

DEĞİŞİK MODİFİYE NİŞASTALARIN ÜRETİMİNDE KİMYASAL PRENSİPLER

THE CHEMICAL PRINCIPLES IN PRODUCTION OF VARIOUS MODIFIED STARCHES

Necla ÇAĞLARIRMAK, Ünsal ÇAKMAKLI

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir

ÖZET: Günümüzde doğal nişasta üretimi büyük oranda modifiye nişasta üretimine dönüştürülmektedir.

Bu makalede, önceden çirşlendirilmiş nişasta asitle inceltilmiş nişasta, çapraz bağı nişasta dekstrinler, stabilize edilmiş nişasta gibi gıda sanayiinde en çok kullanılan modifiye nişasta türleri, kimyasal tepkimeler baz alınarak incelenmiştir.

SUMMARY: Natural starch production is converted to modified starch of different type via various chemical means.

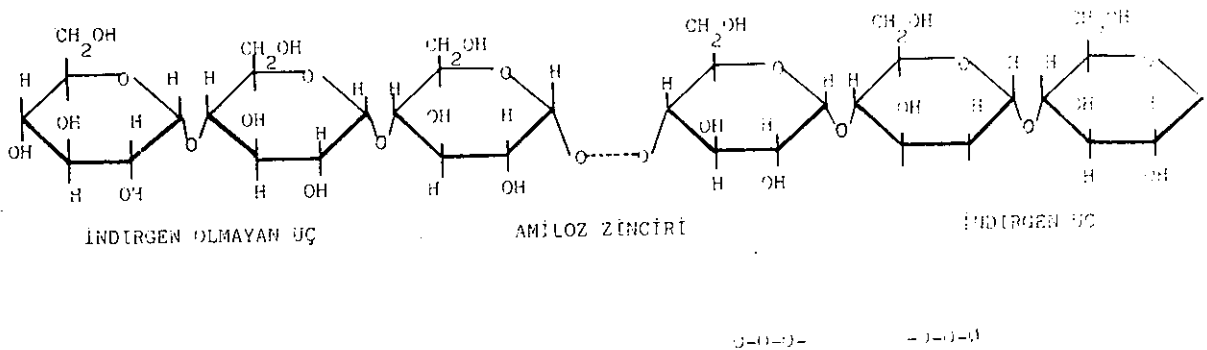
In this survey, chemical structures and physico-chemical properties of native starches are outlined; chemical basis or principles of major modifications to most commonly modified starches are summarized. The emphasize has been allocated in food industry, such as; pre-jelatinized starch, acid thinned starch, oxidified starch, dextrans, cross-linked starch, stabilized starches.

GİRİŞ

Nişasta eski tarihlerde bile bitki tohumlarından hububat tanelerinden basit yöntemler ile üretilip özellikle bazı gıdaların üretiminde kullanıldığı bilinmektedir. Sinaî nişasta üretimi 19.yy. başında başlamıştır. Günümüzde değişik yöntemlerle elde edildiği bitki ya da tohumların özelliklerine göre değişik yöntemlere üretilmektedir. Ancak gıda sanayiinin giderek gelişmesi yeni ürünlerin piyasaya sunulması ayrıca nişastanın gıda dışındaki kullanım alanlarının genişlemesi, kullanıldığı ürün veya imalat artması hemen her ürün kullanım yeri için ayrı veya belirli özellikte tipde nişasta istenmektedir. Örneğin çapraz bağı nişastalar gıda sanayiinde en önemli modifiye nişasta türüdür. Kimya alanındaki bilimsel ve teknolojik gelişmeler nişastanın modifiye edilmesi suretiyle değişik özelliklerde nişasta ve türevlerinin elde edilmesini mümkün kılmıştır. Örneğin etherleşme ve esterleşme ile elde edilen nişasta türlerinde olduğu gibi ve halen de bu nişasta modifikasyonundaki gelişmeler süregelmektedir.

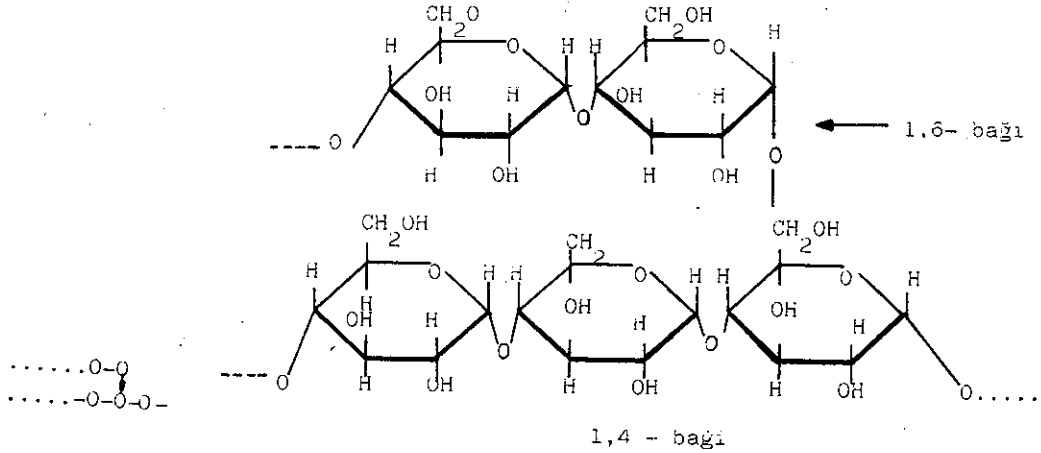
Nişasta

Glukoz ünitelerinden oluşan lineer yapıda familoz, dallanmış yapıda emilopektin birimlerinden oluşmuştur.



Şekil 1. Amilozun yapısı ve sembolik gösterimi (LEE, 1986).

Doğal amiloz moleküllerinde α -1,4 glukozidik bağı ile bağlanmış bir kaç yüzden 10.000'e daha fazla glukoz ünitesi bulunur. Retrogradasyon; nişastanın amiloz bileşenlerinin çözünmez hale dönüşümüdür. Retrogradasyon; nişastanın amiloz bileşenlerinin çözünmez hale dönüşümüdür. Buna sebepde çözünmüş lincer amiloz moleküllerinin dizilme eğiliminden olmaktadır.



Şekil 2. Aminopektinin yapısı ve sembolik gösterimi (LEE, 1986).

α -1, dallanma noktasında glukozidik bağı ile bağlanmıştır. Çirşlenme; nişasta suspansiyonun nişasta bulamacına ve nişasta çözeltisine dönüşümüdür; sulu bir nişasta suspansiyonda nişasta granülleri pişerek çirşlenmektedir (SWINKELS, 1990). Nişastanın çirşlenmesi vizkozitede maksimum artış olduğu zaman meydana gelir (WURZBURG, 1978).

Modifiye nişastaların türlere göre üretiminde esaslar

Nişastanın modifiye şekliinden başka türevleri de vardır. Bu türevlerin bir kısmı 2 kademede bir kısmında 3 kademede elde edilmektedir. Konu geniş olduğu için gıda sanayiinde kullanılan modifiye nişasta türleri üzerinde durulacaktır.

Nişasta modifikasyonun temeli doğal nişastanın fiziksel kimyasal özellikleri değiştirmek ve fonksiyonel özelliklerini geliştirmektir (ORTHOEFER ve ark., 1984).

Polihidroksi yapıdaki nişasta molekül zinciri boyunca glukoz birimlerindeki C_2 , C_3 , C_6 karbonlarındaki hidroksil gruplarında nişasta molekülünün bazı kimyasal maddeler ile reaksiyon girebilme özelliğine reaktivite denir (ÇAKMAKLI, 1981). Bu reaktivite özelliğinden faydalanarak özellikle kimyasal yöntemler nişasta modifiye edilir. Doğal nişastalar modifikasyona çeşitli özelliklerin birini veya daha fazlasını değiştirmek için yapılır. Çirşlenme ve pişirme ile ilgili vizkozite, jelleşme vizkozite değişimine direnç oluşturma (ısı, kesme ve pH stabilitesi) ve retrogradasyona direnç (donma/erime stabilitesi, berraklık) ve textür konsistens gibi özellikler sayılabilir (HAARKEMA, 1991).

GIDA SANAYİİNDE KULLANILAN MODİFİYE NİŞASTALAR

Önceden çirşlendirilmiş nişasta

Nişasta sulu suspansiyonu çirşlenme sıcaklığının biraz üstüne kadar ısıtılır ve sonra kurutulursa bir çeşit değiştirilmiş nişasta elde edilir buna önceden çirşlendirilmiş nişasta denir (KESKİN, 1981). Önceden çirşlendirilmiş nişastanın tambur kurutucu veya püskürtmeli kurutucuda kurutulması yahut da her ikisinin kombinasyonu sonucu kurutma ile edilir. Bu nişastanın en önemli özelliği soğuk suda şişebilir olmasıdır (KNIGHT, 1969).

Okside edilmiş modifiye nişasta

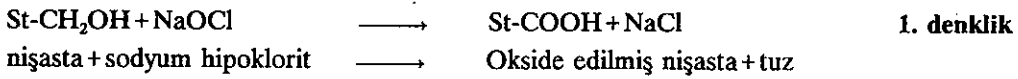
Asidik ortamda nişastanın oksidasyonu: Oksidasyonla birlikte, nişastanın asid ortamda hidrolizini meydana gelir. Böylece reaksiyon ürünleri nişastanın hidroliz ürünlerinin okside olmuş şekillerini içermelidir. Başlıca asitle oksidasyon ajanları; nitrik asid, kromik asid, permanganat, hidrojen peroksit sayılabilir. Bunların yanında halojenlerle oksidasyon da florin, klorin, iodin sayılabilir. Oksi-halojenler ile oksidasyonda hipoklorit asid, sodyum klorit, klorik asid, periyodik asid diğer bileşikler kullanılır.

Alkali ortamda oksidasyonda ise çeşitli enalizasyon reaksiyonları oksidasyondan evvel ve oksidasyon sırasında oluşabilir. Alkali ortamda bundan dolayı hidrolize edilir.

Hipolitler ile oksidasyonda; alkalın hipoklorid, alkalın hipoyodit kullanılır.

Alkali klorit, alkalı aktivin, alkalı peroksid gibi kimyasal maddelere bu tür okside edilmiş nişastalar kullanılır (RADLEY, 1968).

NaOCl ile oksidasyon mekanizması:

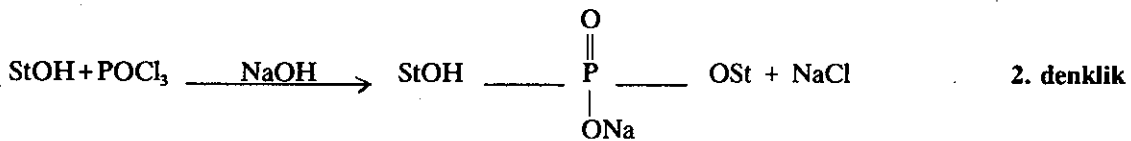


Nötral ortamda nişastanın oksidasyonu: Nötral çözeltide oksidasyonda daha az komplike ürünler meydana gelir. Çünkü hidroliz ve enolizasyon oluşmaz. Bromin, iodin bu işlemde kullanılır (RADLEY, 1968). Reaksiyon şartlarına ve oksidant tipine bağlı olarak karboksil (-COOH) ve karbonil grupları aynı zamanda depolimesizasyon oluşurken devreye girer. Oksidasyon işleminin amiloz ve amilopektin birimlerinin her ikisini de etkilemesine karşın, amiloz zincirlerinde karboksil ve karbonil grupları çözeltide bu ürünlerin jelleşme ve retrogradasyon eğiliminin azalmasında asıl etkiye sahiptir.

Ağartma, çok hafif oksidasyon olarak tanımlanabilir. Okside edilmiş nişastalar olarak tanımlanan ürünler, %0.1'den fazla korboksil grupları içerir (SWINKELS, 1990).

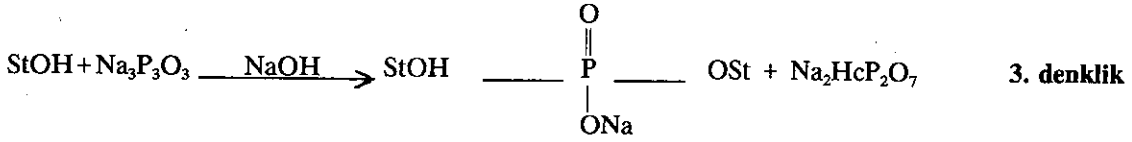
Çapraz bağlı modifiye nişasta

En önemli nişasta modifikasyonlarından biri olan bu nişasta türü iki veya daha fazla fonksiyonel ajanların nişastanın bir veya daha fazla hidroksil grupları ile reaksiyona girmesi ile elde edilmektedir. Böylece bir molekülden diğerine çapraz bağlar oluşur. Artan derecelerde çapraz bağların oluşması çirışlenmeye karşı nişastanın direncini artırır. Çeşitli kimyasal reaktifler kullanarak tabii nişastadan çapraz bağlı nişastalar elde edilir.



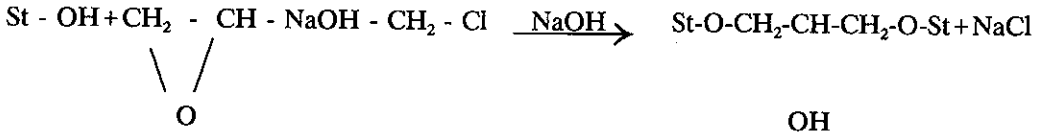
Nişasta + Fosfor oksiklorid \longrightarrow Dinişasta fosfat + tuz

-Dinişasta fosfat ile çapraz bağlama: Belirli oranlarda fosfor oksiklorid (%0,15-0,25 nişasta bazında) pH: 10'da %40'luk nişasta lapasına 5°C'de ilave edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra nötral pH'ye ayarlanır, granüler nişasta filitre edilir, yıkanır ve kurutulur.



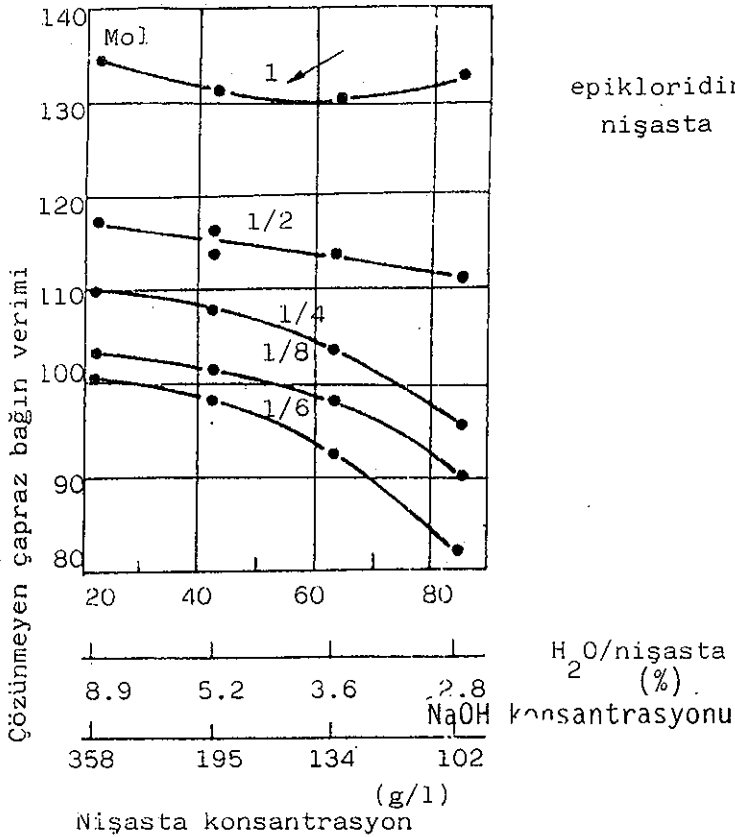
Nişasta + sodyum trimeta fosfat \longrightarrow Dinişasta fosfat + sodyum dihidrojen fosfat

-trimetafosfat ile çapraz bağlama: %2 trimetafosfat (Nişasta bazında) pH:10-11'e ayarlanır, 50°C'de 1 saat reaksiyona bırakılır, nötral pH'ya ayarlandıktan sonra filitre edilir, yıkanır ve kurutulur.



4. denklik

Nişasta + Epikloridin \longrightarrow dinişasta gliserol + tuz



epikloridin
nişasta

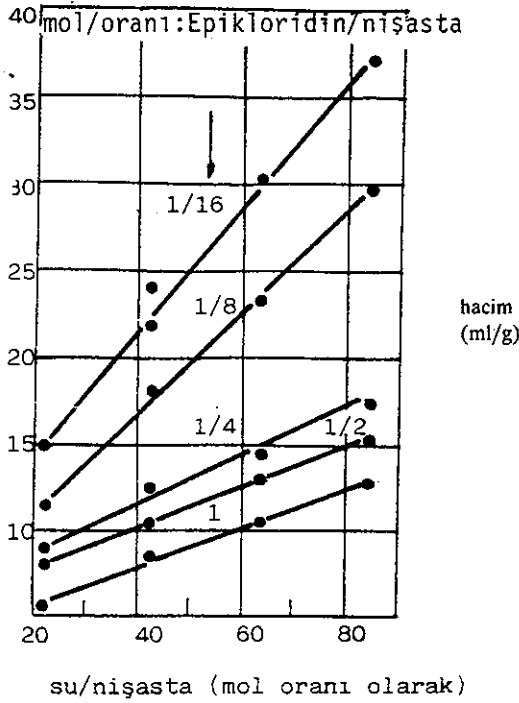
-epikloridinle çapraz bağlama: Epikloridinle çapraz bağlama işlemi fosfor oksikloridle yapılan modifikasyona benzer.

Diğer çapraz bağlama ajanları: Adipik asid anhidrid, bu ajanla elde edilen nişastanın özellikleri oksiklorid ve dinişasta kloridle elde edilen çapraz bağlı nişastaya benzer. Borax en önemli, modifikasyon ajanlarından biridir.

Stabilize edilmiş nişastalar

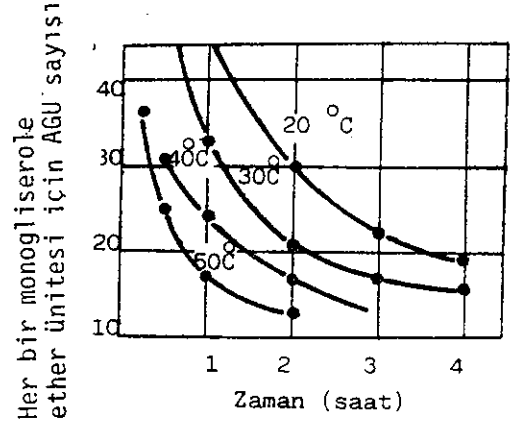
Etherleşme veya esterleşme ajanları ile alkali katalizörlüğünde reaksiyona girerek elde edilir. Takılan gruplar substitisyon derecesini gösterir. (DS, her anhidroglukoz ünitesindeki substituentlerin ort. sayısı). DS etherleşmede, esterleşmede 0,2'dir. Substitentler (C₂, C₃ ve C₆ glukoz molekülünün anhidroglukoz ünitesidir) 3 ayrı hidroksil grupları arasında kısmi olarak dağılır.

Şekil 3. Epikloridin ile muame edilmiş çapraz bağlı nişastanın verimi (KUNKLAK, 1972).



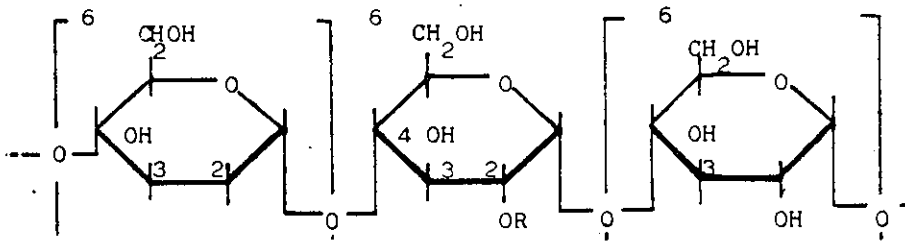
Şekil 4. Farklı oranlarda uygulanmış Epikloridin/nişastada çapraz bağın nişasta hacmi üzerine fonksiyonu (KUNKLAK, 1972)

yüzde ağırlığı, M = substituentin moleküler ağırlığı maksimum sayı nişasta için 3 DS'dir. Ticari olarak en çok modifiye edilen nişastalar 0,2'den daha az DS derecesine sahiptir (RUTENBERG ve SOLAREK, 1984).



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonun fonksiyonu olarak çapraz bağlı nişastanın verimi (KUNKLAK, 1972)
AGU (Anhidro glukoz üniteleri sayısı)

DS, bütün türevlendirilmiş nişastaların bir özelliği olan DS, türevlendirilmiş her bir D-glukopiranozil ünitesinde hidroksil gruplarının bir molar bazında açıklanan ortalama sayısıdır. $DS = 162 W/100 M - (M-1)W$, W : substituentin



Şekil 6. Düşük DS'li stabilize edilmiş nişasta (SWINKELS, 1990)

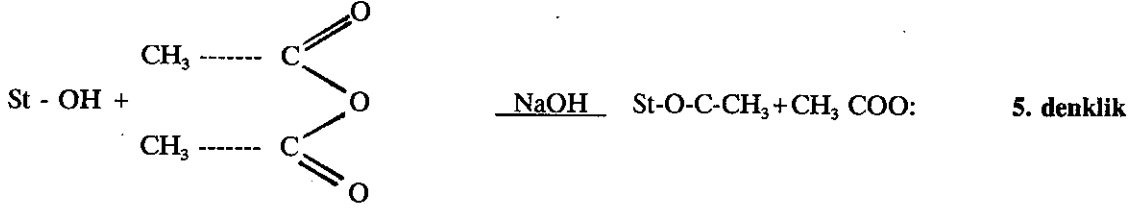
Eterfikasyon: Nişastanın eterfikasyonu için başlıca 3 tane metod vardır: Epoksidlerin halka açılımı, alifatik halojenlerin nükleofilik yer değişimi (the Williamson sentezi) ve doymamış bileşikler için nişastanın Michael Tip eklemesi (PASCHALL ve ark., 1965).

En çok bilinen nişasta etheri hidroksietil nişastadır. Etilen oksidle alkali nişastanın reaksiyonu gerçekleştirilir.

Esterfikasyon: Nişastanın önemli esterfikasyon reaksiyonları 2 gruba bölünebilir. Kontrol edilmiş deneyde ester gruplarının dağılımının olduğu direkt asitler ile esterfikasyon ve asidanhidridler veya kloridler ile kontrollü oranda esterfikasyon (PASCHALL ve ark. 1965).

En sıklıkla yapılan esterleme nişasta asetat ile yapılan reaksiyon sonucu elde edilir (KNIGHT, 1969; POMERANZ, 1985).

Nişasta asetatları granül formda alkali koşullar altında asetik anhidridle nişasta sulu suspansiyonun muamele edilmesi sonucu oluşur.



pH: 7,5-9'da, oda sıcaklığında asetik anhidridin yavaşça ilavesi ile gerçekleşir. Sonra nötralizasyon, filtrasyon yıkama ve kurutma ile işlem son bulur.

Asitle inceltilmiş nişasta

Seyreltik mineral asitlerle nişasta suspansiyonun muamelesi sonucu elde edilir. İnce kaynayan nişasta olarak da bilinen bu nişasta türü okside edilmiş nişasta da olduğu gibi tabii nişasta lapasından daha düşük vizkozite gösterir. Zira hafif asitle hidroliziz sonucu nişasta zinciri bazı noktalardan kırılır.

Diğer bir yöntemde kuru yöntemdir. Asitle birlikte kuru nişasta düşük bir sıcaklıkta uzun süre püskürtülür. Bu sürede inceltme sağlanır.

Dextrinler (kavrulmuş nişastalar)

Dextrinizasyon: Çoğunlukla küçük miktarlarda asid varlığında nişastanın kavrulması ile elde edilir. Doğal nişasta (%10-20 nem içerikli) genellikle HCL ile ihtiyaç duyulan miktarlarda asitle karıştırılır. Bundan sonraki aşama nem oranını düşürmek için yapılan kurutma prosesidir. Nem oranı %5 ise beyaz dextrinler %5'in altında ise sarı dextrinler meydana gelir.

Dextrinizasyon sırasında nişasta molekülleri önceleri kısa dallara hidrolize edilir. Bunlar beyaz dextrinler basamağı olarak bilinir. Bundan sonra fırçaya benzer dallı yapıya kavuşur bunlara sarı dextrinler denir.

Görüldüğü gibi özellikle gelişen gıda sanayii ile birlikte modifiye nişastaların kullanım alanları gittikçe artan ölçüde genişlemektedir. Ülkemizde hububat, kuru baklagil üretimimiz zengin olup yıllara göre ihracat imkanın doğduğu, ihraç olabilecek fazlalık olduğu Gap projesinin gerçekleşmesi ile 5-6 yıl sınıra, mısır, tahıl ve diğer baklagillerde nişastaca zengin mısır ve diğer tahıllarda önemli üretim artışı beklenmelidir. Öte yandan gıda sanayiinde yeni yeni gıda ürünlerinin geliştirilmesi ile sadece tabii nişasta değil, değişik modifiye nişastaların üretiminin önem kazanacağı ve gerek Ortadoğu gerek Karadeniz Türkiye Cumhuriyetleri ile sınai ve ticaret imkanları bu kaynağın değerlendirilmesi yerinde olur.

Modifiye nişastaların yapılarındaki, kimyasal prensipler aynı olmakla birlikte firma ve patentlere göre değişmektedir. Kesin olarak bilinmemektedir. Kıyasıya rekabet vardır.

KAYNAKLAR

- ÇAKMAKLI, Ü. 1981. Hububat Teknolojisi ders notları. E.Ü.Z.F.T.Böl. Bornova-İZMİR, 32-35.
HAARKEMA, J. 1991. General Properties and Applications of Starch and Product Inc. Food Industry. 3th Int. Food Congress-Kuşadası İzmir. 216-228.

- KESKİN, H. 1981. Besin kimyası. Fatih yaynevi matbaası. İstanbul 196-369.
- KNIGHT, J.W., 1969. The Starch Industry Pergamon Press Ltd. Oxford. 70-132.
- KUNKLAK, L. MARCHESSAULT, R.H., 1972. Study of the Crosslinking Reaction Between Epychlorohydrin and Starch. Die Starke 2. 110-115.
- LEE, F.A., 1986. Basic of Food Chemistry. The Avi Publishing, Co., Inc. Westport, CT. 33-85.
- ORTHOEFER, F.T., 1987. Corn Starch Modification and uses. P. 479-499. In corn chemistry and Technology. Ist. ed. Watson, S.A., Ramstad, P.E., American Association of Cereal Chemist. Inc. Minnesota.
- PASCHALL, E.F., WHISTLER, R.L., BEMILLER, S.N., of HUGH, J.R. 1965., Starch chemistry and Technology. Academic Press. Inc. Newyork. 439-520.
- POOMERANZ, Y., 1985. Functional properties Food Components, Academic Press, Inc. London, 25-90.
- RADLEY, J.A. 1968. Starch and Its Derivatives. Champman and Hall Ltd. 11. Newfettelane, London. 306-353.
- RUTENBERG, M.W., and SOLAREK, B., 1984. S Starch derivatives Production and uses. 312-388 in starch. L Whistler, J.N., Be Miller and E.I. Pascall. eds. Academic press. Orlando, F.L.
- SELBY, K., 1977. The role of Cereal Based Products. Chem., Ltd. Inc. London. 494-498.
- SWINKELS, J.J.M. 1990. Starch Therminology Avebe Research and Eng. Dept. 3-25.
- SWINKELS, J.J.M. 1990. Industrial Starch Chemistry Avebe Res. and Eng. Dept. 4-49.
- WURZBURG, O.B., 1978. Starch Modified Starch and dextrin P.23-32 in Products of the Corn Refining Industry: Seminar Procecdings, Corn Refiners. Assoc. Inc. Washington DC.