

Farklı Amiloz İçerikli Mısır Nişastalarının Retrogradasyonu

E. Aytunga Arık¹, İlknur Gönenç¹, Ferhunde Us^{1*}

¹Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara
*ferosh@hacettepe.edu.tr

Özet

Nişasta retrogradasyonu, bilimsel ve ekonomik öneminden ötürü son yıllarda oldukça ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Bu çalışmada amiloz oranı farklı üç mısır nişastasının (Amioca, doğal mısır nişastası ve Hylon VII) retrogradasyon özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, retrogradasyon her üç nişastada farklı depolama sıcaklıklarında (-10, 5 ve 21°C) 60 gün süreyle araştırılmıştır. Doğal mısır nişastasında retrogradasyonun depolama sıcaklığına bağlı olarak geliştiği, başlangıç retrogradasyon hızının 21°C'da en düşük olduğu, en yüksek hızın 5°C'da izlendiği saptanmıştır. Uzun süreli depolamada ise retrogradasyonun her üç sıcaklıkta aynı değere eriştiği belirlenmiştir. Nişastaların retrogradasyonu kristalizasyon teorisi ile açıklanmıştır. Amioca jelinde 21 °C'da 25 gün süreyle retrogradasyon oluşmamıştır. Hylon VII'de ise retrogradasyon izlenmemiştir. Bu durum Hylon VII'nin yeterli düzeyde jelatinize olmaması ile açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Amioca, Hylon VII, Doğal mısır nişastası, Retrogradasyon.

Giriş

Nişastanın yapısında meydana gelen en önemli fizikokimyasal değişimlerden biri retrogradasyondur. Nişasta jellerinde ısıtmanın ardından, soğutma ve depolama süresince meydana gelen değişimlerin tamamı retrogradasyon olarak tanımlanmaktadır. Retrogradasyon kinetiği üzerine birçok araştırma yapılmış olsa bile özellikle moleküler seviyede retrogradasyon mekanizması çok açık değildir. Amiloz ve amilopektin moleküllerinin retrogradasyondaki rolü üzerine yapılan çalışmalarda, retrogradasyonun, jelatinizasyon sırasında çözünür hale geçen amilozun tekrar düzenlenmesi ve jelatinize granüllerdeki amilopektinin tekrar kristallenmesi olmak üzere iki ayrı prosesten oluştuğu öne sürülmektedir (1). Genel olarak, kristaliniteadaki artış ile kendini gösteren uzun süreli değişimler amilopektinle, başlangıç aşamalarındaki kısa süreli değişimler ise amiloz ile ilişkilendirilmektedir (2). Nişasta retrogradasyonu, depolama sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmektedir. Literatürde bu etkileşim, yarı kristal sentetik polimerlerin klasik kristalizasyon teorisiyle açıklanmaktadır (3).

Materyal ve Yöntem

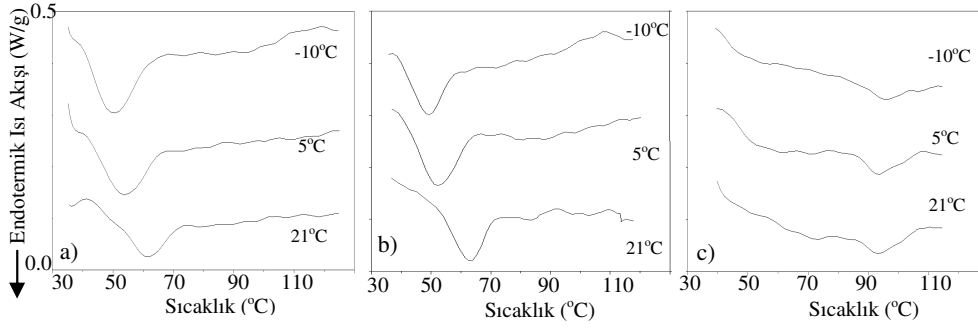
Araştırma kapsamında, Amioca (doğal mumsu mısır nişastası, amiloz: % 1–2), Mısır nişastası (doğal mısır nişastası, amiloz: % 21–24) ve Hylon VII (yüksek amiloz içerikli mısır nişastası, amiloz: % 63) olmak üzere farklı amiloz içerikli üç

mısır nişastası kullanılmıştır. Örneklerin hazırlanmasında nem:kuru nişasta = 3:1 oranı esas alınmıştır. Nişasta jelleri alüminyum hermetik örnek kaplarında DTK ile hazırlanmıştır. Elde edilen jeller üç farklı sıcaklıkta depolanmıştır. Bu sıcaklıklar, -10 ± 3 °C, 5 ± 2 °C, 21 ± 3 °C'dir. Retrogradasyon 60 gün boyunca izlenmiştir. Bu süre içerisinde 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 ve 60'ıncı günlerde belirtilen ortamlardan alınan birer örnek analize alınmış ve örneklerin retrogradasyon analizleri de DTK kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler her bir depolama koşulu için iki kere tekrarlanmış, verilere tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Ortalamalar arasındaki fark kontrolü ($P < 0.05$) seviyesinde en küçük önemli fark testi (LSD) ile gerçekleştirilmiştir (SPSS 11.5).

Bulgular ve Tartışma

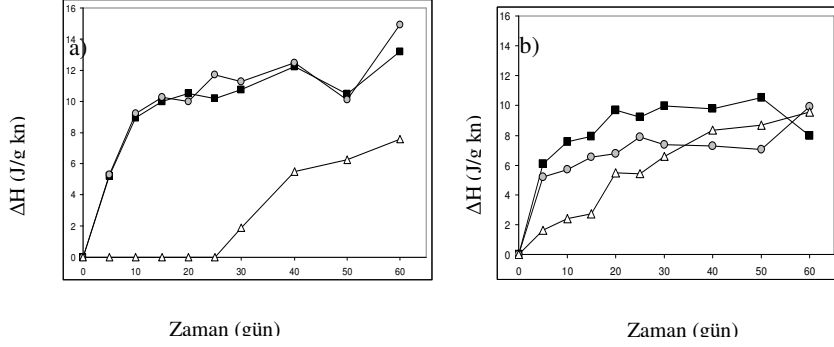
Mısır nişastası jellerinde retrogradasyon, DTK termogramlarında jelatinizasyonun hemen ardından gözlenmeyen, ancak bekletilme sonucu ortaya çıkan endotermik pikten faydalanılarak izlenmiştir. Şekil 1 de farklı depolama sıcaklıklarında elde edilen termogramlar sunulmuştur. Amioca jellerinde retrogradasyona ait endotermikler farklı depolama sıcaklıklarında, $38-69$ °C arasında (Şekil 1.a), doğal mısır nişastası jellerinde ise $39-71$ °C arasında izlenmiştir (Şekil 1.b). Hylon VII'ye ait termogramlarda, izlenebilir büyüklükte bir retrogradasyon endotermi belirlenememiş, sadece $90-100$ °C aralığında bir adet endotermik pik gözlenmiştir (Şekil 1.c). Termogramdaki $90-100$ °C aralığında gözlenen bu piki tanımlayabilmek için jeller ikinci kez taranmış ve geri dönüşümlü olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu pikin oluştuğu sıcaklık aralığından yola çıkılarak bu endotermin nişastanın yapısında doğal olarak bulunan lipitlerle oluşan amiloz-lipit kompleksine ait olduğu sonucuna varılmıştır. Retrogradasyon entalpisi değerleri zamanın fonksiyonu olarak Şekil 2 de gösterilmiştir. Hylon VII nişastasına ait izlenebilir büyüklükte bir retrogradasyon endotermi belirlenememiştir. Bu nedenle retrogradasyon miktarına ve hızına ait sayısal veriler elde edilememiştir. Amioca ve doğal mısır nişastasına ait entalpi değerleri incelendiğinde, retrogradasyonun zamanla artış gösterdiği ve depolama sıcaklığının retrogradasyon hızı ve miktarına önemli ölçüde etki ettiği görülmektedir (Şekil 2). 21 °C'da depolanan Amioca örneklerinde ilk 25 gün boyunca retrogradasyon gözlenmemiştir. -10 ve 5 °C'da depolananlarda ise, retrogradasyon yaklaşık aynı hızla gerçekleşmekte ve retrogradasyonun büyük bölümü ilk 15 gün içinde olmaktadır. -10 ve 5 °C'da gelişen retrogradasyona göre 21 °C'daki değerler oldukça düşüktür (Şekil 2.a). Doğal mısır nişastası jellerinde ise en yüksek retrogradasyon entalpisi 60 gün boyunca 5 °C'da depolanan jellerde görülmektedir. İlk 30 gün dikkate alınarak değerlendirilirse, en yüksek entalpi 5 °C'da, en düşük entalpi ise 21 °C'da depolanan jellerde gözlenmektedir. İlk 30 günün ardından ise 21 °C'da depolanan jellerin entalpi değerleri hızla artmaya devam ederken 5 °C ve -10 °C'da depolanan jellerin entalpi değerleri daha yavaş artış göstermektedir (Şekil 2.b). Ayrıca, doğal mısır nişastası jelleriyle karşılaştırılığında, Amioca'nın retrogradasyonuna ait -10 °C ve 5

$^{\circ}\text{C}$ da saptanan entalpi değerlerinin mısır nişastasına göre daha yüksek olduğu görülmektedir ($14 \text{ J/g kn} > 11 \text{ J/g kn}$). Buradan Amioca'da daha hızlı retrogradasyon olduğu sonucuna erişilmiştir (Şekil 2).



Şekil 1.a. Amioca, b. Doğal mısır, c. Hylon VII jellerinin DTK termogramları (21 $^{\circ}\text{C}$ da depolanan Amioca jeli için 60 gün, diğerleri için 25 gün sonunda elde edilen termogram kullanılmıştır.)

Retrogradasyonun camsı geçiş ve erime sıcaklığı arasında 3 basamaklı bir mekanizma ile gerçekleştiği öne sürülmektedir. Sözü edilen mekanizma şu basamakları içermektedir; çekirdeklenme, gelişme ve olgunlaşma. Toplam kristalizasyon hızı, hem çekirdeklenme basamağının hem de gelişme basamağının hızına bağlıdır ve her iki basamağın hızları da depolama sıcaklığından etkilenmektedir. Literatürde retrogradasyonun çekirdeklenme kontrollü bir proses olduğu ve retrogradasyon hızının depolama sıcaklığının fonksiyonu olarak çan eğrisi şeklinde değişim gösterdiği bildirilmektedir (3). 21 $^{\circ}\text{C}$ da, 5 ve -10 $^{\circ}\text{C}$ da depolanan jellere göre çekirdeklenme hızının düşük, gelişme hızının ise daha yüksek olması beklenir. Çünkü gelişme hızı sıcaklıkla artarken çekirdeklenme hızı azalmaktadır. Doğal mısır nişastası ve Amioca da en düşük retrogradasyon hızı 21 $^{\circ}\text{C}$ da depolanan jellerde gözlenmiştir. Bu durum 21 $^{\circ}\text{C}$ da çekirdeklenme hızının düşük fakat gelişme hızının daha yüksek oluşunun bir göstergesidir. Literatürde retrogradasyonun başlangıç aşamasında amilozun kristalizasyonu etkili olduğu, yeterli su varlığında amilozun homojen kristalizasyonu için ilk çekirdeği retrograde olmuş amilozun kendisinin oluşturduğu bildirilmektedir (3). Amioca jellerinde 21 $^{\circ}\text{C}$ da 25 gün süre ile retrogradasyonun gözlenmemesi, ilk çekirdeğin oluşması için gerekli amiloz miktarının çok daha düşük seviyede (Amiloz < %1) olması ile açıklanabilir. Diğer taraftan, düşük sıcaklıklarda retrogradasyonun gelişmesi, sıcaklığın düşmesi ile çekirdeklenme hızının artmasına bağlanabilir. Sonuç olarak, çekirdeklenme ve gelişme hızlarını birbirinden ayırt etmek zor olsa da her ikisinin de retrogradasyon hızına katkıda bulunduğu ve depolama sıcaklığından etkilendiği açıktır. Hylon VII'de izlenebilir ölçüde retrogradasyon gözlenmemesi ise bu nişastada görülen kısmi jelatinizasyona bağlanmıştır.



Şekil 2. a. Amioca, b. Doğal mısır jellerinin retrogradasyon entalpisinin zamanla değişimi (■, ○ ve △ sırasıyla 5°C, -10°C ve 21°C lık depolama sıcaklıklarını göstermektedir.)

Depolama sıcaklığı arttıkça retrogradasyon endotermelerinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı belirlenmiştir. Bu ise, yüksek sıcaklıklarda depolamanın daha yüksek sıcaklıklarda eriyen kristallerin daha mükemmel kristallerin oluşumuna neden olduğunu göstermektedir. Aynı sıcaklıkta depolanan Amioca ve doğal mısır nişastası jelleri arasında ise önemli bir fark bulunmadığı belirlenmiştir (Şekil 1). Bu durum retrogradasyon sonucu oluşan kristal yapının nişasta türünden etkilenmediğini göstermektedir.

Sonuç

Üç farklı amiloz içeriğine sahip nişasta kullanılarak yapılan retrogradasyon deneylerinde, retrogradasyonun nişastanın amiloz içeriği ve depolama sıcaklığından etkilendiği gözlenmiştir.

Kaynaklar

1. Karim AA, Norziah MH, Seow CC. 2000. Methods for the study of starch retrogradation, Food Chem, 71:9-39.
2. Gudmundsson M. 1994. Retrogradation of starch and role of its components, Thermochemica Acta, 246:329-341.
3. Slade L, Levine H. 1991. Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, Cri. Rev. Food Sci. Nut., 30(2-3):115-360.