

Mikrokalorimetrisinin Hububat Teknolojisinde**Kullanım İmkanları****II. Differential Scanning Calorimetry (DSC)'nin Hububat Teknolojisinde Kullanımı**

Muharrem CERTEL — Zeki ERTUGAY

1. GİRİŞ

DSC, farklı fazdeğişim ve reaksiyon ısılarının ölçümünde değişik şekillerde rahatlıkla kullanılabilir (Çizelge 1, Höhne, 1984; Hemminger ve Höhne, 1979; Anon., 1986) Belli şartlar altında belli sıcaklıklarda, faz değişiminin termodinamik oluşumu sonucu ortaya çıkan ısı değişimi spefiktir. Bunun sonucu olarak da böyle bir faz değişimini sağlayan veya bunun için gerekli ısı kalitatif (sıcaklık) ya da kantitatif (entalpi) olarak belirlenebilir (Eberstein ve ark., 1980). Faz değişimi sonucu ortaya çıkan ısı değişim reaksiyonları termodinamikte 1. tip termodinamik reaksiyon olarak tanımlanmaktadır (Münzing ve Bolling, 1989). Tahıl ve tahılı meydana getiren bileşenlerde de bu reaksiyonlar DSC ile belli şartlar ve sıcaklık artışı yada azalışı altında belirlenebilir. DSC araştırmaları ile genellikle gıda teknolojisi alanında, karbonhidrat, aminoasit, protein ve yağların termik özellikleri ile bitkisel hücrelerin su bağlama nisbetleri ve kompleks biyopolimerlerin tanımlanması gibi biyokimyasal ve fiziko-kimyasal kriterler belirlenebilmektedir. DSC'nin gıda teknolojisinin hububat ve patates ürünlerinde kalite kontrollerinde kullanılabileceği yerler şöyle özetlenebilir; 1. Biyopolimerlerin bileşim ve yapılarının belirlenmesi, 2. Un yada nişastadaki donabilir suyun, serbest suyun ergime entalpisi aracılığı ile belirlenmesi 3. Nişasta ve un için önemli bir kalite kriteri olan çirşlenme özellikleri ve durumunun belirlenmesi 4. Çirşlenmiş nişastanın yeniden organizasyonu yani retrogradasyonunun belirlenmesi 5. Lipit veya emülgatör ilavesiyle amiloz - lipit komplekslerinin değişiminin tesbiti, 6. Mekanik veya termik muamelelerle çirşlenme özellikleri ve su bağlama kapasitesindeki değişimlerin takibi, 7. Yaş gluten tayininin kontrol ve optimizasyonunda yaş glutenin safiyetinin belirlenmesinde, 8. Kimyasal veya termik muamele sonucu protein denatürasyonu ve değişimi, 9. Hububat ve patatesin uygun olmayan şartlarda depolanması ile, biyopolimerlerin

yapı ve bileşenlerinde meydana gelen değişimlerin tesbit ve takibinde DSC oldukça isabetli bir şekilde kullanılabilir (Münzing ve Gaida, 1986). Bunlara ek olarak, bazı misaller vermek gerekirse, tahıllarda -10 ile 0°C arasında donabilir suyun ergimesi, $50 - 80^{\circ}\text{C}$ arasında nişasta kristallerinin ergimesi eğer ortamda fazla miktarda su varsa ki, bu olaya çirşlenme tabir edilir, $90 - 120^{\circ}\text{C}$ arasında amiloz - lipit komplekslerinin parçalanması DSC ile tayin ve takip edilebilmektedir. Yine çok yüksek sıcaklık derecelerinde DSC ile tahıllarda analitik olarak oldukça ilginç, kristalleştirilmiş amilozun 150°C de ısı alarak desintegrasyonu gibi termik olayları gözlemek mümkündür (Münzing ve Gaida, 1986; Stude ve Kanieczny-Janda, 1983; Sievert, 1987). Tahıllara çok daha yüksek sıcaklıkların uygulanması halinde, tahıl bileşenlerinin parçalanması veya faz değıştirmelerine bağı bazı ekzotermik kimyasal reaksiyonlar ortaya çıkmaktadır (Greenwood ve Muirhead, 1966). Bütün bu olayları DSC ölçümleriyle tesbit etmek mümkündür. Özetlersek, proses kontrolü, veya tahıl analitiğinde DSC'nin devreye sokulması için yeterince ilginç bir çok noktalar vardır.

Yukarıda verilen bilgilerin ışığı altında, DSC'nin tahıl analitiğinde nasıl ve hangi alanlarda kullanıldığına dair daha detaylı örnekler verilmesinde konunun anlaşılması bakımından fayda vardır. Bu nedenle, DSC'nin bir çok batı ülkesinde halihazırda uygulamaya konduğu alanlara örnek olabilecek bazı ilginç uygulamalar aşağıda verilmiştir.

2. DSC'NİN UYGULANDIĞI ALANLAR**2.1. Tahıl Tanesı Bileşenlerinin Su Bağlama Özelliklerinin DSC İle Belirlenmesi :**

DSC yardımıyla tahıl veya tahıl bileşenlerindeki serbest suyun belirlenmesi imkan dahilindedir. Tahıldaki toplam suyun sadece diğer

Çizelge 1. Hububat Nişastalarının Analitik Olarak Kullanılabilir Bazı Termodinamik Reaksiyonları Reaksiyon Sıcaklık Aralıkları ve Reaksiyon Tipleri.

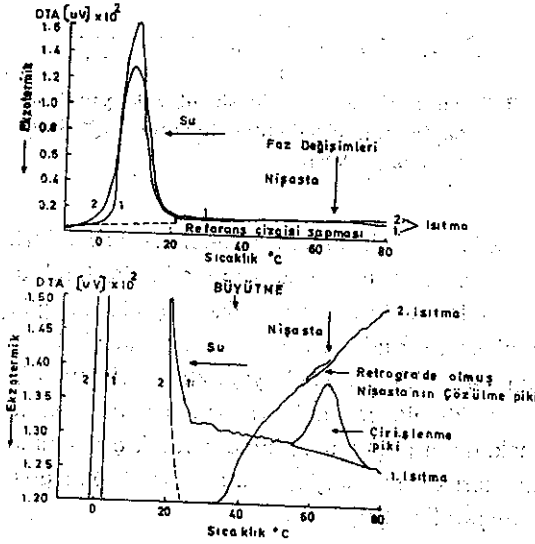
Termo Dinamik Reaksiyon	Reaksiyonun Sıcaklık Aralığı (°C)	Termodinamik Reaksiyon Tipi	Isının Akım Yönü
Donabilir suyun ergimesi	-10 ile 0	1. Tip	Endotermik
Amorf nişastanın camı yapıya geçişi	15 - 100	2. Tip	Yok
Nişastanın sertleşmesi (annealing) (Moleküller üstü yapının değişimi Nişasta granülünün kristal kısmının artması)	< 50	bilinmiyor	bilinmiyor
Nişastanın çirşlenmesi, nişasta kristallerinin ergimesi	50 - 70	1. Tip	Endotermik
Amiloz-Lipit komplekslerinin teşekkülü	50 - 70	1. Tip	Ekzotermik
Retrogradasyona uğramış nişastanın ergimesi	50 - 60	1. Tip	Endotermik
Amiloz-lipit komplekslerinin yıkımı	90 - 120	1. Tip	Endotermik
Amiloz-Lipit komplekslerinin yeniden teşekkülü	80 - 65	1. Tip	Ekzotermik

tahlil bileşenlerinin hidroksil grupları veya iyonları üzerinden hidrojen bağları ile bağlanmamış kısmı dondurulabilir. Bu su genellikle serbest su olarak tanımlanmaktadır (Pylér, 1979; Eğün ve Ertugay, 1990). Bu su, çok zayıf bağlanmış ve mobilitesini henüz tam olarak kaybetmemiştir. Toplam sudan bu suyun çıkarılması ile su bağlama reaksiyonunu oluşturan unsurların su bağlama kabiliyetleri hakkında fikir veren su bağlama özelliklerinden bahsetmek mümkündür. Dondurulabilir suyun tespiti, DSC ile indirekt olarak serbest suyun ergime entalpisinin belirlenmesiyle gerçekleştirilir. Münzing ve Bolling (1989) yapmış oldukları bir çalışmada, 3 kat sulandırılmış taze, doğal buğday nişastası süspansiyonu sıvı azot gazı ile dondurulduktan sonra DSC'de 80°C ye kadar ısıtmaya tabi tutmuşlar, sonra soğutup, ikinci bir kez daha ısıtarak Şekil 6'da verilen grafiği elde etmişlerdir. Bu grafikten, kısa bir süre düşük sıcaklık derecelerine kadar soğutulduktan sonra ısıtılan nişasta süspansiyonunun, suyun gösterdiği

tipik endotermik ergime reaksiyonlarını gösterdiği anlaşılmaktadır. Saf suda katı halden sıvı hâle geçiş 0°C'de başlamakta olup, araştırmadaki 30 K/dakikalık bir ısıtma ve ısı iletim etkisinin önlenemeyen tesiri sonucu, bu derecede çok az bir sapma görülmektedir. Araştırmacılar, bu ölçümlerde temel seyir eğrisinde çok az bir kayma olduğunu tespit etmişler ve bu kaymanın da suyun ergime öncesi başka, ergime sonrası başka bir spesifik ısı kapasitesine sahip olduğuna işaret ettiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada ölçülen ergime entalpisini 330 J/g bulunmuş olup, bu da saf suyun ergime entalpisine eşittir. Bu noktadan hareketle, kısa bir süre düşük sıcaklık (-10°C/derecelerine soğutulmuş, tabii haldeki nişastanın suyu bağlayamadığını söylemek mümkündür.

Şekil 6'ı irdelermeye devam edilirse, kapalı kapsülçük içinde sürekli ısıtmaya tabi tutulan örnek, ortamdaki fazla suyun sayesinde 50°C den sonra çirşlenmeye başlar. Çirşlenme en-

talpisi, suyun ergime entalpisi karşısında çok düşük olması (10 J/g) nedeniyle üstteki termogramda bunu görmek mümkün değildir. Ancak altta verilen büyütülmüş termogramlarda görülebilecek ve tesbit edilebilecek düzeydedir. Burada cereyan eden reaksiyon veya olay endotermiktir ve ortama verilen ısının kullanılmasıyla gerçekleşmektedir. Çirilenme entalpisi olarak adlandırılan bu ısı değişim miktarı (pik alanı), nişastanın amorf-kristal formdan, üç boyutlu ve birbirine zayıf bağlanmış bir ağ yapısına (faz değişimi) değişimi için gerekli ısı enerjisi miktarıdır (1. ısıtma termogramı).



Şekil 6. Buğday nişastasının çirilenme öncesi ve sonrası DSC kurveleri.

1. Nişasta süspansiyonunun DSC'den ısıtma kurvesi.
2. Nişasta jelinin soğutulduktan sonra DSC'den ısıtma kurvesi (Münzing ve Bolling, 1989).

Şekilde görülen 2. ısıtma termogramı, araştırmacılar tarafından 1. ısıtmada 80°C'ye kadar oluşan nişasta jelinin, kısa bir süre sıvı azotla dondurulmasından sonra aynı şartlarda ikinci bir kez ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Eğer bu 2. ısıtma termogram 1. ci ile mukayese edilirse; jelde dondurulmuş suyun ergimeye başladığı sıcaklıkta bir düşme görülmektedir. Bu, tıpkı tuz çözeltisindeki donma ve ergime noktası alçalmasındaki tipik duruma benzemektedir. Yani, tabii nişastadaki serbest su, jelleşme ile oluşan kristal yapı tarafından etkilenecek donma ve ergime noktası sıfır derecenin

altına düşürülmüştür. Bir başka ifade ile jelleşme serbest suyun donmasını kısmen engelleyerek güçleştirmiştir. Bu termogramın çirilenme bölgesine bakıldığında, seyir çizgisinden çok zayıf bir pik teşekkülü görülmektedir. Bu pik, jelin soğutulması sırasında spontan olarak retrogradasyona uğramış nişastanın, ısıtma ile yeniden ergimesinden kaynaklanan endotermik bir reaksiyon sonucu oluşmaktadır.

DSC ile yürütülen bu tip denemeler, nişastanın çirilenmesi ve su bağlamanın kompleks mekanizmasına açıklık ve anlaşılabilirlik kazandırmayı hedeflemektedir. DSC, çok hafif retrogradasyona uğramış nişastada bu retrogradasyon derecesini belirlemede olduğu gibi, 1 J/g'dan daha az bir ısı değişimi ile gerçekleşen olayları dahi belirleyebilecek hassasiyette dizayn edilmiştir.

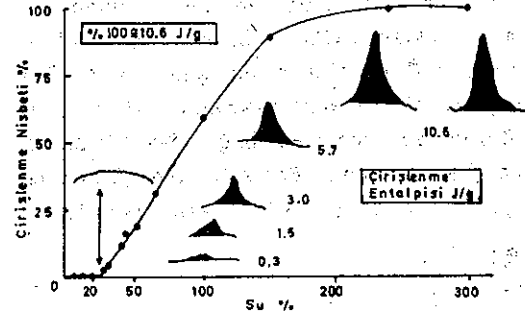
Belli bir miktar su içeren hiç bir işleme tabii tutulmamış tabii tahıl tanelerinin çok düşük miktarlarda da olsa donabilir su içerdiği DSC ile kanıtlanabilmektedir. Mahnke ve arkadaşları (1989) yapmış oldukları bir çalışmada % 12.7 su içeren doğal yulaf tanelerinin % 1.02 serbest su içerdiğini, bu örneklerin kısa bir süre, gaz geçirmez kaplarda 90°C'ye ısıtılması ile serbest su içeriklerinin % 0.13'e düştüğünü DSC ile tesbit etmişlerdir. Aynı çalışmada önceden 100°C'de 20 dakika buharla muamele nin ise % 0.14 donabilir su içerdikleri tesbit edilmiş örneklerin % 0.44, gaz geçirmez şartlarda 90°C'ye kısa süreli ısıtılan aynı örneklerin ise % 0.14 donabilir su içerdikleri tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar, tabii ve hidrotermik işlem görmüş tahılların 90°C gibi yüksek sıcaklıklara kadar ısı muamelesi sonucu, bunların su bağlama yeteneklerindeki değişimin mukayese edilebileceğini göstermektedir. Bu husus, aynı oranda su içeren iki tahıl örneği için de geçerlidir. Yani, DSC ile bunların su bağlama yetenekleri de mukayese edilebilir. Ancak, bu alanda yapılan DSC ölçümlerinin, tahıl bileşenlerinin su bağlama gücünü tayin etmede ideal kabul edilen ölçüm tekniklerinden olan su aktivitesi ve absorpsiyon izotermi ile de desteklenmesi gerekmektedir (Münzing ve Bolling, 1989).

2.2. Nişastanın Çirilenme Özelliklerinin DSC ile Belirlenmesi

Nişastanın çirilenme derecesi ve çirilenme sıcaklığı, ortamdaki su miktarına bağlı olarak değişir. Su miktarı düştükçe karakteristik çirilenme sıcaklığı yükselirken, çirilenme nisbeti de düşmektedir (Pyier, 1979; Certel, 1990). Nişastanın çirilenme özelliklerini tam olarak ortaya koyabilmek için, ortamda fazla miktarda suyun bulunması gerekir. Yapılan model çalışmalarda, bir birim nişastaya karşı 2.5 kısım sulu ortamda yapılan DSC ölçümlerinde, suyun daha fazla artırılması ile çirilenme nisbetinin artmadığı görülmüştür. Bir başka ifade ile, DSC ölçümleriyle nişastanın çirilenme özelliklerinin tesbit edilebilmesi için gerekli su miktarının en az bir nişastaya karşı 2.5 oranında olması gerekir (Mahnke ve ark., 1989; Münzing ve Bolling, 1989).

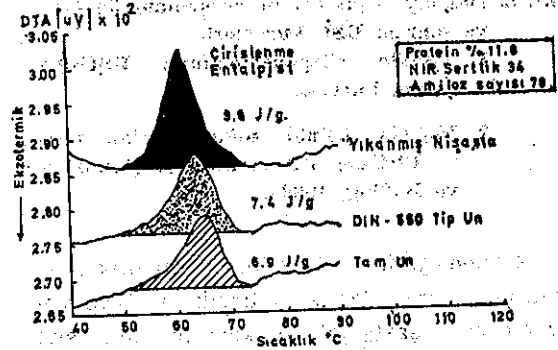
Mahnke ve arkadaşları (1989) yapmış oldukları çalışmalarda su içeriğinin % 23'ün altına düştüğü durumlarda DSC'de çizdirilen kurvede, çirilenme bölgesi olan 40 - 90°C arasında herhangi bir pik oluşmadığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar bu durumun, nişastanın su muhtevasının belli bir miktarın altında bulunması halinde nişastanın jelleşmeyi veya moleküller üstü yapısının değişmesi için çok daha yüksek sıcaklık derecelerine ulaşılması gerektiğine işaret ettiğini belirtmişlerdir. Nitekim Bulgur üretim teknolojisi açısından büyük önem taşıyan çirilenme için, buğdayların da en az % 40 civarında su içermesi gerektiği değişik araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Edwards, 1964; Elgün ve ark., 1990; Certel, 1990). Pratiğe yönelik araştırmalara dayanan bu sonuçlar da, yukarıdaki araştırmacıların DSC'de belirledikleri bulguları ve bu bulgulara dayanarak vardıkları sonuçları desteklemektedir. Mahnke ve arkadaşlarının (1989) yapmış olduğu araştırma sonuçlarına göre, % 30 su içeren yulaf nişastasının 50-90°C arasında 0,3 j/g'lık bir entalpi değişimi gösterdiği ve çirilenme için gerekli ısı enerjisinin transferi ve çirilenme olayının gerçekleşmesi için bu miktarın alt limiti olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 7). Burada yulaf nişastası için söylenenlerin, buğday nişastası için de geçerli olduğu aşıkârdır. Bu bilgilerin ışığı altında, tahılların hidrotermik mua-

melelere tabi tutulması halinde eğer ortamda su ve sıcaklık derecesi düşük ise, sadece çok düşük düzeyde bir çirilenmenin olabileceği, tam bir çirilenmenin ise söz konusu olmayacağı söylenebilir.



Şekil 7. Su muhtevasına bağlı olarak yulaf nişastasının çirilenme durumu (Mahnke ve ark., 1989).

DSC ile nişastanın çirilenme özellikleri, doğrudan tam un, fraksiyone edilmiş tahıl ürünleri farklı tip unlar ve yıkanmış nişasta gibi örnekler üzerinde tayin edilebilir. Ancak Münzing ve Bolling (1989) yaptıkları çalışmalarla örnekteki nişasta miktarı arttıkça çirilenme sıcaklığının düştüğünü, buna karşılık çirilenme için gerekli ısı enerjisi miktarının arttığını göstermişlerdir (Şekil 8).



Şekil 8. Nişasta miktarına bağlı olarak değişik buğday ürünlerinde çirilenme durumu (Münzing ve Bolling, 1989).

Bugüne kadar yapılmış DSC araştırmalarının sonuçlarına göre, nişasta kristallerinin erime (çirilenme) öncesinde cereyan eden olayların amilolitik aktiviteden etkilenmediği kabul edilmektedir. Bu sayede de, DSC, DSC ölçümlerinden önce nişastanın enzimatik olarak

parçalanıp parçalanmadığının veya nişastanın çirşlenebilirliğinin herhangi bir şekilde zarar görüp görmediğinin tesbitini mümkün kılmaktadır. Bu konuda Münzing ve Bolling (1989) DSC ile, farklı seviyelerde çimlendirmek suretiyle α -amilaz aktivitesini artırdıkları buğday örneklerinden elde ettikleri nişastaların çimlenme özelliklerinin değişmediğini yani 0.3-3.4 ICC unit arasında değişen (735-190 BU) α -amilaz aktivitesine rağmen nişastanın çirşlenme sıcaklık ve entalpisinde bir değişiklik olmadığını tesbit etmişlerdir. Bu, sürpriz bir sonuç olmadığını tespit etmişlerdir. Bu, sürpriz bir sonuç değildir. Çünkü, nişastanın DSC ölçümlerinden önce enzimatik olarak parçalanabilmesi için ya zedelenmiş, veya çözülmüş, veyahut da çirşlenmiş olması gerekir. Demek ki burada çimlendirme ile böyle bir olay vuku bulmamıştır. Çirşlenme, termodinamik olayların fonksiyonudur ve endotermik reaksiyonun başlaması, çirşlenmede daha sonra görülen vizkosite değişiminin bir ön şartı durumundadır. Bu nedenle, DSC kurvesi ile amilogram karşılaştırıldığında, DSC kurvesinde (Termogram) çirşlenme reaksiyonunun başlangıç sıcaklığı, amilogramdaki çirşlenme başlangıç sıcaklığından daha düşük bulunmaktadır. Reolojik olarak ölçülebilen değişimler ve enzimatik yıkım reaksiyonları, ancak, örnek içindeki bazı temel termik reaksiyonların meydana gelmesinden sonra ortaya çıkmaktadır.

DSC araştırmaları ile, nişastanın çirşlenme özellikleri üzerinde çeşit faktörünün herhangi bir etkisi henüz tesbit edilmiş değildir. Fakat, farklı kalite özellikleri gösteren değişik buğday çeşitlerinde yapılan pek çok kalorimetrik ölçümler, nişastanın çirşlenme özellikleri üzerinde olgunlaşma dönemi çevre şartları (yağış, kuraklık v.s.) ve hasat sonrası muamelelerin (kurutma, kötü şartlarda depolama v.s.) oldukça önemli düzeylerde etkili olduğunu göstermiştir (Münzing, 1989; Münzing ve Bolling, 1989).

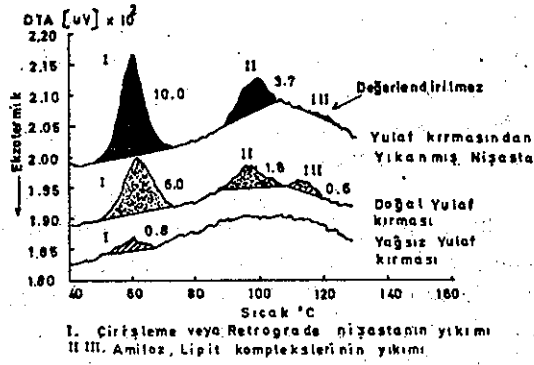
2.3. Amiloz - Lipit Komplekslerinin Tesbiti ve Değişimlerinin Takibi

Tahıl nişastaları tabii olarak nişasta - lipit komplekslerini sahiptirler ve bunlar DSC ile kalitatif ve kantitatif olarak belirlenip karakter-

rize edilebilmektedir. Bu komplekslerden en önemlisi nişastanın sulu süspansiyonunda 90 - 120°C arasında ısı alarak yıkılan, fosfolipitlerde amilozun meydana getirdiği heliksel bağlantılı komplekstir (Münzing ve Gaida, 1986; Stute ve Konieczny - Janda 1983). Hububatin işlenmesi sırasında, nişasta - lipit kompleksini oluşturan yapıda değişme meydana gelebileceği gibi, kompleksin termik stabilitesi de teknik olarak değişebilir. Mesela, belli lipitler ilave edilerek, ekmeğin içindeki tahıl nişastasının lipitlerle kompleks teşkil etme derecesi istenen düzeye kadar artırılabilir ve böylece ekmeğin muhafazası sırasında amilopektinin retrogradasyonu negatif yönde etkilenererek, ekmeğin bayatlaması yavaşlatılıp, ömrü uzatılabilir (Stute ve Kanieczny - Janda, 1983; Krog ve ark., 1989). DSC ile nişastanın hem kompleks teşkil etme derecesi, hem kompleksin stabilitesi ve hem de retrogradasyon derecesi ortaya konabilir. Üstelik bütün bu işlem ve tayinler için sadece bir DSC seyir kurvesi çizdirmek yeterlidir (Krog ve Ark., 1989).

Doğal amiloz - lipit kompleks bağlantıları özellikle yulafta belirlenmiştir. DSC ile yürütülen araştırma sonuçlarına göre, yulafta belirlenen komplekslerin çavdar ve buğdayda belirlenenlere kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. Bütanol/su ekstraksiyonuna tabi tutulan örneklerde, DSC kurvesinin reaksiyon sıcaklığı bölgesinde herhangi bir reaksiyon piki görülmemiştir. Bu da bütanol/su ekstraksiyonu ile komplekslerin kimyasal olarak çözüldüğünü göstermektedir. Yapılan çalışmalar, yulaf örneklerinin reaksiyon bölgesinde iki ayrı pik oluşturduğunu, bu piklerden birinin Bütanol/su ekstraksiyonu ile kaybolduğunu göstermiştir (Şekil 9). Bu da, yulaftaki nişasta lipit komplekslerinden birinin daha yüksek termik stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Yulaf nişastasının yıkanması sonucu bu ikinci pikte oldukça fazla bir kayıp meydana gelmektedir. Bu kayıp da, yıkama suyu ile uzaklaşan, özellikle ince fraksiyonların, termik olarak daha stabil kompleksler teşkil ettiğine bir işaret sayılabilir.

DSC ölçümleri sırasında parçalanmış olan nişasta lipit kompleksi bileşenleri, su ve sıcaklığa bağlı olarak yeterince hareketli olduk-



Sekil 9. Yulafta Amiloz - lipit komplekslerinin yıkımı ve nişastanın çirşlenmesi (Münzing ve Bolling, 1989).

ları, sistemin tekrar soğutulması ile bunların tekrar amiloz - lipit komplekslerine dönüşebildikleri, ayrıca soğutulan sistemin ikinci kez tekrar ısıtılması ile bu yeniden teşekkül eden komplekslerin tekrar yıkıldığı gösterilmiştir. Ancak burada yıkılan komplekslerin yeniden teşekkülü reaksiyonunda tam bir geriye dönüşlülük sözkonusu değildir. Termodinamik olarak özellikle stabil ekstrüdatlar üzerinde DSC ile yapılan çalışmalarda, birinci yıkımı takiben yapılan soğutma sonucu termik olarak daha az stabil komplekslerin teşekkül ettiği gösterilmiştir. Bu durum, soğutulan örneğin ikinci kez tekrar ısıtıldığı zaman, 20°C daha düşük sıcaklıkta komplekslerinin yıkıma uğraması ile tesbit edilmiştir. Ancak, ikinci kez ısıtıldıktan sonra soğutulan örnekteki kompleksler üçüncü bir ısıtmaya tabi tutulduğunda sözkonusu reaksiyon tam bir geri dönüşüm arz etmektedir. Burada tam bir heliksel amiloz - lipit bağlantısının oluştuğu, Münzing ve Bolling (1989) tarafından amperometrik titrasyon ile yapılan iyot bağlama yeteneğinin tayin edilmesiyle de kanıtlanmıştır. Ayrıca bu araştırmacılar petrol eter ekstraksiyonuna tabi tuttukları örneklerde amperometrik titrasyonda hiç iyot bağlanmadığını petrol eterin, kompleks teşkil eden lipitleri ekstre etmediği için komplekslerin sağlam kaldığını da göstermişlerdir.

Komplekslerin yeniden teşekkül etme sıcaklıklarının DSC ile tesbiti için DSC'de ısıtılan örneğin soğutulması yeterli olmaktadır. DSC soğutma kurveleri, ekzotermik bir reaksiyon olan, yeniden kompleks teşekkülü için açığa çıkması gereken ısı miktarı hakkında da fikir vermektedir. Komplekslerin yıkımı için gereken enerji yeniden yapılanması için gereken enerji genellikle düşüktür. Yıkım reaksiyonu ile yeniden yapılanma aynı sıcaklıkta başladığı halde, reaksiyon başlangıcı ile bitimi arasındaki sıcaklık farkı, yeniden yapılanma reaksiyonunda daha düşüktür (Münzing ve Bolling, 1989, Mahnke ve ark., 1989).

Açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, firmanın ürünlerinin bayatlama mekanizmasında surfactant etkisinin açıklanmasında DSC'nin oldukça fonksiyonel olduğu ve bunun işleme teknolojisinden çok önemli imkanlar sunduğu görülmektedir.

2.4. Doğal Nişastanın Yapı Değişimlerinin Tesbit ve Takibi

2.4. Doğal Nişastanın Yapı Değişimlerinin Tesbit ve Takibi

Doğal tahıl nişastaları, termodinamik olarak stabil değildir. Özellikle hasat sonu taze hububat metastabil bir durum arz etmektedir. Yani hububatın bileşimindeki maddeler ve kimyasal bağlar stabil olmamasına rağmen kendiliğinden cereyan edebilecek reaksiyonlara karşılık, uzun süre önemli bir değişim göstermeden durumlarını koruyabilmektedir. Daha açık bir ifade ile, sistemin yeterince hareketliliği halinde, nişastanın çirşlenme sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda da spontan bazı olayların meydana geldiği ve bu olayların nişasta kristallerini çözmesine rağmen nişastanın yapılanma durumu ve termik stabilitesini yükselttiği DSC araştırmaları ile dolaylı olarak gösterilebilmektedir. Bu reaksiyonları Çizelge 1'de verilen 1. Tip termodinamik reaksiyonlarla kıyaslamak mümkün değildir. Buradaki problem, mekanizmanın termodinamik olarak açıklığa kavuşturulmamış olmasıdır. Bu nedenle bu bulgular, nişastanın çirşlenme özelliklerinin fenomenolojik olarak açıklanmasında kullanılmaktadır (Kempf, 1955; Schulerud, 1957; Krug ve ark., 1987a; 1987a; Karel, 1984; Yost ve Hosoney, 1986; Münzing, 1989). Mesela, camısı yapıya geçiş ve çirşlenme sıcaklıkları arasında bir derecede, nişastanın ısıtma veya kurutma işlemine tabi tutulması halinde, muamele süresine bağlı olarak nişastanın moleküller üstü ya-

pısına çirilenme sıcaklık ve entalpisini yükseltecek bazı değişimler meydana gelmektedir. Bu termodinamik yapı değişimleri, hem hububat tarlada iken olum devreleri sırasında, hem de hasadı müteakip, terleme veya ileri olgunlaşma ve bayatlama olayları esnasında meydana gelebilmektedir (Münzing 1989).

Amorf nişastaya yapısından dolayı su kolay nüfuz edebilmektedir. Ayrıca bu nişastadaki nişasta zincirleri arasındaki serbest hidroksil gruplarından dolayı, bunun su bağlama kapasitesi yüksek, su aktivitesi ise düşüktür. Buna karşılık, kristal yapıdaki nişastaya suyun nüfuzu zordur. Kristal yapıdaki nişasta, nişasta zincirleri arasında serbest hidroksil gruplarının noksanlığından dolayı su bağlama düşük, su aktivitesi ise yüksektir. Ayrıca kristal yapıdaki nişastada suyun hareketliliği de son derece sınırlıdır (Nara, 1978). Su muhtevası, sıcaklık ve zaman gibi faktörler camı yapıya geçişi ve komşu nişasta zincirleri arasında direkt hidrojen bağları teşkilini kolaylaştırarak, daha sıkı kristal yapıya geçişi gerçekleştirmektedir (Münzing ve Bolling, 1989). Böylece su bağlamada önemli fonksiyon üstlenmiş olan hidroksil gruplarının miktarı, dolayısı ile de su bağlama düşmektedir. Nişasta zincirlerinin hareketliliğindeki böyle bir azalma sonucu, nişasta molekül zincirleri daha yüksek düzeyde bir yapılanma, daha yüksek termik stabilite ve daha düşük su absorpsiyon yeteneği göstermektedir. Bunlara benzer bulgular daha önceden de tespit edilmiş, fakat detaylı bir açıklama getirilmemiştir. Mesela, Kempf (1955) sıcaklık ve nemin tesiriyle nişastada çirilenme sıcaklığının önemli ölçüde arttığını, Schulerud (1957) ise 45°C'de tavlamanın çavdar unlarında çirilenme sıcaklık ve viskozitesini artırdığını tespit etmiş ve bu olayı nişastanın sertleşmesi olarak tanımlamıştır.

Nişastanın yapısında böyle yüksek bir organizasyona sebep olan bu olaylar yabancı literatürlerde «Annealing» adı altında incelenmektedir ve bundan nişastanın termik bir etki ile sertleşmesi anlaşılmaktadır (Klingler, 1978; Ahmed ve Lelievre, 1978; Münzing ve Bolling, 1989).

Nişastanın yapısındaki böyle yüksek bir organizasyona doğru gidişi DSC ile indirekt ola-

rak su bulgulara dayanarak kanıtlamak olasıdır, sergest suyun artması, camı yapıya geçiş sıcaklığının yükselmesi, çirilenme sıcaklık ve entalpisinin yükselmesi ve çirilenme sıcaklık sınırlarının değişmesi. Bu değişimler, kendiliğinden meydana gelebilen olaylar olduğu gibi, teknik olarak kontrollü şartlarda da gerçekleştirilerek DSC ile belirlenebilir.

Hububat işleme teknolojisi'nde ise yukarıda açıklananların yanısıra nişastanın moleküller üstü yapısını basitleştirecek uygulamalara sıkça rastlanmaktadır. Bu da, mekanik nişasta modifikasyonunda olduğu gibi mekanik enerji girdisi ile mümkündür. Nişastanın modifikasyonunda kristal bölgeler de, enerji uygulaması ile kristal yapıdan amorf yapıya dönüştürülebilir (Ahmed ve Lelievre, 1978). Böyle bir uygulama sonucunda da çirilenme sıcaklık ve entalpisinin düşmesi gerekir. Münzing ve Bolling (1989) farklı mekanik işlemlerden geçirdikleri buğday unlarında DSC ile elde ettikleri termogramlarda bu gerçeği de ortaya koymayı başarmışlardır. Ancak, bu konuda daha ileri ve detaylı çalışmaların da yapılmasında zaruret olduğu bir gerçektir.

3. SONUÇ

Çizelge 1'de verilen, DSC - termoanaliz örnekleri hububat teknolojisinde DSC'nin kullanım alan ve imkanları hakkında önemli bir fikir vermektedir. Bu çok yönlü yöntemin uygulaması oldukça kolay ve basittir. DSC'de genellikle bir defada elde edilen sonuçlardan bir çok farklı kalite kriteri hakkında fikir edinmek mümkündür. Elde edilen bu kalite kriteri kombinasyonları sayesinde de kaliteyi gayet etraflı ve kuvvetli verilere dayalı ifadelerle tanımlamak mümkündür. Bu teknikte, çok az örnek ve kısa bir zamanda, hububatın son durumu hakkında oldukça değerli bilgiler elde edilebilir.

Reolojik yöntemlere göre, kalorik veya termik etkinin belirlenmesinde DSC'nin en önemli avantajı, kullanılacak su miktarı ve sıcaklık derecesini sınırlayıcı unsurların sınırları daha geniştir. Yani DSC'nin çalışma şartları pratikte çok daha uygundur. Hububat teknolojisi ve analitiğinde, bugün dünyada oldukça başarılı bir şekilde kullanılan DSC'nin ülkemizde de gerek

endüstriyel işletmelerde ve gerekse araştırma merkezleri ve üniversitelerde tahıl tanesi bileşimlerinin su bağlama özellikleri, nişastanın çirşlenme özellikleri, Amiloz - lipit komplekslerinin tesbiti ve değişiminin takibi, doğal nişas-

tanın yapı değişimlerinin tesbit ve takibi gibi kalite ve proses kontrolü açısından büyük önem taşıyan unsurların tesbit ve takibinde oldukça etkin bir yöntem olarak kullanıma sokulmasında büyük yarar vardır.

KAYNAKLAR

- Ahmed, M., J. Lelievre, 1978. Effect of various drying procedures on the crystallinity of starch isolated from wheat grain. *Starch/Starke*, 30 (3), 78 - 79.
- Anonymous, 1986. Thermische Analyse. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, 34 (11) M 1 - M 7.
- 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 Tezi) Erzurum, 131 Sayfa.
- Eberstein, K., H. Höpcke, G. Konieczny - Janda, R. Stute. 1980. DSC - Untersuchungen an Stearken, 1. Teil : Möglichkeiten thermoanalytischer Methoden zur Stearkecharakterisierung. *Starch/Starke*, 37 (12) 397 - 404.
- Edwards, G. H. 1964. Bulgur, ala or American rice. *Milling*, 142 (3) 346.
- Elgün, A., Z. Ertugay, 1990. Tahıl İşleme Teknolojisi. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yayınları No : 297, Ders Kitapları Serisi No : 52, Erzurum, 475 sayfa.
- Elgün, A., Z. Ertugay, M. Certel. 1990. Corn bulgur : The effects of the maturation stage and cooking form of corn some physical and chemical properties of bulgur products. *Cereal Chem.*, 67 (1) 1 - 7.
- Greenwood, C.T., H.E. Muirhear 1966. The thermal degradation of starch VII. Differential thermal analysis of Maltodextrins and of Starch and its components. *Die Starke*, 19 (9) 281 - 285.
- Hemminger, W., G. Höhne. 1979. Grundlagen der Kalorimetrie. Verlag Chemie, Weinheim.
- Höhne, G. 1984. Mikrokolorimetrie «in, Analytiker - Taschenbuch, Vol 4, Eds W. Fersenius, H. Günzler, W. Huber, I. Läderwald and G. Tölg.» Springer-Verlag, Berlin, Sayfa 107-121.
- Karel, M. 1984. Advances in food dehydration *ZFL*, 35 (1) 6 - 16.
- Kempf, W. 1955. Verkleisterungstemperaturen und deren Beeinflussung bei verschiedenen Stearkearten. *Die Starke*, 7 (7) 161 - 170.
- Klingler, R. 1978. Untersuchungen über strukturelle und funktionelle Vereänderungen der Starke durch mechanische Beanspruchung. Dissertation, Technische Uni, Berlin.
- Krog, N., S.K. Olesen, H. Toernæs, T. Joansson. 1989. Retrogradation of the Starch fraction in wheat bread. *Cereal Foods World*, 34 (3) 281 - 285.
- Krueger, B.R., C.A. Knutson, G.E. Inglett, C.E. Walker. 1987. A differential Scanning calorimetry. Study on the effect of annealing on gelatinization behavior of starch. *J. Food. Sci.*, 52 (3) 715 - 718.
- Krueger, B.R., C.E. Walker, C.A. Knutson, G.E. Inglett. 1987. Differential calorimetry of raw and annealed starch isolated from normal and mutant maize genotypes. *Cereal Chem.*, 64 (3) 187 - 190.
- Mahnke, S., M. Meyer, K. Münzing. 1989. Stearkeveränderungen bei der Verarbeitung von Hafer. *Getreide, Mehl und Brot*, 43 (4) 121 - 126.
- Münzing, K., T. Galda. 1986. Anwendung der Differenz - Thermo - Analyse (DTA) bei Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft. *ZFL*, 37 (7) 482 - 483.
- Münzing, K. 1989. Schwitzprozesse bei Getreide aus heutiger Sicht. *Getreide Mehl und Brot*, 43 (7) 200 - 207.
- Nara, S. 1978. On the relationship between regain and Crystallinity of Starch. *Starch/Starke*, 30 (6) 183 - 186.
- Pyler, E.J. 1979. *Baking Science and Technology*. Vol I, II, Setbel Publ. Co. Chicago, ILL. 1240 Sayfa.
- Schulerud, A., 1957. *Das Roggenmehl*. 2. Aufl. Moritz - Scheafer Verlag Detmold.
- Sievert, D. 1987. Einfluss der Verfahrenstechnik auf das Löslichkeitsverhalten und die chemische Zusammensetzung von Ballaststoffen in Lebensmitteln auf Getreidebasis. *Dissertationschrift, Rheinische Friedrich - Wilhelms. Uni. Bonn.*
- Stute R., G. Konieczny - Janda. 1983. DSC - Untersuchungen an Stearken, 2. Teil Untersuchungen an Stearke - Lipid - Komplexen. *Starch/Starke* 35 (10) 340 - 347.