

Şekerleme Sanayiinde Kullanılan Glikoz, Şuruplarının DE - Değerleri Üzerinde Araştırma

Yard. Doç. Dr. Suzan ERBAŞ

H.Ü. Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Bölümü 06532 Beytepe/ANKARA

ÖZET

Değişik firmalar tarafından üretilmiş 29 adet glikoz şurubu örneği sağlanarak bunlarda, şekerleme sanayiinde kullanılması açısından önemli olan başta DE - değeri olmak üzere kuru madde miktarı (Briks derecesi olarak), ve pH derecesi gibi bazı rutin özellikler saptanmıştır. Alınan sonuçlar, örneklerde saptanmış değerlerin birbirinden çok saptığını göstermiş olup, glikoz şuruplarının bir veya birkaç grup içine alınarak bunların bir standardizasyonundan bahsetmenin olanaksız olduğu görülmüştür. Böylece, 1975 tarihli 2066 sayılı TSE Glikoz Şurubu Standardının fiilen uygulanmadığı görülmektedir.

Glikoz şuruplarının gıda endüstrisinde, özellikle şekerli maddeler sanayiinde kullanılmakta olması nedeniyle, bundan yararlananlar tarafından, satın alınacak olan şurubun özelliklerini belirten bir spesifikasyonun hazırlanmasının, bu değerlerin özellikle Brix, DE ve pH'nin sağlanıp sağlanmadığının satılma sırasında araştırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

ZUSAMMENFASSUNG

29 von verschiedenen Firmen hergestellte Glucosesirupe wurden im Laboratorium auf den Trockensubstanzgehalt (ausgedrückt in Brix), DE-Wert und pH-Wert untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Analysenwerte stark von einander abweichen und von einer Standardisierung der Glucosesirupe in eine oder mehrere Gruppen keine Rede sein kann, und dass der im Jahre 1975 rechtskräftig gewordene Standard (TSE 2066) in der Praxis

nicht eingehalten wird. Da die Glucosesirupe im Hinblick auf die Verwendung in der Industrie, besonders in der Süßwarenindustrie bewertet wurden, wurde für die Praxis gefolgert für anzukaufende Glucosesirupe dem Hersteller eine Spezifikation zu übermitteln und bei Anlieferung des Sirups diesen auf Einhaltung der ausgemachten Werte, insbesondere Brix, De- und pH - Wert zu untersuchen.

GİRİŞ

Türk Gıda Mevzuatının üçüncü kısım 364 nolu maddesinde, glikoz şurubuna ilişkin olarak şu tarif ve ayrıntılar verilmektedir: «Glikoz: Nişastanın asitlerle hidrolize edilmesiyle elde edilen ve içinde glikoz, dekstrin, su ve cüzi miktarda maden tuzları bulunan maddeye (glikoz şurubu, üzüm şekeri, mısır şurubu, nişasta şurubu, fekül, patıka) denir. Bu madde ticarete toz veya çok katı kitle veya şurup halinde satılır. Glikozun toz halinde (kristalize) olan nevi hemen hemen renksiz, çok katı kitle ve şurup halinde olanları hafif sarımtırak renkte olabilirse de görünümlerinin berrak olması şarttır. Toz halinde olanlarında glikoz miktarı (anidri glikoz hesabıyla) % 95'ten, çok katı kitle halinde olanlarında % 60'tan ve şurup halinde olanlarında da % 30'dan aşağı bulunmamalıdır. Glikoz şurubunda muhafaza maddesi olarak 1 kiloda 40 mg'ı geçmemek üzere sülfürik asit bulunması caizdir.»

1975 tarihli ve 2066 sayılı TSE standardı ise glikoz şurubunu şu şekilde tanımlamaktadır: «Glikoz şurubu, nişastadan elde edilen, kokusuz, tatlı ve vizkozitesi yüksek olan bir sıvıdır.» TSE'ce hazırlanmış bu standarda göre glikoz şurubu, indirgen şeker miktarına göre Tablo 1'de gösterilen üç tipe ayrılmaktadır.

Tablo 1. Glikoz Şurubunun Kimyasal Özellikleri (2)

Özellikleri	Glikoz Şurubu		
	Tip I	Tip II	Tip III
Toplam Kuru madde miktarı, % en az	70,0	80,0	80,0
İndirgen Şeker Miktarı ¹⁾ (Susuz dekstroz olarak), % en az	20,0	38,0	43,0
Sülfat külü miktarı, ¹⁾ % en çok	1,0	1,0	1,0
Kükürt dioksit miktarı, mg/kg en çok (ppm)	40	40	40
Arsenik miktarı, mg/kg (ppm) en çok	1	1	1
Bakır miktarı, mg/kg (ppm) en çok	5	5	5
Kurşun miktarı, mg/kg (ppm) en çok	2	2	2

1) Kuru madde üzerinden hesaplanır.

Şekerleme sanayiinde ise glikoz şurubu pratik amaçlar için şöyle tarif edilir: «Glikoz şurubu, glikoz, maltoz, oligomaltosakkaritler ve polisakkaritlerden meydana gelen çok kıvamlı, sulu bir çözeltilidir. Bu çözelti, nişastanın parçalanma aşaması ve şekerleme derecesine göre değişik gruplara ayrılır. Gruplandırma daha çok DE-değerlerine bağlıdır» (1).

Glikoz şurubunun üretim tarihçesi, tanıdığımız birçok gıdadan daha eskidir. Nitekim, 1. inci Napolyon İngiltere'ye karşı Avrupa'yı ablukaya alınca, Avrupa kıtasında bazı hammaddelerin bulunması zorlaştı. Bunun üzerine 1811 senesinde Kirchoff, anap zamkı yerine geçebilecek bir madde ararken nişastayı asitle hidrolize etmiş ve bulduğu yeni maddeye «nişasta şekeri» adını vermiştir. Gerçekten günümüzde de nişasta şurubu üretiminde uygulanan yöntemlerden birisi asitli hidrolizasyonudur (1).

Glikoz şurubu nişastadan, özellikle patates ve mısır nişastasından yapılmakta olup halen üretimde dört metod uygulanmaktadır.

Asit Hidrolizi : Asit yardımı ile tek basamaklı üretim metodudur.

Asit/Enzim Uygulaması : Asit ve enzim yardımı ile iki basamaklı bir üretim metodudur.

Enzim Uygulaması : Sadece enzim yardımı ile tek basamaklı üretim metodudur.

Enzim/İzomerizasyon Yöntemi : Önce enzim hidrolizi ve bunu takiben izomerizasyon uygulanan iki basamaklı bir üretim metodudur.

Glikoz şurubunun tipleri ve niteliklerini belirleyen faktörler : Üretim sırasında nişasta molekülü parçalanıp değişik oranda dekstroz, maltoz, maltotrioz ve oligosakkaritler oluşur. Üretimde standart bir işlem uygulandığı sürece bu maddelerin oranı değişmez, sabit kalır (5). Glikoz şuruplarının karbonhidrat profili ve buna bağlı olarak fonksiyone işlevleri tablo 2'de gösterilmiştir (7).

Tablo'da modern şekerleme sanayiinde gereksinim bulunan glikoz şuruplarının, kendilerinden beklenen ana işlevlere göre değişik üretim metodlarıyla elde edildikleri görülmektedir. Bu üretim metodlarının birçoğu henüz Türkiye'de uygulanmamaktadır.

Tablo 2. Glukoz şuruplarının karbonhidrat profili ve buna bağlı olarak fonksiyonel işlevleri

TIP Şeker Çeşitleri %	Asit Hidrolizi		Asit/Enzim Hidrolizi		Enzim/Enzim		Enzim Hidrolizi/Izomerizasyon						
	A		A/E		E/E Hidrolizi		E/I						
	Özel	Prototip	Özel	Prototip	Prototip	Özel	Prototip	Prototip					
Fruktoz	—	—	—	—	—	—	42	9	18	22	29		
D - Glukoz	1	17	25	7	12	32	2	39	54	22	35	32	39
Maltoz	10	13	17	44	50	38	55	43	2	32	9	24	18
Oligosakarit	38	41	41										
Polisakarit	41	29	17	49	38	30	43	18	2	37	38	22	15
ANA İŞLEVLERİ	SEKİL ALABİLME ÖZELLİĞİ	TATLILIK KONTROLÜ	KRİSTALİZASYON ÖNLEYİCİ ÖZELLİĞİ	VİZKOSİTE	SEKİL ALABİLME ÖZELLİĞİ	HİGROSKOPİKLIK ÖZELLİĞİN KONTROLÜ	VİZKOSİTE VE HİGROSKOPİ KONTROLÜ	TATLILIK	TATLILIK VE HİGROSKOPİ	YUMUŞAKLIK			

1) «Prototip»: genel üretime ait ürünler ve

«Özel»: talep üzerine üretilen ürünleri belirtmek için kullanılmıştır.

Klasik asit hidroliz metoduyla elde edilen glikoz şuruplarının şekerlemede asıl işlevi, tatlılık düzeyinin kontrolü ve rekristalizasyonu önlemidir. Ayrıca bu tip glikoz şurubu, bonbon hamuruna daha kolay şekil alabilme kabiliyeti kazandırmaktadır. Türkiye'de üretilen glikoz şuruplarının hemen hemen hepsi bu gruba girmektedir.

Asit/enzim hidroliz yolu ile elde edilen ürünler, klasik yolla elde edilenlerin asıl işlevlerine ek olarak, ayrıca daha fazla tatlılık verme özelliğine sahiptirler ve şekerlemenin denge nemini son derece etkilemektedirler.

Sadece enzimatik yolla elde edilenlerin en büyük özelliği, küçük moleküllü bileşiklerinden birinin örneğin maltozun veya ikisinin örneğin maltoz ve glikozun hakim olarak bulunmasıdır. Bu ürünlerin viskoziteleri ve tatlılık dereceleri diğerlerine göre daha yüksektir.

1970 yılından başlayarak, enzim hidrolizinden sonra izomerizasyon uygulanmak suretiyle yeni bir tip glikoz şurubu imal edilmektedir. Bunların en büyük özelliği, % 10 ile % 40 arasında Fruktoz içermeleridir. Bu tip glikoz şurubu kullanarak üretilen ürünlerin tatlılık derecesi, higroskopileri ve yumuşaklığı artırılmaktadır. Bu yüzden bunlar daha ziyade dondurma üretiminde, jöle tipi veya elastik nitelikli şekerli maddelerin imalatında başarıyla kullanılmaktadır. Buna göre, neden değişik nitelikte glikoz şurubu üretilmektedir sorusunun cevabı açıktır ve genel olarak: «Kullanıldığı yere göre glikoz şurubunun bileşiminin ve diğer niteliklerin değişik olmasında zorunluluk vardır» şeklindedir. Glikoz şurubunun kullanılış yerini belirleyen başlıca özellikler, indirgen şeker miktarı, polisakkaritler, viskozite, pH ve renktir.

İndirgen Şeker miktarı :

İndirgen şekerler önemli düzeyde higroskopik maddeler olduğundan, bu maddelerin miktarı üretilen ürünün kalitesini çok etkilemektedir. Örneğin, sert karamelalarda en ufak bir nem çekme, malın kalitesinin düşmesi demektir. Bu nedenle bu mamüllerde kullanılan şurubun indirgen şeker miktarı olabildiğince az olmalıdır. Buna karşın badem ezmesi ve jöle gibi ürünlerde belirli bir rutubet düzeyi isten-

diğinden, bunlarda kullanılacak şuruplarda bulunan indirgen şeker miktarı yüksek olmalıdır.

Polisakkaritler : Bunlar bonbonlarda rekristalizasyonu önlerler ve elastisiteyi artırır. Glikoz şurubunda bulunan indirgen şeker ve polisakkarit miktarı birbirine bağlı olduğundan, örnek olarak Türkiye'de üretilen DE 43/A ve DE 38/A gibi 2 glikoz şurubundan DE 38/A tipi polisakkarit miktarı yüksek ve indirgen şeker miktarı düşük olduğundan sert karamela imalatı için, buna karşın DE 43/A ise, jöle gibi mamüller için tercih edilir.

Batı ülkelerinde karamela üretiminde, eğer glikoz şurubu şekerden ucuz ise DE 38/E tipi, şekerden pahalı ise DE 38/A tipi tercih edilmektedir. DE 60/E tipi glikoz şurupları işe dolular için kullanılmaktadır.

Görüldüğü gibi iki basamaklı asit - enzim metodu ile kullanılış amacına göre glikoz şurubunun bileşimini ayarlamak daha kolay olmaktadır.

Viskozite : Glikoz şurubunun viskozitesi, bonbon üretimi sırasında problemler yaratabildiğinden ve bonbon hamurunun kıvamını etkilediğinden, önemli bir kriter olarak görülür. Glikoz şurubunun viskozitesi polisakkarit miktarına ve sıcaklığa bağlıdır (1, 5).

Tablo 3. Glikoz şuruplarının viskozitesi (cP)
(1)

Sıcaklık C°	Glikoz Şurubu Tipi			
	DE 43/A	DE 38/A	DE 38/E	DE 60/E
20	96.000	135.000	80.000	20.000
50	2.900	3.400	2.800	800

pH : Glikoz şurubunun pH değeri en iyisi 4,8 ile 5,2 arasında bulunmalıdır, ancak 4,5 ile 5,5 arasında olabilir (1). pH değeri 4,5'ten daha düşük olan bir glikoz şurubunda hidroliz devam edebildiğinden makbul değildir. pH değeri 5,5'ten, özellikle 7'den yüksek olduğu zaman, D - glikoz parçalanarak bazı bileşikler meydana gelmekte ve bu da şurubun renginin sarıya dönmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda çökmüş bulunan bazı yabancı maddeler (protein, yağlar v.b.) tekrar çözülmekte ve bunlar filtrasyonda ayrılmamaktadırlar.

Renk : Şeffaf ve açık renkte olan sert karamelalar için, glikoz şurubunun rengi çok açık, yani beyaz veya çok az sarımtırak olmalıdır.

MATERYAL VE METOD

Materyal : Araştırmada, imalatçı firmalar tarafından, değişik tarihlerde örnek olarak Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Şekerli Maddeler Fabrikası'na gönderilen veya üretim için bizzat adı geçen fabrika tarafından piyasadan sağlanan glikoz şuruplarından alınan örneklerden yararlanılmış ve analizler bunlar üzerinde yapılmıştır. Buna ek olarak bu araştırma için piyasadan imalatçısı bilinen veya imalatçısı saptanamamış bazı örnekler toplanmıştır.

ANALİZ METODLARI

Kuru Madde : Kuru madde, Zeiss marka bir refraktometrede 20°C deki su dolaşımı ile oda sıcaklığında briks derecesinin ölçülmesiyle yapılmıştır (6).

DE - Değeri : Dektroz ekivalent değeri, örneklerde Lane - Eynon metoduyla (4) invert tayini yapıldıktan sonra, aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır :

$$\text{DE - Değeri} = \frac{\text{Invert Şeker Miktarı}}{\text{Briks}} \times 100$$

pH : pH tayini için, 1 ile 10 pH arasında çalışan, herhangi bir pH - metre kullanılabilir.

Glikoz şurubu aynı miktar damıtık suda eritildikten sonra pH'sı ölçülür (6).

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Araştırma sonuçları Tablo 4'de toplu halde görülmektedir. Glikoz şurubundaki bu analizler, bunların şekerli maddeler üretiminde özellikle sert karamela yapımına elverişlilikleri açısından yapılmış ve sonuçlarda bu görüşle değerlendirilmiştir. 2066 TSE - Standardında sözü edilen şuruplardan sadece 2 ve 3 nolu tipleri şekerli maddeler üretiminde kullandığı için, elde edilen değerler de sadece bu tiplerle mukayese edilmiştir. Buna göre :

Tablo 4. Çeşitli glikoz şuruplarında yapılan analizlerin toplu sonuçları

Sıra No.	Numune	Kuru Madde (B'x)	DE	pH
1	A - 1	86,0	47,7	—
2	A - 2	82,5	44,7	5,79
3	A - 3	82,6	46,2	5,25
4	A - 4	82,5	44,0	5,00
5	A - 5	83,6	41,3	5,16
6	B - 1	85,4	51,4	—
7	B - 2	83,6	48,3	—
8	B - 3	83,4	46,1	—
9	B - 4	84,8	50,1	—
10	B - 5	85,0	49,6	—
11	B - 6	85,6	53,7	—
12	B - 7	85,6	49,4	4,75
13	B - 8	86,6	48,0	4,50
14	B - 9	84,6	46,2	4,10
15	B - 10	84,6	42,5	3,59
16	B - 11	84,8	45,2	5,52
17	B - 12	82,6	39,1	5,60
18	C - 1	83,2	43,0	3,95
19	C - 2	83,2	42,9	4,60
20	D - 1	83,0	49,0	5,08
21	D - 2	84,6	45,4	4,92
22	D - 3	83,6	48,5	3,10
23	D - 4	85,0	44,4	4,10
24	D - 5	86,6	48,0	4,50
25	D - 6	85,6	49,4	4,75
26	D - 7	85,0	46,4	—
27	D - 8	81,2	41,7	4,85
28	E	84,0	46,3	4,55
29	F	82,0	38,7	5,45

a) Kuru Madde : Kuru madde % 81,2 - 86,9 arasında değişmektedir. Standartta asgari 80 Brix istendiğinden, analiz edilen glikoz şurup örneklerinin hepsinin bu açıdan standartta uygun bulunduğu saptanmıştır.

b) DE - Değeri : 38,7 ile 53,7 arasında değişmektedir.

B - 7 ve B - 9 nolu örneklerin üretici tarafından 43 DE ve 42 DE değerinde buldukları belirtildiği halde bunların 43 - DE yerine 49,4 - DE ve 42 - DE yerine 48,9 - DE değerinde buldukları saptanmıştır. Söz konusu örneklerin pH derecesi istenilen pH 4,8'den az olmak

la birlikte kritik bir değer olan pH 4,5'ten yüksektir. Böylece ya yanlış beyanda bulunduğu veya pH değerinin fazla sapmamasına karşın yine de hidrolizin devam ettiği ve bu nedenle DE değerinin yükseldiği kanısı ortaya çıkmaktadır.

Standartta 2 ve 3 nolu tipler için DE - değeri 38 ve 43 olarak belirtilmiştir. Ancak araştırma sonuçlarına göre tüm örneklerde DE - değeri 38,7 - 53,7'e kadar değişmekte ve 29 örnekten sadece dördü standarta uygun bulunmaktadır. Bu da yaklaşık 13 yıldan beri yürürlükte olan ilgili standartların uygulanmadığını göstermektedir.

c) pH Değeri : 29 örnekten 9 örnekte DE değeri çok yüksek bulunmuş olup, bunla-

rın şekerli maddeler üretiminde kullanılması gerektiğinden pH değeri saptanmamıştır. Geri kalan 20 örnekte ise 3,10 ile 5,79 arasında değişen pH -değerleri saptanmıştır. Bunlardan 6'sının pH derecesi, normal değer olarak kabul edilen 4,5'nin çok altında olduğundan, ve depolama sırasında parçalanma devam edebileceğinden, bunlar da şekerli maddeler sanayinde kullanılmaya uygun değildir. Bunlar dışında bir örneğin pH -değeri ise çok yüksek bulunmuştur. Böylece pH yönünden örneklerin sadece üçte ikisinin amaca uygun olduğu saptanmamıştır. Ancak TSE - Standartlarında pH -değeri kriter olarak alınmamıştır. Bu, tarafımızdan bir eksiklik olarak görülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1 — Genel Şekerli Maddeler Staj Notları, 1974. Özel (Suzan Erbaş'ın) Almanya Şekerli Maddeler Ekonomisi Merkez İhtisas Okulu
- 2 — ANONNYLOUS, 1975 Glüköz Şurubu TS 2066. TSE Yayınları, Ankara
- 3 — AYDIN, M., 1976. «Gıda Kontrolü ve Mevzuatı». Türkiye Odalar Birliği Matbaası, Ankara
- 4 — DE WHALLEY, H.G.S., 1964. «ICUMSA methods of sugar analysis», Elsevier Publishing Company, Amsterdam - London - New York
- 5 — GRAEFE, G., «Glucosesirup (Stärkesirup). Stärkezucker und Dextrose (Trauonzucker)» 1976 in «Handbuch der Lebensmittelchemie» Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, s. 637 - 665.
- 6 — PLEWS, R.W., (Çeviren : S. Akoğlu) 1976. Şeker rafinerisinde kullanılan analitik metodlar» TSFAŞ Yayın No: 197.
- 7 — VÖLKER, H.H., 1985. Das Saccherid - Spektrum heutiger Glucosesirupe. Zucker - und Süßwarenwirtschaft 33: 27 - 30.