmiş gıdaları elde etme konusunda ise gıdalarda yaygın ve yüksek miktarlarda bulunan nişasta büyük önem taşımakta ve endüstriyel anlamda birçok amaç için yaygın olarak kullanılabilir. Nişastanın; kalınlaştırıcı, koloidal stabilizatör, jelleştirme ajanı, hacim artırıcı, su tutucu ve yapıştırıcı olarak kullanılabilmesi yaygın kullanımına önemli örnekler teşkil etmektedir (8). Tüm bu kullanımlarının yanı sıra nişasta; çeşitli işlemlerden geçirildikten sonra diyet lif özelliği gösteren, sindirim enzimlerine dirençli bir nişasta formuna da dönüştürülebilme ve bu nişasta fiziksel ve besinsel açıdan fonksiyonel özelliğe sahip bir gıda kaynağı ve katkı maddesi olarak da kullanılabilir (9).

Bu çalışmanın amacı; diyet lif özelliğinde olan enzime dirençli nişastanın (EDN); tiplerini, özelliklerini, sindirim enzimlerine karşı en yüksek dirence sahip Tip 3 EDN (EDN3) oluşum mekanizmasını, EDN üretim yöntemlerini ve kullanım amaçlarını incelemektir.

NIŞASTA

Temel bitkisel gıda bileşeni olarak bilinen nişasta (10), insan diyetindeki en önemli karbonhidrat olup vücutta temel enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (11, 12). Nişasta, besleyici değerinin yanında birçok gıdanın bileşiminde yer alması nedeniyle gıdalara önemli fonksiyonel özellikler de kazandırmaktadır (13).

Nişastanın granüler yapısının incelenmesiyle, granülün kristal ve amorf bölgeler içerdiği ve heterojen bir yapı gösterdiği tespit edilmiştir (14). Granülde, amorf ve yarıkristal büyüme halkaları birbirini takip etmektedir. Amorf bölge, amiloz ve kristal yapıda olmayan amilopektinden; yarıkristal büyüme halkaları ise birbirini dönüşümlü olarak takip eden amorf ve kristal tabakalardan meydana gelmektedir (15).

Nişastanın kimyasal yapısı incelendiğinde ise; ana bileşenlerin glikozdan oluşan lineer yapıdaki amiloz ve dallanmış yapıdaki amilopektin olduğu görülmektedir (16-18). Ayrıca; granülde çok düşük miktarlarda protein, fosfor, lipid ve mineral de bulunmaktadır (18, 19).

Amiloz ve amilopektin polimerleri glikoz birimlerinden oluşmaktadır fakat fizikokimyasal özellikleri bakımından oldukça farklıdır (16). Amiloz, α -D-glikoz birimlerinin α -1,4 glikozidik bağı ile bağlanması sonucu oluşan lineer bir polimerdir. Amilopektin ise α -D-glikoz birimlerinin α -1,4 glikozidik bağı ile bağlanması ve α -1,6 glikozidik bağı ile dallanması sonucu oluşan dallanmış bir polimerdir (20, 21). Amiloz:amilopektin oranı, nişasta kaynağına bağlıdır ve 15:85 oranından 35:65 oranına kadar değişebilmektedir (20). Nişastadaki amiloz içeriği, nişasta kalitesinin belirlenmesinde temel faktördür (18) ve genel olarak, granüler nişastadaki EDN içeriği amiloz içeriği ile doğru orantılıdır (22).

Nişastanın Jelatinizasyonu ve Retrogradasyonu

Doğal nişasta granülleri soğuk suda çözünmezken (23), yeterli su içeriğinde uygun sıcaklığa ulaşıldığında nişasta granülü su alıp şişmekte ve granüldeki moleküler sıra ve kristal yapının bozulması sonucu granülün deforme olmasıyla çözünme gerçekleşmektedir (24, 25). Bu deformasyonla birlikte amiloz zincirleri granülden çıkarak suya geçmekte ve burada yeniden organize olarak aralarında suyu hapsetmektedir (8). Viskozitenin yükselmesine neden olan bu olaya jelatinizasyon adı verilmektedir.

Jelatinizasyon sonucu oluşan yüksek viskoziteli yapı stabil değildir ve zamanla jel halini almaktadır (21). Oluşan jelin bekletilme periyodu uzun sürerse, nişasta zincirleri arasında hidrojen bağı nedeniyle oluşan etkileşim artmakta ve bu zincirler ikili sarmal yapı şeklinde yeniden organize olmaya

başlamaktadır (8, 26). Amiloz zincirleri arasındaki bu yeniden organize olma haline nişastanın retrogradasyonu adı verilmekte ve oluşan bu yeni kristal yapı sindirim enzimlerine karşı daha fazla direnç göstermektedir (27). Başka bir ifade ile retrogradasyon; jelatinize olmuş nişastanın yeniden kristalizasyonu ve nişastanın enzime daha dirençli bir hal kazanması olarak tanımlanabilmektedir (13, 28). Buğday nişastası 52-66°C arasında jelleşmekte olup (29), bu jel yapının retrogradasyonu üzerine, nişastanın her iki polimerinin de etkisi bulunmaktadır (30, 31). Ancak amiloz ve amilopektinin retrograde olma özelliği birbirinden oldukça farklıdır. Amilopektin, retrograde olmaya çok yatkın değildir ve retrograde olma süresi oldukça uzundur. Amiloz ise amilopektine göre daha kısa sürede retrograde olabilmektedir (13, 32, 33). Bu nedenle; amiloz:amilopektin oranı ne kadar yüksekse retrogradasyon o kadar hızlı gerçekleşmekte ve amiloz bakımından zengin olan nişastalardan daha fazla EDN meydana gelmektedir (11).

ENZİME DİRENÇLİ NİŞASTA

Potansiyel sağlık faydaları ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle fonksiyonel gıda katkısı olarak kullanılan EDN, günümüzde gıda endüstrisinde daha fazla yer almaktadır (4). Sağlıklı insanların ince bağırsaklarında sindirime direnç gösteren nişasta olarak tanımlanan EDN (34), insan sindirim sistemindeki enzimlerce hidroliz edilemediği için kalın bağırsağa ulaşabilmekte ve kalın bağırsak mikroflorası tarafından anaerobik fermentasyon substratı olarak kullanılabilir (35). EDN konusunda yürütülen çalışmalarda, EDN'nin fizyolojik fonksiyonlarının diyet lif ile benzer özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (9). Tüm bu nedenlerden dolayı EDN; bağırsakta yararlı bakterilerin gelişimini destekleyen yüksek oranda fermente olabilir bir diyet lif olarak da tanımlanabilmektedir (36).

Gıdalardaki EDN, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre 4 farklı tip olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlardan EDN1, sindirim için fiziksel olarak erişilemeyen, öğütülmemiş veya kısmen öğütülmüş tahıl gibi taneli gıdalarda rastlanılan EDN tipi iken; EDN2 çiğ patates, yeşil muz ve baklagillerde bulunan doğal granül halindeki ya da jelatinize olmamış EDN tipidir (13, 34, 37, 38). EDN3, retrograde ya da kristalize nişasta olarak bilinmekte (37, 38), pişirilip soğutulmuş ekme ve patates gibi gıdalardaki nişasta bu EDN tipine örnek olarak verilebilmektedir (34). Bu EDN tipi, yüksek sıcaklıkta dahi çözünmeye karşı oldukça dirençlidir (14) ve daha çok gıda işleme tekniklerinin etkisiyle oluşmaktadır (21, 30). EDN4 ise, kimyasal olarak modifiye edilmiş EDN tipidir (37, 38). Modifiye etme işlemi; eterleştirme, esterleştirme ve çapraz bağlama gibi kimyasal yöntemlerle yapılmakta

ve bu şekilde nişastaya sindirime karşı direnç kazandırılmaktadır (37).

Gıdaların EDN verimi nişastanın kaynağına, işlem tipine, amiloz:amilopektin oranına, fiziksel forma, jelatinizasyon derecesine ve ısıtma, soğutma ve depolama koşullarına bağlıdır. Birçok gıda işleme tekniği EDN1 ve EDN2'yi azaltmakta ya da tamamen yok etmektedir. Ancak bu EDN tiplerinin EDN3'e dönüşme potansiyelleri de bulunmaktadır. EDN4 için ise bazı gıda güvenliği kısıtlamaları bulunmakta, bu da kullanımını sınırlandırmaktadır (4). EDN üzerine yapılmış olan çalışmaların büyük bir kısmı, termal stabilitesi ve sindirim enzimlerine karşı direnci yüksek olması sebebiyle EDN3 üzerinde yoğunlaşmıştır (38, 39).

EDN3 Oluşum Mekanizması

Gıdalardaki EDN oluşumu ve miktarı; botanik kaynak, gıda prosesi, amiloz:amilopektin oranı, moleküllerin zincir uzunluğu ve amiloz-lipit kompleksi varlığı gibi çeşitli faktörlere bağlı olması nedeniyle farklı nişastalı gıdalar arasında çeşitlilik göstermektedir (10).

Gıda katkı maddesi olarak en çok kullanılan EDN türü olan EDN3, farklı kaynaklardaki nişastaların hidrotermal işlemlerle jelatinizasyonundan sonra meydana gelen retrogradasyon sırasındaki kristalizasyonla oluşmaktadır (40, 41). Jelatinizasyon aşaması, yeterli sıcaklık ve su varlığında gerçekleşmekte olup bu aşamada nişastanın granül yapısı dağılmaktadır (25). Nişasta jeli soğuduğunda meydana gelen retrogradasyon aşamasında ise, nişastanın fraksiyonlarından biri olan amiloz geri dönüşümsüz olarak yarı kristal çözünmez bir hale geçmektedir (32). Bu duruma sebep olan ve EDN3'ün sindirime direnç göstermesinde kabul edilen mekanizma, jelatinizasyon sonrasında yoğunlaşmış çift sarmal yapılar içerisine hidrojen bağı kuvvetlerinin etkisiyle lineer amiloz parçalarının hizalanmasıdır. Bu düzenlenme α -1,4 glikozidik bağlarla amilaz enziminin ulaşmasını engellemektedir (4). Bütün bu olaylar sonucunda oluşan nişasta EDN3 adını almaktadır.

EDN3 üretimi ile ilgili yapılan bazı çalışmalarda, EDN3'ün yapısal karakteristiklerinin ve fizikokimyasal özelliklerinin farklı üretim metodlarından etkilendiği belirtilmektedir (38, 42). Hidrotermal işlemler, ekstrüzyon işlemi, mikrodalga uygulaması, enzim modifikasyonu ile amilopektindeki dallanmış yapının azaltılması, ultra yüksek basınç ve ultrasonikasyon uygulamaları gibi işlemler kullanılarak EDN3 üretimi gerçekleştirilebilmektedir (38).

EDN Üretim Yöntemleri

EDN sağlık için faydalıdır fakat birçok tahıl bazlı gıdada az miktarda bulunmaktadır (36). Bu nedenle

gıdaların EDN miktarını arttırmak amacıyla; EDN3 üretiminde uygulanan işlemler ve bunların kombinasyonlarına ek olarak kısmi asit hidrolizi gibi farklı yöntemler geliştirilmiştir.

Hidrotermal işlemler ile EDN üretimi

EDN üretimi için yaygın kullanılan yöntemlerden biri, su varlığında ısıl işleme maruz kalan saf nişastanın kontrollü olarak soğutulmasıyla retrogradasyonun sağlanmasıdır (36). Bu ısıl işlem; ısı ve basıncın bir kombinasyonu olan otoklavlama yoluyla da uygulanabilmektedir.

Pişirme sonrasındaki soğutma işleminde nişastanın küçük bir kısmı retrogradasyona uğramakta ve yeniden düzenlenen nişasta polimerleri sindirim boyunca enzimatik aktiviteye direnç göstermektedir (36). Pişirme ve soğutma işlemlerinin birkaç kez tekrarlanmasıyla daha fazla EDN üretilebilmektedir (36, 43). Bunun sebebi sindirilebilir nişasta fraksiyonlarının tekrar pişirme esnasında yeniden disperse olması ve soğutma sırasında kristalleşmenin daha fazla gerçekleşmesidir (36). Retrograde nişastanın suda çözünme sıcaklığı 110-120°C olduğu için yeniden oluşan kristaller sonraki pişirme aşamasında degrade olmamaktadır (21, 36).

Konuyla ilgili olarak yapılan bir çalışmada tam buğday ununa 1:15 un:su oranında 7 döngü pişirme ve dondurma işlemi uygulanmış ve her tekrarlanan döngüyle EDN miktarının önemli derecede arttığı tespit edilmiştir (36).

Mikrodalga uygulaması ile EDN üretimi

Dielektrik ısıtma ile ısıyı madde içerisine dağıtan ve moleküllerin enerjisini hızlı bir şekilde arttıran mikrodalga, termal enerjinin etkili bir kaynağıdır ve nişastanın modifikasyonunu da içeren çeşitli alanlarda standart bir teknik olarak kullanılmaktadır (44, 45). Mikrodalga enerjisi maddenin tüm hacminde homojen etki, daha fazla penetrasyon derinliği ve seçici absorpsiyon sağladığı için geleneksel ısıtma işleminden daha etkilidir (46).

Canna edulis bitkisinin nişastasında yapılan bir çalışmada, nemlendirilen nişastaya mikrodalga uygulanmış ve uygulama sonucunda EDN oluşumunun doğal nişastaya göre 2 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir (47).

Ekstrüzyon işlemi ile EDN üretimi

Ekstrüzyon; termal ve mekanik enerji oluşumunun gerçekleştiği (48), makarna ve kahvaltılık tahıllar gibi nişasta bazlı gıdalarda yaygın kullanılan bir işleme tekniğidir. Burada kısa bir süre uygulanan yüksek miktarda mekanik enerjiyle yüksek sıcaklığın birleşimi; jelatinizasyon, erime ve parçalanma gibi nişastanın yapısal değişikliklerini desteklemektedir (49).

Nişastanın fizikokimyasal karakteristikleri; ekstrüzyondaki sıcaklık, nem ve enerji girişiyle değişmektedir (48, 50). Ekstrüzyon işleminde nişastanın parçalanması, kullanılan nişasta tipine ve vida hızı, sıcaklık ve nem içeriği gibi ekstrüderin işlem koşullarına bağlıdır (49).

Ekstrüzyon işlemi ile meydana gelen mekanik kesme gücü amilopektinin dallarındaki glikozidik bağları rastgele kırmakta, fakat granüler nişastadaki sert kristalleri daha belirgin bir biçimde birleştirmektedir (49). Bu durum EDN miktarını artırıcı etki göstermektedir.

Konuyla ilgili olarak yapılan bir çalışmada; yüksek amilopektinli, normal ve yüksek amilozlu mısır nişastası sulandırıldıktan sonra ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuş ve yalnızca yüksek amilozlu mısır nişastasında daha yüksek EDN oluştuğu tespit edilmiştir (49).

Ultrasonikasyon işlemiyle EDN üretimi

Gıda işleme ve muhafazasında, yüksek verim, kısa işlem süresi, gelişmiş kalite özellikleri, düşük işletme ve bakım maliyeti gibi faydalı etkileri olan ultrasonikasyon (51), polimerlerin kimyasal modifikasyonunu desteklemede modern, çevre dostu ve etkili bir metottur (52). Sıcaklık, frekans, enerji miktarı ve işlem süresi gibi ultrasonikasyon parametreleri; nişastanın tipi, kompozisyonu ve konsantrasyonu kadar granül morfolojisi üzerinde etkilidir (51).

Ultrasonikasyon; tahrip edici etkiye sebep olan basınç değişimlerini ve yerel hızları teşvik etmektedir. Bu da granülde çatlak ve gözenek oluşumuna sebep olmakta (51) ve granüle hasar vererek uzun zincirlerin uygun boyutlara parçalanmasını sağlamaktadır. Parçalanmış zincirlerin yeniden düzenlenmesi ile oluşan çift sarmal yapı ultrasonikasyon tarafından desteklenmektedir. Bu durum EDN içeriğini artırıcı etki göstermektedir (38).

Nilüfer (lotus) tohumu nişastası üzerinde yapılan bir çalışmada EDN üretimi için nişastaya otoklav, mikrodalga ve ultrasonikasyon-otoklav işlemleri ayrı ayrı uygulanmış ve ultrasonikasyon-otoklav işleminin EDN oluşumunda daha etkili olduğu tespit edilmiştir (38).

Enzim uygulamasıyla EDN üretimi

EDN üretiminde enzimatik uygulamanın ana hedefi, pullulanaz ve izoamilaz kullanımı ile dallanmış amilopektin zincirlerinin düz zincirlere dönüşmesini sağlamak (53) ve dalları kısmen ayrılmış amilopektin üretmektir. Bu yöntemle üretilen EDN, yüksek kristallığe sahip modifiye bir nişasta olmasının yanı sıra, sıcaklığa ve sindirime de daha dirençlidir (54).

Konuyla ilgili olarak yapılan bir çalışmada; doğal ve jelatinize kırmızı barbunya nişastası pullulanaz

enzimiyle hidrolize edildikten sonra otoklavlanmış ve soğuk depolama yapıldıktan sonra liyofilize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre enzimatik hidroliz uygulanan ve retrograde edilen jelatinize nişastada daha fazla EDN oluştuğu tespit edilmiştir (55).

Beş farklı baklagil unu (mercimek, nohut, bakla, kırmızı ve beyaz barbunya) ile yapılan bir çalışmada ise EDN üretimi için pullulanaz enzimi kullanılmış ve barbunya unu nişastalarının EDN'ye dönüşmeye daha elverişli olduğu sonucuna varılmıştır (54).

Konuyla ilgili olarak yapılan bir diğer çalışmada, α -amilaz ve pullulanaz ile birleştirilen bir metot kullanılarak mısır nişastasından EDN üretilmiştir. Doğal mısır nişastasına kıyasla α -amilaz ile işlem görmüş mısır nişastasının, daha kısa amiloz zincirleri içerdiği tespit edilmiştir. Amilopektinin pullulanaz tarafından parçalanabilmesi için fayda sağlayan bu durumun, amilopektinden ayrılan kısa amiloz zincirlerini çift sarmal yapıya dönüştürebileceği belirtilmiştir. Doğal mısır nişastası ile mısır dirençli nişastası kıyaslandığında ise mısır dirençli nişastasında kristallenmenin arttığı görülmüş ve kristallerin artan yoğunluğu, nişasta parçalayan enzimlere direnci de büyük ölçüde arttırmıştır (4).

Simüle edilen mide ve ince bağırsak sisteminde gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise; α -amilaz ve pullulanaz enzimleri uygulanan mısır nişastası örneklerinde sindirime gösterilen direncin, yüksek basınç uygulanan örneklerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (38, 56).

Kimyasal uygulamalarla EDN üretimi

Kimyasal işlem, modifiye nişasta hazırlamada endüstride yaygın kullanılan uygulamalardan biridir ve kimyasal ajanlarla modifiye edilen nişastalar bazı sınırlamalarla birlikte gıda katkısı olarak endüstride kullanılabilir. Bu yöntemle EDN üretimi de mümkündür (57).

Çapraz bağlama, nişasta jelinin fonksiyonel özelliklerini geliştirmek, donma-çözülme ve soğuk depolama stabilitesi sağlamak, granülü stabilize etmek ve nişasta granülünün rastgele bölgelerine iç ve ara bağlar eklemek için kullanılan, kimyasal modifikasyon tekniklerinden biridir. Bu işlem; granüler nişastaya çok fonksiyonlu reaktiflerle (sodyum trimetafosfat, sodyum tripolifosfat vb.) muamele edildiğinde, nişasta molekülü üzerindeki hidroksil gurupları arasında eter ya da ester bağlarının oluşmasıyla gerçekleşmektedir. Bu şekilde sindirime direnç kazanan nişasta, Tip 4 EDN (EDN4) olarak sınıflandırılmaktadır (58, 59) ve bu nişastanın kimyasal ve fonksiyonel özellikleri; nişastanın kaynağına, reaksiyon koşullarına (süre, sıcaklık, pH, katalizör varlığı), reaktant tipi ve konsantrasyonuna bağlıdır (59).

Konuyla ilgili olarak yapılan bir çalışmada, mısır ve buğday nişastasında uygun reaksiyon koşullarının optimize edilmesiyle çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiş ve işlem sonucunda sıcaklık ve özellikle de pH artışıyla EDN içeriğinin arttığı tespit edilmiştir (59).

Diğer bir kimyasal modifikasyon türü olan asit hidrolizi ile yapılan bir çalışmada ise; pirinç nişastasına organik asit ve hidrotermal işlem uygulanmış ve nişastanın karakteristik özellikleri ve EDN oluşumu üzerinde en etkili olan organik asidin sitrik asit olduğu tespit edilmiştir (11). Bunun sebebi; fazla miktarda sitrik asit çözeltisi içerisinde ısıtılan nişastalarda, işlem boyunca granül dışına çıkan nişasta zincirlerinin sitrik asitle kolaylıkla tepkimeye girmesi ve sitrik anhidritin nişasta zinciri üzerindeki hidroksil ile yer değiştirmesidir (58).

EDN üretiminde kombine uygulamalar

EDN üretimi için, bahsedilen işlemler örneklere ayrı ayrı ya da bu işlemlerin kombinasyonları şeklinde uygulanabilmektedir. Birden fazla işlemin birlikte uygulanması, gıdalardaki EDN oluşumunu desteklemekte ve miktar bakımından daha fazla EDN oluşumu sağlamaktadır.

Bu konuda yapılan bir çalışmada gölevezi nişastasına uygulanan hidrotermal işlem - enzim uygulaması - retrogradasyon - kurutma kombinasyonu ile EDN içeriği artış göstermiştir (53).

Konuyla ilgili olarak yapılan bir diğer çalışmada ise; pirinç nişastasına jelatinizasyon - enzim uygulaması - depolama - ısı işlem - kurutma kombinasyonu uygulanmış ve bu uygulamalar sonucunda; EDN miktarının arttığı tespit edilmiştir (60).

Yukarıda da bahsedilen, gıdaların EDN içeriğini arttırma üzerine yapılan çalışmalar ve sonuçları Çizelge 1'de özetlenmiştir.

EDN Tespit Yöntemlerinin Temel Prensipleri

Gıdalardaki EDN miktarları, prensip olarak nişasta sindiriminde rol alan enzimlerin kullanılmasıyla belirlenmektedir. Bu enzimlerle ilk olarak enzime dirençli olmayan nişasta hidrolize edilip ortamdan ayrılmakta, son basamakta ise EDN'nin hidrolizi gerçekleştirilerek oluşan glikoz miktarından EDN miktarı tespit edilmektedir.

Gıda Endüstrisinde EDN Kullanım Amaçları

EDN; sağlıklı bireylerin ince bağırsaklarından sindirilmeden geçen ve kolonda tamamen ya da kısmen fermente olabilen nişastanın genel adıdır (38). Geleneksel diyet liflere kıyasla EDN'nin; gıda aromalarını daha az baskılaması, doğal görünüşte, beyaz renkte, tatsız ve iyi tekstürde olması

Çizelge 1. Gıdaların EDN içeriğini artırma üzerine yapılan çalışmalar ve sonuçları

Üretim Yöntemi	Kullanılan Nişasta Kaynağı	EDN Miktarı (%)	Kaynak	
Hidrotermal	Tam buğday unu	1.3-8.1	(36)	
	Nilüfer (lotus) tohumu nişastası	41.9	(38)	
Mikrodalga	Canna edulis nişastası	55.5	(47)	
	Nilüfer (lotus) tohumu nişastası	39.5	(38)	
Ekstrüzyon	Yüksek amilozlu mısır nişastası	>40	(49)	
Ultrasonikasyon	Nilüfer (lotus) tohumu nişastası	56.1	(38)	
	Kırmızı barbunya nişastası (Doğal)	21.3-31.5	(55)	
	Kırmızı barbunya nişastası (Jelatinize)	42.3	(55)	
Enzimatik	Mercimek unu	3.0	(54)	
	Nohut unu	0.9	(54)	
	Bakla unu	3.3	(54)	
	Kırmızı barbunya unu	30.8	(54)	
	Beyaz barbunya unu	31.8	(54)	
	Mısır nişastası	58.9	(4)	
	Mısır nişastası	2.3-70.8	(59)	
	Buğday nişastası	2.0-85.2	(59)	
	Kimyasal	Pirinç nişastası (Yüksek amilozlu)	39.0	(11)
		Pirinç nişastası (Normal)	36.6	(11)
Pirinç nişastası (Yüksek amilopektinli)		35.3	(11)	
Kombine uygulamalar				
Hidrotermal+Enzimatik	Gölevez nişastası	2.2-35.1	(53)	
Hidrotermal+Enzimatik	Pirinç nişastası	2.5-47	(60)	

nedenleriyle (4), hamurun işlenmesini ya da reolojisini önemli derecede etkilemeden ürün formülasyonunda kullanılması mümkün olmaktadır. Bu da kepek gibi ticari liflerin kullanılmasıyla elde edilen koyu renkli ve sert son ürünlere nazaran daha kaliteli ürünler oluşturulmasına ve üretimde maliyetin düşmesine katkı sağlamaktadır (13).

EDN'nin ekstrüde ürünlerde kullanımında da olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ekstrüde ürünlerde gaz hücrelerinin genişlemesi oldukça fazla önem arz etmektedir ancak bu ürünlerde kullanılan ticari besinsel lifler, gıdanın fiziksel yapısını kuvvetlendirerek genişlemeyi sınırlandırmaktadır. Bu yüzden bu gıdaların formülasyonlarında EDN kullanılarak karşılaşılan olumsuzluklar önemli ölçüde giderilebilmektedir (26).

SONUÇ

Günümüzde devam etmekte olan birçok araştırmada EDN'nin doğal bir gıda katkı maddesi olarak kullanılması konusuna büyük önem verilmektedir. Farklı yöntemler ve bunların kombinasyonlarıyla üretilebilen EDN; renk, görünüş ve tekstür bakımından sağladığı olumlu özelliklerinden dolayı gıda endüstrisinde pek çok farklı amaç için kullanılabilmektedir. EDN, diyet lif gibi davranması sebebiyle ince bağırsakta sindirilemeyip kalın bağırsakta fermentasyona uğraması; bazı fizikokimyasal ve fonksiyonel özellikler taşıması nedeniyle sağlık için oldukça faydalıdır. Glisemik indeksi düşük gıda üretiminde kullanılarak diyabet ve obezite riskini azaltması ve prebiyotik etkiye sahip olması gibi sağlığı düzenleyici önemli özellikler taşıyan EDN'nin, çağın getirmiş olduğu ve medeniyet hastalıkları olarak da tanımlanan

hastalıklardan korunmak için uygun araçlardan biri olarak kullanımı her geçen gün daha da artmaktadır. Bu nedenle EDN üretim tekniklerinin ve EDN'nin gıda üretimine dâhil edilmesinin toplum sağlığı ve yaşam kalitesi için önemli olduğu değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- Lalor F, Wall PG. 2011. Health claims regulations: comparison between USA, Japan and European Union. *Br Food J*, 113(2), 298-313.
- Moors EH. 2012. Functional foods: regulation and innovations in the EU. *Innov Eur J Soc Sci Res*, 25(4), 424-440.
- De Boer A, Bast A. 2015. International legislation on nutrition and health claims. *Food Policy*, 55, 61-70.
- Zhang H, Jin Z. 2011. Preparation of products rich in resistant starch from maize starch by an enzymatic method. *Carbohydr Polym*, 86(4), 1610-1614.
- Bordenave N, Kock LB, Abernathy M, Parcon JC, Gulvady AA, Van Klinken BJ-W, Kasturi P. 2015. Toward a more standardised and accurate evaluation of glycaemic response to foods: Recommendations for portion size calculation. *Food Chem*, 167, 229-235.
- Ek KL, Brand-Miller J, Copeland L. 2012. Glycaemic effect of potatoes. *Food Chem*, 133(4), 1230-1240.
- Liu Y, Chen W, Chen C, Zhang J. 2015. Physicochemical Property of Starch-Soluble Dietary Fiber Conjugates and Their Resistance to Enzymatic Hydrolysis. *Int J Food Prop*, 18(11), 2457-2471.

8. Gerits LR, Pareyt B, Delcour JA. 2015. Wheat starch swelling, gelatinization and pasting: Effects of enzymatic modification of wheat endogenous lipids. *LWT - Food Sci Technol*, 63(1), 361-366.
9. Lertwanawatana P, Frazier RA, Niranjan K. 2015. High pressure intensification of cassava resistant starch (RS3) yields. *Food Chem*, 181, 85-93.
10. Lee CJ, Moon TW. 2015. Structural characteristics of slowly digestible starch and resistant starch isolated from heat-moisture treated waxy potato starch. *Carbohydr Polym*, 125, 200-205.
11. Hung PV, Vien NL, Lan Phi NT. 2016. Resistant starch improvement of rice starches under a combination of acid and heat-moisture treatments. *Food Chem*, 191, 67-73.
12. Köksel H. 2007. Karbonhidratlar. *Gıda Kimyası, Saldamlı İ. (Baş Editör)*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye, 1, s: 85-129.
13. Kotancılar HG, Gerçekaslan KE, Karaoğlu MM, Boz H. 2009. Besinsel Lif Kaynağı Olarak Enzime Dirençli Nişasta/Resistant Starch as a Dietary Fiber. *J Fac Agric Atatürk Univ*, 40(1), 103-107.
14. Güzel D. 2009. Baklagil nişastalarının sindirimi yavaş nişastaya (SYN) ve enzime dirençli nişastaya (EDN) dönüştürülmesi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Mersin, Türkiye, 51 s.
15. Jobling S. 2004. Improving starch for food and industrial applications. *Curr Opin Plant Biol*, 7(2), 210-218.
16. Menzel C, Andersson M, Andersson R, Vázquez-Gutiérrez JL, Daniel G, Langton M, Gällstedt M, Koch K. 2015. Improved material properties of solution-cast starch films: Effect of varying amylopectin structure and amylose content of starch from genetically modified potatoes. *Carbohydr Polym*, 130, 388-397.
17. Worzakowska M, Grochowicz M. 2015. Effect of some parameters on the synthesis and the physico-chemical properties of new amphiphilic starch-g-copolymers. *Carbohydr Polym*, 130, 344-352.
18. Zhu F. 2016. Impact of γ -irradiation on structure, physicochemical properties, and applications of starch. *Food Hydrocoll*, 52, 201-212.
19. Zhang H, Zhang W, Xu C, Zhou X. 2014. Studies on the rheological and gelatinization characteristics of waxy wheat flour. *Int J Biol Macromol*, 64, 123-129.
20. Cano A, Jiménez A, Cháfer M, González C, Chiralt A. 2014. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydr Polym*, 111, 543-555.
21. Eerlingen RC, Delcour JA. 1995. Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *J Cereal Sci*, 22(2), 129-138.
22. Lin L, Guo D, Zhao L, Zhang X, Wang J, Zhang F, Wei C. 2016. Comparative structure of starches from highamylose maize inbred lines and their hybrids. *Food Hydrocoll*, 52, 19-28.
23. Carlstedt J, Wojtasz J, Fyhr P, Kocherbitov V. 2015. Understanding starch gelatinization: The phase diagram approach. *Carbohydr Polym*, 129, 62-69.
24. Bulut S, Schick C. 2012. Devitrification of the amorphous fractions of starch during gelatinisation. *Carbohydr Polym*, 90(1), 140-146.
25. Waterschoot J, Gomand SV, Delcour JA, Goderis B. 2015. Direct evidence for the non-additive gelatinization in binary starch blends: A case study on potato starch mixed with rice or maize starches. *Food Hydrocoll*, 50, 137-144.
26. Haralampu S. 2000. Resistant starch-a review of the physical properties and biological impact of RS 3. *Carbohydr Polym*, 41(3), 285-292.
27. Lian X, Zhao S, Liu Q, Zhang X. 2011. A photographic approach to the possible mechanism of retrogradation of sweet potato starch. *Int J Biol Macromol*, 48(1), 125-128.
28. Ozturk S, Koksel H, Ng PKW. 2011. Production of resistant starch from acid-modified amylopectin starches with enhanced functional properties. *J Food Eng*, 103(2), 156-164.
29. Papatthanasiou MM, Reineke K, Gogou E, Taoukis PS, Knorr D. 2015. Impact of high pressure treatment on the available glucose content of various starch types: A case study on wheat, tapioca, potato, corn, waxy corn and resistant starch (RS3). *Innov Food Sci Emerg Technol*, 30, 24-30.
30. Fu Z-q, Wang L-j, Li D, Zhou Y-g, Adhikari B. 2013. The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation. *Carbohydr Polym*, 97(2), 512-517.
31. Zhang Y, Liu W, Liu C, Luo S, Li T, Liu Y, Wu D, Zuo Y. 2014. Retrogradation behaviour of high-amylose rice starch prepared by improved extrusion cooking technology. *Food Chem*, 158, 255-261.
32. Fu Z, Chen J, Luo SJ, Liu CM, Liu W. 2015. Effect of food additives on starch retrogradation: A review. *Starch*, 67(1-2), 69-78.
33. Hsu RJC, Lu S, Chang Yh, Chiang W. 2015. Effects of added water and retrogradation on starch digestibility of cooked rice flours with different amylose content. *J Cereal Sci*, 61, 1-7.
34. Nugent AP. 2005. Health properties of resistant starch. *Nutr Bull*, 30(1), 27-54.
35. Hu X-P, Huang T-T, Mei J-Q, Jin Z-Y, Xu X-M, Chen H-Q. 2015. Effects of continuous and intermittent retrogradation treatments on in vitro digestibility and structural properties of waxy wheat starch. *Food Chem*, 174, 31-36.

36. Arcila JA, Rose DJ. 2015. Repeated cooking and freezing of whole wheat flour increases resistant starch with beneficial impacts on in vitro fecal fermentation properties. *J Funct Foods*, 12(0), 230-236.
37. Fuentes-Zaragoza E, Sánchez-Zapata E, Sendra E, Sayas E, Navarro C, Fernández-López J, Pérez-Alvarez JA. 2011. Resistant starch as prebiotic: A review. *Starch*, 63(7), 406-415.
38. Zeng S, Wu X, Lin S, Zeng H, Lu X, Zhang Y, Zheng B. 2015. Structural characteristics and physicochemical properties of lotus seed resistant starch prepared by different methods. *Food Chem*, 186, 213-222.
39. Shi M, Gao Q. 2011. Amylose content and digestibility of resistant starch. *Sci Technol Food Ind*, 5, 105-107,112.
40. Kiatponglarp W, Tongta S, Rolland-Sabaté A, Buléon A. 2015. Crystallization and chain reorganization of debranched rice starches in relation to resistant starch formation. *Carbohydr Polym*, 122, 108-114.
41. Liao H-J, Hung C-C. 2015. Chemical composition and in vitro starch digestibility of green banana (cv. Giant Cavendish) flour and its derived autoclaved/debranched powder. *LWT - Food Sci Technol*, 64(2), 639-644.
42. Fan D, Ma W, Wang L, Huang J, Zhang F, Zhao J, Zhang H, Chen W. 2013. Determining the effects of microwave heating on the ordered structures of rice starch by NMR. *Carbohydr Polym*, 92(2), 1395-1401.
43. Silverio J, Fredriksson H, Andersson R, Eliasson AC, Aman P. 2000. The effect of temperature cycling on the amylopectin retrogradation of starches with different amylopectin unit-chain length distribution. *Carbohydr Polym*, 42(2), 175-184.
44. Liu J, Ming J, Li W, Zhao G. 2012. Synthesis, characterisation and in vitro digestibility of carboxymethyl potato starch rapidly prepared with microwave-assistance. *Food Chem*, 133(4), 1196-1205.
45. Huang C, Zhu J, Chen L, Li L, Li X. 2014. Structural changes and plasticizer migration of starch-based food packaging material contacting with milk during microwave heating. *Food Control*, 36(1), 55-62.
46. Anderson AK, Guraya HS. 2006. Effects of microwave heat-moisture treatment on properties of waxy and non-waxy rice starches. *Food Chem*, 97(2), 318-323.
47. Zhang, J., Chen, F., Liu, F., Wang, Z.W., 2010. Study on structural changes of microwave heat-moisture treated resistant Canna edulis Ker starch during digestion in vitro. *Food Hydrocolloids*, 24(1): 27-34.
48. Li M, Hasjim J, Xie F, Halley PJ, Gilbert RG. 2014. Shear degradation of molecular, crystalline, and granular structures of starch during extrusion. *Starch*, 66(7-8), 595-605.
49. Zhang B, Dhital S, Flanagan BM, Luckman P, Halley PJ, Gidley MJ. 2015. Extrusion induced low-order starch matrices: Enzymic hydrolysis and structure. *Carbohydr Polym*, 134, 485-496.
50. Yahaghi M, Liang JB, Balcells J, Valizadeh R, Jahromi MF, Alimon R, Ho YW. 2014. Extrusion of sorghum starch enhances ruminal and intestinal digestibility, rumen microbial yield and growth in lambs fed on high-concentrate diets. *Anim Feed Sci Technol*, 189, 30-40.
51. Zhu F. 2015. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. *Trends Food Sci Technol*, 43(1), 1-17.
52. Baxter S, Zivanovic S, Weiss J. 2005. Molecular weight and degree of acetylation of high-intensity ultrasonicated chitosan. *Food Hydrocoll*, 19(5), 821-830.
53. Simsek S, El SN. 2012. Production of resistant starch from taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) corm and determination of its effects on health by in vitro methods. *Carbohydr Polym*, 90(3), 1204-1209.
54. Morales-Medina R, Mar Muñoz M, Guadix EM, Guadix A. 2014. Production of resistant starch by enzymatic debranching in legume flours. *Carbohydr Polym*, 101, 1176-1183.
55. Reddy CK, Suriya M, HariPriya S. 2013. Physicochemical and functional properties of Resistant starch prepared from red kidney beans (*Phaseolus vulgaris*.L) starch by enzymatic method. *Carbohydr Polym*, 95(1), 220-226.
56. Zhang H, Tian Y, Bai Y, Xu X, Jin Z. 2013. Structure and properties of maize starch processed with a combination of α -amylase and pullulanase. *Int J Biol Macromol*, 52, 38-44.
57. Kapelko-Zeberska M, Zieba T, Szychaj R, Gryszkin A. 2015. Acetylated adipate of retrograded starch as RS 3/4 type resistant starch. *Food Chem*, 188, 365-369.
58. Liu H, Liang R, Antoniou J, Liu F, Shoemaker CF, Li Y, Zhong F. 2014. The effect of high moisture heat-acid treatment on the structure and digestion property of normal maize starch. *Food Chem*, 159, 222-229.
59. Kahraman K, Koksels H, Ng PKW. 2015. Optimisation of the reaction conditions for the production of cross-linked starch with high resistant starch content. *Food Chem*, 174, 173-179.
60. Zhou Y, Meng S, Chen D, Zhu X, Yuan H. 2014. Structure characterization and hypoglycemic effects of dual modified resistant starch from indica rice starch. *Carbohydr Polym*, 103, 81-86.