

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROTERMAL İŞLEMLERİN KARABUĞDAY NIŞASTASININ  
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE DİRENÇLİ NIŞASTA MİKTARI  
ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hande ALTAN**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Gıda Mühendisliği Programı**

**OCAK 2015**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROTERMAL İŞLEMLERİN KARABUĞDAY NIŞASTASININ  
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE DİRENÇLİ NIŞASTA MİKTARI  
ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hande ALTAN  
(506111530)**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Gıda Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Dilara NİLÜFER ERDİL  
Anabilim Dalı: Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı  
Programı: Gıda Mühendisliği Programı**

**OCAK 2015**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506111530** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hande ALTAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Hidrotermal İşlemlerin Karabuğday Nişastasının Fizikokimyasal Özellikleri ve Dirençli Nişasta Miktarı Üzerindeki Etkisi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Yrd. Doç. Dr. Dilara NİLÜFER ERDİL** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Meral KILIÇ AKYILMAZ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Yrd. Doç. Dr. Sanem ARGİN** .....  
Yeditepe Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **15 Aralık 2014**  
**Savunma Tarihi :**      **28 Ocak 2015**



*Canum aileme,*



## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın belirlenmesi, planması ve yürütülmesinde büyük emeği geçen, bana her konuda yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç Dr. Dilara NİLÜFER ERDİL'e,

Laboratuvar çalışmalarında her zaman yardım ve desteklerini gördüğüm Arş. Gör. Zeynep TACER CABA'ya ve Uzman Yük. Müh. Nalan DEMİR'e,

Vizkozite analiz çalışmalarımın yürütülmesine imkan sağlayan ve bu konuda yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Kevser KAHRAMAN'a,

Çalışmalarım sırasında benimle birlikte emek veren canım arkadaşım Hilal DEMİRKESEN'e

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, bu süreçte duydukları güven, gösterdikleri sabır ve sevgileri ile bana daima güç veren canım annem, babam ve ablama,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2014

Hande ALTAN



|                                                                                   |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖNSÖZ.....</b>                                                                 | <b>vii</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER.....</b>                                                           | <b>ix</b>   |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>                                               | <b>xi</b>   |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>                                                       | <b>xiii</b> |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>                                                         | <b>xv</b>   |
| <b>ÖZET.....</b>                                                                  | <b>xvii</b> |
| <b>SUMMARY.....</b>                                                               | <b>xxi</b>  |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                              | <b>1</b>    |
| <b>2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ.....</b>                                  | <b>3</b>    |
| 2.1 Karabuğday.....                                                               | 3           |
| 2.2 Karabuğdayın Fiziksel Özellikleri.....                                        | 3           |
| 2.3 Karabuğdayın Tarihçesi.....                                                   | 5           |
| 2.4 Karabuğdaydan Elde Edilen Ürünler.....                                        | 6           |
| 2.5 Karabuğdayın Kimyasal Bileşimi ve Besinsel Özellikleri.....                   | 6           |
| 2.6 Nişasta Granülünün Yapısı.....                                                | 8           |
| 2.7 Nişastanın Sindirilebilirliği ve Beslenme Açısından Önemli Fraksiyonları..... | 9           |
| 2.7.1 Dirençli nişasta çeşitleri.....                                             | 10          |
| 2.7.2 Dirençli nişastanın fizyolojik etkileri.....                                | 11          |
| 2.7.3 Ticari dirençli nişasta kaynakları.....                                     | 11          |
| 2.7.4 Dirençli nişasta üretiminde kullanılan yöntemler.....                       | 12          |
| 2.7.4.1 Kısmi asit hidrolizi.....                                                 | 12          |
| 2.7.4.2 Kısmi enzim hidrolizi.....                                                | 13          |
| 2.7.4.3 Retrogradasyon.....                                                       | 13          |
| 2.7.4.4 Ekstrüzyon.....                                                           | 13          |
| 2.7.4.5 Kimyasal modifikasyon.....                                                | 13          |
| 2.7.4.6 Otoklavlama.....                                                          | 13          |
| 2.7.4.7 Hidrotermal uygulamalar.....                                              | 13          |
| 2.8 Hidrotermal Uygulamalarla İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar.....                 | 14          |
| <b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>                                                  | <b>21</b>   |
| 3.1 Malzemeler.....                                                               | 21          |
| 3.1.1 Çalışmada kullanılan hammadde.....                                          | 21          |
| 3.1.2 Çalışmada kullanılan kimyasallar.....                                       | 21          |
| 3.1.3 Çalışmada kullanılan cihazlar.....                                          | 21          |
| 3.2 Yöntemler.....                                                                | 22          |
| 3.2.1 Karabuğday ununun hazırlanması.....                                         | 22          |
| 3.2.2 Karabuğday nişastası örneklerinin hazırlanması.....                         | 22          |
| 3.2.2.1 Karabuğdaydan nişasta izolasyonu.....                                     | 22          |
| 3.2.2.2 Dirençli nişasta üretiminde kullanılan yöntemler.....                     | 22          |
| 3.2.2.2.1 Nemli-ısıt işlem uygulaması.....                                        | 22          |
| 3.2.2.2.2 Tavlama işlemi uygulaması.....                                          | 23          |
| 3.2.3 Karabuğday unu ve nişastasının kompozisyon analizleri.....                  | 25          |
| 3.2.3.1 Toplam nem miktarı tayini.....                                            | 25          |

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.3.2 Toplam kül miktarı tayini.....                                            | 25        |
| 3.2.3.3 Toplam protein miktarı tayini.....                                        | 25        |
| 3.2.3.4 Toplam yağ miktarı tayini.....                                            | 26        |
| 3.2.4 Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalara uygulanan analizler.....          | 26        |
| 3.2.4.1 Toplam nişasta ve dirençli nişasta miktarı tayini.....                    | 26        |
| 3.2.4.2 Nişasta sindirilebilirliğinin tayini.....                                 | 27        |
| 3.2.4.3 Amiloz-amilopektin miktarı tayini.....                                    | 28        |
| 3.2.4.4 DSC ile termal özelliklerin belirlenmesi.....                             | 29        |
| 3.2.4.5 SEM ile moleküler yapının aydınlatılması.....                             | 29        |
| 3.2.4.6 XRD ile difraksiyon deseni ve kristal oranının belirlenmesi.....          | 29        |
| 3.2.4.7 RVA cihazıyla vizkozite ölçümlerinin tayini.....                          | 30        |
| 3.2.4.8 Fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesi.....                             | 31        |
| 3.2.4.8.1 Su tutma kapasitesinin tayini.....                                      | 31        |
| 3.2.4.8.2 Şişme kuvveti ve suda çözünürlük indeksi tayini.....                    | 31        |
| 3.2.4.8.3 Yağ tutma miktarının tayini.....                                        | 32        |
| 3.2.4.8.4 Emülsiyon kapasitesinin tayini.....                                     | 32        |
| 3.2.4.9 Sinerezis oranının tayini.....                                            | 32        |
| 3.2.4.10 Bulanıklık oranının tayini.....                                          | 33        |
| 3.3 İstatistiksel Analiz.....                                                     | 33        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>                                               | <b>35</b> |
| 4.1 Karabuğday Ununun ve Doğal Nişastanın Kompozisyon Özellikleri.....            | 35        |
| 4.2 Karabuğday ve Nişasta Örneklerinin Toplam ve Dirençli Nişasta Miktarları..... | 36        |
| 4.3 Karabuğday Nişastası Örneklerinin Sindirilebilirlik Oranları.....             | 38        |
| 4.4 Karabuğday Nişastası Örneklerinin Amiloz-Amilopektin Oranları.....            | 39        |
| 4.5 Karabuğday ve Nişasta Örneklerinin SEM ile Aydınlatılan Mikro Yapıları.....   | 41        |
| 4.6 Karabuğday ve Nişasta Örneklerinin XRD Modelleri ve Kristal Oranları.....     | 45        |
| 4.7 Karabuğday ve Nişasta Örneklerinin DSC ile Belirlenen Termal Özellikleri..... | 47        |
| 4.8 Karabuğday ve Nişasta Örneklerinin RVA ile Belirlenen Vizkoziteleri.....      | 51        |
| 4.9 Nişasta Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri.....                          | 54        |
| 4.9.1 Nişasta örneklerinin su tutma, suda çözünürlük ve şişme özellikleri.....    | 54        |
| 4.9.2 Nişasta örneklerinin yağ tutma ve emülsiyon oluşturma kapasiteleri.....     | 58        |
| 4.10 Nişasta Örneklerinin Sinerezis Oranları.....                                 | 60        |
| 4.11 Nişasta Örneklerinin Bulanıklık Oranları.....                                | 61        |
| <b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>                                                  | <b>63</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                             | <b>65</b> |
| <b>EKLER.....</b>                                                                 | <b>71</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                              | <b>83</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

| <b>Simgeler</b> | <b>Açıklama</b>                       |
|-----------------|---------------------------------------|
| $\Delta H$      | : Jelatinizasyon entalpisi            |
| $T_0$           | : Jelatinizasyon başlangıç sıcaklığı  |
| $T_p$           | : Jelatinizasyon pik (tepe) sıcaklığı |
| $T_s$           | : Jelatinizasyon son sıcaklığı        |

| <b>Kısaltmalar</b>     | <b>Açıklama</b>                                              |
|------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>AOAC</b>            | : Uluslararası Amerikan Resmi Analitik Kimyacıları Birliği   |
| <b>AACC</b>            | : Uluslararası Amerikan Hububat Kimyacıları Birliği          |
| <b>YSN</b>             | : Yavaş sindirilen nişasta                                   |
| <b>HSN</b>             | : Hızlı sindirilen nişasta                                   |
| <b>DN</b>              | : Dirençli nişasta                                           |
| <b>G<sub>20</sub></b>  | : Hidrolizin 20.dakikasında alınan örnekteki glikoz miktarı  |
| <b>G<sub>120</sub></b> | : Hidrolizin 120.dakikasında alınan örnekteki glikoz miktarı |
| <b>FAO</b>             | : Dünya Gıda ve Tarım Organizasyonu                          |
| <b>SCFA</b>            | : Kısa zincirli yağ asidi                                    |
| <b>HMT</b>             | : Isı-nem uygulaması                                         |
| <b>ANN</b>             | : Tavlama işlemi                                             |
| <b>KBN</b>             | : Karabuğday nişastası                                       |
| <b>KBU</b>             | : Karabuğday unu                                             |
| <b>SEM</b>             | : Taramalı elektron mikroskobu                               |
| <b>XRD</b>             | : X-ışını difraksiyonu cihazı                                |
| <b>DSC</b>             | : Diferansiyel taramalı kalorimetre                          |
| <b>RVA</b>             | : Mikro-visko analizör                                       |



## ÇİZELGE LİSTESİ

## Sayfa

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1 : Dirençli nişasta çeşitleri ve bulunduğu gıdalar.....                                                                                                                       | 10 |
| Çizelge 2.2 : Ticari olarak üretilen ve gıdalarda kullanılan dirençli nişastalar.....                                                                                                    | 12 |
| Çizelge 3.1 : RVA standart-1 profilinde sıcaklık-hız değişimi.....                                                                                                                       | 30 |
| Çizelge 4.1 : Karabuğday ununun ve nişastasının kompozisyon özellikleri.....                                                                                                             | 35 |
| Çizelge 4.2 : Nişasta örneklerinin DN, sindirilebilen ve toplam nişasta oranları.....                                                                                                    | 37 |
| Çizelge 4.3 : Karabuğday ve doğal nişastanın dirençli, sindirilebilen ve toplam nişasta oranları.....                                                                                    | 37 |
| Çizelge 4.4 : Nişasta örneklerinin sindirilebilirlik oranları.....                                                                                                                       | 38 |
| Çizelge 4.5 : Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastaların amiloz içerikleri.....                                                                                                          | 40 |
| Çizelge 4.6 : Karabuğday ve nişasta örneklerinin pik yüksekliği, bağıl yoğunluğu.....                                                                                                    | 46 |
| Çizelge 4.7 : Nişasta örneklerinin jelatinizasyon sıcaklıkları ve entalpileri.....                                                                                                       | 48 |
| Çizelge 4.8 : Karabuğday ve nişasta örneklerinin vizkozite özellikleri.....                                                                                                              | 52 |
| Çizelge 4.9 : Nişasta örneklerinin su tutma, suda çözünürlük ve şişme özellikleri.....                                                                                                   | 54 |
| Çizelge 4.10 : Nişasta örneklerinin yağ tutma ve emülsiyon kapasiteleri.....                                                                                                             | 58 |
| Çizelge 4.11 : Doğal ve işlem görmüş nişastaların sinerezis oranları.....                                                                                                                | 60 |
| Çizelge 4.12 : Doğal ve işlem görmüş nişastaların bulanıklık değerleri.....                                                                                                              | 61 |
| Çizelge B.1 : Karabuğday ve doğal karabuğday nişastası ile gerçekleştirilen kompozisyon analizlerine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.....                           | 75 |
| Çizelge B.2 : Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen sindirilebilirlik ve amiloz-amilopektin analizlerine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları..... | 76 |
| Çizelge B.3 : Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen fizikokimyasal özellik analizlerine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.....                  | 77 |
| Çizelge B.4 : Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen DSC analizine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.....                                        | 78 |
| Çizelge B.5 : Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen Sinerezis analizine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.....                                  | 79 |
| Çizelge B.6 : Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen Bulanıklık analizine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.....                                 | 80 |



## ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 : Karabuğday bitkisi ve karabuğday taneleri.....                                                 | 4  |
| Şekil 3.1 : Nemli-ısıtıl işlem uygulaması akım şeması.....                                                 | 23 |
| Şekil 3.2 : Tavlama işlemi uygulaması akım şeması.....                                                     | 24 |
| Şekil 4.1 : Karabuğday ununun ve nişastasının kompozisyon özellikleri.....                                 | 36 |
| Şekil 4.2 : Nişasta örneklerinin sindirilebilirlik oranları.....                                           | 39 |
| Şekil 4.3 : Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastaların amiloz içerikleri.....                              | 40 |
| Şekil 4.4 : Karabuğday nişastasının SEM ile belirlenen mikro yapısı.....                                   | 43 |
| Şekil 4.5 : Karabuğday ununun SEM ile belirlenen mikro yapısı.....                                         | 43 |
| Şekil 4.6 : ANN işlemi uygulanan nişastanın SEM ile belirlenen mikro yapısı.....                           | 44 |
| Şekil 4.7 : HMT işlemi uygulanan nişastanın SEM ile belirlenen mikro yapısı.....                           | 44 |
| Şekil 4.8 : Karabuğday ve nişasta örneklerinin X-ışını difraksiyon modelleri.....                          | 45 |
| Şekil 4.9 : Nişasta örneklerinin termal özelliklerini gösteren toplu termogram.....                        | 50 |
| Şekil 4.10 : Nişasta örneklerinin termal özelliklerini gösteren toplu termogram<br>(yakınlaştırılmış)..... | 51 |
| Şekil 4.11 : Karabuğday unu ve nişasta örneklerinin RVA ile belirlenen vizkozite<br>özellikleri.....       | 52 |
| Şekil 4.12 : Nişasta örneklerinin su tuma, çözünürlük ve şişme özellikleri.....                            | 56 |
| Şekil 4.13 : Nişasta örneklerinin yağ tutma ve emülsiyon kapasiteleri.....                                 | 59 |
| Şekil 4.14 : Nişasta örneklerinin zamana bağlı olarak değişen sinerezis oranları....                       | 60 |
| Şekil 4.15 : Nişasta örneklerinin zamana bağlı olarak değişen bulanıklık oranları...                       | 62 |
| Şekil A.1 : Doğal nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram.....                                  | 71 |
| Şekil A.2 : Karabuğdayın termal özelliklerini gösteren termogram.....                                      | 71 |
| Şekil A.3 : ANN uygulanmış nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram...                           | 72 |
| Şekil A.4 : ANN nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram(yakınlaştırılmış)                       | 72 |
| Şekil A.5 : HMT uygulanan nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram....                           | 73 |
| Şekil A.6 : HMT nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram(yakınlaştırılmış)                       | 73 |
| Şekil A.7 : Karabuğday ve nişasta örneklerinin termal özelliklerini gösteren toplu<br>termogram.....       | 74 |



# HİDROTERMAL İŞLEMLERİN KARABUĞDAY NIŞASTASININ FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE DİRENÇLİ NIŞASTA MİKTARI ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

## ÖZET

Geçmiş çok eskilere dayanan, Orta Asya kökenli bir bitki olan karabuğday kuzukulağıgiller (*Polygonaceae*) familyasından *Fagopyrium* cinsine ait tek yıllık bir bitkidir. Buğday, arpa, pirinç gibi tahıllarla hem benzerlik hem de farklılık gösterdiği için tahıl benzeri olarak adlandırılmıştır. Karabuğday yüksek besleyici değere sahip olup beslenmemiz için gerekli temel gıda bileşenlerini içeren önemli bir kaynaktır.

Bu çalışmada kullanılan karabuğday yerel bir firmadan temin edilmiş ve öğütülerek un haline getirilmiştir. Karabuğdaydan izole edilen nişasta, ısı-nem uygulaması (HMT) ve tavlama (ANN) işlemleriyle modifiye edilmiştir. İşlem görmüş nişastaların özelliklerindeki değişimleri tespit etmek amacıyla doğal nişasta kontrol olarak kullanılmıştır. Uygulanan işlemlerin nişastanın sindirilebilirliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen nişastaların çözünürlükleri, su tutma, yağ tutma, emülsiyon oluşturma ve şişme kapasiteleri ile sinerezis ve bulanıklık oranları da incelenmiştir. Uygulanan hidrotermal işlemlerin nişastanın X-ışını difraksiyon desenleri, termal, vizkozite ve morfolojik özellikleri üzerinde meydana getirdiği değişimler değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında karabuğday ve doğal nişastaya temel kompozisyon analizleri uygulanmıştır. Bu aşamada belirlenen toplam nem miktarları karabuğday ve doğal nişasta için sırasıyla; %12,09-%12,48; kül miktarları kuru maddede % 1,83-%0,24; protein miktarları %10,37-%1,78; yağ miktarları %2,41-%0,36; toplam nişasta miktarları %63,78-%81,81 olarak belirlenmiştir.

Karabuğday nişastası ve işlem görmüş nişastaların dirençli nişasta (DN), sindirilebilen nişasta ve toplam nişasta oranları arasında istatistiksel açıdan önemli derecede farklılık olduğu belirlenmiştir ( $p<0,05$ ). HMT ve ANN işlemlerinden sonra DN içeriği ve YSN içeriği artmış, HSN içeriği ise azalmıştır. DN miktarı HMT işlemiyle 2,5; ANN işlemiyle 2 katına çıkmıştır. Doğal ve işlem görmüş nişastaların DN ile YSN içeriklerinin istatistiksel açıdan birbirinden önemli düzeyde farklı olduğu saptanmıştır ( $p<0,05$ ). Bununla birlikte doğal nişastanın HSN içeriğinin işlem görmüş nişastaların HSN içeriğinden önemli düzeyde farklı olduğu ( $p<0,05$ ), işlem görmüş nişastaların HSN içeriklerinin arasında ise istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı tespit edilmiştir ( $p>0,05$ ). Karabuğdayın DN içeriği %1,33 olarak tespit edilmiş ve bu değer diğer tahılların DN içeriği ile benzer olduğu saptanmıştır.

HMT ve ANN işlemleri nişastanın çözünürlüğünde, su tutma ve şişme kapasitelerinde istatistiksel olarak önemli düzeyde azalışa neden olmuştur ( $p<0,05$ ). Doğal karabuğday nişastasının işlem görmüş nişastalara göre su tutma, çözünürlük ve şişme kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İşlem görmüş nişastalar kendi

aralarında kıyaslandığında; iki nişastanın suda çözünürlük indeksi ve şişme kuvveti açısından istatistiksel olarak birbirinden farklı olmadığı saptanmıştır ( $p>0,05$ ). Su tutma kapasitelerine bakıldığında ise; HMT nişastasının su tutma kapasitesinin ANN nişastasından daha düşük olduğu görülmektedir ( $p<0,05$ ).

Bunun yanında HMT uygulanan nişastanın yağ tutma kapasitesinin, ANN uygulanan nişastanın da emülsiyon kapasitesinin düşme eğiliminde oldukları gözlenmiştir ancak bu düşüşlerin istatistiksel açıdan önemli olmadığı görülmüştür ( $P>0,05$ ). Yağ tutma ve emülsiyon kapasitesi en yüksek olan örneğin doğal karabuğday nişastası olduğu saptanmıştır. HMT nişastasıyla doğal nişasta arasında yağ tutma kapasitesi açısından istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı ( $p>0,05$ ), emülsiyon kapasitesi açısından ise aralarındaki farkın önemli olduğu tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ). ANN işlemi nişastanın yağ tutma ve emülsiyon kapasitesini azaltmıştır. Doğal nişasta ve ANN uygulanmış nişastanın yağ tutma özellikleri istatistiksel açıdan farklıyken ( $p<0,05$ ), emülsiyon kapasiteleri arasında önemli bir fark yoktur ( $p>0,05$ ). İşlem görmüş nişastalar kendi aralarında karşılaştırıldığında; HMT nişastasının yağ tutma kapasitesi ANN nişastasından daha yüksekken, emülsiyon kapasitesi daha düşüktür.

Çalışma kapsamında doğal nişastaya uygulanan HMT ve ANN işlemleri nişastanın jelatinizasyon sıcaklıklarını arttırırken, jelatinizasyon entalpilerini ise düşürmüştür. En yüksek jelatinizasyon sıcaklığına sahip olan örnek HMT işlemi uygulanan nişastadır. Jelatinizasyon entalpisi en yüksek olan örnek ise doğal nişastadır. HMT işlemi nişastanın jelatinizasyon sıcaklığını arttırmış, jelatinizasyon entalpisini düşürmüş, jelatinizasyon sıcaklık aralığını ( $T_c-T_0$ ) ise az miktarda daraltmıştır. ANN işlemi de nişasta üzerinde HMT işlemiyle benzer etkiyi yapmıştır. ANN işlemi uygulanmış nişastaların jelatinizasyon sıcaklıkları artarken, jelatinizasyon entalpisi azalmış, ancak jelatinizasyon sıcaklık aralığı ( $T_c-T_0$ ) genişlemiştir.

Uygulanan HMT ve ANN işlemlerinin nişastaların maksimum ve son vizkozitelerini istatistiksel açıdan önemli düzeylerde azalttığı belirlenmiştir ( $p<0,05$ ). Vizkozite değeri en yüksek olan doğal nişasta, en düşük olan ise HMT uygulanmış nişastadır. Karabuğdayın vizkozite değerleri çok düşük bulunmuştur. Dolayısıyla kıvam verme özelliğinin iyi olmadığı söylenebilir.

Yapılan çalışmada karabuğday ve doğal nişastanın diğer tahıllarda olduğu gibi A-tipi difraksiyon desenine sahip olduğu belirlenmiştir. Uygulanan hidrotermal işlemler nişastanın difraksiyon desenini ve pik verdiği açılarını değiştirmemiştir. Pik yoğunluğu HMT işlemiyle artarken, ANN işlemiyle ise bazı açılarda azalmış bazı açılarda artmıştır. Karabuğday  $12,9^0$  ve  $19,8^0$ 'de kuvvetli pik oluştururken, diğer açılarında ise belirgin pik oluşturmadığı saptanmıştır. Doğal nişastayla kıyaslandığında karabuğdayın pik yoğunluğunun daha düşük olduğu saptanmıştır. Doğal nişastanın kristal oranı %65,4 iken uygulanan hidrotermal işlemlerden sonra bu oranın arttığı görülmüştür. HMT işleminden sonra kristal oranı %71,1'e yükselmiş, ANN işleminden sonra ise bu oran %67,3 olmuştur.

Taramalı elektron mikroskopuyla yapılan incelemede karabuğdayın düzensiz ve poligonal bir şekle sahip olduğu, granül büyüklüğünün  $4,3-5,42\ \mu\text{m}$  arasında değiştiği belirlenmiştir. Buna benzer olarak doğal karabuğday nişastasının da düzensiz-poligonal şekilli ve kısmen yuvarlak granüllere sahip olduğu, granüllerin ortalama boyutunun  $6,08-8,5\ \mu\text{m}$  aralığında değiştiği tespit edilmiştir. ANN işleminden sonra granül yapısı korunmuştur ancak kümeleşme meydana geldiğinden nişastalar yığın şeklinde görünmektedir. Bazı granüllerde çökme meydana gelmiştir. HMT işlemi granül yapısını bozmamıştır fakat bu işlemden sonra nişasta granülleri lamel yığını

şeklini almıştır. Granül şekli belirgin olmakla birlikte yüzeyde açılmalar ve çökmeler oluşmuştur.

Retrogradasyonun erken evrelerinde moleküler arasındaki etkileşimden dolayı oluşan bulanıklık spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastaların depolama süreleri arttıkça bulanıklık oranları da artmıştır. Özellikle bütün örneklerin ilk 48 saat içindeki bulanıklık değerleri hızlı bir şekilde artmış, 72.saatten sonra da bu değerler neredeyse sabitlenmiştir. Bütün örneklerin bulanıklık değerleri birbirine yakındır dolayısıyla uygulanan hidrotermal işlemler nişastanın bulanıklık değerlerinde önemli bir değişiklik oluşturmamıştır.

Sinerezis; nişasta jelinden soğukta depolama sırasında ayrılan su miktarı olarak tanımlanmaktadır. Çalışmada sinerezis oranı gravimetrik olarak tespit edilmiştir. Doğal nişastanın ve işlem görmüş nişastaların depolama süreleri arttıkça sinerezis oranları artmıştır. Ayrıca amiloz içeriği yüksek olan örneklerin sinerezis oranlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özellikle amiloz içeriği en yüksek olan HMT işlemi uygulanmış nişastanın sinerezis oranı diğer örneklere göre daha yüksektir.

Tez çalışmasında; elde edilen karabuğday nişastasının vizkozite değerinin pirinç ve buğday nişastasına göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla gıda endüstrisinde kıvam arttırıcı olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Elde edilen modifiye nişastaların çölyak hastaları için hazırlanan ürünlerde bir alternatif olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte uygulanan hidrotermal işlemlerle nişastanın DN içeriği basit ve başarılı bir şekilde arttırılmıştır.



# **EFFECT OF HYDROTHERMAL TREATMENTS ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND RESISTANT STARCH CONTENT OF BUCKWHEAT STARCH**

## **SUMMARY**

Buckwheat, the annual plant, has arisen and been widely consumed in Central Asia region for ages. It belongs to *Polygonaceae* family and *Fagopyrium* genus. Buckwheat named as pseudocereal due to its similarities and differences from cereals like wheat, barley and rice. Buckwheat is known as an important source of carbohydrate, protein, lipid, vitamin, dietary fiber and minerals. Because of its high nutritious value, it seems to be a good source of food components.

The buckwheat used in this study was obtained from local market and it was milled and sieved. Native buckwheat starch has been either modified with heat-moisture treatment or annealed after starch has been isolated. Native buckwheat starch was used as control for determining the effects of hydrothermal treatments on starch properties. Effects of hydrothermal treatment on digestibility of starch were also investigated. In addition, solubility, water absorption and fat binding capacities, swelling power, emulsifying capacity, syneresis and turbidity of starch samples were evaluated. The impact of hydrothermal treatments on pasting, morphological, thermal properties and X-ray diffraction patterns were also investigated.

Firstly, basic compositions of samples were determined. According to this evaluations, total moisture contents of buckwheat and native starch were found as 12,09% and 12,48%; ash contents as 1,83% and 0,24%; protein contents as 10,37% and 1,78%; lipid contents as 2,41% and 0,36%; total starch contents as 63,78% and 81,81%, respectively.

Resistant, digestible and total starch contents of native and treated starches were found significantly different from each other ( $p < 0,05$ ). HMT and ANN increased RS (resistant starch) and slowly digestible starch (SDS) content, but decreased rapidly digestible starch (RDS) content of starches. RS content of starch doubled after HMT and ANN treatments. RS and SDS contents of all starches were significantly different ( $p < 0,05$ ). Besides RDS content of native buckwheat starch was significantly different than treated starches ( $p < 0,05$ ), while RDS content of heat moisture treated starch was not significantly different than annealed starch ( $p > 0,05$ ). Hydrothermally treated starches have lower calorific value than native starch due to has higher resistant and slowly digestible starch content than native buckwheat starch, so that these samples may be used for diabetic food formulations. RS content of buckwheat was 1,33% and this value was similar to that of other cereals.

HMT and ANN treatments significantly reduced solubility, water binding capacity and swelling power of starches ( $p < 0,05$ ). Water binding capacity, solubility and swelling power of native starch was higher than treated starches. Solubility index and swelling power of HMT starch was similar to that of ANN starch ( $p > 0,05$ ) while water absorption capacity of HMT starch was lower than that of ANN starch ( $p < 0,05$ ). Crystallites were formed with interactions between amylose-amylose and amylose-amylopectin molecules. These crystallites, which has hard structure limited swelling and solubility of granules. Hydrothermally treated starches have low water absorption capacity due to crystallites formed. Crystallites have low water absorption ability compare with amorphous region.

Besides, HMT reduced fat binding capacity while ANN reduced emulsifying capacity which were not found to be statistically significant ( $p > 0,05$ ). The highest fat binding and emulsifying capacities were determined for native buckwheat starch when compared to treated starches. Fat binding capacity of heat moisture treated starch was not different than native starch ( $p > 0,05$ ), while the emulsifying capacity of starches were significantly different from each other ( $p < 0,05$ ). ANN reduced the fat binding and emulsifying capacity of starch. Fat binding capacity of ANN treated starch was different from native starch ( $p < 0,05$ ), while the emulsifying capacity of starches were not significantly different ( $p > 0,05$ ). Fat binding capacity of heat treated starch was higher than ANN treated starch while emulsifying capacity was lower. Fat binding property is a measurement of emulsifying capacity of starch. Starch was granular form so not acted as an emulsifying agent. Starch may affect the emulsifying property of proteins.

HMT and ANN increased gelatinization temperature while gelatinization enthalpy of the starches were reduced. The highest gelatinization temperature were determined for HMT treated starch. Gelatinization temperature range narrowed with HMT treatment while broadened with ANN treatment. Starch granules reorganized during hydrothermal treatment and interactions between amylose-amylose or amylose-amylopectin increased. Crystallites formed, which has hard structure limited swelling of granule so that gelatinization of starch delayed and gelatinization temperature increased.

At the same time hydrothermal treatments reduced pasting viscosity significantly ( $p < 0,05$ ). The highest viscosity were determined for native starch while the lowest pasting viscosity determined after HMT. Pasting property of buckwheat was found low due to its low viscosity values.

Buckwheat and native starch possessed A-type diffraction pattern like other cereals. X-ray diffraction pattern remained unchanged after hydrothermal treatments. In addition, HMT increased peak intensity when compared with native starch at the same angle. Whereas, ANN both increased and decreased peak viscosity depending on the angle. Buckwheat flour presented main peaks at about  $12,9^{\circ}$  and  $19,8^{\circ}$  ( $2\theta$ ) while native and hydrothermally treated starches presented main peaks at about  $12,9^{\circ}$ ,  $16,8^{\circ}$  and  $19,8^{\circ}$  ( $2\theta$ ). In addition, all of starches presented weak peaks at about  $15,0^{\circ}$  and  $22,2^{\circ}$  ( $2\theta$ ). Peak intensity of buckwheat flour was lower than native starch. Degree of starch crystallinity of native starch, HMT starch and ANN starch were 65,4%; 71,1%; 67,3%, respectively.

The buckwheat granules were polygonal-irregular shaped and the average size of the granules were 4,3-5,42 $\mu$ m. Similarly, native buckwheat starch granules were irregular polygonal shaped or partial spherical with average size of granules such as 6,08-8,5  $\mu$ m. Granule structure remained unchanged after HMT and ANN treatments. ANN and HMT caused collapses on the surface of the granules therefore granules showed as lamella bulk. Granule structures were clear after HMT but some deformations occurred on the surface of granules.

Turbidity of starch samples were formed due to interactions between molecules at the early stage of retrogradation. Turbidity of native and treated starches increased as the storage time increased. Turbidity of all starches increased quickly within 48 hours, after 72 hours turbidity values seemed to be stabilized. Turbidity values of all starches were close to each other, therefore hydrothermal treatments have no important effects on turbidity values of starches.

Syneresis, identified as squeezed water content from starch gel during cold storage. Syneresis is a measurement of retrogradation and an undesired property for food industry. When the amylose content increased syneresis ratio also increased. In particular, HMT treated starch showed highest syneresis due to its highest amylose content. Water absorption capacity is one of the main factor affected syneresis ratio. Syneresis ratio increased as water absorption capacity decreased. Heat moisture treated starch showed highest syneresis ratio due to has lowest water absorption capacity.

In addition native buckwheat starch showed lowest syneresis ratio due to has highest water absorption capacity.

In this thesis; buckwheat starch obtained was found to have higher viscosities with respect to rice and wheat starches that are commonly used. So that it can be used as thickening agents in many food formulations and especially for the products suitable for celiac patients. In addition, hydrothermally treated starches have high RS content as compare with native starch so that these samples may be used in low calorific and diabetic food formulations. Hydrothermal applications applied also resulted in higher RS contents in starches so that they seem easy and promising applications for increasing the RS contents of starch sources.



## 1. GİRİŞ

Tahıllar beslenmemizdeki temel karbonhidrat kaynaklarıdır. Tüketimin büyük bir kısmını buğday, pirinç, mısır gibi tahıllar oluşturmaktadır. Ancak son yıllarda popüler olan başka bir ürün de karabuğdaydır. İnsanların sağlıklı gıdaya olan talepleriyle birlikte karabuğdayın önemi giderek artmaktadır. Karabuğday kuzukulağıgiller (*Polygonaceae*) familyasından *Fagopyrium* cinsine ait tek yıllık bir bitkidir. Karabuğday besleyici değeri yüksek bir gıda olmakla birlikte düzenli olarak tüketildiğinde diyabet, obezite, hipertansiyon ve hiperkolesterol gibi hastalıklarda tedavi edici etkiler de sağlamaktadır. Karabuğdayla hazırlanan ürünler düşük kaloriye sahip olmaları nedeniyle kan şekerinin kontrolünü sağlarlar ve diyabet hastalarının tüketimi için uygundur. Gluten içermemesi nedeniyle çölyak hastaları için ideal bir gıda olmakla birlikte, yüksek oranda lif içerdiği için kolesterol metabolizması üzerinde de etkilidir.

İnsanların günlük enerji alımında birinci sırada yer alan gıda bileşeni karbonhidratlardır. Nişasta beslenmemizdeki temel karbonhidrat kaynağı olup D-glükozun iki farklı homopolimerinden (amiloz ve amilopektin) meydana gelen bitkisel kaynaklı bir polisakkarittir. İnsan sindirim sisteminde nişastanın sindirilebilirliği, hızlı sindirilme ile hiç sindirilememe arasında çeşitlilik göstermektedir. Bu şekilde sindirim hızları farklı nişasta fraksiyonlarının beslenme sağlığı açısından yararlarının olduğu bilinmektedir. Nişastalar, enzim inkübasyonu sonrasındaki davranışlarına göre; hızlı sindirilebilen nişasta, yavaş sindirilebilen nişasta ve dirençli nişasta şeklinde sınıflandırılmaktadırlar. Dirençli nişasta (DN), sağlıklı bireylerin ince bağırsağında sindirilemeyen ancak kalın bağırsakta fermente olabilen nişasta ve nişasta parçalanma ürünleridir. Prebiyotik, besinsel lif ve yağ ikame edici özellikleri nedeniyle gıdalarda kullanılma potansiyeline sahip olan DN' nin dışkı miktarı ve atımı ile kısa zincirli yağ asidi oluşturma özelliği bakımından besinsel liflere önemli ölçüde benzedikleri bildirilmektedir. Ayrıca, DN ince bağırsakta sindirilemediği için gıdanın glisemik indeksini azaltmakta ve diyabetli hastaların diyetlerinde kullanılabilmektedir. Serumdaki kolesterol ve trigliseritlerin seviyesini de azaltmaktadır. Tokluk hormonu

üretimini arttırarak, alınan enerji miktarını azaltır bu sebeple kilo kontrolü sağlayarak obezite oluşumunu engeller.

Genel olarak DN; ısıt işlemler, kısmi asit hidrolizi, enzim modifikasyonu, asit ya da enzim modifikasyonu ile birlikte ısıt işlem uygulaması, ekstrüzyon ya da kimyasal yöntemlerle oluşturulmaktadır. DN üretim yöntemleri arasında dikkat çeken uygulamalardan biri de hidrotermal uygulamalardır. Hidrotermal uygulamalar ekonomik ve çevre dostu olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Özellikle tavlama ve nemli ısıt işlem hidrotermal uygulamalardan en önemlileridir. Nemli-ısıt işlem (HMT); nem oranı  $< 35\%$  olacak şekilde jelatinizasyon sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta 15 dakika ile 16 saat arasındaki bir sürede gerçekleştirilen fiziksel bir işlemdir. Tavlama işlemi (ANN) ise; nem oranı  $> 40\%$  olacak şekilde jelatinizasyon sıcaklığının altındaki bir ortamda gerçekleştirilen bir uygulamadır. DN miktarını arttırmak için kullanılabilecek fiziksel metotlardır. DN; beyaz, güzel aromalı ve küçük partikül boyutlu bir ingrediyendir. Gıda formülasyonlarında ürünün toplam lif içeriğini arttırmak için kullanılmaktadır. Bunun yanında katıldığı ürünün duyusal özelliklerini, tat ve dokusunu etkilemez. Ürünün renk ve aromasını geliştirerek ağızda hoş bir his bırakır ve ürüne kıtır bir yapı kazandırır. Jel oluşturarak vizkoziteyi arttırması ve şişme özelliği endüstrinin istediği özelliklerdir. DN endüstriyel olarak düşük nem içeren gıdalarda özellikle de ekmek, bisküvi, muffin gibi fırıncılık ürünlerinde, ekstrüde tahıllarda ve makarnalarda lif kaynağı olarak kullanılır.

Bu çalışmada karabuğdaydan elde edilen doğal nişasta ısı-nem uygulaması (HMT) ve tavlama (ANN) işlemleriyle modifiye edilmiştir. Uygulanan hidrotermal işlemlerin nişastanın sindirilebilirliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, elde edilen nişastaların ve doğal nişastanın fonksiyonel özellikleri (çözünürlükleri, su tutma, yağ tutma, emülsiyon oluşturma ve şişme kapasiteleri) ile sinerezis ve bulanıklık oranları da incelenmiştir. HMT ve ANN işlemlerinin nişastanın kristallliği, termal, vizkozite ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 Karabuğday

İnsanların sağlıklı gıdaya olan talepleriyle birlikte karabuğdayın önemi giderek artmaktadır (Yıldız ve Yalçın, 2013). Karabuğday kuzukulağıgiller (*Polygonaceae*) familyasından *Fagopyrium* cinsine ait tek yıllık bir bitkidir (Kan 2011). Karabuğday; buğday, arpa, pirinç gibi tahıllarla hem benzerlik hem de farklılık gösterdiği için tahıl benzeri (pseudocereal) olarak adlandırılmıştır. Karabuğdayı tahıllardan ayıran temel fark tek çenekli olmayıp çift çenekli olmasıdır (Dizlek ve diğ. 2009).

Karabuğday besleyici değeri yüksek bir gıda olmakla birlikte düzenli olarak tüketildiğinde diyabet, obezite, hipertansiyon ve hiperkolesterol gibi hastalıklarda tedavi edici etkiler de sağlamaktadır. Karabuğdayla hazırlanan ürünler düşük kaloriye sahip olmaları nedeniyle kan şekerinin kontrolünü sağlarlar ve diyabet hastalarının tüketimi için uygundur. Gluten içermemesi nedeniyle çölyak hastaları için ideal bir gıda olmakla birlikte, yüksek oranda lif içerdiği için kolesterol metabolizması üzerinde de etkilidir, özellikle serumdaki kolesterol düzeyini düşürüp kan basıncını azaltır.

Karabuğday laktik asit bakterileri (*Bifidobacter*, *Lactobacillus*) bakımından zengin olduğu için prebiyotik bir ürün olarak nitelendirilmektedir. Vücutta bağırsakların çalışmasını teşvik eder, hücre çoğalmasını engelleyerek kolon kanseri riskini azaltır. Bununla beraber karabuğday, kangreni engeller ve radyasyon alan kişilerin vücut direncini artırır (Bavec ve Bavec, 2006).

### 2.2 Karabuğdayın Fiziksel Özellikleri

Karabuğday, üstün bir aminoasit kompozisyonuna sahip, yüksek oranda nişasta, lif, vitamin, mineral ve çeşitli fenolik bileşikler ile çoklu doymamış yağ asitlerini içeren besleyici değeri yüksek önemli bir kaynaktır (Schoenlechner ve diğ. 2008). Karabuğday çeşitli antioksidanlar içerir ve özellikle rutin açısından zengin olan (Bavec ve Bavec, 2006) tek tahıl benzeri üründür (Zhang ve diğ. 2012). Rutin, östrojenik reseptörleri bağlayarak tümör oluşumunu engellemenin yanında antienflematuar ve

hipertensif bir etki göstererek kan damarlarının kırılganlığını azaltır ve koroner hastalıkları önler (Bavec ve Bavec, 2006).

Karabuğday, yüksek verim elde edilen diğer tahıllara göre sınırlı üretimi olan tahıl-benzeri bir üründür. Karabuğday; *Polygonaceae* familyasına ve *Fagopyrium* cinsine mensup tek yıllık bir bitkidir. *Fagopyrium* cinsi 15 türe sahip olup bunlar içinde kültüre alınan en önemli iki türü; *Fagopyrium esculentum* Moench ve *Fagopyrium tataricum* Gaertn'dir (Biacs ve diğ. 2002).

Karabuğday tarlada hızla büyüyen geniş yapraklı tek yıllık bir bitkidir. Mart sonunda veya nisan başında 20-25 cm ara ile ekilen ve tohumları eylül-ekim aylarında hasat edilen karabuğday bitkisinin boyu 60-120 cm arasında değişir (Dizlek ve diğ. 2009). Bitkiler asimetrik şekilli bir köke sahiptir. Kökler yüzeye yakındır ve bu yüzden bitki kuraklığa karşı toleranslı değildir (Biacs ve diğ. 2002). Yapraklar sırayla yerleşmiş olup kalp görünümlü üçgen veya beşgen şekillidir ve 5-10 cm uzunluğa sahiptir (Bavec ve Bavec, 2006). Çiçekleri beyaz, pembe veya kırmızıdır. Çiçekler kokulu olduğu için bal arılarının nektar toplamasını cezbeder (Dizlek ve diğ. 2009). Karabuğday keskin hatları olan üç kenarlı, 6-9 mm uzunluğunda üçgen şeklinde bir tohuma sahiptir (Biacs ve diğ. 2002). Tohum endospermle çevrilmiş çift çenekli bir embriyodan oluşmuştur. Embriyo endospermin merkezinde yer alır. Tohumlar parlak, mat kahverengi, siyah veya gri renkli olabilir. Tohumlar bir tohum kabuğuyla kaplıdır (Bavec ve Bavec, 2006). Karabuğday tanesi; kabuk, spermaderm, endosperm ve embriyodan oluşmuştur. Kabuk içten dışa doğru; epikarp, lifli tabaka, parankima ve endokarptan meydana gelir. Kabuğu alınmış taneye “kırma-groat” denir. Kırmanın ilk tabakası testadır ve açık yeşil renklidir. Testanın altındaki alöron tabakası nişastayı içeren endospermi kuşatır (Mazza ve Oomah, 2003).



**Şekil 2.1:** Karabuğday bitkisi ve karabuğday taneleri (wikipedia, 2014).

Karabuğdayın kültüre alınmış iki türü arasında bazı fiziksel farklılıklar bulunmaktadır. Yaygın olarak bilinen karabuğday türü lezzetli ve büyük tohumlu iken tatar karabuğdayı acı bir tada, küçük tohum yapısına ve zor soyulan sıkı bir kabuğa sahiptir (Dizlek ve diğ. 2009).

Karabuğday ılıman iklimleri seven bir bitkidir. Çimlenme ve büyüme dönemi boyunca düşük sıcaklığa karşı çok hassas olup, kum dışındaki hemen hemen her toprakta yetişebilmektedir. İkinci bir ürün olarak yetiştirebildiği için avantajlı bir ürün olarak görülmektedir (Biacs ve diğ. 2002).

### **2.3 Karabuğdayın Tarihçesi**

Karabuğday geçmişi çok eskilere dayanan Orta Asya kökenli bir bitkidir. İlk olarak Çin ve Japonya’da yetiştirilmeye başlanan bitki daha sonra Rusya ve Avrupa’ya yayılmıştır (Mazza ve Oomah, 2003). Karabuğday, besin öğelerince zengin (Bonafaccia ve diğ. 2003) ve fakir topraklarda yetişebilen bir bitki olduğu için nadasa bırakılan alanlarda sıklıkla tercih edilmektedir (Dizlek ve diğ. 2009). Karabuğday hızla gelişip büyüeyebilen, soğuk iklimlerde yetişebilen ve zor koşullara uyum sağlayabilen bir bitkidir (Bavec ve Bavec, 2006). Karabuğday kültürünün bulunduğu ülkeler; Rusya, Çin, ABD, Kanada, Kuzey Fransa, Almanya, İtalya, Slovakya ve Polonya’dır (Kan, 2011).

FAO’nun 2013 verilerine göre:

- dünya üzerinde karabuğday ekimi yapılan toplam alan; 2,386,212,00 hektar olup
- dünya çapında üretilen toplam karabuğday miktarı; 2,547,014,00 ton’dur.

Dünya karabuğday üretiminde öne çıkan ilk beş ülke sırasıyla; Rusya, Çin, Kazakistan, Ukrayna ve Fransa’dır (FAOSTAT, 2013).

Karabuğday gluten içermediğinden çölyak hastalarının beslenmesinde ideal bir ürün olarak görülmektedir. Ancak ülkemizdeki karabuğday yetiştiriciliğinin az olması ve açığın ithal yoluyla sağlanması karabuğdaydan elde edilen ürünlerin fiyatını yükseltmektedir. Ürünlerin daha düşük fiyatlarla piyasaya sürülmesi için ülkemizde tohum ıslahı ve üretimi başlatılmıştır. İlk olarak 2012 yılında Bahri Dağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından başlatılan bu çalışmayla iki

karabuğday çeşidi (Aktaş ve Güneş)'nin üretim izni alınmıştır. Bununla birlikte Konya yöresinde ekimine başlanacaktır (araştırma.tarım, 2014).

## 2.4 Karabuğdaydan Elde Edilen Ürünler

- Çiçek balı
- Yeşil karabuğday çayı
- Karabuğday birası
- Karabuğday sirkesi
- Karabuğday filizleri (Bonafaccia ve diğ. 2003).
- Kasha: Isıl işleme tabi tutulmuş karabuğday tanelerinin yağda kavrulmasıyla hazırlanan bir üründür. Kavurma işlemiyle tanelerin acılığı giderilerek ürünün tatlı-hoş bir lezzet alması sağlanır. Kasha üretimi Avrupa ve Amerika'da çok yaygındır.
- Sobakiri: Karabuğday eriştesi demektir. Genellikle Japonya'da karabuğday unu ile buğday ununun belirli oranlarda karıştırılmasıyla ticari ya da ev koşullarında üretilen bir üründür.
- Pizzoccheri: İtalya'nın kuzey bölgelerinde üretilen bir makarna türüdür.
- Porridge: Amerika'da tüketilen bir üründür. Karabuğday taneleri değirmenlerde parçalanır ve genellikle kahvaltılarda tüketilir. Karabuğday lapası olarak bilinir.
- Crumpet: Hollanda'da karabuğday kullanılarak üretilen besleyici değeri yüksek ve hazmedilebilir bir tür pastadır.
- Çeşitli fırıncılık ürünleri; ekmek, kek, makarna, şehriye, krep, kraker, tortilla (Mazza ve Oomah, 2003).

## 2.5 Karabuğdayın Kimyasal ve Besinsel Özellikleri

Karabuğday yüksek besleyici değere sahip olup beslenmemiz için gerekli temel gıda bileşenlerini içeren önemli bir kaynaktır. Proteinleri ideal aminoasit dizilimine

sahiptir. Nişasta, besinsel lif, vitamin, temel ve iz elementler ile fenolik bileşikler içerir (Yıldız ve Yalçın, 2013).

Karabuğdayın toplam karbonhidrat içeriği %67-70'tir, bunun %54.5'u nişastadır. Nişasta granülleri oldukça küçük olup ortalama boyutu 2-14 mikrometre, ortalama çapı 6.5 mikrometredir. Nişasta A tipi X-ışını kırınım deseni gösterir ve jelatinizasyon sıcaklığı diğer tahıl nişastalarına göre daha yüksektir (Schoenlechner ve diğ. 2008).

Karabuğday beslenmemizde önemli bir protein kaynağıdır (Yıldız ve Yalçın, 2013). Protein içeriği %11-15 arasında değişmektedir (Mazza ve Oomah, 2003). Karabuğday proteinleri diğer tahıl proteinleriyle kıyaslandığında daha az miktarda glutamik asit ve prolin, daha fazla miktarda arginin ve aspartik asit içermektedir (Zhang ve diğ. 2012). Karabuğdayda lisin miktarı buğday ununa göre 2.5 kat fazladır (Schoenlechner ve diğ. 2008). Karabuğday proteinleri diğer tahıllara göre daha dengeli ve besinsel açıdan üstün bir aminoasit kompozisyonuna sahiptir, sindirimi kısmen düşüktür ancak proteinlerin biyolojik değeri yüksektir (Zhang ve diğ. 2012). Karabuğday proteinleri birçok biyolojik etkiye sahiptir. Çölyak hastaları için toksik olan prolamini çok önemsiz düzeyde içerir (Schoenlechner ve diğ. 2008). Kolesterol düşürücü, antihipertansif ve obeziteyi engelleyici etkiye sahiptir (Zhang ve diğ. 2012). Karabuğday proteinlerinin sindirilebilirliği düşük olduğu için vücut yağını azaltıcı etki göstermektedir (Mazza ve Oomah, 2003).

Karabuğdayda bulunan lipidler embriyoda yoğunlaşmıştır. Tohumdaki ortalama miktarı %2.48 civarında olup (Yıldız ve Yalçın, 2013), linoleik, oleik ve palmitik asit miktarı toplam yağ asidi içinde %88 civarındadır (Steadman ve diğ. 2001). Çoklu doymamış yağ asidi ve çoklu doymamış esansiyel yağ asidi oranı yüksek olduğu için diğer tahıllardan daha üstün bir besleyici değere sahiptir (Schoenlechner ve diğ. 2008).

Karabuğdayın mineral içeriği ekmeklik buğdaya göre daha düşüktür. Karabuğday özellikle çinko, bakır, magnezyum ve manganez açısından iyi bir kaynaktır (Steadman ve diğ. 2001). Mineraller genel olarak karabuğdayın kepek kısmında yoğunlaşmıştır (Yıldız ve Yalçın, 2013). Karabuğdayın kepek kısmında selenyum, çinko, kobalt, nikel, rubidyum ve antimon gibi iz elementler de yüksek oranda bulunmaktadır (Bonafaccia ve diğ. 2003).

Karabuğday tohumlarında B<sub>2</sub> ve B<sub>6</sub> vitaminleri bulunur, kepek kısmında B vitamini konsantrasyonu en yüksek düzeydedir.

Karabuğdayın folik asit içeriği buğday, arpa ve çavdardan daha yüksektir (Schoenlechner ve diğ. 2008).

Karabuğday nadir bulunan bileşikler bakımından da zengindir. Bu bileşikler arasında en dikkat çekici olanlar; flavonlar, flavonoidler, fitosteroller, D-chiro inositol ve myo-inositollerdir (Zhang ve diğ. 2012). Karabuğdayda polifenoller kepekte yoğunlaşmış olup en temel flavonoid rutindir ve bu bileşik diğer tahıllarda bulunmaz. Rutin vücut açısından birçok fonksiyona sahiptir. Özellikle kan damarlarının elastikiyetini arttırarak arterlerin sertleşmesini engeller (Mazza ve Oomah, 2003). Ayrıca rutin antienflamatuar ve antikarsinogenik etkiye de sahiptir (Zhang ve diğ. 2012). Rutin dışında bulunan başlıca flavonoidler; orientin, isoorientin, viteksin, isoviteksin ve kuersetin'dir.

Karabuğday tohumlarında bulunan bileşiklerden biri de tannindir. Tannin karabuğday ürünlerinin besinsel değerini ve rengini etkiler, ürüne acılık verir (Mazza ve Oomah, 2003).

Karabuğday kepeğinde fagopiritol adlı bir fitokimyasal bulunur. Bu bileşik kana insülin salınımını kontrol ederek kan şekeri düzeyini ayarlar (Zhang ve diğ. 2012). Fagopiritol karabuğdayın olgunlaşması sırasında birikir ve çözünür bir karbonhidrattır (Steadman ve diğ. 2001). Karabuğdayın diyet lif içeriği %15 civarındadır (Schoenlechner ve diğ. 2008), lif oranı yüksek olduğu için çözünür karbonhidrat oranı düşüktür (Zhang ve diğ. 2012).

## **2.6 Nişasta Granülünün Yapısı**

Nişasta beslenmemizdeki temel karbonhidrat kaynağı olup D-glikozun iki farklı homopolimerinden (amiloz ve amilopektin) meydana gelen bitkisel kaynaklı bir polisakkarittir. Düz zincir halinde olan amiloz birbirine  $\alpha$ -D-(1,4) glikozidik bağlarıyla bağlı yaklaşık 500-6000 glikoz biriminden oluşmuştur, molekül ağırlığı  $1 \times 10^5$ - $1 \times 10^6$  arasında değişmektedir. Amilopektin ise üzüm salkımına benzer dallı bir yapıya sahip olup düz zincirde  $\alpha$ -D-(1,4), dallanma noktalarında zincirde  $\alpha$ -D-(1,6) glikozidik bağlarıyla birbirine bağlanan glikoz ünitelerinden oluşmaktadır, molekül ağırlığı  $1 \times 10^7$ - $1 \times 10^9$  arasında değişmektedir. Amiloz-amikopektin oranı nişasta kaynağına göre farklılık göstermektedir. Ancak çoğu nişastanın amiloz içeriği %20-30 civarındadır. Nişasta granülü aynı zamanda düşük oranda yağ, fosfor ve azot gibi bileşikler de içermektedir. Bu bileşikler çok düşük miktarlarda bulunmalarına rağmen

nişastanın bazı özelliklerini etkiler. Son yıllarda moleküler biyolojideki gelişmelerle nişasta kaynaklarının genotipi değiştirilerek yüksek amilozlu (amilonişasta) ve yüksek amilopektinli (vaksi) nişastalar da üretilebilmektedir (Elisson ve Gudmundsson, 2006).

Günümüzde nişasta gıda sanayinde çorbalarda, soslarda, fırıncılık ürünlerinde, et ürünlerinde, şekerlemelerde, atıştırmalık ürünlerde ve kaplamalarda kullanılmaktadır (Kaur ve diğ. 2012). Bunun yanında doğal nişastanın fonksiyonel özellik açısından yetersiz oluşu (düşük termal stabilitesi, kayma stabilitesi ve yüksek retrogradasyon oranı) kullanımını kısıtlamaktadır. Nişasta ticari olarak mısır, buğday, pirinç gibi tahıllardan ve patates, kasava gibi kök bitkilerinden elde edilmekte ve elde edildiği kaynağa göre isimlendirilmektedir. Nişastaların önemli özelliklerinden biri jelatinizasyona uğramaları ve şişmeleridir.

Nişasta granülü oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda suda süspanse edildiğinde çözünmez. Ancak sulu nişasta süspansiyonu progresif olarak ısıtıldığı zaman belli bir noktadan sonra granül şişmeye başlar. Normalde sağlam nişasta granülleri jelatinizasyon sonucu oldukça esnek bir özellik kazanır. Jelatinizasyon sırasında düz zincir nişasta molekülleri (amiloz) suda çözünerek granülün dışına yani dokular arasındaki sulu ortama geçer. Nişasta şişmesinin ve düz zincir molekülün granüller arasındaki sulu ortama geçmesinin sonucu olarak granüller arasındaki sulu ortamın su miktarı azalır ve vizkozite artar. Nişasta jeli soğutulduğunda retrogradasyona uğrar ve oluşan kristal yapı sindirime karşı direnç kazanır (Niba, 2005). Nişastanın bu özelliği gıda sanayinde önemli bir araştırma konusudur.

## **2.7 Nişastanın Sindirilebilirliği ve Beslenme Açısından Önemli Nişasta**

### **Fraksiyonları**

Besleyici özelliği bakımından nişasta sindirilebilme oranına göre yavaş sindirilen (YSN), hızlı sindirilen (HSN) ve sindirilemeyen (DN) nişasta olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

- Hızlı sindirilebilen nişasta (Rapidly digestible starch): Amorf ve dispersiyon haldeki nişasta olup nemli ısıda pişirilmiş ekmek ve patates gibi nişastalı gıdalarda yüksek miktarda bulunur ve 20 dakika içinde sindirilebilir.
- Yavaş sindirilebilen nişasta (Slowly digestible starch): Tamamen ancak çok yavaş sindirilebilen nişastadır. Hububat nişastaları gibi pişmiş gıdalarda

granüler ya da retrograde halde bulunan, fiziksel olarak erişilemez amorf nişastaları kapsar.

- Dirençli nişasta (Resistant starch): Sağlıklı kişiler tarafından tüketildikten sonra 120 dakikadan daha uzun bir sürede hidrolize uğramayan nişastadır. İnce bağırsakta amilolitik enzimlerce parçalanamadığı için yapısı değişmeden direkt kalın bağırsağa geçer ve buradaki mikroflora tarafından fermente edilir. Bu özelliğinden dolayı besinsel lifin bir fraksiyonu olarak tanımlanmaktadır (Sharma ve diğ. 2008).

Dirençli nişasta (DN); beyaz, güzel aromalı ve küçük partikül boyutlu bir ingrediyendir. Gıda formülasyonlarında ürünün toplam lif içeriğini arttırmak için kullanılmaktadır. Bunun yanında katıldığı ürünün duyu özelliklerini, tat ve dokusunu etkilemez. Ürünün renk ve aromasını geliştirerek ağızda hoş bir his bırakır ve ürüne ktır bir yapı kazandırır. Jel oluşturarak vizkoziteyi arttırması ve şişme özelliği endüstrinin istediği özelliklerdir. DN endüstriyel olarak düşük nem içeren gıdalarda özellikle de ekmek, bisküvi, muffin gibi fırıncılık ürünlerinde, ekstrüde tahıllarda ve makarnalarda lif kaynağı olarak kullanılır (Sanz ve diğ. 2008). Dirençli nişasta oluşumuna etki eden faktörlerden bazıları; amiloz içeriği, su içeriği, nişasta jelinin depolanma sıcaklığı ve süresi, ısıtma/soğutma sayısı, ortamda yağ ve protein bulunmasıdır (Bertolini, 2009).

### 2.7.1 Dirençli nişasta çeşitleri

**Çizelge 2.1 : Dirençli Nişasta Çeşitleri ve Bulunduğu Gıdalar** (Kapelko ve diğ.2012)

| DN tipi         | Özelliği                                                                     | Bulunduğu gıdalar                                                |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>DN Tip-1</b> | Fiziksel olarak erişilemeyen nişastadır, gıda matrisi içinde hapsedilmiştir  | Baklagiller, Tatlı mısır, Kısmen-tamamen öğütülmüş tahıllarda    |
| <b>DN Tip-2</b> | Doğal olarak kristal yapıda bulunan, jelatinize olmamış nişastadır           | Yeşil muz, Çiğ patates, Yüksek amilozlu mısır                    |
| <b>DN Tip-3</b> | Retrograde nişastadır                                                        | Piştirilip soğutulmuş patates, Ekmek, Mısır gevreği              |
| <b>DN Tip-4</b> | Kimyasal olarak modifiye edilmiş nişastadır. Gıdalarda doğal olarak bulunmaz | Modifiye nişasta kullanılan gıdalar (ekmek, kek, bazı içecekler) |
| <b>DN Tip-5</b> | Amiloz-lipid kompleksinden meydana gelir                                     |                                                                  |

### 2.7.2 Dirençli nişastanın fizyolojik etkileri

Enzime dirençli nişasta; obezite, diyabet, kalp-damar hastalıkları ve kolon kanseri riskini azaltır.

- Prebiyotik özellik gösterir, kolondaki probiyotik mikroorganizmalar için substrat konumundadır ve Bifidobakterlerin - Laktobasillerin gelişimini arttırır. Bağırsak sağlığını iyileştirici etki yapar.
- İnce bağırsaktaki amilolitik enzimler tarafından hidroliz edilemez ve yapısı bozulmadan direkt kalın bağırsağa geçer, buradaki mikroflora tarafından fermente edilir ve kısa zincirli yağ asitleri (SCFA) üretilir. SCFA (asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit) kolon pH'sını düşürerek patojen gelişimini engeller. Özellikle bütirat üretimi yüksektir. Oluşan bütirat kalın bağırsak epitel hücreleri için temel enerji kaynağı olup kolon kanseri riskini azaltır.
- Dışkı miktarını arttırır ve üretilen kısa zincirli yağ asitleri kolon pH'sını düşürür. pH düştükçe mineral (kalsiyum, bakır, magnezyum, demir) çözünürlüğü artar ve absorpsiyon kolaylaşır.
- İnce bağırsakta sindirilemediği için gıdanın glisemik indeksini azaltır. Tüketildikten sonra kana glikoz salınımı yavaş olduğu için kandaki glikoz seviyesi ve dolayısıyla insülin seviyesi düşüktür. Bu da diyabet riskini azaltır.
- Tokluk hormonu üretimini arttırır ve alınan enerji miktarı azdır bu sebeple kilo kontrolü sağlayarak obezite oluşumunu engeller.
- Safra tuzlarını bağlar, kolesterol düşürücü etki yapar (Finocchiaro ve diğ. 2009).

### 2.7.3 Ticari dirençli nişasta kaynakları

Dirençli nişastanın ticari üretiminde genel olarak amiloz içeriği yüksek nişastalar kullanılmaktadır. Gıda işleme koşullarının DN formu üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar genel olarak DN3 formu üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bundaki temel neden DN1'in üretim stratejisi ile ilgili yeterli bilginin bulunmayışı ve DN4 formunun oluşturulması için gıdalarda yasal olarak kullanılabilecek üretim tekniklerinin sınırlı olmasıdır. Bazı gıdaların DN2 içeriğinin arttırılması amacıyla genetik modifikasyon

çalışmaları uygulanarak başlangıç amiloz içeriği arttırılmaktadır. Ancak DN2 formunun ısı direnci su bulunan ortamda uygulanan ısı işlem sonucunda kısmen ya da tamamen kaybolmaktadır. Bu durum DN2 fraksiyonunun gıdalarda katkı olarak kullanımını sınırlandırmaktadır (Thompson, 2000).

DN3 formu olarak ifade edilen retrograde amiloz, dirençli nişastanın (DN) çeşitli işlemler uygulanarak arttırılabilen formunun tanımıdır. Bu formun oluşturulmasındaki temel aşamalar; hammaddekteki nişastanın ısı ile jelatinize edilmesi ve ardından nişasta jelinin soğutularak retrogradasyona uğratılmasıdır. Özellikle DN3'ün gıda sanayinde dikkat çekmesinin temel sebebi termal stabilitesinin yüksek olmasıdır.

**Çizelge 2.2 :** Ticari olarak üretilen ve gıdalarda kullanılan dirençli nişastalar (Finocchiaro ve diğ. 2009).

| <b>Ticari Adı</b> | <b>Dirençli nişasta formu</b> | <b>Dirençli nişasta içerikleri</b> |
|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Hi Maize 260      | DN2                           | %53-60                             |
| Novelose-330      | DN3                           | %57-33                             |
| CrystaLean        | DN3                           | %57-33                             |
| Actistar™ RM      | DN3                           | %53                                |
| C* Actistar       | DN3                           | Min %53                            |
| Fibersym HA       | DN3                           | %82-76                             |

#### **2.7.4 Dirençli nişasta üretiminde kullanılan yöntemler**

Dirençli nişasta üretiminde kullanılan yöntemler: Kısmi asit hidrolizi, kısmi enzim hidrolizi, retrogradasyon, ekstrüzyon, kimyasal modifikasyon, otoklavlama ve hidrotermal uygulamalar (ısı-nem uygulaması, tavlama) şeklinde sıralanabilir.

Bu yöntemler tek başına kullanılabildiği gibi birbirleriyle kombine edilerek de kullanılabilmektedir. Kombine metotlar dirençli nişasta miktarını daha fazla arttırmaktadır (Dündar ve Göçmen, 2013).

Son yıllarda tüketicilerin sağlıklı gıdaya olan ilgisi arttığı için endüstri fonksiyonel ürün geliştirmeye yönelmiştir. Özellikle nişastadan dirençli nişasta üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Kimyasal metotlara gıda güvenliği açısından şüpheli bakıldığı için fiziksel metotlar dirençli nişasta üretiminde daha çok tercih edilmektedir (Zavareze ve Dias, 2011).

**2.7.4.1 Kısmi asit hidrolizi:** Dirençli nişasta üretiminde kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Bu metotta nişasta bulamacı hidroklorik asit ya da sülfirik asit

ile muamele edilmektedir. Asit etkisiyle amilopektin zincirinde dallanma oluşturan  $\alpha$ -1,6 glikozidik bağları parçalanarak amiloz oranı arttırılır, bu da dirençli nişasta oluşumunu teşvik eder (Cui ve diğ. 2005)

**2.7.4.2 Kısmi enzim hidrolizi:** Amilopektinde dallanmaya neden olan  $\alpha$ -1,6 glikozidik bağları pullulanaz ya da izoamilaz gibi enzimlerle hidrolize uğratılır, amiloz oranı artar ve bu da dirençli nişasta oluşumunu destekler (Leong ve diğ. 2007).

**2.7.4.3 Retrogradasyon:** Amilozu oluşturan glikoz moleküllerinin her biri üç tane serbest -OH (hidroksil) iyonuna sahiptir. İki veya daha fazla amiloz molekülü birbirine yaklaştığında bu -OH grupları arasında hidrojen bağları oluşur ve fermuar gibi birbirleriyle birleşerek kristal yapı meydana getirirler (Bello-Perez ve diğ. 2005).

**2.7.4.4 Ekstrüzyon:** Yüksek basınç ve sıcaklık altında sıkıştırılan ürün belli bir aralıktan geçmeye zorlanır. Proses sırasında sıcaklık 200°C civarındadır. Ancak ürün bu sıcaklığa çok kısa bir süre (10-60 saniye) maruz kaldığı için yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Uygulanan işlem retrogradasyona yol açar ve dirençli nişasta miktarını arttırır (Sarawong ve diğ. 2014).

**2.7.4.5 Kimyasal modifikasyon:** Nişasta zincirini oluşturan glikozlar serbest hidroksil (-OH) gruplarına sahiptir. -OH grupları çeşitli kimyasallarla reaksiyona girerek enzimatik hidrolize uğramış dirençli nişasta fraksiyonları oluşturur. Başlıca kimyasal modifikasyonlar; çapraz bağlanma (sodyum trimetafosfatla), kationizasyon, oksidasyon ve yer değiştirmedir [asetikanhidritle esterifikasyon ve hidroksipropille eterifikasyon] (Eliasson ve Gudmundsson, 2006).

**2.7.4.6 Otoklavlama:** Nişasta süspansiyonu yüksek basınç altında ısıtılma işlemine tabi tutulur. Nişastanın jelatinizasyonunun ardından oluşan nişasta jeli soğutulduğunda retrogradasyona uğrar ve 3. Tip dirençli nişasta oranı artar (Niba, 2005).

**2.7.4.7 Hidrotermal uygulamalar:** Bu çalışmada karabuğday nişastasından dirençli nişasta üretmek için nemli ısıtılma işlemi (HMT) ve tavlama (ANN) gibi hidrotermal uygulamalar kullanılacaktır.

**Tavlama (ANN);** nem oranı >%40 olacak şekilde ve sıcaklığın jelatinizasyon sıcaklığının altında olduğu bir ortamda gerçekleştirilen fiziksel bir işlemdir (Chung ve diğ. 2009a). Tavlama işleminde granül içindeki yapı tekrardan düzenlenir. Amorf

bölgede amiloz-amiloz ya da amiloz-amilopektin zincirleri arasındaki etkileşimin artmasıyla kristal yapılar meydana gelir. Kristaller oldukça sert (sıkı) bir yapıya sahiptir. Molekülün hareket ve esneklik özelliği sınırlandırılır. Bunun yanında işlem sırasında amilopektin zincirindeki çift sarmal yapıların uzunluğu da artar. Granül içindeki bağ kuvvetleri güçlenir (Kiseleva ve diğ. 2004). Tavlama işlemi kristalizasyonu arttırmanın yanında nişasta granüllerinin fizikokimyasal özelliklerini de modifiye eder, özellikle ANN işleminden sonra şişme kuvveti ve çözünürlük azalır (amiloz leaching), jelatinizasyon sıcaklığı artar, jelatinizasyon sıcaklık aralığı daralır ve jelatinizasyon entalpisi değişir. Ayrıca kıvamlı yapı stabilitesini ve enzimatik hassasiyeti arttırır (Wang ve diğ. 2013).

**Isı-nem uygulaması (HMT);** nem oranı<%35 olacak şekilde jelatinizasyon sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta 15 dakika ile 16 saat arasındaki bir sürede gerçekleştirilen fiziksel bir işlemdir (Chung ve diğ. 2009a). HMT işlemi doğal nişastanın moleküler yapısını değiştirmeden fizikokimyasal özelliklerini değiştiren bir işlemdir. HMT: Çözünürlüğü, şişmeyi, amiloz çözünürlüğünü ve pik vizkozitesini azaltır; kıvamlı yapı oluşturma (pasting) sıcaklığını, jelatinizasyon sıcaklığını ve termal stabiliteyi arttırır. HMT işlemi hem amorf bölgede hem de kristalin bölgede farklı derecelerde yapısal değişiklik oluşturur (Sui ve diğ. 2015). HMT nişastaları, doğal nişastalara göre daha yüksek termal stabiliteye ve daha düşük retrogradasyona sahip olduğu için gıda sanayinde makarna ve ekmek yapımında, dondurulmuş ve konserve ürünlerde ise ingrediye olarak kullanılmaktadır. Nemli-ısıl işleminden sonra oluşan retrograde amiloz 3.tip dirençli nişastadır. Kahvaltılık tahılların üretimi sırasında pişirme-soğutma prosesini takiben nişasta retrograde olur ve 3.tip dirençli nişasta oranı artar (Cui ve diğ. 2005). Ayrıca gıdaların DN ve YSN oranını arttırmak için de katılabilmektedir (Arns ve diğ. 2015). HMT işlemi dirençli nişasta üretiminde oldukça ekonomik bir yöntem olmakla birlikte (Li ve diğ. 2011), nişastanın fonksiyonel özelliklerini geliştirir. Herhangi bir kimyasal artık bırakmadığı için çevre dostu olan bir metottur (Sun ve diğ. 2014).

## **2.8 Hidrotermal Uygulamalarla İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar**

Li ve diğ. (2011) nemli-ısıl işlemin (HMT) maş fasulyesi nişastasının fizikokimyasal özellikleri ile dirençli nişasta miktarı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Araştırmada nişastaya yeterli miktarda saf su eklenerek nem oranları ayrı ayrı %15-%20-%25-%30-

%35'e ayarlanmıştır. Hazırlanan örnekler 120°C'de 12 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuş ve farklı nem oranlarında gerçekleştirilen ısıtma işlemlerin nişastanın özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikler karşılaştırılmıştır. Bütün işlemlerden sonra örneklerin amiloz içeriği, jelatinizasyon sıcaklığı, termal stabilitesi, yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon oranı, çözünürlüğü ve dirençli nişasta miktarı artmış, en yüksek DN oranı % 20 nem oranındaki ısıtma işlemle sağlanmıştır. Bununla birlikte HMT işlemi, nişastanın bütünlüğünü, şeklini ve X-ışını kırınım desenini değiştirmezken, kristal oranını arttırmış, şişme kuvvetini azaltmış ve yüzeyde içe doğru çöküntü oluşturmuştur. Ayrıca HMT işlemi nişasta zincirleri arasındaki interaksiyonu arttırdığı için enzim hidrolizine karşı direnç artmıştır.

Dias ve diğ. (2010) tavlama işleminin yüksek, orta, düşük amiloz içeren pirinç nişastasının özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada nişasta:su oranı 1:9 olacak şekilde hazırlanmış ve oluşan süspansiyon 45°C-50°C-55°C'deki su banyolarında 16 saat bekletilmiştir. Doğal nişasta A-tipi kırınım deseni göstermiştir. İşlem görmüş nişastaların şişme kuvveti, çözünürlüğü, kristal yoğunluğu, son ve katılma vizkoziteleri doğal nişastaya göre daha düşüktür. Bunun yanında 55°C'de yapılan tavlama işlemi yüksek amilozlu pirinç nişastasının kıvamlı hale gelme sıcaklığını arttırmış, maksimum vizkozitesini ise düşürmüştür. İşlem gören nişastaların  $\alpha$ -amilaz hassasiyeti artarken, düşük amiloz içeren nişastanın maksimum vizkozitesi azalmıştır. Ayrıca taramalı elektron mikroskopuyla yapılan incelemede işlem gören nişastaların yüzeyinde çukurlaşma olduğu ve granüllerin yığın oluşturduğu görülmüştür.

Wang ve diğ. (2013) tavlama işleminin üç farklı bezelye nişastasının fonksiyonel özellikleri ve yapısı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada nişasta:su oranı 1:2 olacak şekilde ayarlanmış ve hazırlanan süspansiyonlar 45°C'deki su banyosunda 24 ve 72 saat bekletilmiştir. Tavlama işlemi nişasta granülünün özellikle amorf bölgesine etki etmiş ve amilozun çözünmesine neden olmuştur. Amilozun uzaklaştırılmasıyla granül içindeki bağ kuvvetleri azalmış ve bu da granül yapısını zayıflatmıştır. Granül yapısında meydana gelen değişiklikler fonksiyonel özellikler üzerinde etkili olmuştur. Tavlama işlemi örneklerin jelatinizasyon sıcaklık aralığını daraltmış, jelatinizasyon entalpisini değiştirmiş ve jelatinizasyon sıcaklığını arttırmıştır. Ayrıca işlem görmüş nişastaların *in vitro* sindirilebilirlikleri ve pasting vizkoziteleri artarken, çözünürlük ve şişme kuvvetleri azalmıştır. Bunun yanında doğal nişastalar C-tipi kırınım deseni

göstermiş ve tavllanmış nişastaların X-ışını kırınım desenleri değişmemiştir. Ancak kristal oranları az miktarda artmıştır.

Hoover ve Manuel (1996) HMT'nin baklagil nişastalarının fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışmada yeşil bezelye, siyah fasulye, barbunya fasulyesi, kahverengi bezelye ve Estonya mercimeği kullanılmıştır. Bu hammaddelerden nişasta izole edildikten sonra nişastaların nem oranları yeterli miktarda su ilave edilerek %30'a ayarlanmıştır. Su ilavesi sırasında sürekli karıştırma yapılmış sonrasında kaplar kapatılarak oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş, ardından hava sirkülasyonlu etüvde 100°C'de 16 saat nemli-ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. HMT işleminden sonra; SEM'de yapılan incelemede nişastaların granül boyutu ve şekli değişmemiş, XRD yoğunluğu yeşil bezelyede artarken diğer nişastalarda azalmıştır. Bütün nişastaların X-ışını kırınım desenleri değişmemiştir. DSC'de yapılan incelemede ise işlem görmüş nişastaların jelatinizasyon sıcaklık aralığı genişlemiş, jelatinizasyon sıcaklıkları artmış, jelatinizasyon entalpileri ise değişmeden aynı kalmıştır.

Chung ve diğ. (2009a) doğal ve jelatinize mısır, bezelye, mercimek nişastalarına tavlama (ANN) ve nemli ısıtılma işlemi (HMT) uygulamışlar ve hidrotermal uygulamaların dirençli (DN), yavaş sindirilebilen (YSN), hızlı sindirilebilen (HSN) nişasta miktarları üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Tavlama işlemi; %70 nem oranında jelatinizasyon sıcaklığının 10°C ve 15°C altındaki bir sıcaklıkta 24 saat, nemli-ısıtılma işlemi ise %30 nem oranında 100°C ve 120°C'de 2 saat boyunca uygulanmıştır. İşlem görmüş nişastaların jelatinizasyon sıcaklığı artmıştır. Bunun yanında HMT işlemi jelatinizasyon sıcaklık aralığını genişletirken ANN işlemi bu aralığı daraltmıştır. Kırınım nemli-ısıtılma işlemle azalmış, tavlama ile ise değişmemiştir. Her iki işlem de nişastaların HSN ve DN oranını arttırırken YSN oranını ise azaltmıştır. Jelatinize nişastalarda ise iki uygulama da HSN oranını azaltmış, YSN ve DN oranlarını arttırmıştır. Uygulanan işlemler sırasında amiloz-amiloz interaksyonu artar ve oluşan bu yapı jelatinizasyon sırasında bozulmaz ayrıca hidroliz enzimlerinin nişasta zincirine erişimini kısıtlar bu sebepten dolayı glisemik indeks düşer ve YSN-DN oranları artar.

Yadav ve diğ. (2013)'nin çalışmasında Hint su kestanesi nişastasına çeşitli koşullar altında tavlama ve nemli-ısıtılma işlemi uygulanmış ve bu işlemlerin nişastanın fizikokimyasal, jelatinizasyon ve pasting özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tavlama işlemi nişasta:su oranı 1:2 olacak şekilde hazırlanıp oluşan süspansiyon

65°C'deki su banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Nemli-ısıtıl işlemde ise nişastaların nem oranları ayrı ayrı %20-%25-%30'a ayarlanıp 110°C'de 16 saat boyunca ısıtıl işlemine tabi tutulmuştur. İşlem görmüş nişastaların jelatinizasyon sıcaklıkları artmış, jelatinizasyon sıcaklık aralığı ise azalmıştır. Özellikle tavlama nişastalarında bu aralık en düşüktür. Bunun yanında iki işlem de nişastanın çözünürlüğünü, şişme kuvvetini ve vizkozitesini önemli ölçüde azaltmıştır. Tavlama işlemi nişasta jelinin pasting berraklığını arttırmış donma-çözülme stabilitesini ise azaltmıştır. %20 nem oranında işlem gören nişastalarda tam ters etki görülmüş ve donma-çözülme stabilitesi artmış, pasting berraklığı azalmıştır.

Zeng ve diğ. (2015) hidrotermal işlemin vaksi (waxy) pirinç nişastasının fizikokimyasal özellikleri ile sindirilebilirliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada sadece tavlama (ANN), sadece nemli-ısıtıl işlem (HMT) ve çifte modifikasyon (ANN-HMT ve HMT-ANN) uygulanmıştır. Tavlama işleminde doğal nişastaya nem oranı %80 olacak şekilde saf su eklenmiş ve oluşan nişasta süspansiyonu 50°C'deki su banyosunda 24 saat inkübe edilmiştir. Isı-nem uygulamasında da nişastanın nem oranı % 25'e ayarlandıktan sonra örnekler 110°C'de 8 saat tutulmuştur. Çifte modifikasyonda koşullar aynı kalmak üzere önce ANN sonra HMT (ANN-HMT) ve önce HMT sonra ANN (HMT-ANN) uygulanmıştır. Bu uygulamalardan sonra işlem gören bütün nişastaların jelatinizasyon sıcaklığı artmış, dirençli nişasta oranları ve molekül ağırlıkları azalmıştır. Doğal nişasta A-tipi kırınım deseni göstermiş ve işlemler deseni değiştirmemiştir. HMT ve ANN-HMT işlemleri yavaş sindirilebilen nişasta oranını arttırmıştır. Bununla birlikte ANN kristallliği arttırırken HMT azaltmıştır. Ayrıca tavlama işleminden sonra granül yüzeyinde kısa-aralıklı düzen artarken nemli ısıtıl işleminden sonra azalmıştır. Tekli ANN ve çifte HMT-ANN işlemleri HSN'yi arttırırken, YSN ve DN miktarlarını azaltmıştır. Tekli HMT işlemi HSN ve DN miktarını azaltmış, YSN'yi arttırmıştır. ANN-HMT işlemi ise HSN ve YSN'yi arttırmış, DN'yi azaltmıştır.

Lawal (2005)'in çalışmasında taro (cocoyam) nişastasına hidrotermal işlem uygulanmış ve bu nişastaların özellikleri incelenmiştir. Tavlama işleminde nişasta:su oranı 1:2 olacak şekilde ayarlandıktan sonra nişasta süspansiyonu 50°C'deki su banyosunda 24 saat inkübe edilmiştir. Isı-nem uygulamasında ise nişastanın nem oranı %18-%21-%24-%27 olacak şekilde örnekler hazırlanmış ve 100°C'de 16 saat bekletilmiştir. Bu işlemlerden sonra yapılan incelemede örneklerin yuvarlak-poligonal

şekilli, 15-40 µm boyutlarında olduğu görülmüştür. Doğal nişasta A-tipi kırınım deseni göstermiş olup bu desen işlemlerden sonra önemli derecede değişmemiştir. HMT ve ANN işlemlerinin nişastaların su absorplama kapasitesini, jelatinizasyon ve pasting sıcaklığını arttırdığı; yağ tutma kapasitesi, çözünürlük ve şişme kuvvetini ise azalttığı belirlenmiştir. Hidrotermal işlemler geri (setback) jelatinizasyon için gereken enerjiyi azalttığından retrogradasyon oranı da azalmıştır. Ayrıca 1-10 gün depolanan nişasta jellerinin ışık geçirgenlikleri azalmış fakat en fazla azalma doğal nişastada olmuştur.

Adebowale ve diğ. (2005) darı nişastasına hidrotermal işlem uygulayarak nişastanın özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Nemli ısıl işlemde (HMT) nişastanın nem oranı yeterli miktarda saf su eklenerek %20-%25-%30'a ayarlanmıştır. Hazırlanan nişastalar 100°C'deki etüvde 16 saat boyunca tutulmuştur. Tavlama (ANN) işleminde ise aşırı su içeren nişasta süspansiyonu 50°C'deki su banyosunda 48 saat inkübe edilmiştir. HMT ve ANN işlemleriyle elde edilen nişastaların jelatinizasyon sıcaklığı, çözünürlüğü, su tutma ve yağ tutma kapasitelerinin doğal nişastaya göre daha yüksek, şişme kuvvetinin ise daha düşük olduğu görülmüştür. Doğal nişasta A-tipi kırınım deseni göstermiş ve işlemler nişastanın desenini değiştirmemiştir. Uygulanan işlemler maksimum vizkoziteyi ve kristal yoğunluğunu azaltmıştır. Taramalı elektron mikroskopuyla yapılan incelemede doğal nişastanın yüzeyinde kısmen çatlaklar bulunan düzensiz, poligonal şekilli granüller olduğu görülmüş ve uygulanan işlemler granül yapısında değişikliğe yol açmamıştır.

Vermeyley ve diğ. (2006) hidrotermal işlem uygulanan patates nişastasının özelliklerini incelemiştir. Çalışmada %66 nem içerecek şekilde nişasta süspansiyonu hazırlanmış ve bu karışım 44-47-51°C sıcaklıktaki su banyolarında 24 saat inkübe edilmiştir. HMT işleminde nişastaların nem oranları %17-%20-%23-%26'ya ayarlanmış ve bu örneklerin her biri 90-100-110-120-130°C'de 24 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. ANN jelatinizasyon sıcaklık aralığını daraltırken jelatinizasyon sıcaklığını arttırmış, jelatinizasyon entalpisi ve geniş açılı kırınım desenini ise değiştirmemiştir. HMT jelatinizasyon sıcaklık aralığını ve kristallliği arttırmış, jelatinizasyon entalpisini ise azaltmıştır. %26 nem oranında 130°C'deki HMT işlemiyle en yüksek kristallliğe ulaşılmıştır. Doğal nişasta ve ANN işlemi uygulanmış nişastada lamel yığını aynı kalırken HMT uygulanmış nişastalarda bu yapı bozulmuştur.

Singh ve diğ. (2011) nemli ısıt işlemleri ve tavlamanın sorgum nişastasının fonksiyonel özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada nişastanın nem oranları yeterli miktarda saf su eklenerek %20-%30-%40'a ayarlanmıştır. Hazırlanan örnekler 110°C'deki etüvde 8 saat boyunca ısıt işleme tabi tutulmuştur. Tavlama işleminde ise nişasta:su oranı 1:4 olacak şekilde ayarlanmış ve oluşan süspansiyon 50°C'deki su banyosunda 24 saat inkübe edilmiştir. HMT ve ANN işlemleri nişastanın şişme kuvvetini, maksimum ve katılaşma viskozitelerini, granül boyutunu azaltırken retrogradasyon oranını arttırmıştır. HMT işlemi amiloz zincir uzunluğunu azaltmış, HMT40 işlemi kristallliği azaltmıştır. İşlem görmüş nişastaların jelleri doğal nişasta jelinden daha sert (sıkı) bir yapı göstermiştir. Doğal nişasta A-tipi kırınım deseni göstermiş, HMT40 dışındaki nişastaların kırınım deseni değişmemiştir. HMT40 nişastalarının desenindeki değişim; nişastanın jelleşerek oluşan çift sarmal yapının hareket etmesiyle granüldeki kristalitlerin dağılmasına bağlanmıştır.

Sankhon ve diğ. (2014) nemli-ısıt işlemin Afrika keçiboynuzu nişastası üzerindeki etkisini araştırmışlardır. HMT işleminde; nişastaların nem oranı %15-20-25-30'a ayarlanıp hazırlanan örnekler 110°C'de 16 saat ısıt işleme tabi tutulmuştur. Doğal nişastanın dirençli nişasta oranı %33,38 iken işlemlerden sonra bu oran artmıştır. Özellikle en yüksek dirençli nişasta miktarına (%50,14) %20 nem oranında gerçekleştirilen işlemle ulaşılmıştır. HMT işlemi nişastanın X-ışını kırınım desenini ve termal özelliklerini değiştirmiştir. Bunun yanında işlem görmüş nişastaların çözünürlükleri artmış, şişme kuvveti ve pasting (çirilenme) özellikleri ise azalmıştır.

Olu-Owolabi ve diğ. (2011) hidrotermal işlemlerin kılıç fasulyesi nişastasının özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada nişastanın nem oranı %20-25-30'a ayarlanmıştır. Hazırlanan örnekler 100°C'de 16 saat ısıt işleme tabi tutulmuştur. Tavlama işleminde nişasta bol miktarda su ile süspanse edilip 50°C'deki su banyosunda 48 saat bekletilmiştir. HMT ve ANN işlemi uygulanmış nişastaların şişme kuvvetleri, maksimum, son, katılaşma ve incelme sonrası viskoziteleri ve karıştırma ile viskozite azalması azalmış, su tutma ve yağ tutma kapasiteleri ise artmıştır. İşlem görmüş nişastaların jelatinizasyon sıcaklığı artmış, jelatinizasyon sıcaklık aralığı daralmış, jelatinizasyon entalpisi de azalmıştır. HMT ve ANN işlemleri nişastanın granül boyutunda ve şeklinde bir değişiklik oluşturmamıştır.

Sui ve diğ. (2015)'nin çalışmasında HMT işleminin normal ve vaksi mısır nişastasının özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. HMT işleminde nişastaların nem oranları

%20-25-30'a ayarlanmış ve 100<sup>0</sup>C'de 2-4-8-16 saat boyunca ısı işlem uygulanmıştır. İşlemden sonra nişastaların vizkozite özellikleri incelendiğinde; normal mısır nişastasındaki değişimin işlem aşamasındaki nem oranına, vaksi mısır nişastasındaki değişimin ise işlem süresine bağlı olduğu belirlenmiştir. İşlemlerden sonra bütün örneklerin çözünürlükleri ve vizkozite değerleri azalmış, jelatinizasyon sıcaklıkları ise artmıştır. HMT uygulanmış normal mısır nişastasının şişme kuvveti ve jelatinizasyon entalpisi azalırken, vaksi mısır nişastasının ise bu özellikleri artmıştır. HMT işlemi sırasında nem oranı arttırıldıkça örneklerin X-ışını yoğunluğu artmış, bağıl kristallik ise azalmıştır.

### **3. MALZEME VE YÖNTEM**

#### **3.1 Malzemeler**

##### **3.1.1 Çalışmada kullanılan hammadde**

Türkiye’de üretim yapmakta olan Duru Bulgur firmasına ait 1 kg’lık paketlerde bulunan aynı üretim tarihli ve seri numaralarına sahip olan altı adet karabuğday örneği piyasadan temin edilmiş ve bu araştırmada malzeme olarak kullanılmıştır.

##### **3.1.2 Çalışmada kullanılan kimyasallar**

Analizlerde kullanılan kimyasallar:

Dirençli nişasta tayin kiti (Megazyme), Amiloz-amilopektin tayin kiti (Megazyme), Maleik asit (Merck), Kalsiyum klorür (Merck), Sodyum azit (Sigma Aldrich), Potasyum hidroksit (Merck), Sodyum hidroksit (Sigma Aldrich), DMSO-Dimetil sülfoksit (LAB-SCAN), Glasial asetik asit (Riedel-de Haen), Susuz sodyum asetat (BDH), Sodyum klorür (Riedel-de Haen), Magnezyum klorür (Sigma Aldrich), Manganez klorür (CARLO ERBA), Etanol (Sigma Aldrich), Hekzan (Sigma Aldrich).

##### **3.1.3 Çalışmada kullanılan cihazlar**

Analizlerde kullanılan başlıca ekipmanlar:

Diferansiyel taramalı kalorimetre (TA Q10, TA Instruments, A.B.D.), X-ışını difraksiyon cihazı (X’Pert PRO PANalytical, Hollanda), Hızlı vizkozite analizleyici (RVA 4500, Pertern Instruments, İsveç), Taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta 250 Company, Hillsboro, Oregon, A.B.D.), UV-Visible spektrofotometre (SP-3000 nano OPTIMA, Japonya), Hızlı nem ölçüm cihazı (Shimadzu MOC63u Uni Bloc, Japonya), Hassas terazi (S-403 Denver Instrument, Almanya), Çalkalamalı su banyosu (Memmert, WNB 14, Almanya), Etüv (Memmert UNB-100,Almanya), pH metre (HI 110 Series, HANNA Instruments, A.B.D.), Tüp karıştırıcı (IKA Almanya), Blender (Waring Commercial 7011 HS, A.B.D.), Manyetik karıştırıcı (IKA RH Basic 2 IKAMAG, Almanya), Santrifüj (SIGMA 2-16 PK, Almanya), Mikrosantrifüj (Hettich

Zentrifugen, Mikro-120, Almanya), Otomatik yağ tayin cihazı (Gethardt Soxtherm, Almanya).

### **3.2 Yöntemler**

#### **3.2.1 Karabuğday ununun hazırlanması**

Karabuğday blender (Waring Commercial 7011 HS, A.B.D.) ile yüksek devirde öğütülmüş ve analiz süresine kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

#### **3.2.2 Karabuğday nişastası örneklerinin hazırlanması**

##### **3.2.2.1 Karabuğdaydan nişasta izolasyonu**

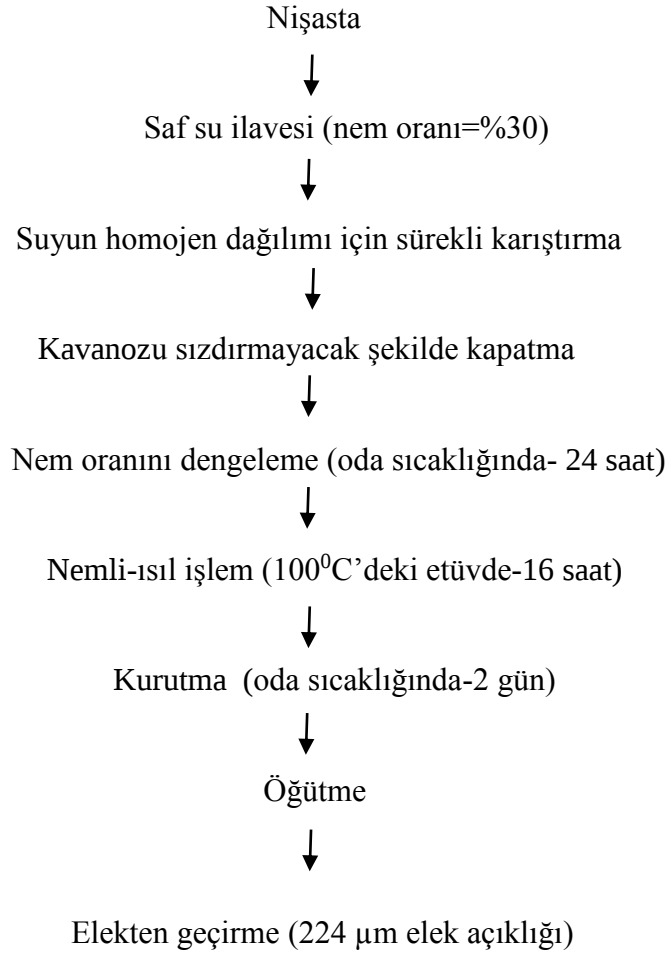
Karabuğdaydan nişasta izolasyonu Qian ve Kuhn (1999) metodu modifiye edilerek yalnızca distile su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak bir miktar karabuğday geniş bir kap içerisine alınmış ve üzerine distile su eklenerek ıslatılmıştır. Oda sıcaklığında 12 saat bekletildikten sonra şişen tanelerin kabuk kısmı ayrılmış, kabuğu alınan taneler oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kabuksuz kuru taneler distile su ile ıslatılarak oda sıcaklığında 1 gece bekletilmiştir. Blenderdan geçirilerek homojen hale getirilen süspansiyon 125 mikrometrelik elek açıklığı bulunan elekten geçirilmiştir. Elek üstünde kalan kalıntı atılırken alta geçen filtrat santrifüjlenmiştir (4000 g'de 5 dakika). Santrifüjlemeden sonra sıvı kısım dökülmüş, üstte biriken protein ve lif tabakası kazınarak atılmıştır. Nişasta üzerine tekrardan saf su eklenip, vorteks karıştırıcıda yüksek hızda iyice karıştırılarak tekrar santrifüjlenmiştir ve bu işlemler saf nişasta elde edilinceye kadar üç kez tekrarlanmıştır. Elde edilen nişasta oda sıcaklığında kurutulup kahve değirmeniyle öğütülmüş ve elekten geçirilmiştir. Öğütülüp elenen nişasta oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

##### **3.2.2.2 Enzime dirençli nişasta üretiminde kullanılan yöntemler**

###### **3.2.2.2.1 Nemli-ısıl işlem (HMT) uygulaması**

Nemli-ısıl işlem uygulaması Adebawale ve diğ. (2005)'nin metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Cam kavanoz içine bir miktar nişasta tartılmış ve üzerine distile su eklenerek nem oranı %30'a ayarlanmıştır. Su ilavesi sırasında suyun nişasta içinde homojen olarak dağılması için sürekli karıştırma yapılmıştır. Nişastanın

nem oranını dengelemek için cam kavanoz herhangi bir sızıntı olmayacak şekilde sıkıca kapatılmış ve oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonrasında kavanoz 100°C'deki konveksiyonel etüvde 16 saat boyunca ısı işleme tabi tutulmuştur. İşlem gören nişasta oda sıcaklığında kurutulmuş ve öğütüldükten sonra elenmiştir. İşlemler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

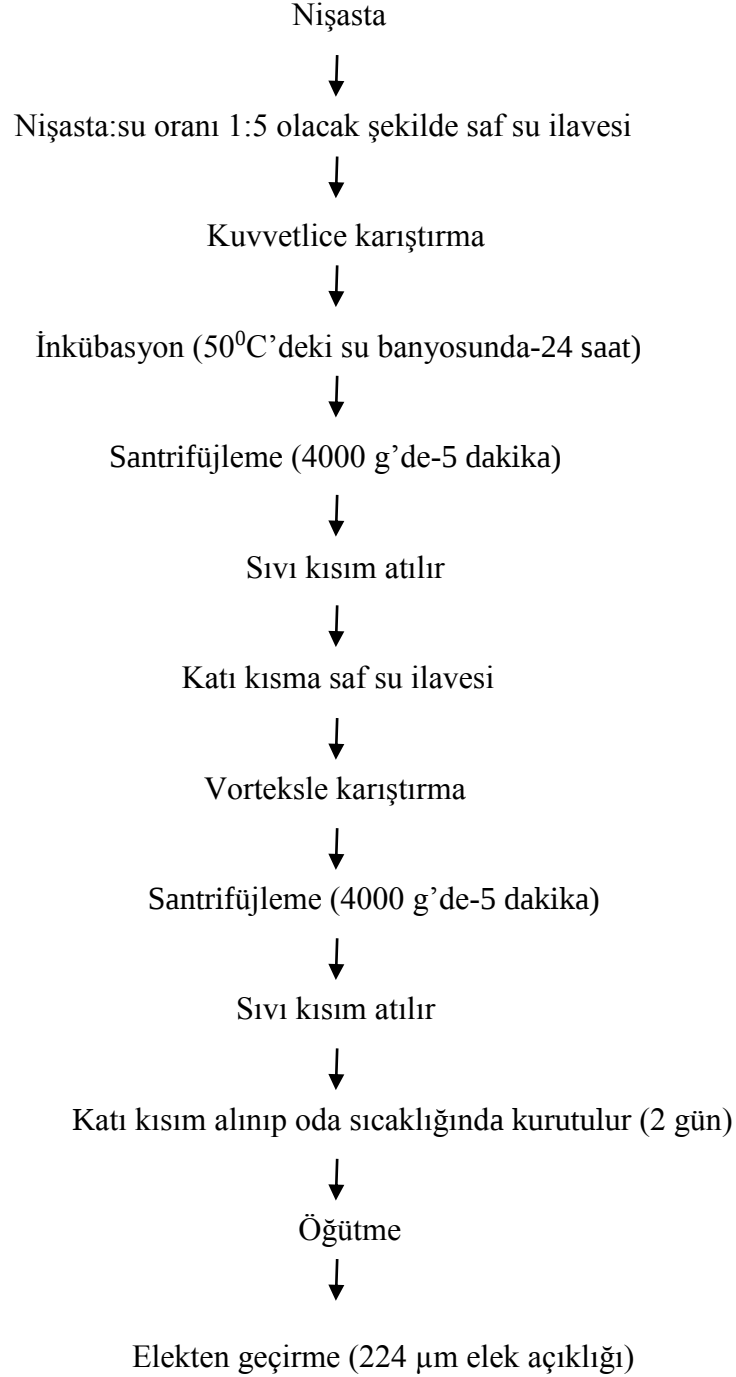


**Şekil 3.1 : Nemli-ısı işleme uygulaması akım şeması.**

#### **3.2.2.2.2 Tavlama işlemi (Annealing) uygulaması**

Tavlama işlemi Singh ve diğ. (2011)'nin metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Cam kavanozun içine bir miktar karabuğday nişastası tartılıp üzerine beş katı kadar distile su ilave edilmiştir. Kavanoz sıkıca kapatıldıktan sonra suyun nişastanın her tarafına homojen dağılabilmesi için hafifçe çalkalanmıştır. Hazırlanan numuneler 50°C'deki su banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda nişasta süspansiyonu 50 ml'lik tüplere eşit miktarda doldurulmuş ve 4000 g'de 5'er dakika

santrifüjlenmiştir. Bundan sonra üstte biriken sıvı kısım atılmış, tavlanan nişasta üzerine tekrar distile su eklenerek yıkama yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra aynı koşullarda tekrar santrifüjleme yapılmıştır. İşlem gören nişasta oda sıcaklığında kurutulmuş ve öğütüldükten sonra elenmiştir. İşlemler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.2 :** Tavlama işlemi akım şeması.

### 3.2.3 Karabuğday unu ve nişastasının kompozisyon analizleri

#### 3.2.3.1 Toplam nem miktarı tayini

Nem tayini AOAC 925.10 metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (AOAC, 2002). Yaklaşık 2 gram örnek nem kabına tartıldıktan sonra etüvde  $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat boyunca bekletilmiştir. Süre sonunda etüvden alınan nem kapları desikatörde soğutulmuş ve tartım alınmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Nem miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{Nem} = \frac{\text{Örnek ağırlığı(g)} - \text{Kurutulmuş örneğin ağırlığı(g)}}{\text{Örnek ağırlığı(g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

#### 3.2.3.2 Toplam kül miktarı tayini

Örneklerdeki toplam kül miktarı AOAC 923.03 metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (AOAC, 2002). Yaklaşık 3,5 gram örnek porselen krozelere tartılmış, sonrasında örnekler 16 saat boyunca  $550^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki kül fırınında bekletilmiştir. Süre sonunda kül fırınından alınan örnekler desikatörde soğutularak tartılmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Kül miktarı aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{Kül} = \frac{\text{Kül ağırlığı (g)}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

#### 3.2.3.3 Toplam protein miktarı tayini

Örneklerin toplam protein miktarları AOAC 920.87 metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (AOAC, 2002). Yaklaşık 1 gram örnek yakma balonuna alınmış, üzerine 10 gram katalizör (10 gr potasyum hidroksit + 0.3 gr bakır sülfat) ile 25 ml derişik sülfirik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) eklenmiştir. Yakma işlemine sıcaklık  $420^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaştıktan sonra yaklaşık yarım saat daha devam edilmiş ve örnekler oda sıcaklığına getirilmiştir. Distilasyon ve titrasyon aşamaları sonunda elde edilen sarfiyat kaydedilerek toplam azot miktarının 5.7 ile çarpılması sonucu protein miktarı elde edilmiştir. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Protein miktarı aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%N = \frac{(V_2 - V_1) \text{ ml} \times \text{Normalite} \times 0,014 \text{ (g) azot} \times 100}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \quad \% \text{Protein} = \%N \times 5,70 \quad (3.3)$$

V<sub>1</sub>: kör için 0,2 N HCl sarfiyatı (ml)

V<sub>2</sub>: örnek için 0,2 N HCl sarfiyatı (ml)

Normalite: HCl çözeltisinin gerçek normalitesi

### 3.2.3.4 Toplam yağ miktarı tayini

Örneklerdeki toplam yağ miktarı tayini Gerhardt Soxtherm Otomatik Yağ Tayin Cihazı kullanılarak AOAC (1984) metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 3 gram örnek filtre kağıdına tartılıp sıkıca sarıldıktan sonra kartuş içerisine yerleştirilmiştir. Çözücü olarak 150 ml hekzan kullanılarak ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır. Cam tüpte biriken sıvı evaporasyon sistemine aktarılıp hekzan uçurulduktan sonra kalan yağ miktarı gravimetrik olarak ölçülmüştür. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Yağ miktarı aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{Yağ} = \frac{\text{Yağ ağırlığı (g)}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (3.4)$$

### 3.2.4 Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalara uygulanan analizler

#### 3.2.4.1 Toplam nişasta ve dirençli nişasta miktarı tayini

Dirençli ve toplam nişasta miktarı tayini için AOAC 2002.02 metodu ile AACC 32-40.01 (kod:140307-1) metodu esas alınarak oluşturulan Megazyme Dirençli Nişasta Analiz Kiti (Megazyme Int., İrlanda) kullanılmıştır. İlk aşamada 100 mg nişasta 15 ml'lik polipropilen santrifüj tüplerine tartılmış ve 4 ml enzim çözeltisi ( $\alpha$ -amilaz+amiloglukozidaz) eklenerek çalkalamalı su banyosunda, yatay konumda, 37°C'de 16 saat inkübe edilmiştir. Belirtilen süre sonunda santrifüj tüpleri su banyosundan alınmış ve tüp içerisine 4 ml etanol (%99'luk) eklenip karıştırılarak 2000 g'de 10 dakika santrifüjlenmiştir.

Dirençli olmayan nişasta kısmının hesaplanabilmesi için; santrifüjlemeden sonra üst faz behere alınmış ve katı kısma 8 ml %50'lik etanol eklenerek kuvvetlice karıştırılmış ve santrifüjlenmiştir. %50'lik etanolle yıkama işlemi bir kez daha tekrarlandıktan

sonra ayrılan üst fazlar beherde birleştirilmiştir. Beherdeki sıvı üzerine bir miktar sodyum asetat tamponu (pH=4,5) eklenmiş ve karışım 100 ml'lik balonjojeye alınarak hacim tampon çözeltiyle tamamlanmıştır. Bu sıvıdan alınan 0,1 ml örneğe 10 µl amiloglukozidaz (300 U/ml) eklendikten sonra 50°C'deki su banyosunda 20 dakika bekletilmiş, ardından 3 ml GOPOD ilave edilip aynı koşullardaki inkübe edilmiştir. Süre sonunda spektrofotometrede okuma yapılmıştır.

Dirençli nişasta miktarını belirlemek için ise; tüpteki katı kısma 2 ml 2 M KOH ve manyetik balık eklenmiş, karışım manyetik karıştırıcı üzerindeki buz banyosunda 20 dakika inkübe edilmiştir. Süre sonunda karışıma 8 ml 1,2 M sodyum asetat tamponu (pH=3,8) ve 0,1 ml amiloglukozidaz (3300 U/ml) eklenmiş ve tüpler 50°C'deki su banyosunda 10 dakikada bir karıştırılmak suretiyle toplam 30 dakika inkübe edilmiştir. Su banyosundan alınan tüpler 1500 g'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Üst kısımdaki sıvıdan 0,1 ml alınıp üzerine 3 ml GOPOD eklenmiş ve tüpler 50°C'deki su banyosunda 20 dakika inkübe edilmiştir. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Dirençli nişasta miktarı hesaplanırken aşağıda verilen denklemler kullanılmıştır:

$$\text{Dirençli nişasta (\%)} = \frac{\Delta E_1 \times F \times 9,27}{W} \quad (3.5 a)$$

$$\text{Dirençli olmayan kısım (\%)} = \frac{\Delta E_2 \times F \times 90}{W} \quad (3.5 b)$$

$$\text{Toplam nişasta (\%)} = \text{Dirençli nişasta (\%)} + \text{Dirençli olmayan kısım (\%)} \quad (3.5 c)$$

$\Delta E_1$ : kör numuneye karşı okunan absorbens (dirençli nişasta için)

$\Delta E_2$ : dirençli olmayan nişasta için kör numuneye karşı okunan absorbens

F: 100/GOPOD absorbensı

W: [tartılan numune miktarı\*(100-nem içeriği)\*100]

\*9,27 ve \*90: deneysel çevirme katsayıları

#### 3.2.4.2 Nişasta sindirilebilirliği

Hızlı ve yavaş sindirilebilen nişasta miktarı tayini Kittipongpatana ve Kittipongpatana (2013)'nın metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Yöntem Megazyme AOAC 2002.02 ile AACC 32-40.01 (kod:140307-1) prosedürünü esas alarak oluşturulmuştur. Hızlı sindirilen nişasta (HSN) miktarı tayininde ilk olarak 100 mg nişasta 15 ml'lik polipropilen santrifüj tüplerine tartılmış ve 4 ml enzim çözeltisi ( $\alpha$ -amilaz+amiloglukozidaz) eklenerek çalkalamalı su banyosunda, yatay konumda,

37°C'de 20 dakika inkübe edilmiştir. Belirtilen süre sonunda santrifüj tüpleri su banyosundan alınmış ve tüp içerisine 4 ml etanol (%99'luk) eklenip karıştırılarak 2000 g'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjlemeden sonra üst faz behere alınmış ve katı kısma 8 ml %50'lik etanol eklenerek kuvvetlice karıştırılmış ve santrifüj işlemi tekrarlanmıştır. %50'lik etanolla yıkama işlemi bir kez daha tekrarlandıktan sonra ayrılan üst fazlar beherde birleştirilmiştir. Beherdeki sıvı üzerine bir miktar sodyum asetat tamponu (pH=4,5) eklenmiş ve karışım 100 ml'lik balonjojeye alınarak hacim tampon çözeltiyle tamamlanmıştır. Bu sıvıdan alınan 0,1 ml örneğe 10 µl amiloglukozidaz (300 U/ml) eklendikten sonra 50°C'deki su banyosunda 20 dakika bekletilmiş, ardından 3 ml GOPOD eklenerek aynı koşullardaki su banyosuna koyulmuştur. Süre sonunda spektrofotometrede okuma yapılmıştır.

Yavaş sindirilen nişasta tayininde; nişastaya enzim ( $\alpha$ -amilaz+amiloglukozidaz) eklendikten sonra 37°C'de 120 dakika inkübasyon yapılmış ve analize yukarıda anlatıldığı gibi devam edilmiştir. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Hesaplamalarda aşağıda eşitlikler kullanılmıştır:

$$\text{HSN (\%)} = \frac{G_{20} \times 0,9 \times F \times 100}{W} \quad (3.6 \text{ a})$$

$$\text{YSN (\%)} = \frac{(G_{120} - G_{20}) \times 0,9 \times F \times 100}{W} \quad (3.6 \text{ b})$$

HSN: Hızlı sindirilen nişasta

YSN: Yavaş sindirilen nişasta

G<sub>20</sub>: 20 dk'lık inkübasyondan sonra serbest kalan glukozun absorbansı

G<sub>120</sub>: 120 dk'lık inkübasyondan sonra serbest kalan glukozun absorbansı

F: 100/ GOPOD absorbansı

W:[tartılan örnek miktarı\*(100-nem içeriği)/100]

0,9 sayısı deneysel bir faktör olarak monosakkaritlerin polisakkaritlere dönüşümü amacıyla kullanılmaktadır (Güzel ve Sayar, 2010).

### 3.2.4.3 Amiloz-Amilopektin miktarı tayini

Amiloz-Amilopektin tayini Megazyme Amiloz-Amilopektin Analiz Kiti (kod:140609-2) kullanılarak (Megazyme Int., İrlanda) gerçekleştirilmiştir. İlk olarak cam tüplere tartılan nişasta üzerine DMSO (dimetilsülfoksit) eklenip, iyice karıştırılmış ve kaynar su banyosuna koyulmuştur. Nişastanın DMSO içinde tamamen dağılmış olabilmesi için tüpler arada bir vortekslenmiştir. %95'lik etanol ilavesiyle

lipidler çözündürülmüş, santrifüjlemeyle de uzaklaştırılmıştır. Asetat/tuz solüsyonunda tekrardan çözündürülen örneğe Con-A eklenerek amilopektin çöktürülmüş ve santrifüjlemeyle ortamdan uzaklaştırılmıştır. Santrifüjlemeden sonra üstte biriken sıvı amiloz miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Amiloz ve toplam nişasta enzimatik olarak D-glukoza hidroliz edilerek, glukozoksidaz/peroksidaz kullanılarak kolorimetrik olarak belirlenmiştir. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplama aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır.

$$\text{Amiloz (\%)} = \frac{\text{Con-A sıvısının absorbansı}}{\text{Toplam nişasta kısmının absorbansı}} \times 66,8 \quad (3.7)$$

#### **3.2.4.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal özelliklerin belirlenmesi**

Diferansiyel taramalı kalorimetre ile jelatinizasyon sıcaklığı tayini Hughes ve diğ. (2009)'nin metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 6 mg örnek 0.1 mg hassasiyetle DSC alüminyum tavacık içerisine tartılmış, üzerine 15 µl distile su ilave edilip tavacıklar hermetik olarak kapatılmıştır. Kapatılmış tavacıklar oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek örneklerin nem oranı dengelenmiştir. Analizde ısıtma hızı 10°C dak<sup>-1</sup> olmak üzere tarama sıcaklığı aralığı 30-130°C seçilerek ölçümler yapılmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.4.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile moleküler yapının aydınlatılması**

Karabuğday, doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalar karbon kullanılarak sivri uçlu alüminyum aparata yapıştırılmıştır. Yüzeydeki fazla örnek yüksek basınçlı hava ile uzaklaştırılmış ve ardından örnekler altın-palladyum ile kaplanmıştır (Quorum SC7620, Quorum Teknoloji LTD, Kent, Birleşik Krallık). Hazırlanan örnekler taramalı elektron mikroskobunda 800-1000-4000-10000 ve 20000X oranında büyütülerek görüntülenmiştir (FEI Quanta 250 Company, Hillsboro, Oregon, Amerika). SEM çalışmaları İstanbul Teknik Üniversitesi MEMTEK laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.4.6 XRD cihazıyla X-ışını difraksiyon deseninin ve kristal oranının belirlenmesi**

Örneklerin X-ışını difraksiyon desenleri ve kristal yoğunluklarının belirlenmesinde Zhou ve diğ. (2009)'nin metodu esas alınmıştır. İlk olarak örnekler özel bir kaplayıcı

kullanılarak 160 mesh'lik elekten geçecek şekilde pülverize edilmiştir. Analiz Phillips X'Pert Pro, X-ışını kırınım cihazı (PANalytical, Hollanda) kullanılarak, (45 kV, 40 mA, Cu-K $\alpha$  ışıma, dalga boyu  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) koşullarında gerçekleştirilmiştir. Örnekler, 1°/dak hızında 10°-35° arasında (2 $\Theta$ ) oda sıcaklığında taranmıştır. Kristal yoğunluğu integral hesabıyla elde edilmiştir. XRD çalışmaları İstanbul Teknik Üniversitesi, Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.4.7 RVA cihazıyla vizkozite ölçümleri tayini

Mikro-visko analizör (Rapid Visco Analyzer: RVA; RVA-4500, Pertern Instruments, İsveç) ile örneklerin suda ısıtma-soğutma sırasındaki davranışlarının incelenmesi için %14 nem esasına göre 3,5 gram örnek kullanılmıştır (AACCI 76-21.01). Örnek, cihazın alüminyum kabına tartılmış olan saf su üzerine ilave edilip karıştırıcı palet yerleştirildikten sonra cihaza konularak, cihaza ait Standart 1 profili kullanılarak RVA özellikleri belirlenmiştir. RVA çalışmaları Kayseri Abdullah Gül Üniversitesi Teknopark-4 laboratuvarında yapılmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılacak su ve örnek miktarları sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir:

$$M_2 = \frac{(100-14) \times M_1}{(100-W_1)} \quad \text{ve} \quad W_2 = 25 + (M_1 - M_2) \quad (3.8)$$

$M_1$  = %14 nem esasına göre tartılması gereken örnek miktarı (g)

$M_2$  = nem miktarına göre düzeltilmiş örnek miktarı (g)

$W_1$  = örneğin nem miktarı (%)

$W_2$  = düzeltilmiş su miktarı (g)

**Çizelge 3.1** : RVA Standart 1 profilinde sıcaklık-hız değişimi (Qian ve Kuhn, 1999).

| Süre<br>Saat:Dak:Sn | Kriter   | Değer   |
|---------------------|----------|---------|
| 00:00:00            | Sıcaklık | 50°C    |
| 00:00:00            | Hız      | 960 rpm |
| 00:00:10            | Hız      | 160 rpm |
| 00:01:00            | Sıcaklık | 50°C    |
| 00:04:42            | Sıcaklık | 95°C    |
| 00:07:12            | Sıcaklık | 95°C    |
| 00:11:00            | Sıcaklık | 50°C    |
| 00:13:00            | Sıcaklık | 50°C    |

### 3.2.4.8 Fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesi

#### 3.2.4.8.1 Su tutma kapasitesinin tayini

Su tutma kapasitesinin tayini Reddy ve diğ. (2013)'nin metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 15 ml'lik santrifüj tüpüne 0.5 gr örnek tartılıp üzerine 6 ml distile su eklenmiştir. Tüpler vortekslendikten sonra 30°C'deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Bu süre sonunda 3000 g'de 10 dakika santrifüjleme yapılmış ve üstte biriken sıvı kısım petri kaplarına alınarak 105°C'de 4 saat kurutulmuştur. Kurutmanın ardından tartım alınarak sıvı kısımdaki çözünmüş madde miktarı belirlenmiştir.

Üstte biriken sıvı petri kabına alındıktan sonra tüpte kalan yaş kalıntının tartımı alınmış ve su absorplama kapasitesinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplama aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$\text{Su tutma(g/g)} = \frac{\text{Yaş kalıntı miktarı (g)}}{\text{Tartılan örnek miktarı (g)} - \text{Çözünmüş madde miktarı (g)}} \quad (3.9)$$

#### 3.2.4.8.2 Şişme kuvvetinin ve suda çözünürlük indeksinin tayini

Şişme kuvveti ve suda çözünürlük tayini Reddy ve diğ. (2013)'nin metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 0.2 gr örnek üzerine 20 ml distile su eklenmiş, oluşan süspansiyon 85°C'deki su banyosunda her 5 dakikada bir karıştırılmak üzere toplam 30 dakika bekletilmiştir. Oluşan nişasta jeli 2200 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiş ve üstte biriken sıvı petri kabına alınarak 105°C'de 4 saat kurutulmuştur. Kurutmanın ardından tartım alınarak sıvı kısımdaki çözünmüş nişasta miktarı belirlenmiştir. Tüpte kalan sediment ağırlığı kaydedilerek şişme gücü hesaplanmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda aşağıdaki formüller kullanılmıştır:

$$\text{Şişme kuvveti (g/g)} = \frac{\text{Sediment miktarı (g)}}{\text{Tartılan örnek miktarı (g)} - \text{Çözünen nişasta miktarı (g)}} \quad (3.10)$$

$$\text{Suda çözünürlük (\%)} = \frac{\text{Sıvı kısımda çözünmüş madde miktarı (g)}}{\text{Tartılan örnek miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.11)$$

#### 3.2.4.8.3 Yağ tutma miktarının tayini

Yağ tutma ve emülsiyon kapasitesi tayini Abdul-Hamid ve diğ. (2000)'nin metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Yağ tutma analizi için; 50 ml'lik santrifüj tüpüne 4 gram örnek tartılıp üzerine 20 ml mısır yağı eklenmiştir. Oluşan süspansiyon her 5 dakikada bir 30 saniye boyunca karıştırılmış ve bu işlem toplam 30 dakika sürmüştür. Hemen ardından tüpler 1600 g'de 30 dakika santrifüjlenmiş ve üstte biriken yağ, darası alınan boş bir tüpe aktarılmıştır. Buradan serbest kalan yağ miktarı bulunmuştur. Tüpün dibinde kalan yağlı sediment miktarı da tartılarak kaydedilmiştir. Yağlı sediment miktarından başlangıçta tartılan numune miktarı çıkarılarak absorbe edilen yağ miktarı hesaplanmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Yağ tutma miktarının (g/g) hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$\text{Yağ tutma} = \frac{\text{Yağlı sediment ağırlığı (g)} - \text{Başlangıçta tartılan numune ağırlığı (g)}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \quad (3.12)$$

#### 3.2.4.8.4 Emülsiyon kapasitesinin tayini

Emülsiyon kapasitesi analizi için; 50 ml'lik santrifüj tüpüne 1,4 gram örnek tartılıp üzerine 18,6 ml saf su eklenmiştir. Oluşan süspansiyona (%7'lik) 20 ml mısır yağı ilave edilip karıştırıcıda yüksek devirde 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Emülsiyon yapı bozulmadan tekrardan tüplere aktarılmış ve 3000 g'de 5 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüjlemeden sonra emülsifiye faz hacmi toplam sıvı hacmine oranlanarak emülsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$\text{Emülsiyon kapasitesi (\%)} = \frac{\text{Emülsifiye faz hacmi (ml)}}{\text{Toplam sıvı hacmi (ml)}} \times 100 \quad (3.13)$$

#### 3.2.4.9 Nişasta örneklerinin sinerezis oranlarının tayini

Sinerezis analizi Singh ve diğ. (2004)'nin metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 50 ml'lik santrifüj tüpüne 1 gram örnek tartılıp üzerine 49 ml saf su eklenmiştir. Oluşan süspansiyon (%2'lik) 85°C'deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda tüpler buzlu su banyosuna alınarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına getirilmiştir. Hazırlanan örnekler 4°C'de ayrı ayrı 24, 48 ve 120 saat depolanmıştır. 24 saat sonra tüpler 3200 rpm'de 20 dakika santrifüjlenmiş, ayrılan su miktarı

belirlenmiştir. Ayrıca tüpte kalan sediment miktarı da kaydedilmiştir. Santrifüjleme işlemi ve ardından ayrılan suyun tartımı 48. ve 120. saat sonunda aynı şekilde uygulanmıştır. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Hesaplamada aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$\text{Sinerezis (g/g)} = \frac{\text{Serbest kalan su miktarı (g)}}{\text{Sediment miktarı (g)}} \quad (3.14)$$

#### **3.2.4.10 Nişasta örneklerinin bulanıklık oranlarının tayini**

Bulanıklık analizi Singh ve diğ. (2004)'nin metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. 50 ml'lik santrifüj tüpüne 0,5 gram nişasta tartılıp üzerine 49,5 ml saf su eklenmiştir. Hazırlanan nişasta süspansiyonu (%1'lik) 90°C'deki su banyosunda 1 saat bekletilmiştir. Bu süre içerisinde tüpler 15 dakikada bir su banyosundan çıkarılıp vortekslenmiş ve tekrar geri koyulmuştur. Tüpler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 30°C'deki su banyosunda 1 saat tutulmuş ve sıcaklık dengelenmiştir. Örnekler 5 gün boyunca 4°C'de depolandıktan sonra her 24 saatte bir 640 nm'de spektrofotometrede saf suya karşı absorban ölçülmüştür.

### **3.3 İstatistiksel Analiz**

Çalışmada elde edilen veriler Microsoft Excel çalışma sayfasında hesaplanmış ve istatistiksel değerlendirmelerde SPSS (version 21.0 for Windows) paket programı kullanılmıştır. Örneklerle uygun olarak hesaplanan veriler varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiş ve sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma şeklinde ifade edilmiştir. Ortalamalar arasında istatistiksel olarak ( $p < 0,05$ ) önemli derecede fark görüldüğünde Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi yapılarak birbirinden farklı olan gruplar belirlenmiştir. Denemeler iki işlem iki tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Karabuğday Ununun ve Doğal Nişastanın Kompozisyon Özellikleri

Karabuğday ununun ve doğal nişastanın kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’de verilmiştir. Karabuğday unu; %12,09 nem, %1,83 kül, %2,41 yağ, %10,37 protein ve %63,78 nişasta içermektedir. Mazza ve Oomah (2003) yaptıkları çalışmada üç farklı türdeki karabuğdayın kompozisyon özelliklerini incelemiş ve birbirleriyle karşılaştırmışlardır. Karabuğdayların nem içeriğinin %10,1-16,2; kül içeriğinin %1,39-1,85; yağ içeriğinin %2,1-2,16; protein içeriğinin %11,9-14,6 ve nişasta içeriğinin %59-70 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada tespit edilen nem, kül ve nişasta değerleri literatürde verilen aralıkta bulunduğundan sonuçlar daha önce bulunan değerlerle uyumlu görünmektedir. Analizlenen karabuğday numunesinin yağ oranı verilen değerden biraz yüksek, protein oranı ise biraz düşüktür. Bu farklılığın varyete farklılığından ileri gelebileceği düşünülmektedir.

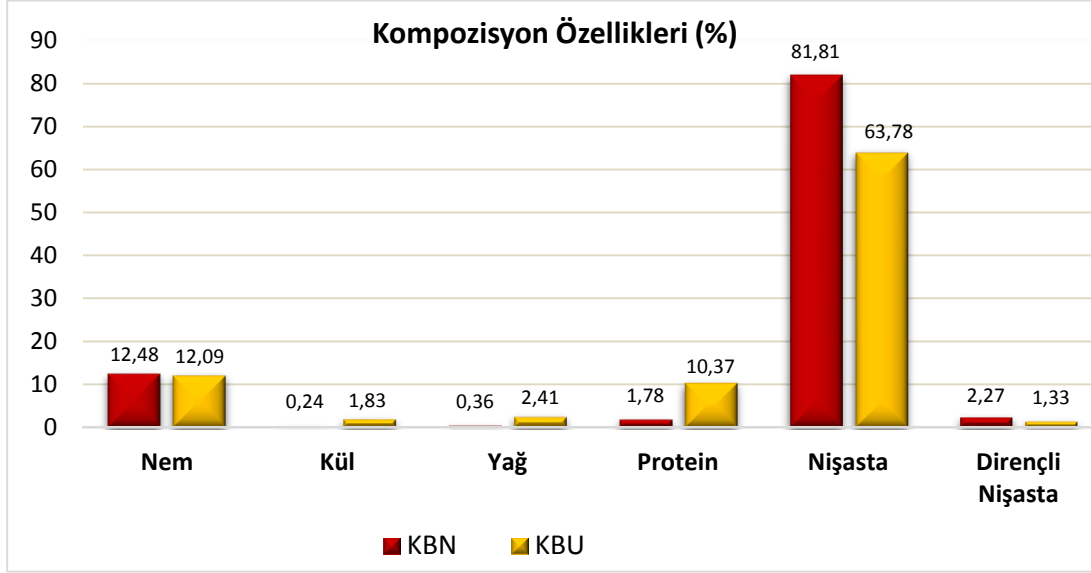
**Çizelge 4.1 :** Karabuğday ununun ve nişastasının kompozisyon özellikleri (%).

| Örnek | Nem                     | Kül                    | Yağ                    | Protein                 | Nişasta                 |
|-------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| KBN   | 12,48±0,61 <sup>a</sup> | 0,24±0,06 <sup>b</sup> | 0,36±0,03 <sup>b</sup> | 1,78±0,04 <sup>b</sup>  | 81,81±0,43 <sup>a</sup> |
| KBU   | 12,09±0,05 <sup>a</sup> | 1,83±0,04 <sup>a</sup> | 2,41±0,24 <sup>a</sup> | 10,37±0,00 <sup>a</sup> | 63,78±0,04 <sup>b</sup> |

Değerler paralel analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır (p<0.05).

Bonafaccia ve diğ. (2003) yaygın olarak bilinen ve tatar karabuğday türleriyle yaptıkları çalışmada ürünlerin kimyasal kompozisyonlarını karşılaştırmışlardır. Bu çalışmaya göre; yağ oranı %2,81-2,88; protein oranı %11,1-11,7; nişasta oranı da %55,8-57,4 olarak saptanmıştır. Çalışmamızda tespit edilen nişasta içeriği literatürde verilen değerden daha yüksek, yağ ve protein içeriği ise daha düşüktür. Qin ve diğ. (2010)’nin iki farklı karabuğdayla yaptıkları çalışmada nişasta içeriği %70,22-73,69; kül içeriği %2,17-2,38; yağ içeriği %2,73-2,86; protein içeriği %10,32-10,50 olarak bulunmuştur. Çalışmada saptanan protein ve yağ değerleri literatürde verilen değerlerle uyumludur. Karabuğdayın bileşimindeki farklılıkların ürünün çeşidine ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişebileceği belirtilmiştir (Mazza ve Oomah, 2003).

Tez kapsamında izole edilen karabuğday nişastası; %12,48 nem, %0,24 kül, %0,36 yağ, %1,78 protein ve %81,81 nişasta içermektedir. Li ve diğ. (2014) yaptıkları araştırmada karabuğday nişastasının %90,9 nişasta, %0,6 yağ, %0,43 protein ve %0,39 kül içerdiğini bulmuşlardır. İzole edilen karabuğday nişastasının yağ, kül ve nişasta içeriği literatürde tespit edilen değerlerden daha düşük, protein içeriği ise biraz daha yüksektir.



**Şekil 4.1 :** Karabuğday ununun ve nişastasının kompozisyon özellikleri (%).

Christa ve diğ. (2009) izole ettikleri karabuğday nişastasının %90,2 nişasta, %1,15 protein ve %0,23 kül içerdiğini saptamışlardır. Bu çalışmada bulunan kül miktarı literatürde verilen değerle benzer olup, protein içeriği biraz daha yüksek, nişasta içeriği ise biraz daha düşüktür. Nişastanın kimyasal kompozisyonu izolasyon tekniğine ve saflaştırma işlemlerine bağlı olarak değişebilmektedir.

#### 4.2 Karabuğday, Doğal Nişasta ve İşlem Görmüş Nişastaların Toplam Nişasta ve Dirençli Nişasta Miktarları

Karabuğday nişastası ve işlem görmüş nişastaların (HMT-ANN nişastaları) dirençli nişasta (DN), sindirilebilen nişasta ve toplam nişasta oranları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde doğal nişastanın DN içeriğiyle işlem görmüş nişastaların DN içeriği arasında istatistiksel açıdan önemli derecede farklılık olduğu görülmektedir ( $p < 0.05$ ). Doğal nişastanın DN içeriği %2,27 olarak belirlenmiş ve bu değer HMT işleminden sonra 2,5; ANN işleminden sonra 2 katına çıkmıştır. Buna göre uygulanan hidrotermal işlemlerin nişastanın DN içeriğini arttırdığı söylenebilir.

**Çizelge 4.2 :** Doğal ve işlem görmüş nişastaların dirençli, sindirilebilen ve toplam nişasta içerikleri (%)

| Örnek | Dirençli nişasta (DN)  | Sindirilebilen nişasta  | Toplam nişasta          |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| KBN   | 2,27±0,04 <sup>c</sup> | 79,06±0,17 <sup>a</sup> | 81,34±0,22 <sup>a</sup> |
| HMT   | 5,57±0,39 <sup>a</sup> | 76,57±0,99 <sup>b</sup> | 82,14±1,27 <sup>a</sup> |
| ANN   | 4,50±0,30 <sup>b</sup> | 77,19±0,92 <sup>b</sup> | 81,69±0,67 <sup>a</sup> |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır (p<0.05).

Literatürde mevcut çalışmalar incelendiğinde; HMT işleminden sonra nişastanın DN içeriğinin genellikle arttığı görülmüştür. Chung ve diğ. (2009a) doğal ve jelatinize haldeki mısır, mercimek ve bezelye nişastalarına %30 nemde 100 ve 120°C’de 2 saat HMT işlemi uygulamışlar ve işlemlerden sonra bütün nişastaların DN miktarının arttığını belirtmişlerdir.

Li ve diğ. (2011) maş fasulyesi nişastasına değişik nem oranlarında 120°C’de 12 saat HMT işlemi uygulamışlar ve bütün işlemlerden sonra dirençli nişasta içeriğinin başlangıca göre arttığını belirtmişlerdir.

Sankhon ve diğ. (2014) nemli-ısıl işlemin Afrika keçiyoynuzu nişastası üzerindeki etkisini araştırmışlardır. HMT işleminde; nişastaların nem oranı %15-20-25-30’a ayarlanıp hazırlanan örnekler 110°C’de 16 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. HMT işleminden sonra bütün örneklerin DN içeriğinin arttığı bildirilmiştir.

**Çizelge 4.3 :** Karabuğday unu ve nişastasının dirençli, sindirilebilen ve toplam nişasta oranları (%).

| Örnek | Dirençli nişasta oranı | Sindirilebilen nişasta  | Toplam nişasta oranı    |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| KBN   | 2,27±0,04 <sup>a</sup> | 79,06±0,17 <sup>a</sup> | 81,34±0,22 <sup>a</sup> |
| KBU   | 1,33±0,02 <sup>b</sup> | 62,44±0,02 <sup>b</sup> | 63,78±0,04 <sup>b</sup> |

Değerler paralel analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır (p<0.05).

Karabuğday ve doğal nişastanın dirençli nişasta, sindirilen nişasta ve toplam nişasta miktarları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Karabuğday ve doğal nişastanın DN içerikleri sırasıyla; %1,33 ve %2,27’dir. Ackar ve diğ. (2010) iki tür buğdaydan izole edilen nişastaların dirençli nişasta miktarlarını kıyaslamışlar ve DN oranını arttırmaya çalışmışlardır. Araştırmada buğday nişastalarının %0,49 ve %0,60 DN içerdikleri belirtilmiştir. Bu çalışmada izole edilen karabuğday nişastasının DN içeriği literatürde bahsedilen tahılın DN içeriğinden daha yüksektir.

#### 4.3 Karabuğday Nişastası Örneklerinin Sindirilebilirlik Oranları

Karabuğday nişastasına çeşitli koşullar altında HMT ve ANN işlemleri uygulanmış ve işlem gören nişastaların dirençli (DN), yavaş sindirilebilen (YSN) ve hızlı sindirilebilen (HSN) nişasta oranları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Her iki işlemten sonra DN içeriği ve YSN içeriği artmış, HSN içeriği ise azalmıştır. Doğal ve işlem görmüş nişastaların DN ve YSN içeriklerinin istatistiksel açıdan birbirinden önemli düzeyde farklı olduğu saptanmıştır ( $p<0.05$ ). Bununla birlikte doğal nişastanın HSN içeriğinin işlem görmüş nişastaların HSN içeriğinden önemli düzeyde farklı olduğu ( $p<0.05$ ), işlem görmüş nişastaların HSN içeriklerinin arasında ise istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı tespit edilmiştir ( $p>0.05$ ).

**Çizelge 4.4 :** Nişasta örneklerinin sindirilebilirlik oranları (%).

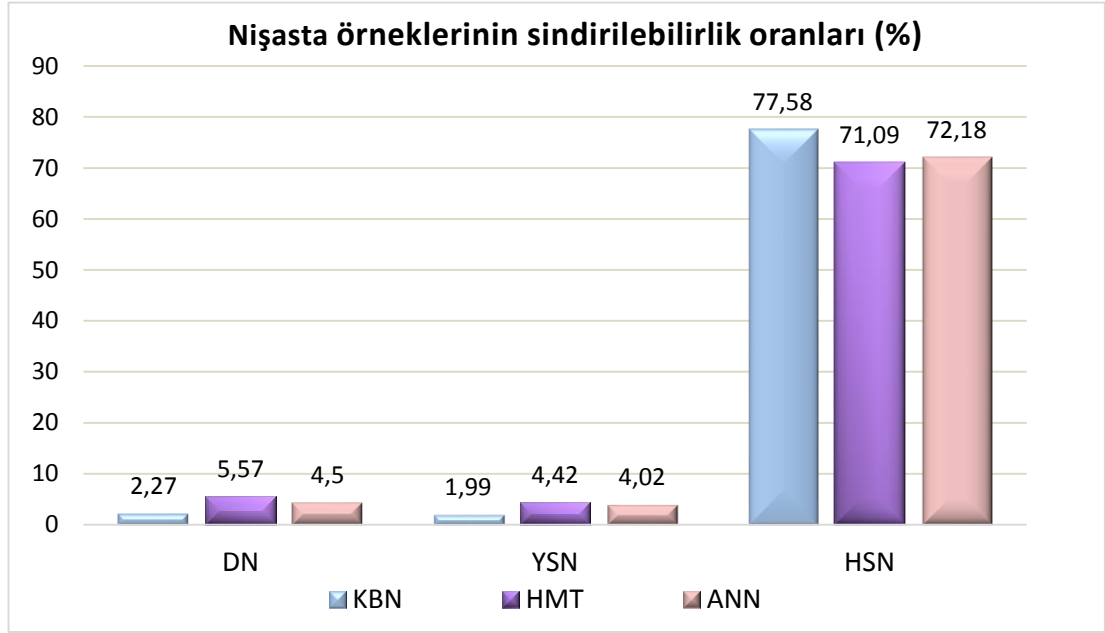
| Örnek | DN (%)                 | YSN (%)                | HSN (%)                 |
|-------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| KBN   | 2,27±0,04 <sup>c</sup> | 1,99±0,23 <sup>c</sup> | 77,58±1,23 <sup>a</sup> |
| HMT   | 5,57±0,39 <sup>a</sup> | 4,42±0,15 <sup>a</sup> | 71,09±0,77 <sup>b</sup> |
| ANN   | 4,50±0,30 <sup>b</sup> | 4,02±0,16 <sup>b</sup> | 72,18±1,38 <sup>b</sup> |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması  $\pm$  standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır ( $p<0.05$ ).

Chung ve diğ. (2009a) doğal ve jelatinize haldeki mısır, mercimek ve bezelye nişastalarına HMT ve ANN işlemleri uygulamışlar ve işlemlerden sonra bütün nişastaların DN-HSN miktarlarının arttığını, YSN miktarının ise azaldığını belirtmişlerdir. Aynı bilim adamları 2009b’da normal mısır nişastasıyla çalışmışlar ve uygulanan HMT ve ANN işlemlerinin HSN oranını arttırdığını, YSN ve DN oranını ise azalttığını belirtmişlerdir. 2010’da mercimek, fasulye ve bezelye nişastalarıyla yaptıkları çalışmada ise; ANN ve HMT işlemleri bütün nişastalarda YSN oranını artırmış, DN oranını azaltmıştır. HSN oranı ise bezelye ve mercimek nişastalarında artmış, fasulye nişastasında azalmıştır. Bir de bu nişastalar jelatinize edildikten sonra HMT ve ANN uygulanmış, işlemten sonra bu nişastaların HSN oranı azalırken YSN ve DN oranı artmıştır.

Wang ve diğ. (2013) çalışmalarında bezelye nişastasına ANN işlemi uygulamışlar ve işlemten sonra YSN ve HSN oranlarının arttığını, DN oranının ise azaldığını belirtmişlerdir.

Brumovsky ve Thompson (2001) ANN işleminin yüksek amilozlu mısır nişastası üzerindeki etkisini incelemişler ve işlemten sonra nişastanın DN miktarının arttığını belirtmişlerdir.



**Şekil 4.2 :** Doğal ve işlem görmüş nişastaların sindirilebilirlik oranları (%).

Zeng ve diğ. (2015) vaksi pirinç nişastasına HMT ve ANN işlemlerini uygulayıp nişasta sindirilebilirliğinde meydana gelen değişimi incelemiştir. ANN işleminden sonra HSN oranı artarken, YSN ve DN oranı azalmıştır. HMT işleminden sonra ise HSN ve DN oranı azalmış, YSN oranı artmıştır.

Shin ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada tatlı patates nişastasına HMT işlemi uygulayıp örneklerin jelatinizasyon ve sindirilebilirlik özelliklerindeki değişimi incelemiştir. Bu amaçla örnekler %20-50-90 nem içerikleri ile 40-55-100°C de 12 saat ısıtılıp işleme tabi tutulmuştur. %50 ve %90 nem değeri ile 55°C de ve 100°C de ısıtılıp işlem gören bütün nem içeriğindeki örneklerin pik sıcaklıkları, doğal nişastaya göre daha yüksek olduğu fakat entalpi değerlerinin doğal nişastaya oranla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. İşlemlerden sonra YSN ve DN içeriğinin arttığı ve en yüksek YSN miktarının (%31,0) %50 nemde-55°C'de gerçekleştirilen ısıtılıp işlemle elde edildiği belirtilmiştir.

Bu çalışmada uygulanan işlemlerin DN içeriği üzerindeki etkisi literatürde paylaşılan işlem etkisiyle tutarlılık göstermektedir.

#### 4.4 Karabuğday Nişastası Örneklerinin Amiloz-Amilopektin Oranları

Doğal ve işlem görmüş nişastaların amiloz oranları Çizelge 4.5 ve Şekil 4.3'de verilmiştir. Bulunan değerlere bakıldığında özellikle ANN işleminin amiloz içeriğini

farklı yönde etkilediği görülmektedir. Nişastanın amiloz içeriği HMT işlemiyle artmış, ancak bu artış istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ( $p>0.05$ ). ANN işlemi ise nişastanın amiloz içeriğini istatistiksel açıdan önemli olacak düzeyde azaltmıştır ( $p<0.05$ ). ANN uygulanmış nişastaların amiloz içeriğinin azalmasının sebebi, işlem aşamasında bir miktar amilozun çözünmesi ve santrifüjlemeden sonra da süzüntü içerisinde ortamdan uzaklaştırılmasına bağlanmaktadır (Wang ve diğ. 2013).

**Çizelge 4.5 :** Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastaların amiloz-amilopektin içerikleri.

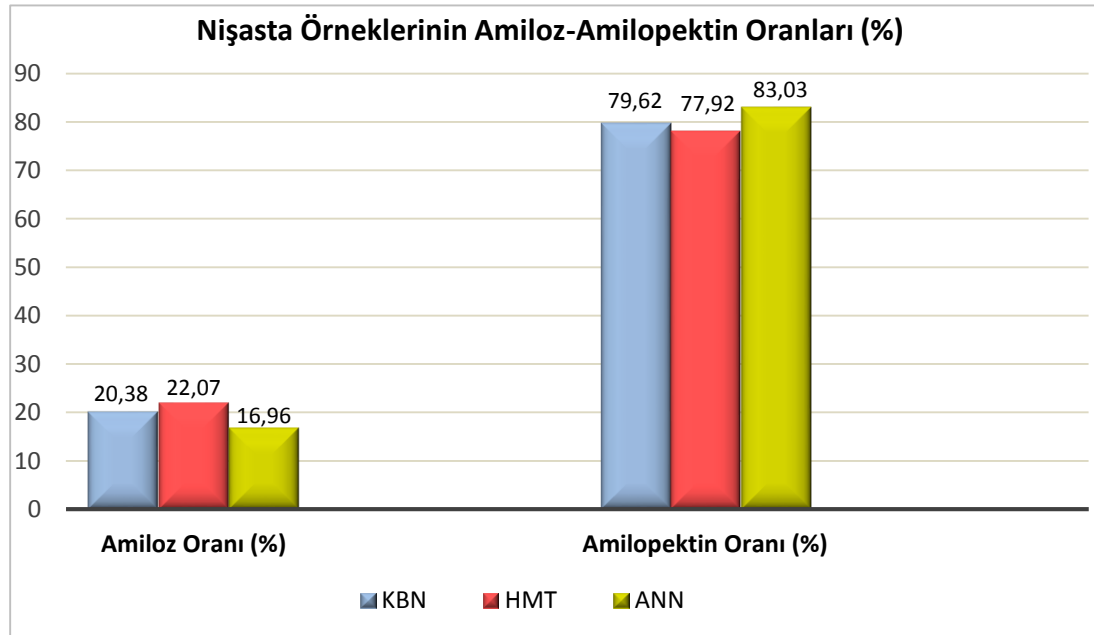
| Örnek | Amiloz oranları (%)     | Amilopektin oranları (%) |
|-------|-------------------------|--------------------------|
| KBN   | 20,38±0,35 <sup>a</sup> | 79,62±0,35 <sup>b</sup>  |
| HMT   | 22,07±2,00 <sup>a</sup> | 77,92±2,00 <sup>b</sup>  |
| ANN   | 16,96±0,50 <sup>b</sup> | 83,03±0,50 <sup>a</sup>  |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır ( $p<0.05$ ).

Chung ve diğ. (2009b) normal mısır nişastasıyla çalışmış ve uygulanan HMT ve ANN işlemlerinin amiloz içeriğini çok az düzeyde azalttığını tespit etmişlerdir.

Li ve diğ. (2011) maş fasulyesi nişastasına değişik nem oranlarında HMT işlemi uygulamışlar ve bütün işlemlerden sonra amiloz içeriğinin arttığını bildirmişlerdir.

Literatürde karabuğday nişastasının amiloz içeriğinin %15-52 arasında değiştiği bildirilmiştir (Mazza ve Oomah, 2003). Çalışmamızda tespit edilen değerin literatürde verilen değerle uyumlu olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.3 :** Doğal ve işlem görmüş nişastaların amiloz-amilopektin oranları (%).

#### 4.5 Karabuğday ve Nişasta Örneklerinin SEM ile Aydınlatılan Moleküler

##### Yapıları

Karabuğday, doğal ve işlem görmüş nişastaların granül şekli ve dağılımı, taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) belirlenmiştir (Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7). Karabuğday unu düzensiz ve poligonal bir şekle sahip olup granül büyüklüğü 4,3-5,42  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Doğal nişasta düzensiz ve poligonal bir şekle sahip olmakla birlikte bazı granüller yuvarlak görünümlüdür. Granüllerin ortalama boyutu 6,08-8,5  $\mu\text{m}$  aralığında değişmektedir ve granüller bir araya toplanmıştır. Christa ve diğ. (2009)'nin SEM altında yaptıkları incelemede karabuğday nişastasının benzer özellikler taşıdığı saptanmıştır.

ANN işlemi sırasında nişastanın amorf bölgesine su girişi olduğundan dolayı granül yapısı dağılmış ve granül boyutu artmıştır. Granüllerde istiflenme meydana geldiği için nişastalar yığın şeklinde görünmektedir. Bazı granüllerde çökme meydana gelmiştir. HMT işlemi granül yapısını bozmamıştır fakat bu işlemden sonra nişasta granülleri lamel yığını şeklini almıştır. Granül şekli belirgin olmakla birlikte yüzeyde açılmalar ve çökmeler oluşmuştur. Özellikle ANN işleminden sonra meydana gelen istiflenme nişastanın kristal oranının arttığına bir göstergesidir.

Li ve diğ. (2014)'nin karabuğday nişastasıyla ilgili çalışmalarında granüllerin yuvarlak ya da poligonal şekilli, 4-10  $\mu\text{m}$  boyutunda ve bozulmamış bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir.

Gupta ve diğ. (2008)'nin çalışmasında karabuğday nişastasının yuvarlak ve poligonal şekilli olduğu, yüzeyde yer yer çukurlar bulunduğu ve boyutlarının buğday-mısır nişastasından 1,6-2,4 kat daha küçük olduğu bildirilmiştir. Çalışmada tespit edilen değerlerin literatürde verilen değerlerle uyum sağladığı görülmektedir.

Adebawale ve diğ. (2005) ANN ve HMT işlemi gören darı nişastasının morfolojik özelliğinde önemli değişme olmadığını, HMT işleminden sonra yüzeyde %1'den az deformasyon oluştuğunu bildirmiştir.

Sun ve diğ. (2014)'nin sorgum nişastasıyla yaptıkları çalışmada HMT işleminden sonra örneklerin yüzeyinde çukurlaşmalar olduğu ve bunun merkezi yapının parçalanmasından kaynaklandığı ileri sürülmüştür.

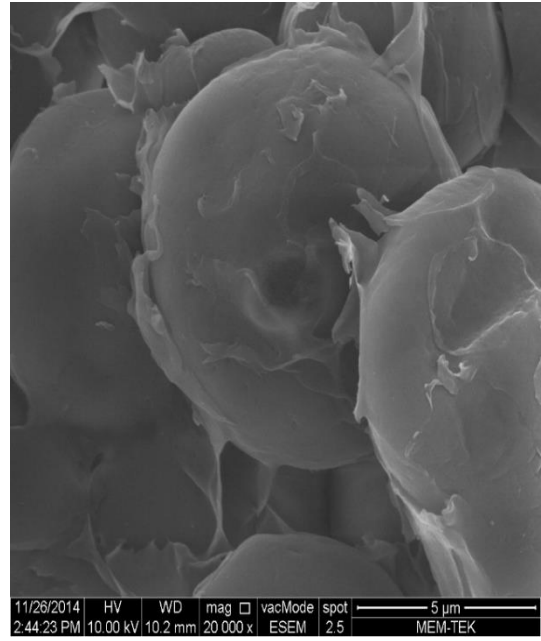
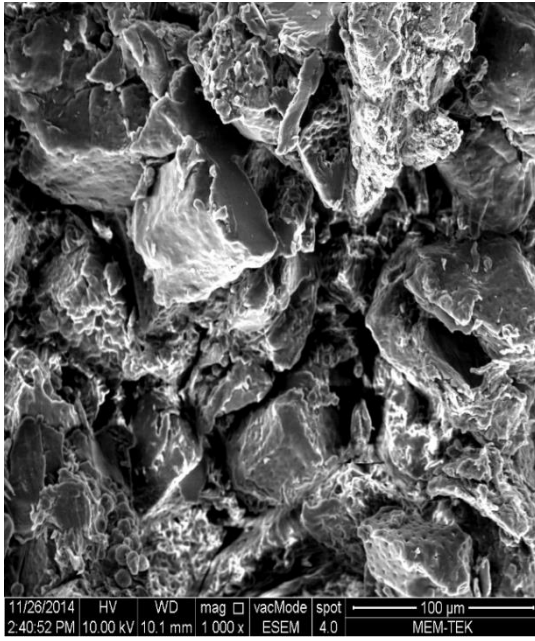
Zavareze ve diğ. (2010) HMT işleminin farklı amiloz içeriğine sahip pirinç nişastalarının granül özelliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. İşlemden sonra orta ve yüksek oranda amiloz içeren nişastaların granül yüzeylerinin daha düzensiz ve

kümeleşmenin daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Bunun yanında düşük amiloz içeriğine sahip nişastaların granül yüzeyinde oluşan şişkinliklerle fiziksel bütünlüğün kaybolduğu tespit edilmiştir.

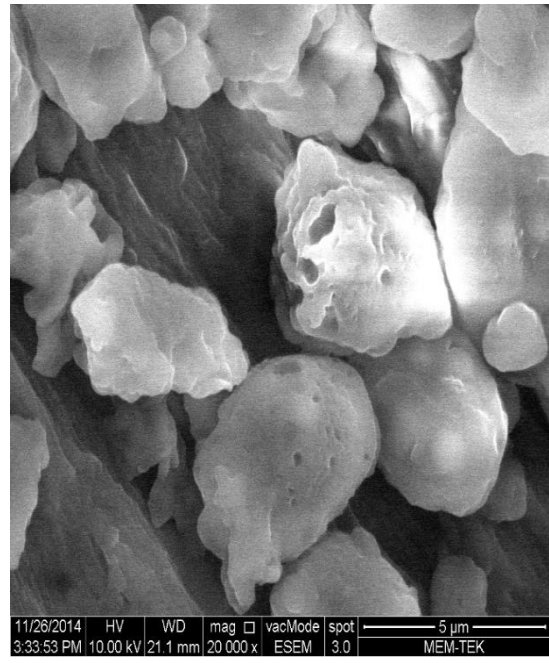
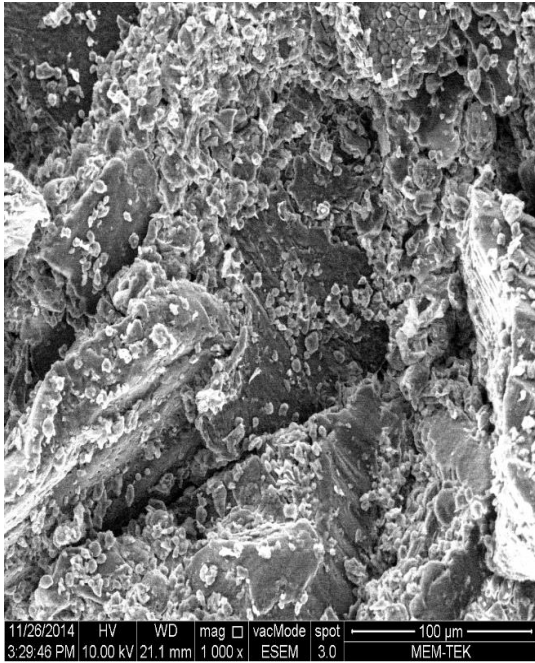
Gunaratne ve Hoover (2002) yaptıkları çalışmada kök ve yumru nişastalarına HMT ( $100^{\circ}\text{C}$ 'de-%30 nemde-10 saat) işlemi uygulamışlardır. İşlem görmüş nişastanın granül morfolojisinin değişmediği belirtilmiştir.

Jayakody ve diğ. (2009)'nin yaptığı çalışmada Sri Lanka'da yetiştirilen farklı türdeki yer elması nişastalarına tavlama işlemi (%75 nemde- $55^{\circ}\text{C}$ 'de-72 saat) uygulanmıştır. ANN işleminden sonra nişastanın granül şekli, boyutu ve yüzey görüntüsünde bir değişme olmadığı belirtilmiştir.

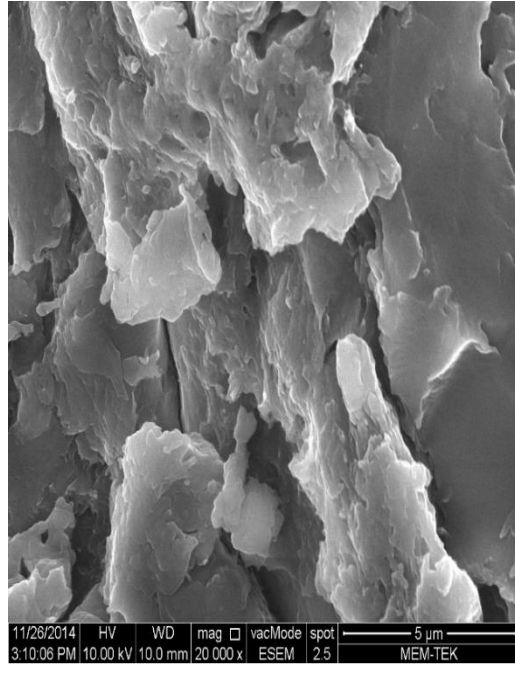
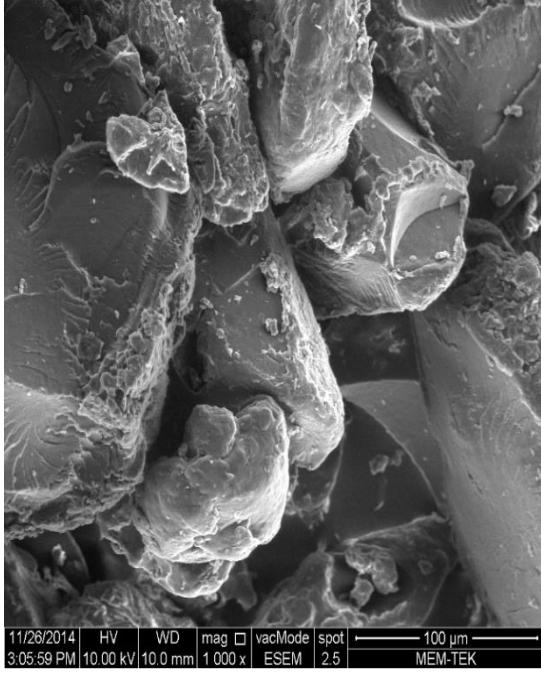
Olu-Owolabi ve diğ. (2011) kılıç fasulyesi nişastasına ANN ( $50^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat) ve HMT (%20-25-30 nemde- $100^{\circ}\text{C}$ 'de 16 saat) işlemleri uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. HMT ve ANN işlemlerinin nişastanın granül boyutunu ve morfolojisini değiştirmedeği belirtilmiştir.



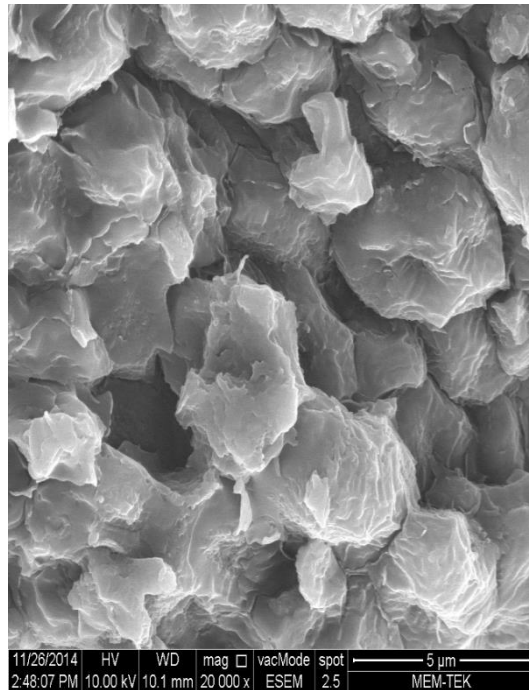
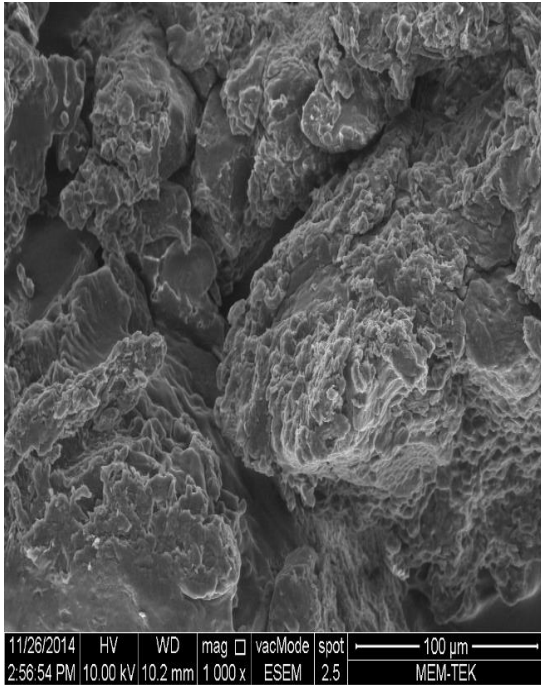
**Şekil 4.4 :** Karabuğday nişastasının SEM ile belirlenen mikro yapısı  
(büyütme oranı X1000, X20000).



**Şekil 4.5 :** Karabuğday ununun SEM ile belirlenen mikro yapısı  
(büyütme oranı X1000, X20000).



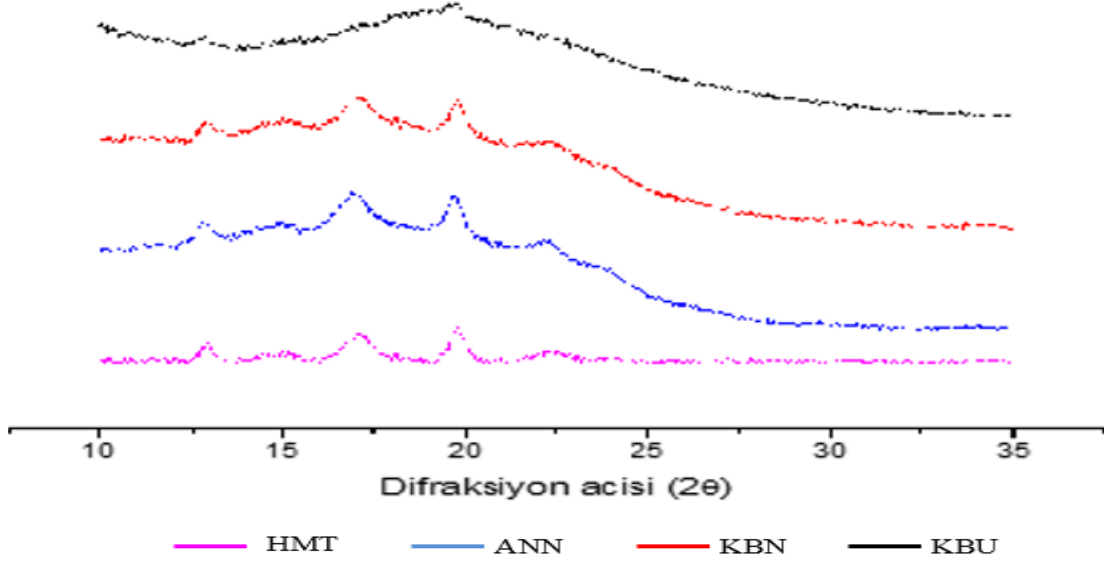
**Şekil 4.6 :** ANN işlemleri uygulanmış nişastanın SEM ile belirlenen mikro yapısı (büyütme oranı X1000, X20000).



**Şekil 4.7 :** HMT işlemleri uygulanan nişastanın SEM ile belirlenen mikro yapısı (büyütme oranı X1000, X20000).

#### 4.6 Karabuğday ve Nişasta Örneklerinin X-ışını Kırınım Desenleri ve Kristal Oranları

Karabuğday unu, doğal ve işlem görmüş nişastaların kırınım desenleri X-ışını difraksiyon cihazıyla belirlenmiş olup Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Karabuğday ve doğal nişasta diğer tahıllarda olduğu gibi A-tipi difraksiyon desenine sahiptir. Uygulanan hidrotermal işlemler nişastanın difraksiyon desenini değiştirmemiştir.



**Şekil 4.8 :** Karabuğday ve nişasta örneklerinin X-ışını difraksiyon desenleri.

Şekil 4.8 incelendiğinde doğal ve işlem görmüş nişastaların kırınım desenleri ve pik yoğunluğunu gösteren açı değerlerinin aynı olduğu görülmektedir. Karabuğday, doğal nişasta ve işlem görmüş nişastaların pik yoğunluklarının görüldüğü açılar ve pik yoğunlukları Çizelge 4.6’da verilmiştir. Aynı açı değerlerindeki pik yoğunluğu HMT işlemiyle artarken, ANN işlemiyle bazen artmış bazen de azalmıştır.

Çizelge incelendiğinde karabuğdayın 12,9<sup>0</sup> ve 19,8<sup>0</sup> de kuvvetli pik oluşturduğu, diğer açı değerlerinde ise piklerin belirgin olmadığı görülmektedir. Doğal nişastayla kıyaslandığında karabuğdayın pik ve kristal yoğunluğunun daha düşük olduğu saptanmıştır. Doğal nişastanın kristal oranı %65,4 iken uygulanan hidrotermal işlemlerden sonra bu oranın arttığı görülmüştür. HMT işleminden sonra kristal oranı %71,1’e yükselmiş, ANN işleminden sonra ise bu oran %67,3 olmuştur. Bu sonuçlara bakılarak kristal miktarını arttırmada HMT işleminin ANN işleminden daha etkili olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.6 :** Karabuğday ve nişasta örneklerinin pik yüksekliği ve bağıl yoğunluğu.

| Açı  | KBU            |                    | KBN            |                    | HMT            |                    | ANN            |                    |
|------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| (2θ) | Pik yük. (cts) | Bağıl yoğunluk (%) | Pik yük. (cts) | Bağıl yoğunluk (%) | Pik yük. (cts) | Bağıl yoğunluk (%) | Pik yük. (cts) | Bağıl yoğunluk (%) |
| 12,9 | 301,4          | 51,0               | 899            | 60,0               | 1193,6         | 63,5               | 994,2          | 56,2               |
| 15,0 | 228,8          | 38,7               | 414,6          | 27,6               | 963,6          | 51,3               | 224,7          | 12,7               |
| 16,8 | 156,6          | 26,1               | 1051,5         | 70,1               | 1296,5         | 69,0               | 1322,8         | 74,7               |
| 17,5 | 138,2          | 23,4               | 1061,2         | 70,8               | 1006,8         | 53,6               | 946,3          | 53,4               |
| 19,8 | 590,7          | 100                | 1498,4         | 100                | 1877,3         | 100                | 1796           | 100                |
| 22,2 | 196,9          | 33,3               | 435,3          | 29,0               | 855,3          | 45,5               | 433,8          | 24,5               |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması  $\pm$  standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır ( $p < 0.05$ ).

Li ve diğ. (2014) karabuğday nişastasının A-tipi kırınım deseni gösterdiğini ve 15,02-17,02-18,08-23,34<sup>0</sup>'lerde kuvvetli pik verdiğini raporlamışlardır. Çalışmada elde edilen veriler literatürdeki bu çalışmaya benzerlik göstermektedir.

Sun ve diğ. (2014)'nin sorgum nişastasıyla yaptıkları çalışmada HMT işleminden sonra kırınım deseni değişmemiş, kristal yoğunluğu ise artmıştır.

Waduge ve diğ. (2006)'nin çalışmasında farklı oranda amiloz içeren (normal, yüksek, düşük amilozlu) arpa nişastalarına tavlama işlemi (%75 nemde-50<sup>0</sup>C'de-72 saat) uygulanmış ve işlemten sonra nişastanın özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. ANN işleminden sonra normal ve düşük amilozlu nişastaların kristal oranı artmış, yüksek amilozlu nişastanın kristal oranı ise değişmemiştir.

Jayakody ve diğ. (2009)'nin yaptığı çalışmada Sri Lanka'da yetiştirilen farklı türdeki yer elması nişastalarına tavlama işlemi (%75 nemde-55<sup>0</sup>C'de-72 saat) uygulanmıştır. ANN işleminden sonra bütün örneklerin X-ışını deseninin değişmediği, kristalliğin ise bazı türlerde azaldığı, bazılarında arttığı, bazılarında da değişmediği belirtilmiştir.

Chung ve diğ. (2009b) çalışmalarında mısır nişastasına hidrotermal işlem (HMT-ANN, çifte modifikasyon) uygulamışlardır. Uygulanan işlemlerden hiç biri nişastanın kırınım desenini değiştirmemiştir. ANN işlemi kristalliği değiştirmezken, diğer işlemler kristalliği azaltmıştır.

Chung ve diğ. (2010)'nin bezelye, mercimek ve fasulye nişastalarıyla yaptıkları çalışmada HMT ve ANN işleminin örneklerin X-ışını kırınım desenini değiştirmedeği

saptanmıştır. Bununla birlikte ANN işlemi kristallliği arttırırken, HMT işlemi azaltmıştır. Çalışmada ANN işleminden sonra elde ettiğimiz nişastanın kristallik değeri (%67,3) doğal nişastaya göre artış gösterdiğinden (kristallik %65,4) sonuçlar literatürle uyumlu görünmektedir.

HMT işleminin kristallik oranını düşürmesi işlem sırasındaki yüksek sıcaklıkla ilişkilendirilmektedir. Yüksek sıcaklıkla çifte sarmal içindeki hidrojen bağları parçalanır ve kristal oranı azalır. ANN işlemi ise kristalit içindeki çifte sarmal dizilimini arttırır bu da kristal oranını arttırır (Chung ve diğ. 2010). Nişastanın kristallliği; amilopektin içeriği, amilopektinin zincir uzunluğu, kristalit boyutu, kristalit içindeki çifte sarmalların yönelimi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Chung ve diğ. 2009b).

#### **4.7 Karabuğday, Doğal ve İşlem Görmüş Nişastaların DSC ile Belirlenen Termal Özellikleri**

Karabuğday ve nişasta örneklerinin jelatinizasyon sıcaklığı ve entalpisi Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Örneklerin jelatinizasyon sıcaklıkları ( $T_0$ ,  $T_p$ ,  $T_c$ ) ve entalpileri ( $\Delta H$ ) Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelgedeki değerler incelendiğinde; doğal nişastanın termal özelliklerinin uygulanan işlemlerle değiştiği görülmektedir. HMT işlemi nişastanın jelatinizasyon sıcaklığını arttırmış, jelatinizasyon entalpisini düşürmüş, jelatinizasyon sıcaklık aralığını ( $T_c-T_0$ ) ise az miktarda daraltmıştır. ANN işlemi de nişasta üzerinde HMT işlemiyle benzer etkiyi yapmıştır. ANN işlemi uygulanmış nişastaların jelatinizasyon sıcaklıkları artarken, jelatinizasyon entalpisi azalmış, ancak jelatinizasyon sıcaklık aralığı ( $T_c-T_0$ ) genişlemiştir. Karabuğday ununun jelatinizasyon sıcaklığı literatürde verilen değerlerden daha düşük bulunmuştur.

Zhou ve diğ. (2009)’nin çalışmasında karabuğdayın farklı su oranlarındaki termal özellikleri incelenmiştir. Çalışmaya göre jelatinizasyon sıcaklık aralığının 61,05°C-82,43°C; pik sıcaklığının 68,16°C-69,66°C; jelatinizasyon entalpilerinin ise 1,30-2,02 j/g arasında değiştiği ve su oranı arttırıldıkça pik sıcaklığının ve entalpinin düştüğü bildirilmiştir.

Çalışmada tespit ettiğimiz sonuçların literatürde verilen değerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Termal özelliklerdeki bu farklılığın varyete değişikliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 4.7 :** Doğal ve işlem görmüş nişastaların jelatinizasyon sıcaklıkları ( $^{\circ}\text{C}$ ) ve entalpileri (joule/gram)

| Örnek      | $T_0$ ( $^{\circ}\text{C}$ )   | $T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )   | $T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )   | $\Delta H$ (j/g)               |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>KBN</b> | 48,61 $\pm$ 0,46 <sup>c</sup>  | 54,95 $\pm$ 0,02 <sup>d</sup>  | 64,67 $\pm$ 0,417 <sup>b</sup> | 1,437 $\pm$ 0,008 <sup>a</sup> |
| <b>HMT</b> | 52,52 $\pm$ 0,028 <sup>a</sup> | 57,61 $\pm$ 0,014 <sup>a</sup> | 68,37 $\pm$ 0,007 <sup>a</sup> | 0,215 $\pm$ 0,006 <sup>c</sup> |
| <b>ANN</b> | 50,11 $\pm$ 0,007 <sup>b</sup> | 56,77 $\pm$ 0,007 <sup>b</sup> | 68,85 $\pm$ 0,007 <sup>a</sup> | 1,253 $\pm$ 0,005 <sup>b</sup> |
| <b>KBU</b> | 49,5 $\pm$ 0,275 <sup>b</sup>  | 55,17 $\pm$ 0,148 <sup>c</sup> | 61,92 $\pm$ 0,050 <sup>c</sup> | 0,184 $\pm$ 0,103 <sup>c</sup> |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması  $\pm$  standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır ( $p < 0.05$ ).

Literatür incelendiğinde uygulanan işlemlerin nişastanın termal özelliklerini farklı yönde etkilediği görülmektedir. Hoover ve Manuel (1996)'ın yaptıkları çalışmada değişik türlerdeki bezelye ve fasulye nişastalarına %30 nem oranında  $100^{\circ}\text{C}$ 'de 16 saat ısıtıl işlem uyguladıktan sonra nişastaların termal özelliklerini incelemişler ve yaptıkları araştırmada örneklerin jelatinizasyon sıcaklıklarının arttığını, jelatinizasyon sıcaklık aralığının genişlediğini, jelatinizasyon entalpilerinin ise değişmediğini saptamışlardır. Varatharajan ve diğ. (2010)'nin normal ve vaksi (mumsu) patatesle yaptıkları çalışmada HMT işleminin jelatinizasyon entalpisini düşürdüğü, jelatinizasyon sıcaklığını arttırdığı ve sıcaklık aralığını genişlettiği bildirilmiştir.

Olu-Owolabi ve diğ. (2011) kılıç fasulyesi nişastasına ANN ( $50^{\circ}\text{C}$ 'de-48 saat) ve HMT (%20-25-30 nemde- $100^{\circ}\text{C}$ 'de 16 saat) işlemleri uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. İşlem görmüş nişastaların jelatinizasyon sıcaklığının arttığı, jelatinizasyon sıcaklık aralığının daraldığı, jelatinizasyon entalpilerinin ise azaldığı belirtilmiştir.

Yadav ve diğ. (2013) Hint su keşanesi nişastasına HMT ve ANN işlemleri uygulayarak nişastanın termal özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Buna göre her iki işlem de örneklerin jelatinizasyon sıcaklıklarının arttırmış, jelatinizasyon sıcaklık aralığını ise daraltmıştır.

Sui ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada normal ve vaksi mısır nişastasına değişik koşullar altında (%20-%25-%30 nemde,  $100^{\circ}\text{C}$ 'de, 2-4-8-16 saat) HMT işlemi

uygulamışlar ve nişastanın özelliklerini incelemişlerdir. İşlemlerden sonra bütün nişasta örneklerinin jelatinizasyon sıcaklıkları artmıştır. Normal mısır nişastasının jelatinizasyon entalpisi azalmış, vaksi mısır nişastasın entalpisi ise artmıştır.

Gunaratne ve Hoover (2002) yaptıkları çalışmada kök ve yumru nişastalarına HMT (100<sup>0</sup>C’de-%30 nemde-10 saat) işlemi uygulamışlardır. İşlem görmüş nişastanın jelatinizasyon sıcaklığının arttığı, jelatinizasyon entalpisinin ise azaldığı belirtilmiştir.

Sun ve diğ. (2014) sorgum nişastasına %20 ve %25 nemde 100<sup>0</sup>C’de 10 saat ısıtıl işlem uyguladıktan sonra nişastanın termal özelliklerini incelemişlerdir. Uygulanan HMT işlemi nişastanın jelatinizasyon sıcaklıklarını ve entalpisini arttırmıştır. Tez kapsamında elde edilen HMT nişastasının jelatinizasyon sıcaklıkları doğal nişastaya göre daha yüksek, jelatinizasyon entalpisi ise daha düşüktür. Bulunan sonuçlar literatürdeki çalışmalarla uyum içerisinde.

HMT işlemi uygulanan nişastalarda jelatinizasyon sıcaklıklarının artması iki faktöre bağlanmaktadır. Bunlardan ilki kristalin bölgesindeki amilopektin moleküllerinin amiloz molekülleriyle etkileşmesi sonucu amilopektinin hareket kabiliyetinin kısıtlanması, ikincisi ise nişasta granülünde amiloz-amiloz ve amiloz-lipid komplekslerinin oluşmasıdır. HMT işleminden sonra nişastanın jelatinizasyon entalpisinin azalması nişasta granülündeki amorf bölgelerin HMT işlemi sırasında dağılması ve buna bağlı olarak nişastanın kısmen jelatinize olmasıyla ilişkilendirilmektedir (Sun ve diğ. 2014).

Waduge ve diğ. (2006)’nin çalışmasında farklı oranda amiloz içeren (normal, yüksek, düşük amilozlu) arpa nişastalarına tavlama işlemi (%75 nemde-50<sup>0</sup>C’de-72 saat) uygulanmış ve işlemden sonra nişastanın özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. İşlem görmüş örneklerin jelatinizasyon sıcaklıkları artmış, jelatinizasyon sıcaklık aralıkları ise daralmıştır. İşlemden sonra yüksek amilozlu nişastanın jelatinizasyon entalpisinin arttığı, diğerlerinin entalpilerinin ise azaldığı belirtilmiştir.

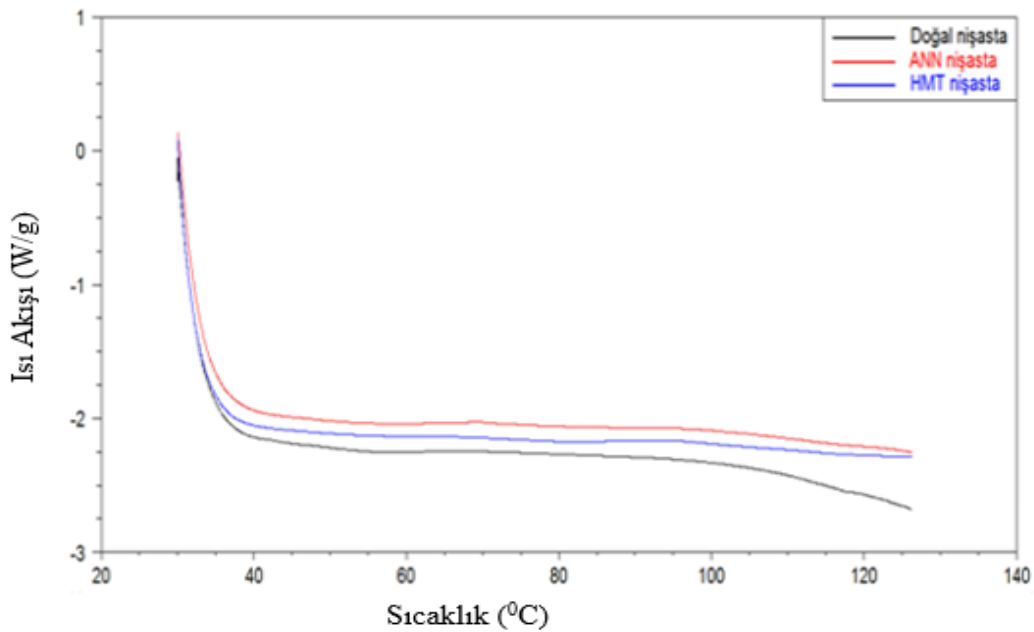
Chung ve diğ. (2009a) doğal ve jelatinize mısır, bezelye ve mercimek nişastalarına ANN ve HMT işlemleri uygulamışlardır. HMT işleminden sonra nişastanın jelatinizasyon sıcaklıkları ve entalpisi artmış; ANN işleminden sonra ise jelatinizasyon sıcaklığı artmış, jelatinizasyon entalpisi azalmıştır. Bu çalışmada elde edilen ANN nişastasının jelatinizasyon özellikleri literatürdeki sonuçlarla uyum göstermektedir.

Adebowale ve diğ. (2005) ANN işlemiyle nişasta zincirinde amiloz-amiloz ve amiloz-amilopektin interaksiyonlarının oluştuğunu ve buna bağlı olarak granülün yeterli oranda şişemediği için jelatinizasyonun gecikerek sıcaklığı arttırdığını belirtmiştir.

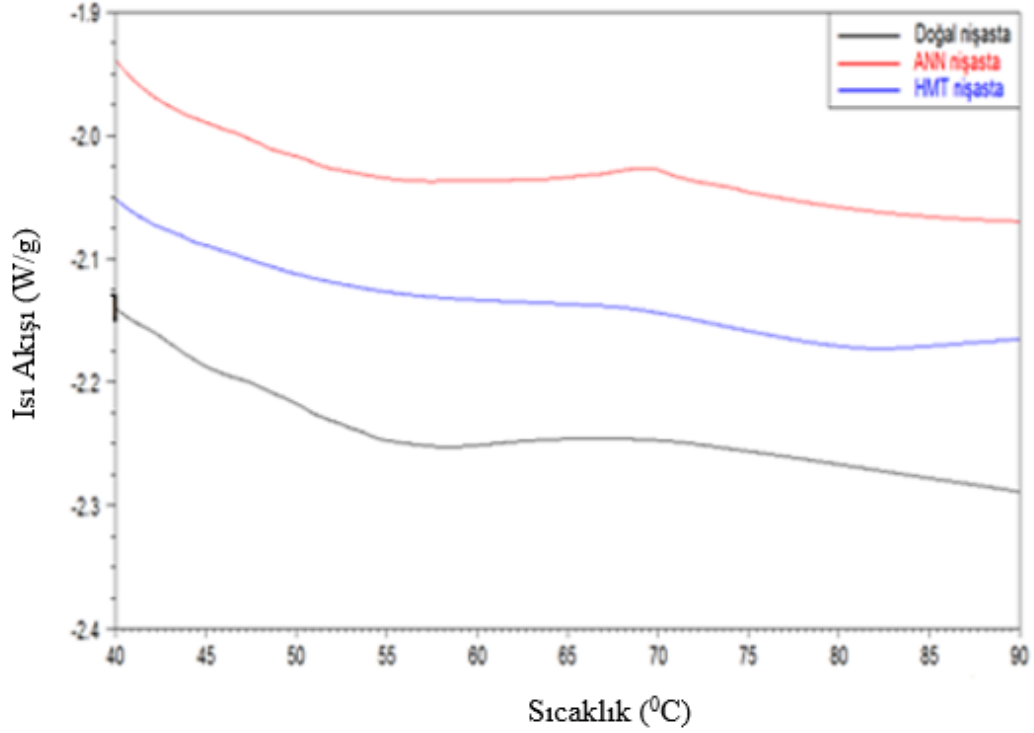
Jayakody ve diğ. (2009)'nin yaptığı çalışmada Sri Lanka'da yetiştirilen farklı türdeki yer elması nişastalarına tavlama işlemi (%75 nemde-55°C'de-72 saat) uygulanmıştır. ANN işlemi uygulanmış nişastaların jelatinizasyon sıcaklığının ve jelatinizasyon entalpisinin arttığı, jelatinizasyon sıcaklık aralığının ise daraldığı belirtilmiştir.

ANN işleminin jelatinizasyon sıcaklıklarını arttırması, jelatinizasyon sıcaklık aralığını ise daraltmasının amilopektinin jelatinizasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Kohyama ve Sasaki, 2006).

Nişastanın jelatinizasyon sıcaklığı ve entalpisinin kristal oranına ve amilopektinin özelliklerine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir. Amilopektin zincirindeki dallanma oranı arttıkça jelatinizasyon için gereken enerji ( $\Delta H$ ) miktarının arttığı, amilopektinin polimerizasyon derecesi arttıkça da jelatinizasyon sıcaklığının azaldığı belirlenmiştir. Bunun yanında nişastanın kristal oranı arttıkça granülün yapısal stabilitesinin arttığı ve jelatinizasyona karşı olan direncinin arttığı, jelatinizasyon sıcaklığının da yükseldiği bildirilmiştir (Singh ve diğ. 2008). HMT işlemi uygulanmış nişastaların jelatinizasyon entalpisinin azalma nedeni; işlem sırasında amorf bölgedeki çapraz bağların artması ve kristalin bölgedeki hidrojen bağlarının dağılmasıdır. İşlem sırasındaki nem oranı nişastanın termal özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür (Sui ve diğ. 2015).



Şekil 4.9 : Nişasta örneklerinin termal özelliklerini gösteren toplu termogram.



**Şekil 4.10 :** Nişasta örneklerinin termal özelliklerini gösteren toplu termogram (yakınlaştırılmış görüntü).

#### 4.8 Karabuğday ve Nişasta Örneklerinin RVA ile Belirlenen Viskozite Özellikleri

Karabuğday ve nişasta örneklerinin viskozite özellikleri mikrovisko analizörle (RVA) saptanmıştır (Şekil 4.11).

RVA çalışması kapsamında 95°C'deki maksimum viskozite (peak viscosity), karıştırma ile viskozite azalması (breakdown), son viskozite (final viscosity), katılma viskozitesi (setback viscosity) ve incelme sonrası viskozite (trough viscosity) değerleri belirlenerek uygulanan işlemler sonucu nişasta özelliklerinde ortaya çıkan değişiklikler incelenmiştir. Çizelge 4.8'de verilen değerlerden görüldüğü gibi HMT ve ANN işlemlerinden sonra nişastaların maksimum ve son viskoziteleri istatistiksel açıdan önemli düzeylerde azalmıştır ( $p < 0,05$ ).

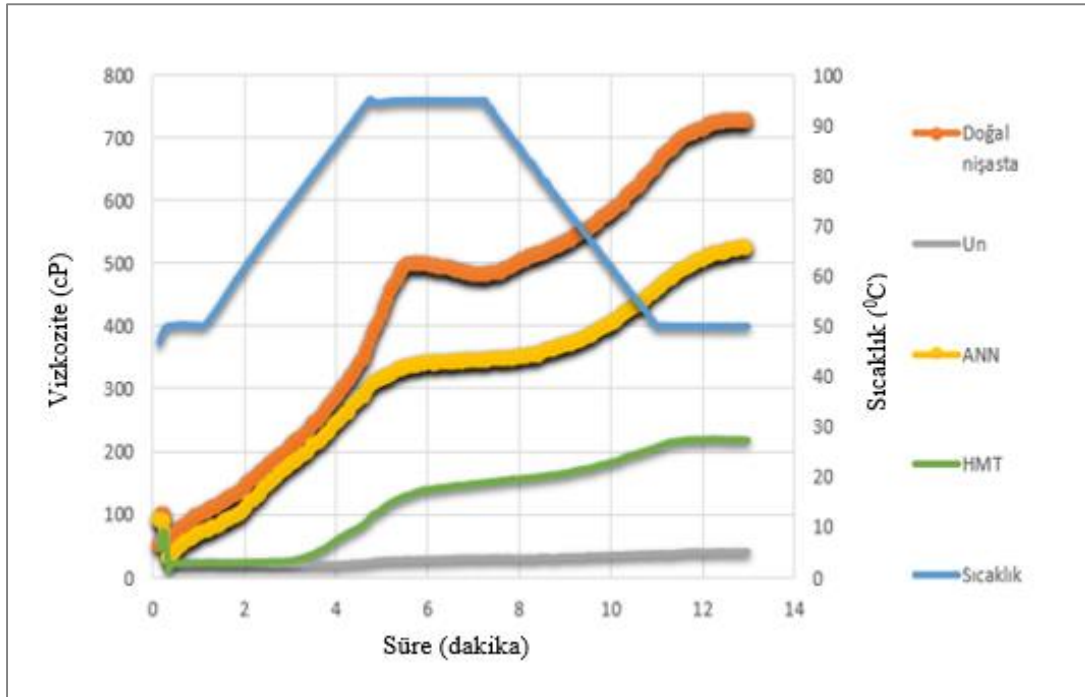
Olayinka ve diğ. (2008) farklı nem oranlarında uygulanan HMT işleminin beyaz sorgum nişastasının özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Araştırmada HMT işleminden sonra nişastanın pik, son, incelme sonrası, katılma viskoziteleri ve karıştırma ile viskozite azalmasının azaldığı belirtilmiştir.

**Çizelge 4.8 :** Karabuğday unu ve nişasta örneklerinin vizkozite özellikleri.

| Örnek      | Pik vizkozitesi (cP)   | İncelme sonrası vizkozite (cP) | Karıştırma ile vizkozite azalması (cP) | Son vizkozite (cP)     | Katılma vizkozitesi (cP) |
|------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| <b>KBN</b> | 499,5±2,1 <sup>a</sup> | 479,5±9,1 <sup>a</sup>         | 20,0±11,3 <sup>a</sup>                 | 726,0±1,4 <sup>a</sup> | 246,5±10,6 <sup>a</sup>  |
| <b>HMT</b> | 169,5±0,7 <sup>c</sup> | 158,5±2,1 <sup>c</sup>         | 11,0±2,8 <sup>a</sup>                  | 251,5±0,7 <sup>c</sup> | 93,0±2,8 <sup>c</sup>    |
| <b>ANN</b> | 420,0±2,8 <sup>b</sup> | 410,5±0,7 <sup>b</sup>         | 9,5±2,1 <sup>a</sup>                   | 641,0±1,4 <sup>b</sup> | 230,5±0,7 <sup>b</sup>   |
| <b>KBU</b> | 32,0±2,8 <sup>d</sup>  | 29,0±1,4 <sup>d</sup>          | 3,0±1,4 <sup>a</sup>                   | 41,5±3,5 <sup>d</sup>  | 12,5±2,1 <sup>d</sup>    |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır (p<0.05).

Dias ve diğ. (2010) çalışmalarında farklı oranda amiloz içeren pirinç nişastasına farklı sıcaklıklarda (45-50-55°C-16 saat) ANN işlemi uygulamışlardır. Yapılan değerlendirmelerde ANN işleminin düşük amilozlu nişasta dışındaki örneklerin pik ve son vizkoziteleri ile katılma vizkozitesini azalttığı saptanmıştır.



**Şekil 4.11 :** Karabuğday unu ve nişasta örneklerinin vizkozite özellikleri.

Zaidul ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmada patates, tatlı patates, yer elması ve kasava nişastalarının vizkozite özelliklerini incelemiş ve birbiriyle karşılaştırmışlardır. Araştırmada patates, tatlı patates, yer elması ve kasava nişastalarının pik vizkoziteleri

sırasıyla; 543.9; 132.8; 224.1; 134.9 bulunmuştur. Çalışmada doğal karabuğday nişastasının pik vizkozitesi 499,5 cP bulunmuştur ve bu değer literatürde verilen değerlerden oldukça yüksek olup, patates nişastasının vizkozite değerine yakındır. Bu sonuçlara göre karabuğday nişastasının vizkozite oluşturma özelliğinin patates nişastasına benzer olduğu söylenebilir.

Wang ve diğ. (2013)'nin bezelye nişastasıyla yaptıkları çalışmada 50<sup>0</sup>C'de 24 ve 72 saat ANN işlemi uygulanmıştır. 24 saatlik işlem nişastanın pik, incelme sonrası ve son vizkozitelerini arttırırken, 72 saatlik işlem bu vizkozite değerlerini düşürmüştür. Bununla beraber ANN işlemi katılaşma vizkozitesini azaltırken, pasting sıcaklığını değiştirmemiştir.

Varatharajan ve diğ. (2010)'nin normal ve mumsu patates nişastalarıyla yaptıkları çalışmada HMT işleminin örneklerin pik ve katılaşma vizkozitelerini düşürdüğü görülmüştür.

Yadav ve diğ. (2013)'nin Hint su kestanesi nişastasına uyguladıkları ANN ve HMT işlemleri örneğin vizkozite özellikleri üzerinde etkili olmuştur. İşlem gören nişastaların pik, incelme sonrası, son ve katılaşma vizkoziteleri önemli derecede azalmıştır.

Chung ve diğ. (2009b) normal mısır nişastasına ANN ve HMT işlemleri uyguladıktan sonra meydana gelen değişiklikleri incelemişlerdir. Her iki işlem de nişastanın pik, son ve katılaşma vizkozitelerini, karıştırma ile vizkozite azalmasını düşürmüştür.

Olu-Owolabi ve diğ. (2011) kılıç fasulyesi nişastasına ANN (50<sup>0</sup>C'de 48 saat) ve HMT (%20-25-30 nemde-100<sup>0</sup>C'de 16 saat) işlemleri uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Her iki işlem de bütün örneklerin karıştırma ile vizkozite azalmasını ve maksimum, son, katılaşma ve incelme sonrası vizkozitelerini azaltmıştır.

Puncha-Arnon ve Uttapap (2013)'in çalışmasında pirinç nişastasına %20-25-30 nem oranında 100<sup>0</sup>C'de 16 saat boyunca HMT işlemi uygulanmış ve nişastanın özelliklerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. İşlemden sonra nişasta örneklerinin pik, son ve katılaşma vizkozitelerinin azaldığı belirtilmiştir.

Singh ve diğ. (2011)'nin çalışmasında sorgum nişastasına ANN ve HMT işlemleri uygulanmış ve elde edilen örneklerin pik ve son vizkozitelerinin ve katılaşma vizkozitelerinin azaldığı görülmüştür. Hidrotermal uygulamaların vizkoziteyi

azaltmasının nedeni; nişasta granülü içindeki yapının yeniden düzenlenmesidir. Granül düzenlendikçe kristallik artmakta ve bu da nişastanın şişmesini ve yapısal parçalanmasını kısıtlamaktadır. Vizkozite arttırıcı faktörler engellendiği için elde edilen nişastaların vizkoziteleri doğal nişastaya göre daha düşük olmaktadır (Lawal, 2005).

Tez çalışmasında bulunan sonuçlar literatürdeki sonuçlarla kıyaslandığında hidrotermal işlemlerden sonra benzer etkilerin olduğu görülmektedir.

#### 4.9 Nişasta Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

##### 4.9.1 Doğal ve işlem görmüş nişastaların su tutma kapasiteleri, suda çözünürlük ve şişme özellikleri

Doğal ve işlem görmüş nişastaların bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 4.9’da ve Şekil 4.12’de verilmiştir. Uygulanan her iki işlemin de nişastanın su tutma kapasitesini, suda çözünebilme indeksini ve şişme kuvvetini azalttığı anlaşılmaktadır. Nişasta örnekleri su tutma, suda çözünürlük ve şişme özelliği açısından karşılaştırıldığında; doğal nişastanın en yüksek, HMT nişastasının ise en düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. İşlem görmüş nişastalar kendi aralarında kıyaslandığında; iki nişastanın suda çözünürlük indeksi ve şişme kuvveti açısından istatistiksel olarak birbirinden farklı olmadığı saptanmıştır ( $p>0.05$ ). Su tutma kapasitelerine bakıldığında ise; HMT nişastasının su tutma kapasitesinin ANN nişastasından daha düşük olduğu görülmektedir ( $p<0.05$ ).

**Çizelge 4.9 :** Nişasta örneklerinin su tutma kapasiteleri, suda çözünürlükleri ve şişme kuvvetleri.

| Örnek | Su tutma kapasitesi<br>(g/g) | Suda çözünürlük<br>indeksi (%) | Şişme kuvveti<br>(g/g) |
|-------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| KBN   | 4,61±0,03 <sup>a</sup>       | 7,72±0,35 <sup>a</sup>         | 7,05±0,01 <sup>a</sup> |
| HMT   | 3,74±0,08 <sup>c</sup>       | 4,61±0,17 <sup>b</sup>         | 6,51±0,22 <sup>b</sup> |
| ANN   | 4,28±0,22 <sup>b</sup>       | 4,98±0,00 <sup>b</sup>         | 6,66±0,24 <sup>b</sup> |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır ( $p<0.05$ ).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde benzer şekilde HMT ve ANN işlemi uygulanan çeşitli nişastaların şişme kuvvetlerinin azaldığı görülmüştür (Zavareze ve Dias, 2011; Jayakody ve Hoover, 2008).

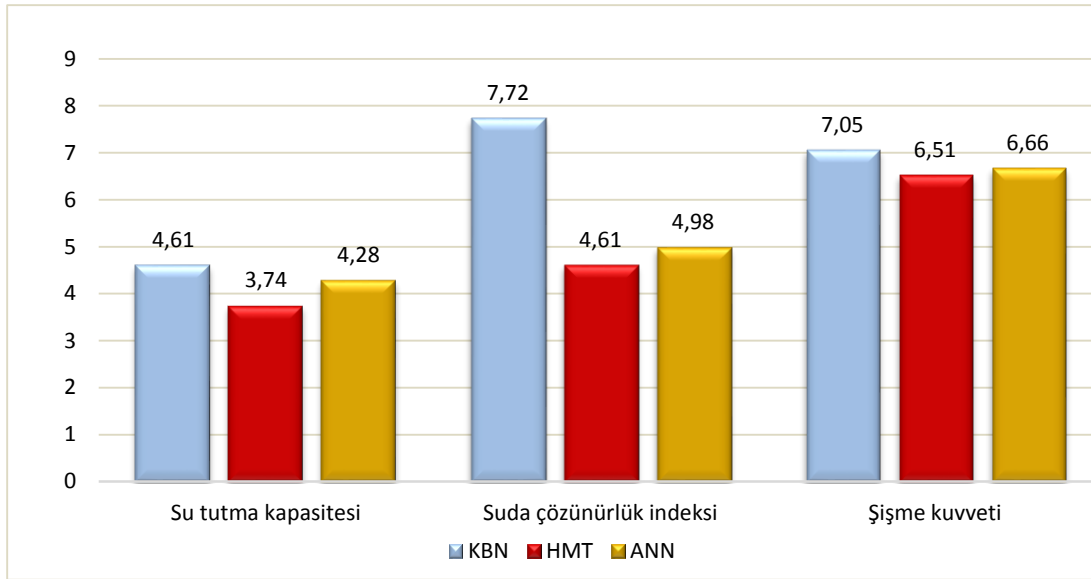
Şişme kuvveti; nişasta jelinin soğutulmasını takiben santrifüjlendikten sonra nişasta granülünün su tutma kapasitesinin bir ölçüsüdür. Şişme özelliği amilopektin molekülünün yapısıyla ilişkilendirilmektedir (Wang ve diğ. 2013).

HMT nişastalarının şişme kuvvetinin azalması nişasta zincirlerinin etkileşmesi ya da yapının tekrardan düzenlenmesine bağlanmaktadır. HMT işlemi sırasında molekül içindeki düzenlenmeyle amilopektin zincirlerindeki çift sarmallar daha düzenli hale geçerek sert (esnek olmayan) bir yapı oluştururlar. Granül içinde oluşan bu yapı (kristal) şişmeyi engeller (Li ve diğ. 2011). HMT işlemi sırasında oluşan amiloz-lipid kompleksi granülün şişmesini engelleyen diğer bir faktördür (Lawal, 2005).

Yapılan çalışmalar ANN işlemi uygulanmış nişastaların şişme kuvvetinin azaldığını göstermektedir. ANN işlemi sırasında şişme kuvvetinin azalması amilopektinin yapısının bozulmasına bağlanmaktadır. ANN işlemi granüllerin şişme oranını artırır. Granüller şiştikçe su tutma kapasitesi azalır. İşlem süresi arttırılmasıyla çözünen amiloz miktarı artar ve granül daha fazla şişer, bu da amilopektin moleküllerinin dağılmasına neden olur (Wang ve diğ. 2013).

İşlem sırasında granülde kristal oranı ile amiloz-amiloz, amiloz-amilopektin interaksiyonu artar, hidrasyon azalır ve granül içindeki bağ kuvvetlerinin güçlenmesiyle daha sağlam bir yapı meydana gelir. Oluşan bu yapı şişme kuvvetini azaltır (Jayakody ve Hoover, 2008).

HMT ve ANN işlemlerinden sonra nişasta çözünürlüğünün azalması; amilopektin molekülleri arasındaki interaksiyonun artmasıyla molekül içindeki bağların güçlenmesine bağlanmaktadır. İşlemlerden sonra granül içinde oluşan sert (sağlam) yapı çözünürlüğü kısıtlamaktadır (Zeng ve diğ. 2015).



**Şekil 4.12 :** Nişasta örneklerinin suda çözünürlük indeksi, su tutma kapasitesi ve şişme kuvveti.

Wang ve diğ. (2013)'nin bezelye nişastasıyla yaptıkları çalışmada uygulanan ANN işleminin örneklerin şişme kuvveti ve suda çözünürlüklerinin azalttığı belirtilmiştir. Jayakody ve diğ. (2009)'nin yaptığı çalışmada Sri Lanka'da yetiştirilen farklı türdeki yer elması nişastalarına tavlama işlemi (%75 nemde-55<sup>0</sup>C'de-72 saat) uygulanmıştır. ANN işleminden sonra bütün nişastaların şişme kuvvetinin azaldığı belirtilmiştir.

Waduge ve diğ. (2006)'nin çalışmasında farklı oranda amiloz içeren (normal, yüksek, düşük amilozlu) arpa nişastalarına tavlama işlemi (%75 nemde-50<sup>0</sup>C'de-72 saat) uygulanmış ve işlemden sonra nişastanın özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. ANN işleminden sonra bütün örneklerin şişme kuvvetlerinin azaldığı belirtilmiştir.

Li ve diğ. (2011)'nin maş fasulyesi nişastasıyla yaptıkları çalışmada farklı nem oranlarında HMT işlemi uygulanmıştır. İşlemden sonra nişastaların şişme kuvvetlerinin azaldığı, çözünürlüklerinin ise arttığı belirtilmiştir.

Chung ve diğ. (2009b) normal mısır nişastasına HMT, ANN, ANN- HMT ve HMT- ANN işlemleri uygulamışlardır. İşlemlerden sonra bütün örneklerin şişme kuvvetleri azalmış, çözünürlükleri ise artmıştır.

Chung ve diğ. (2010)'nin çalışmasında bezelye, mercimek ve fasulye nişastalarına hidrotermal işlemler uygulanmıştır. İşlemlerden sonra elde edilen nişastanın şişme kuvvetinin doğal nişastalara kıyasla azaldığı belirlenmiştir.

Zeng ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada mumsu pirinç nişastasına hidrotermal işlemler uygulayarak nişastanın özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. İşlemlerden sonra elde edilen nişastaların şişme kuvvetlerinin ve çözünürlüklerinin azaldığı belirtilmiştir.

Gunaratne ve Hoover (2002) yaptıkları çalışmada kök ve yumru nişastalarına HMT ( $100^{\circ}\text{C}$ 'de-%30 nemde-10 saat) işlemi uygulamışlardır. İşlem görmüş nişastanın şişme kuvvetinin doğal nişastaya göre azaldığı belirtilmiştir.

Olu-Owolabi ve diğ. (2011) kılıç fasulyesi nişastasına ANN ( $50^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat) ve HMT (%20-25-30 nemde- $100^{\circ}\text{C}$ 'de 16 saat) işlemleri uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. HMT ve ANN işlemi uygulanmış nişastaların şişme kuvvetlerinin azaldığı, su tutma kapasitelerinin ise arttığı belirtilmiştir.

Yadav ve diğ. (2013)'nin yaptıkları çalışmada Hint su keşanesi nişastasına hidrotermal işlem uygulamışlardır. İşlemlerden sonra nişastanın şişme kuvveti ve çözünürlüğünün azaldığı saptanmıştır.

Singh ve diğ. (2011) sorgum nişastasıyla yaptıkları çalışmada hidrotermal işlemlerin şişme kuvveti ve çözünürlük üzerindeki etkisini incelemişlerdir. İşlemlerden sonra örneklerin şişme kuvvetinin ve çözünürlüğünün azaldığı bildirilmiştir.

Tez kapsamında uygulanan hidrotermal işlemler karabuğday nişastasının şişme kuvvetini, çözünürlüğünü ve su tutma kapasitesini düşürmüştür. Literatürdeki bulgular incelendiğinde hidrotermal işlem uygulanmış çeşitli nişastaların da şişme kuvvetleri ve çözünürlüklerinin azaldığı görülmektedir.

Adebowale ve diğ. (2009) Afrika yam fasulyesi nişastasına farklı nem oranlarında HMT işlemi uygulamışlar ve işlemten sonra bütün örneklerin su tutma kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir.

Lawal (2005)'in taro (cocoyam) nişastasıyla yaptığı çalışmada HMT ve ANN işlemleri uygulanarak nişastanın fizikokimyasal özelliklerindeki değişim incelenmiştir. İşlem görmüş nişastaların su tutma kapasitesinin arttığı, şişme kuvveti ve çözünürlüğünün ise azaldığı görülmüştür.

Adebowale ve Lawal (2003)'in mucuna fasulyesi nişastasıyla yaptıkları çalışmada farklı nem oranlarında HMT işlemi uygulamış ve işlem sonrasında bütün örneklerin su tutma kapasitesi artmıştır.

Çalışmada HMT ve ANN işlemlerinden sonra nişasta örneklerinin su tutma kapasitesi azalmıştır. İşlemler sırasında granül içinde amiloz-amiloz ya da amiloz-amilopektin etkileşimi artmış ve kristaller meydana gelmiştir. Oluşan kristaller sert (sıkı) bir yapıya sahiptir ve amorf bölgeye göre su absorplama yetenekleri daha azdır.

Şişme kuvveti ve çözünürlük nişastanın amorf ve kristal bölgelerde su ile etkileşime girdiğini göstermektedir. Nişastanın çözünürlüğü amiloz içeriğinden, şişme kuvveti ise amilopektinin özelliklerinden etkilenmektedir (Wang ve diğ. 2010).

#### 4.9.2 Doğal ve işlem görmüş nişastaların yağ tutma ve emülsiyon oluşturma kapasiteleri

Doğal ve işlem görmüş nişastaların yağ tutma ve emülsiyon kapasiteleri Çizelge 4.10 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. HMT nişastasıyla doğal nişasta arasında yağ tutma kapasitesi açısından istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı ( $p>0,05$ ), emülsiyon kapasitesi açısından ise aralarındaki farkın önemli olduğu saptanmıştır ( $p<0,05$ ). ANN işlemi nişastanın yağ tutma ve emülsiyon kapasitesini azaltmıştır. Ancak yağ tutma özellikleri istatistiksel açıdan farklıyken, emülsiyon kapasiteleri arasında önemli bir fark yoktur. İşlem görmüş nişastalar kendi aralarında karşılaştırıldığında; HMT nişastasının yağ tutma kapasitesi ANN nişastasından daha yüksekken, emülsiyon kapasitesi daha düşüktür.

**Çizelge 4.10 :** Nişasta örneklerinin yağ tutma (g/g) ve emülsiyon kapasiteleri (%).

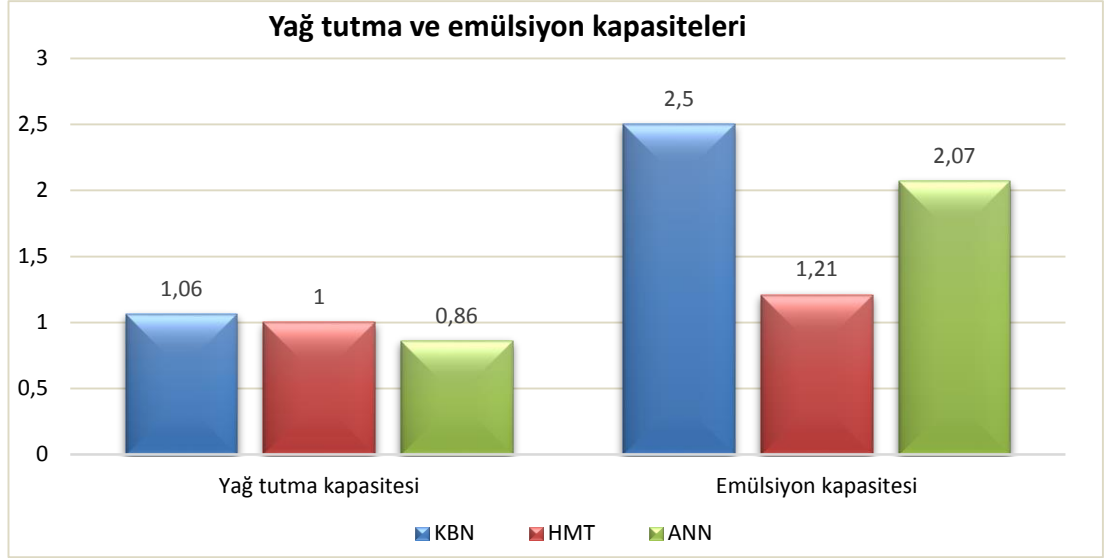
| Örnek | Yağ tutma kapasitesi   | Emülsiyon kapasitesi   |
|-------|------------------------|------------------------|
| KBN   | 1,06±0,00 <sup>a</sup> | 2,50±0,50 <sup>a</sup> |
| HMT   | 1,00±0,01 <sup>a</sup> | 1,21±0,24 <sup>b</sup> |
| ANN   | 0,86±0,06 <sup>b</sup> | 2,07±0,24 <sup>a</sup> |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır ( $p<0,05$ ).

Adebowale ve diğ. (2009) Afrika yam fasulyesi nişastasına farklı nem oranlarında HMT işlemi uygulamışlar ve işlemten sonra bütün örneklerin yağ tutma kapasitesinin azaldığını saptamışlardır.

Lawal (2005)’in taro (cocoyam) nişastasıyla yaptığı çalışmada HMT ve ANN işlemleri uygulanarak nişastanın fizikokimyasal özelliklerindeki değişim incelenmiştir. İşlemlerden sonra örneklerin yağ tutma kapasitelerinin azaldığı bildirilmiştir.

Adebowale ve Lawal (2003)'ın mucuna fasulyesi nişastasıyla yaptıkları çalışmada farklı nem oranlarında HMT işlemi uygulanmış ve işlem sonrasında bütün örneklerin yağ tutma kapasitesi azalmıştır.



**Şekil 4.13 :** Nişasta örneklerinin yağ tutma ve emülsiyon kapasiteleri.

Olu-Owolabi ve diğ. (2011) kılıç fasulyesi nişastasına ANN (50°C’de 48 saat) ve HMT (%20-25-30 nemde-100°C’de 16 saat) işlemleri uygulanmış ve meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. İşlem görmüş nişastaların yağ tutma kapasitelerinin az miktarda arttığı belirtilmiştir. İşlemlerden sonra yağ tutma kapasitesinin yeterince artmamasının nedeni nişastanın protein içeriğinin düşük olmasına bağlanmıştır.

Çalışmada hidrotermal uygulamalarla elde edilen nişastaların yağ tutma ve emülsiyon kapasiteleri doğal nişastaya göre daha düşüktür. Nişastanın yağ tutma özelliği, emülsiyon oluşturma potansiyelinin bir göstergesidir (Adebowale ve diğ. 2005). Yağ tutma kapasitesi ürünün ağızda bıraktığı his ve aromasının korunması için önemli bir özelliktir (Olu-Owolabi ve diğ. 2011).

Nişasta granüler formdadır ve yağ-su fazlarını bir arada tutma kapasitesine sahip değildir. Tek başına kullanıldığında emülsiyon oluşturmaz ancak proteinlerin emülsiyon özelliklerini etkileyebilir (Dündar ve Göçmen, 2013). Çalışmada izole edilen karabuğday nişastasının emülsiyon kapasitesi çok düşüktür. Uygulanan HMT ve ANN işlemleriyle nişastanın emülsiyon kapasitesi daha da azalmıştır. Buna dayanarak hidrotermal işlemlerin nişastanın emülsiyon oluşturma özelliği üzerinde olumlu bir etki yaratmadığı söylenebilir.

#### 4.10 Doğal ve İşlem Görmüş Nişastaların Sinerezis Oranları

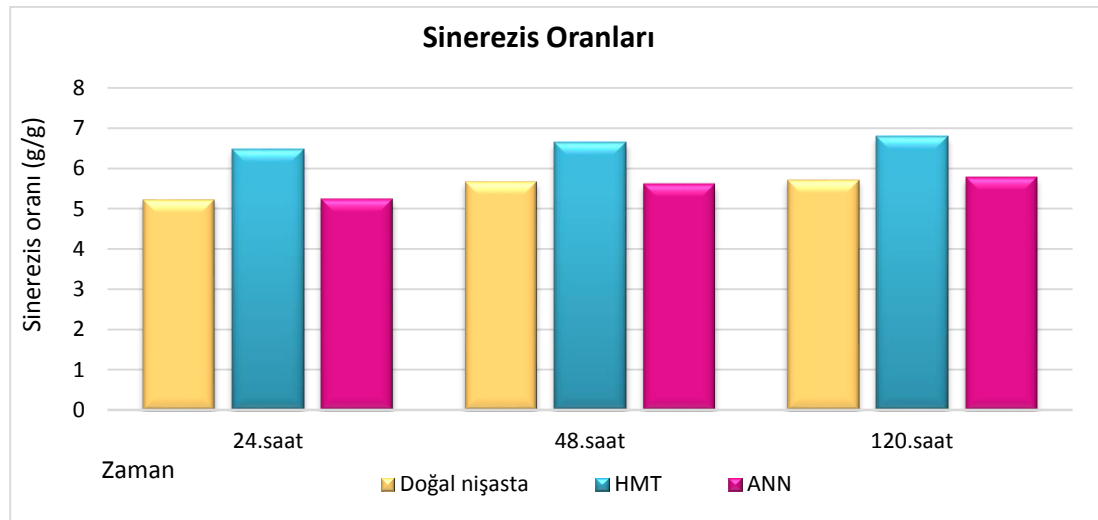
Doğal ve işlem görmüş nişastaların sinerezis oranları Çizelge 4.11 ve Şekil 4.14’de verilmiştir. Sinerezis; nişasta jelinden soğukta depolama sırasında ayrılan su miktarı olarak tanımlanmaktadır (Singh ve diğ. 2004).

**Çizelge 4.11 :** Doğal ve işlem görmüş nişastaların farklı sürelerdeki sinerezis oranları.

| Örnek | 24.saat sinerezis      | 48.saat sinerezis      | 120.saat sinerezis     |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|
| KBN   | 5,23±0,11 <sup>b</sup> | 5,67±0,24 <sup>a</sup> | 5,71±0,15 <sup>a</sup> |
| HMT   | 6,49±0,64 <sup>a</sup> | 6,64±0,53 <sup>a</sup> | 6,80±0,53 <sup>a</sup> |
| ANN   | 5,24±0,10 <sup>b</sup> | 5,61±0,23 <sup>a</sup> | 5,78±0,07 <sup>a</sup> |

Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır (p<0.05).

Çizelgede 4.11’de verilen sonuçlara göre depolama süresi arttıkça bütün nişasta örneklerinin sinerezis oranları artmıştır. Nişasta örnekleri depolama saatlerine göre karşılaştırıldığında; 24.,48.,ve 120 saat sonunda sinerezis oranı en fazla olan HMT işlemi uygulanan nişastadır. Depolama süreleri göz önüne alınarak yapılan incelemede doğal nişasta ve ANN nişastası arasında sinerezis oranları açısından istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmadığı görülmektedir (p>0.05).



**Şekil 4.14 :** Nişasta örneklerinin zamana bağlı olarak değişen sinerezis oranları.

Singh ve diğ. (2004)’nin farklı türdeki nohut nişastalarıyla yaptıkları çalışmada bütün nişasta örneklerinin sinerezis oranlarının zamana bağlı olarak arttığı bildirilmiştir. Ayrıca sinerezis oranının nişastanın amiloz içeriğine bağlı olduğu belirtilmiştir. Buna

göre düşük amiloz içeriğine sahip nişasta jellerinin sinerezis oranlarının daha düşük olduğu bulunmuştur.

Singh ve diğ. (2006)'nin çalışmasında 19 farklı pirinç nişastasının özellikleri incelenmiştir. Örneklerin sinerezis miktarını tespit etmek için 4<sup>0</sup>C'de yedi gün boyunca depolanmıştır. Örneklerin sinerezis oranı depolama süresiyle doğru orantılı olarak artmıştır. Sinerezis oranının artması; çözünen amiloz ve amilopektin zincirleri arasındaki etkileşime bağlanmaktadır. Amilozun kristalizasyonu depolamayı takiben ilk birkaç saat içinde meydana gelirken, amilopektin kristalizasyonu daha uzun sürede gerçekleşmektedir.

Nişastanın sinerezisi gıda endüstrisinde istenmeyen bir özelliktir ve düşük sıcaklıkta nişasta retrogradasyon derecesini vermektedir (Wang ve diğ. 2010).

#### 4.11 Doğal ve İşlem Görmüş Nişastaların Bulanıklık Oranları

Doğal ve işlem görmüş nişastaların bulanıklık değerleri Çizelge 4.12 ve Şekil 4.15'de verilmiştir. Buna göre bütün nişastaların bulanıklık değerleri depolama süresiyle doğru orantılı olarak artmıştır. Özellikle HMT nişastasının bulanıklığı başlangıçtan itibaren sürekli artmıştır. Ancak uygulanan işlemlerin bulanıklık üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı açıkça görülmektedir (p>0.05).

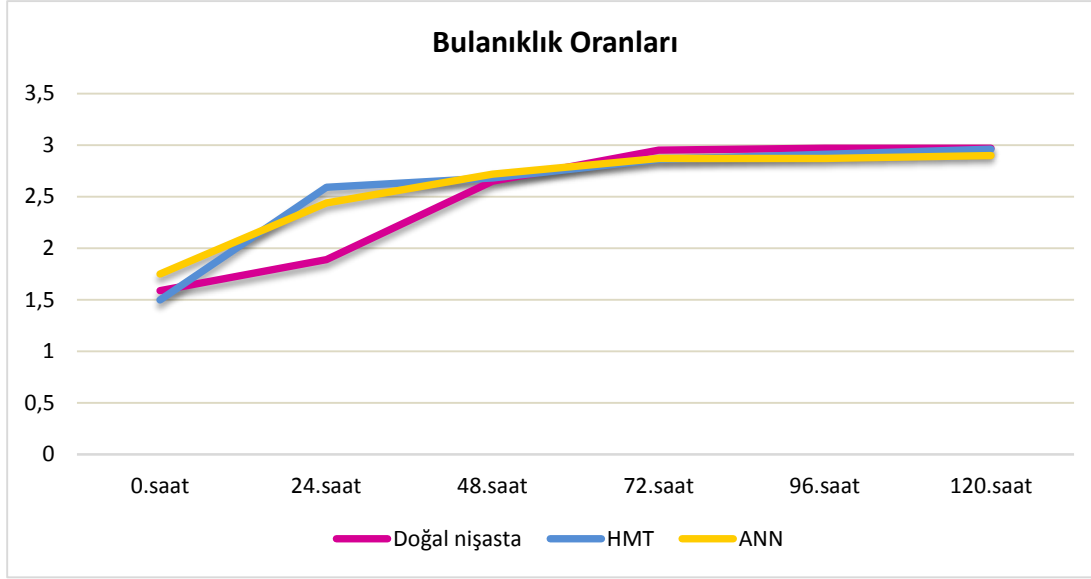
**Çizelge 4.12 : Doğal ve işlem görmüş nişastaların bulanıklık değerleri.**

| Örnek | Başlangıç<br>abs.     | 24.saat<br>abs.        | 48.saat<br>abs.       | 72.saat<br>abs.       | 96.saat<br>abs.        | 120.saat<br>abs.      |
|-------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| KBN   | 1,59±0,0 <sup>a</sup> | 1,89±0,3 <sup>b</sup>  | 2,65±0,3 <sup>a</sup> | 2,95±0,0 <sup>a</sup> | 2,97±0,0 <sup>a</sup>  | 2,97±0,1 <sup>a</sup> |
| HMT   | 1,5±0,1 <sup>a</sup>  | 2,59±0,0 <sup>a</sup>  | 2,68±0,1 <sup>a</sup> | 2,86±0,1 <sup>a</sup> | 2,91±0,0 <sup>ab</sup> | 2,96±0,1 <sup>a</sup> |
| ANN   | 1,75±0,1 <sup>a</sup> | 2,44±0,0 <sup>ab</sup> | 2,72±0,0 <sup>a</sup> | 2,87±0,0 <sup>a</sup> | 2,87±0,0 <sup>b</sup>  | 2,9±0,4 <sup>a</sup>  |

<sup>1</sup> Değerler iki tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması ± standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harflerle işaretlenmiş değerler istatistiksel açıdan önemli düzeyde birbirinden farklıdır (p<0.05).

<sup>2</sup> abs. : absorbans (640 nm'de saf suya karşı okunan değer)

Singh ve diğ. (2004)'nin yaptığı çalışmada bütün nişastaların bulanıklık değerlerinin depolama süresine bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Bulanıklığın artması depolama sırasında nişasta jelindeki amiloz-amilopektin moleküllerinin çözünmesine bağlanmıştır. Çözünen moleküller ışığın büyük bir kısmını dağıtmaktadır.



**Şekil 4.15 :** Nişasta örneklerinin zamana bağlı olarak değişen bulanıklık oranları.

Singh ve diğ. (2006)'nin çalışmasında 19 farklı pirinç nişastasının özellikleri incelenmiştir. Örneklerin ışık iletiminin ölçüldüğü analizde yedi gün boyunca soğukta depolanmıştır. Örneklerin depolama süresi arttıkça ışık iletimleri azalmıştır. Depolama süresiyle doğru orantılı olarak örneklerin ışık geçirgenliği azalmıştır. Çözeltinin ışık iletiminin azalması, bulanıklığının arttığının göstergesidir.

Wang ve diğ. (2010)'nin yaptıkları çalışmada on farklı pirinç nişastasının özelliklerini incelenmiştir. Bulanıklık analizi için elde edilen nişasta jelleri oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ölçümler yapılmıştır ve her örneğin bulanıklık değeri birbirinden farklı bulunmuştur. Bu farklılığın nişastanın amiloz içeriğinden, granül yapısından ve şişen granül miktarından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Bulanıklık ölçümü; düşük konsantrasyonlu nişasta süspansiyonunun retrogradasyonunu takip etmek amacıyla kullanılan bir metottur. Bu metotla retrogradasyonun erken evrelerinde meydana gelen moleküler arasındaki etkileşimden kaynaklanan bulanıklık ölçülür. Bulanıklığın zamana bağlı olarak artması jelatinize nişasta solüsyonunun olgunlaşmasına bağlanmaktadır. Aslında bulanıklık faz ayrılması nedeniyle solüsyonun yoğunluğunda meydana gelen değişimdir. Solüsyonun geçirdiği ışığın azalma oranı spektrofotometrik olarak belirlenmektedir (Karim ve diğ. 2000).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Karabuğday (*Fagopyrium esculentum*) ülkemizde yeni yeni yetiştirilmeye başlanan besleyici değeri yüksek, düşük kalorili ve glutensiz bir üründür. Karabuğdaydan elde edilen nişastanın ticari kaynak olarak kullanılan mısır, pirinç ve buğday nişastaları gibi değerlendirilebilmesi için fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Bu amaçla planlanan çalışmada ilk olarak karabuğdaydan nişasta izolasyonu yapılmış ve elde edilen nişastadan DN üretimi gerçekleştirilmiştir. DN miktarını arttırmak amacıyla tavlama ve nemli-ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen DN miktarı artırılmış nişastaların kristal yapısı, granül yapısı ve dağılımı, jelatinizasyon sıcaklıkları, vizkozite özellikleri, fizikokimyasal özellikleri (su tutma, yağ tutma, emülsiyon oluşturma, şişme kapasitesi, çözünürlük indeksi) ile sinerezis ve bulanıklık oranları saptanmıştır.

Çalışmanın sonucunda;

- Uygulanan izolasyon işlemiyle yüksek saflıkta nişasta elde edilmiştir.
- Elde edilen nişastanın amiloz içeriği  $20,38 \pm 0,35$  olarak saptanmıştır. Ayrıca doğal nişastanın vizkozite değerinin:  $499,5 \pm 2,1$  olduğu ve bu değer pirinç ( $244,5 \pm 0,87$ ) ve buğday nişastasının ( $272,33 \pm 4,16$ ) vizkozite değerlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Karabuğday nişastasına uygulanan HMT ve ANN işlemleriyle dirençli nişasta içeriği sırasıyla 2,5 ve 2 katına çıkarılmıştır (DN içeriği: %5,57; DN içeriği: %4,5).
- Karabuğday nişastası ve işlem görmüş nişastaların kristal yapıları X-ışını difraksiyon dağılımı ile saptanmıştır. Buna göre bütün nişasta örnekleri A-tipi kristal yapıya sahiptir. İşlemlerden sonra kristal oranları artmıştır.
- Karabuğday nişastası ve işlem görmüş nişastaların granül yapısı ve dağılımı SEM ile belirlenmiştir. Karabuğday nişastası poligonal, düzgün olmayan bir şekle sahip olup granül büyüklüğü  $6,08-8,5 \mu\text{m}$  arasındadır. İşlem görmüş nişastaların granül yüzeyinde çukurlaşmalar görülmüştür.

- Karabuğday nişastası ve işlem görmüş nişastaların termal özellikleri DSC ile incelenmiştir. Buna göre HMT ve ANN işlemlerinin nişastanın jelatinizasyon sıcaklığını arttırdığı, jelatinizasyon entalpilerini ise düşürdüğü belirlenmiştir.
- Karabuğday nişastası ve işlem görmüş nişastaların vizkozite özellikleri RVA ile belirlenmiş olup, işlemlerden sonra vizkozite değerlerinde önemli derecede düşüş saptanmıştır.
- Uygulanan hidrotermal işlemler nişastanın fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli değişiklikler oluşturmuştur. İşlemlerden sonra nişastaların çözünürlüklerinin, su tutma, yağ tutma, emülsiyon oluşturma ve şişme kapasitelerinin önemli derecede azaldığı belirlenmiştir.
- Çalışma kapsamında uygulanan işlemlerin nişastaların sinerezis oranlarını arttırdığı tespit edilmiştir. Özellikle amiloz içeriği daha yüksek olan HMT nişastasının sinerezis oranı daha yüksek bulunmuştur.
- Uygulanan işlemler nişastanın bulanıklık oranlarında önemli değişmeye neden olmamıştır. Bütün örneklerin depolama süreleri arttıkça bulanıklıkları artmıştır.

Tez çalışmasında izole edilen karabuğday nişastasının vizkozite değeri pirinç ve buğday nişastasına göre daha yüksektir. Dolayısıyla gıda endüstrisinde kıvam artırıcı olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Özellikle su tutma kapasitesinin düşük olması ilave edildiği hamurun reolojik özelliklerini değiştirmemesini sağlar. Bununla birlikte uygulanan hidrotermal işlemlerle nişastanın DN içeriği başarıyla artırılmıştır. Elde edilen modifiye nişastaların çölyak hastaları için hazırlanan ürünlerde bir alternatif olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında nişasta içeren gıda formülasyonlarının hazırlanmasında ANN ve HMT işlemi görmüş modifiye nişastaların DN içeriği daha yüksek olduğundan elde edilecek ürünün glisemik indeksi daha düşüktür. Bu tip modifiye nişastaların düşük kalorili ve diyabetik ürün formülasyonlarında kullanılabileceği ön görülmektedir.

Yapılacak çalışmalarla elde edilen nişasta örneklerinin kullanılabilirliğinin ve ürün üzerinde meydana getireceği etkinin araştırılması gerekmektedir. Ayrıca nişastaların termal özelliklerinin geliştirilmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abdul-Hamid, A. ve Luan, Y. S.** (2000). Functional properties of dietary fibre prepared from defatted rice bran. *Food Chemistry*, **68**, 15-19.
- Ackar, D., Babic, J., Subaric, D., Kopjar, M., Milicevic, B.** (2010). Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin. *Carbohydrate Polymers*, **81**, 76-82.
- Adebowale, K. O. ve Lawal, O. S.** (2003). Microstructure, physicochemical properties and retrogradation behaviour of mucuna bean (*Mucuna pruriens*) starch on heat moisture treatment. *Food Hydrocolloids*, **17**, 265-272.
- Adebowale, K. O., Afolabi, T. A., Olu-Owolabi, B. I.** (2005). Hydrothermal treatments of finger millet (*Eleusine coracana*) starch. *Food Hydrocolloids*, **19**, 974-983.
- Adebowale, K. O., Henle, T., Schwarzenbolz, U., Doert, T.** (2009). Modification and properties of African yam bean (*Sphenostylis stenocarpa Hochst. Ex A. Rich.*) Harms starch 1: Heat moisture treatment and annealing. *Food Hydrocolloids*, **23**, 1947-1957.
- AOAC International**, 2000. Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists, Virginia, USA.
- Arns, B., Bartz, J., Radunz, M., Evangelho, J. A., Pinto, V. Z., Zavareze, E. R., Dias, A. R. G.** (2015). Impact of heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch. *LWT - Food Science and Technology*, **60**, 708-713.
- Bavec, F. ve Bavec, M.** (2006). Chapter 3 Pseudocereals (without millets) in Organic Production and Use of Alternative Crops, *CRC Press*, 65-107.
- Bello-Perez, L. A., Ottenhof, M. A., Agama-Acevedo, E., Farhat, I. A.** (2005). Effect of Storage Time on the Retrogradation of Banana Starch Extrudate. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, **53**, 1081-1086.
- Bertolini, A. C.** (2009). Chapter 1 Trends in starch applications in Starch: Characterization, Properties and Application edited by Bertolini A. C. *CRC Press*, 1-19.
- Biacs, P., Aubrecht, E., Leder, I., Lajos, J.** (2002). Chapter 4: Buckwheat in Pseudocereals and Less Common Cereals, 123-151.
- Bonafaccia, G., Marocchini, M., Kreft, I.** (2003). Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chemistry*, **80**, 9-15.

- Brumovsky, J. O. ve Thompson, D. B.** (2001). Production of boiling-stable granular resistant starch by partial acid hydrolysis and hydrothermal treatments of high amylose maize starch. *Cereal Chemistry*, **78**, 680-689.
- Chung, H. J., Liu, Q., Hoover, R.** (2009a). Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydrate Polymers*, **75**, 436-447.
- Chung, H. J., Hoover, R., Liu, Q.** (2009b). The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, **44**, 203-210.
- Chung, H. J., Liu, Q., Hoover, R.** (2010). Effect of single and dual hydrothermal treatment on the crystalline structure, thermal properties and nutritional fractions of pea, lentil and navy bean starches. *Food Research International*, **43**, 501-508.
- Christa, K., Smietana, M. S., Lewandowicz, G.** (2009). Buckwheat starch: structure, functionality and enzyme in vitro susceptibility upon the roasting process. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, **60**, 140-154.
- Cui, S. W., Liu, Q., Xie, S. X.** (2005). Chapter 8 Starch Modifications and Applications in Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties and Applications edited by Cui S. W. *CRC Press*.
- Dias, A. R. G., Zavareze, E. R., Spier, F., Castro, L. A. S., Gutkoski, L. C.** (2010). Effect of annealing on the physicochemical properties and enzymatic susceptibility of rice starches with different amylose contents. *Food Chemistry*, **123**, 711-719.
- Dizlek, H., Özer, M. S., İnanç, E., Gül, H.** (2009). Karabuğdayın (*Fagopyrum esculentum* Moench) bileşimi ve gıda sanayiinde kullanım olanakları. *Gıda*, **34** (5), 317-324.
- Dündar, A. N. ve Göçmen, D.** (2013). Effects of autoclaving temperature and storing time on resistant starch formation and its functional and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, **97**, 764-771.
- Eliasson, A. C. ve Gudmundsson, M.** (2006). Chapter 10 Starch: Physicochemical and Functional Aspects in Carbohydrates in Food, Second Edition in edited by Eliasson A. C. *CRC Press*, 391-469.
- Finocchiaro, E. T., Birkett, A., Okoniewska, M.** (2009). Chapter 10: Resistant Starch in Fiber Ingredients Food Applications and Health Benefits edited by Cho S. S. And Samuel P. *CRC Press*, 206-240.
- Gunaratne, A. ve Hoover, R.** (2002). Effect of heat moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, **49**, 425-437.
- Gupta, M., Gill, B. S., Bawa, A. S.** (2008). Gelatinization and X-ray crystallography of buckwheat starch: Effect of microwave and annealing treatments. *International Journal of Food Properties*, **11**, 173-185.

- Güzel, D. ve Sayar, S.** (2010). Digestion profiles and some physicochemical properties of native and modified borlotti bean, chickpea and white kidney bean starches. *Food Research International*, **43**, 2132-2137.
- Hoover, R. ve Manuel, H.** (1996). Effect of heat moisture treatment on the structure and physicochemical properties of legume starches. *Food Research International*, **29**, 731-750.
- Hughes, T., Hoover, R., Liu, Q., Donner, E., Chibbar, R., Jaiswal, S.** (2009). Composition, morphology, molecular structure and physicochemical properties of starches from newly released chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars grown in Canada. *Food Research International*, **42**, 627-635.
- Jayakody, L. ve Hoover, R.** (2008). Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins– A review. *Carbohydrate Polymers*, **74**, 691-703.
- Jayakody, L., Hoover, R., Liu, Q., Donner, E.** (2009). Studies on tuber starches III. Impact of annealing on the molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka. *Carbohydrate Polymers*, **76**, 145-153.
- Kan, A.** (2011). Konya Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Karabuğdayın (*Fagopyrum esculentum* Moench) Bazı Kalite Özelliklerinin Araştırılması. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, **25** (4), 67-71.
- Kapelko, M., Zieba, T., Michalski, A.** (2012). Effect of the production method on the properties of RS3/RS4 type resistant starch. Part 2 Effect of a degree of substitution on the selected properties of acetylated retrograded starch. *Food Chemistry*, **135**, 2035-2042.
- Karim, A. A., Norziah, M. H., Seow, C. C.** (2000). Methods for the study of starch retrogradation, Review. *Food Chemistry*, **71**, 9-36.
- Kaur, B., Ariffin, F., Bhat, R., Karim, A. A.** (2012). Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, **26**, 398-404.
- Kiseleva, V. I., Genkina, N. K., Tester, R., Wasserman, L. A., Popov, A. A., Yuryev, V. P.** (2004). Annealing of normal, low and high amylose starches extracted from barley cultivars grown under different environmental conditions. *Carbohydrate Polymers*, **56**, 157-168.
- Kittipongpatana, O. S. ve Kittipongpatana, N.** (2013). Physicochemical, in vitro digestibility and functional properties of carboxymethyl rice starch cross-linked with epichlorohydrin. *Food Chemistry*, **141**, 1438-1444.
- Kohyama, K. ve Sasaki, T.** (2006). Differential scanning calorimetry and model calculation of starches annealed at 20 and 50°C. *Carbohydrate Polymers*, **63**, 82-88.
- Lawal, O. S.** (2005). Studies on the hydrothermal modifications of new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, **37**, 268-277.

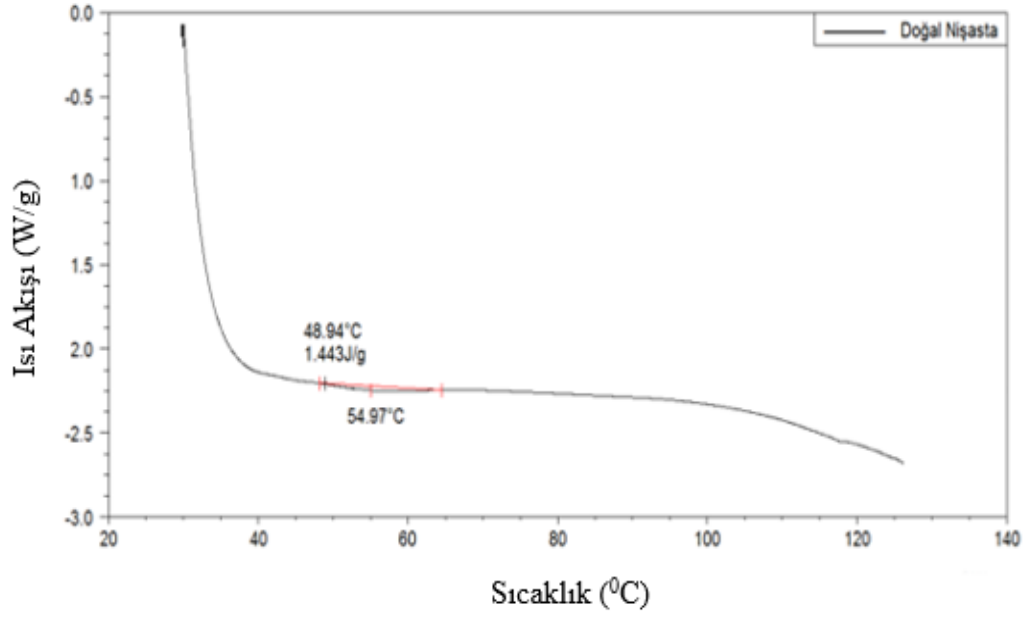
- Leong, Y. H., Karim, A. A., Norziah, M. H.** (2007). Effect of Pullulanase Debranching of Sago (*Metroxylon sagu*) Starch at Subgelatinization Temperature on the Yield of Resistant Starch. *Starch/Starke*, **59**, 21–32.
- Li, S., Ward, R., Gao, Q.** (2011). Effect of heat moisture treatment on the formation and physicochemical properties of resistant starch from mung bean (*Phaseolus radiatus*) starch. *Food Hydrocolloids*, **25**, 1702-1709.
- Li, W., Cao, F., Fan, J., Ouyang, S., Luo, Q., Zheng, J., Zhang, G.** (2014). Physically modified common buckwheat starch and their physicochemical and structural properties. *Food Hydrocolloids*, **40**, 237-244.
- Mazza, G. ve Oomah, B. D.** (2003). Buckwheat in Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition), 692-699.
- Niba, L. L.** (2005). Chapter 3 Carbohydrates: Starch in Handbook of Food Science, Technology and Engineering-4 volume set edited by Hui Y. H. *CRC Press*.
- Olayinka, O. O., Adebowale, K. O., Olu-Owolabi, B. I.** (2008). Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. *Food Hydrocolloids*, **22**, 225-230.
- Olu-Owolabi, B. I., Afolabi, T. A., Adebowale, K. O.** (2011). Pasting, thermal, hydration and functional properties of annealed and heat-moisture treated starch of sword bean (*Canavalia gladiata*). *International Journal of Food Properties*, **14**, 157-174.
- Puncha-Arnon, S. ve Uttapap, D.** (2013). Rice starch vs. rice flour: Differences in their properties when modified by heat-moisture treatment. *Carbohydrate Polymers*, **91**, 85-91.
- Qian, J. Y. ve Kuhn, M.** (1999). Evaluation on gelatinization of buckwheat starch: a comparative study of Brabender viscoamylography, rapid visco-analysis and differential scanning calorimetry. *Eur Food Research Technology*, **209**, 277-280.
- Qin, P., Wang, Q., Shan, F., Hou, Z., Ren, G.** (2010). Nutritional composition and flavonoids content of flour from different buckwheat cultivars. *International Journal of Food Science and Technology*, **45**, 951–958.
- Reddy, C. K., Suriya, M., Haripriya, S.** (2013). Physicochemical and functional properties of resistant starch prepared from red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.) starch by enzymatic method. *Carbohydrate Polymers*, **95**, 220-226.
- Sankhon, A., Amadov, I., Yao, W., Wang, H., Qian, H., Mlyuka, E.** (2014). Effect of different heat-moisture treatments on the physicochemical properties of African locust bean (*Parkia biglobosa*) starches. *Journal of Agricultural Science and Technology*, **16** (2), 331-342.
- Sanz, T., Salvador, A., Fizsman, S. M.** (2008). Resistant starch (RS) in battered fried products: Functionality and high-fibre benefit. *Food Hydrocolloids*, **22**, 543-549.

- Sarawong, C., Schoenlechner, R., Sekiguchi, K., Berghofer, E., Ng, P. K. W.** (2014). Effect of extrusion cooking on the physicochemical properties, resistant starch, phenolic content and antioxidant capacities of green banana flour. *Food Chemistry*, **143**, 33-39.
- Schoenlechner, R., Siebenhandl, S., Berghofer, E.** (2008). Chapter 7 Pseudocereals in Gluten-Free Cereal Products and Beverages, 149-190.
- Sharma, A., Yadav, B. S., Ritika, A.** (2008). Resistant Starch: Physiological Roles and Food Applications. *Food Reviews International*, **24**, 193–234.
- Shin, S. I., Kim, H. J., Ha, H. J., Lee, S. H., Moon, T. W.** (2005). Effect of hydrothermal treatment on formation and structural characteristics of slowly digestible non-pasted granular sweet potato starch. *Starch/Starke*, **57**, 421-430.
- Singh, H., Chang, Y. H., Lin, J. H., Singh, N., Singh, N.** (2011). Influence of heat-moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch. *Food Research International*, **44**, 2949-2954.
- Singh, N., Sandhu, K. S., Kaur, M.** (2004). Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. *Journal of Food Engineering*, **63**, 441-449.
- Singh, N., Isono, N., Srichuwong, S., Noda, T., Nishinari, K.** (2008). Structural, thermal and viscoelastic properties of potato starches. *Food Hydrocolloids*, **22**, 979-988.
- Singh, N., Kaur, L., Sandhu, K. S., Kaur, J., Nishinari, K.** (2006). Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. *Food Hydrocolloids*, **20**, 532-542.
- Sui, Z., Yao, T., Zhao, Y., Ye, X., Kong, X., Ai, L.** (2015). Effects of heat–moisture treatment reaction conditions on the physicochemical and structural properties of maize starch: Moisture and length of heating. *Food Chemistry*, **173**, 1125–1132.
- Sun, Q., Han, Z., Wang, L., Xiong, L.** (2014). Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat moisture treatment. *Food Chemistry*, **145**, 756-764.
- Steadman, K. J., Burgoon, M. S., Lewis, B. A., Edwardson, S. E., Obendorf, R. L.** (2001). Buckwheat Seed Milling Fractions: Description, Macronutrient Composition and Dietary Fibre. *Journal of Cereal Science*, **33**, 271-278.
- Thompson, D. B.** (2000). Strategies for the manufacture of resistant starch. *Trends in Food Science and Technology*, **11**, 245-253.
- Varatharajan, V., Hoover, R., Liu, Q., Seetharaman, K.** (2010). The impact of heat moisture treatment on the molecular structure and physicochemical properties of normal and waxy potato starches. *Carbohydrate Polymers*, **81**, 466-475.
- Vermeylen, R., Goderis, B., Delcour, J. A.** (2006). An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. *Carbohydrate Polymers*, **64**, 364-375.

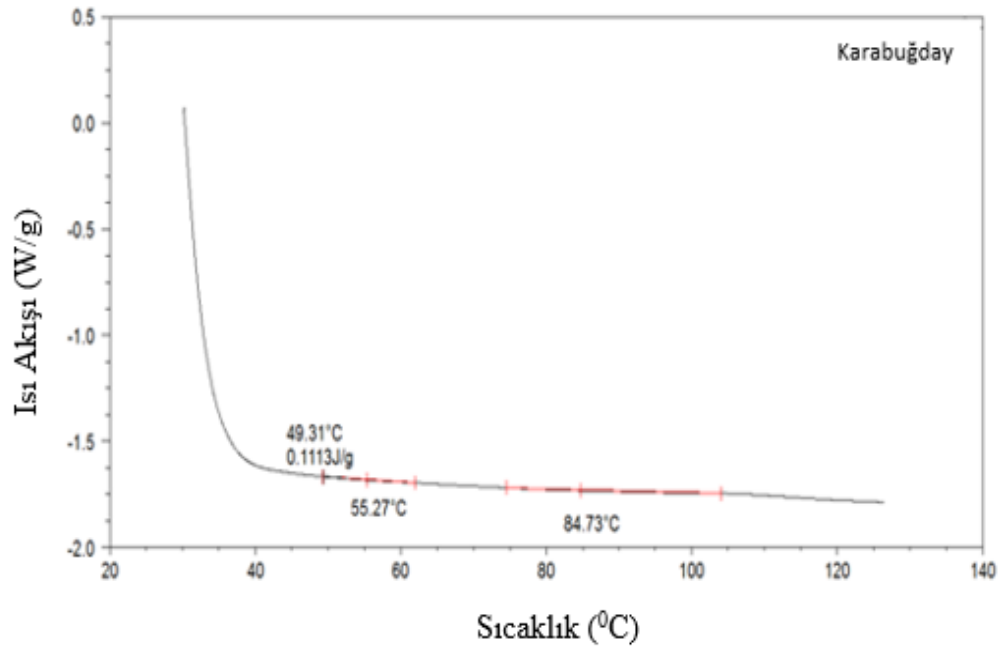
- Waduge, R. N., Hoover, R., Vasanthan, T., Gao, J., Li, J.** (2006). Effect of annealing on the structure and physicochemical properties of barley starches of varying amylose content. *Food Research International*, **39**, 59-77.
- Wang, L., Xie, B., Shi, J., Xue, S., Deng, Q., Wei, Y., Tian, B.** (2010). Physicochemical properties and structure of starches from Chinese rice cultivars. *Food Hydrocolloids*, **24**, 208-216.
- Wang, S., Jin, F., Yu, J.** (2013). Pea Starch Annealing: New Insights. *Food Bioprocess Technology*, **6**, 3564-3575.
- Yadav, B. S., Guleria, P., Yadav, R. B.** (2013). Hydrothermal modification of Indian water chesnut starch: Influence of heat moisture treatment and annealing on the physicochemical, gelatinization and pasting properties. *LWT-Food Science and Technology*, **53**, 211-217.
- Yıldız, N. ve Yalçın, E.** (2013). Karabuğdayın (Buckwheat) kimyasal, besinsel ve özellikleri. *Gıda*, **38** (6), 383-390.
- Zaidul I. S. M., Nik-Norulaini, N. A., Mohd-Omar, A. K., Yamauchi, H., Noda, T.** (2007). RVA analysis of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, yam and cassava starches. *Carbohydrate Polymers*, **69**, 784-791.
- Zavareze, E. R., Stork, C. R., Castro, L. A. S.** (2010). Effect of heat moisture treatment on rice starch of varying amylose content. *Food Chemistry*, **121**, 358-365.
- Zavareze, E. R. ve Dias, A. R. G.** (2011). Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, **83**, 317-328.
- Zeng, F., Ma, F., Kong, F., Gao, Q., Yu, S.** (2015). Physicochemical properties and digestibility of hydrothermally treated waxy rice starch. *Food Chemistry*, **172**, 92-98.
- Zhang, Z. L., Zhou, M. L., Tang, Y., Li, F. L., Tang, Y. X., Shao, J. R., Xue, W. T., Wu, Y. M.** (2012). Bioactive compounds in functional buckwheat food. *Food Research International*, **49**, 389-395.
- Zhou, Y. G., Li, D., Wang, L. J., Li, Y., Yang, B. N., Bhandari, B., Chen, X. D., Mao, Z. H.** (2009). Effect of water content on thermal behaviors of common buckwheat flour and starch. *Journal of Food Engineering*, **93**, 242-248.
- Url-1** <<http://www.FAOSTAT.3.fao.org>> alındığı tarih: 01.12.2014.
- Url-2** <<http://www.arastirma.tarim.gov.tr>> bahridagdas/Sayfalar/Detay.Liste=Duyuru, alındığı tarih: 08.11.2014.
- Url-3** < <http://www.tr.wikipedia.org/wiki/Karabuğday>> alındığı tarih: 02.12.2014.

## EKLER

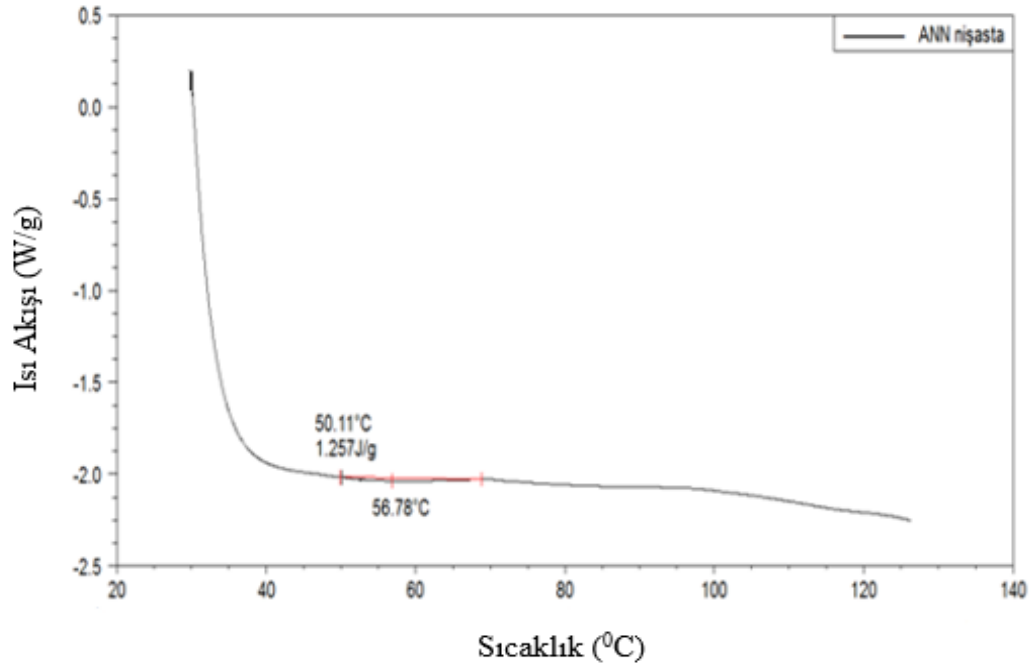
### EK A



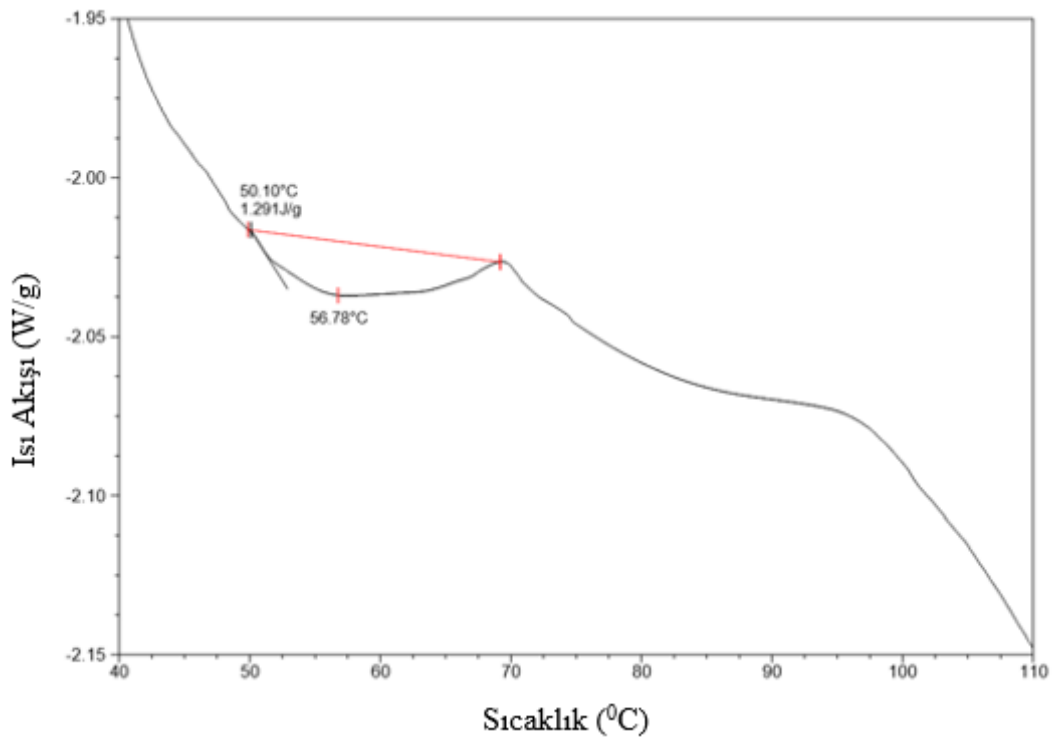
Şekil A.1 : Doğal nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram.



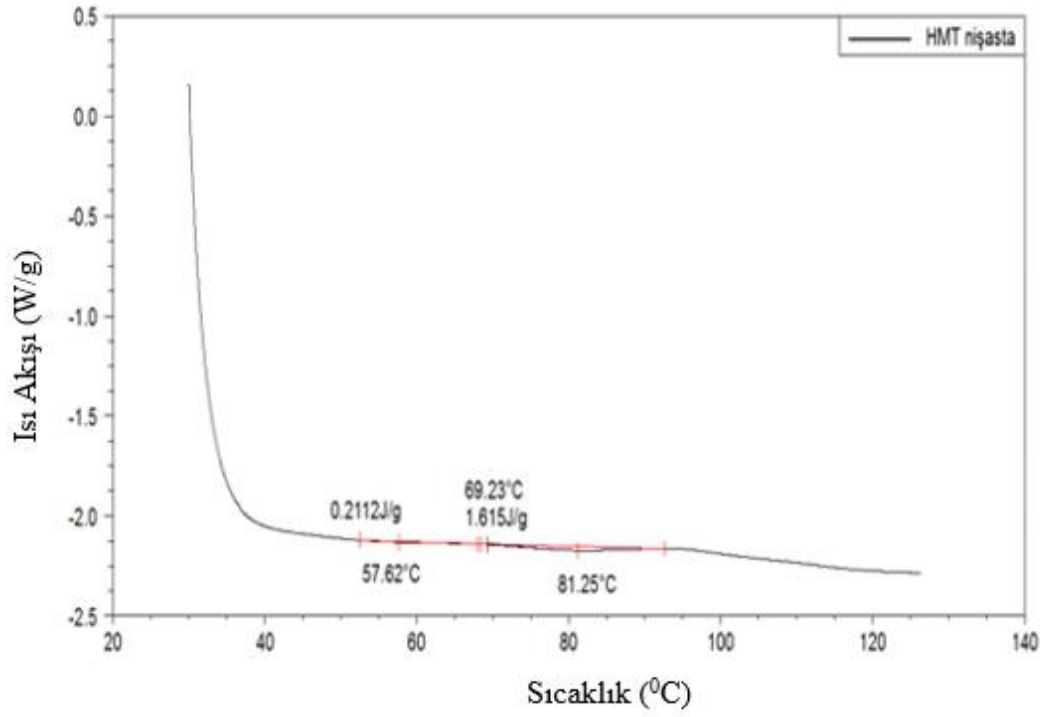
Şekil A.2 : Karabuğdayın termal özelliklerini gösteren termogram.



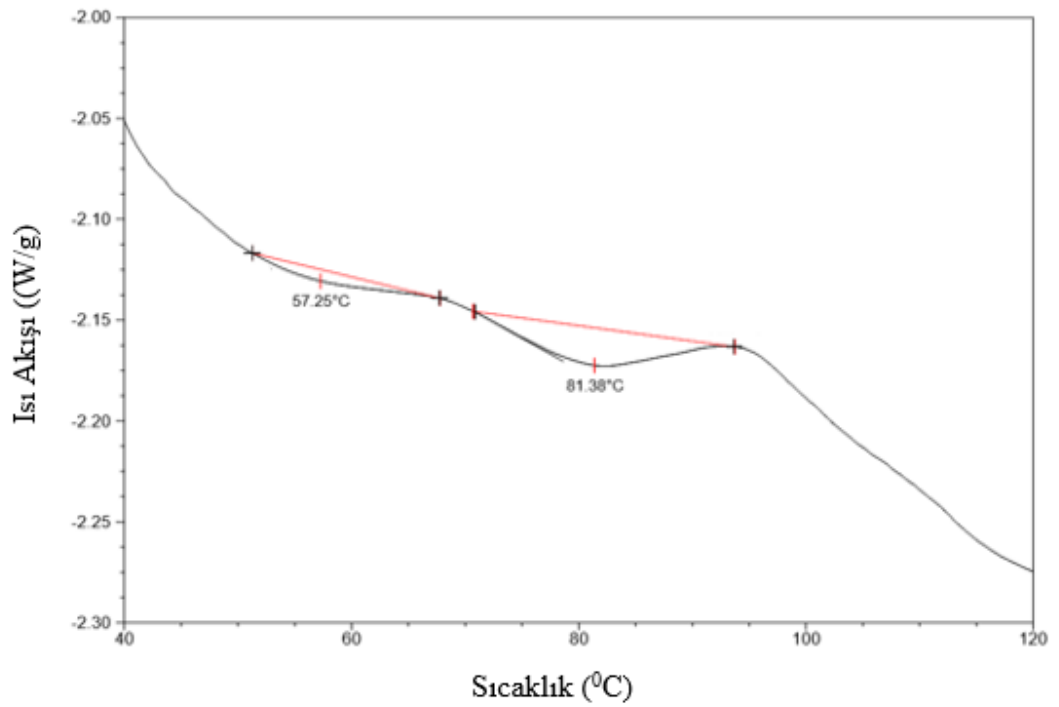
**Şekil A.3 :** ANN işlemi uygulanmış nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram.



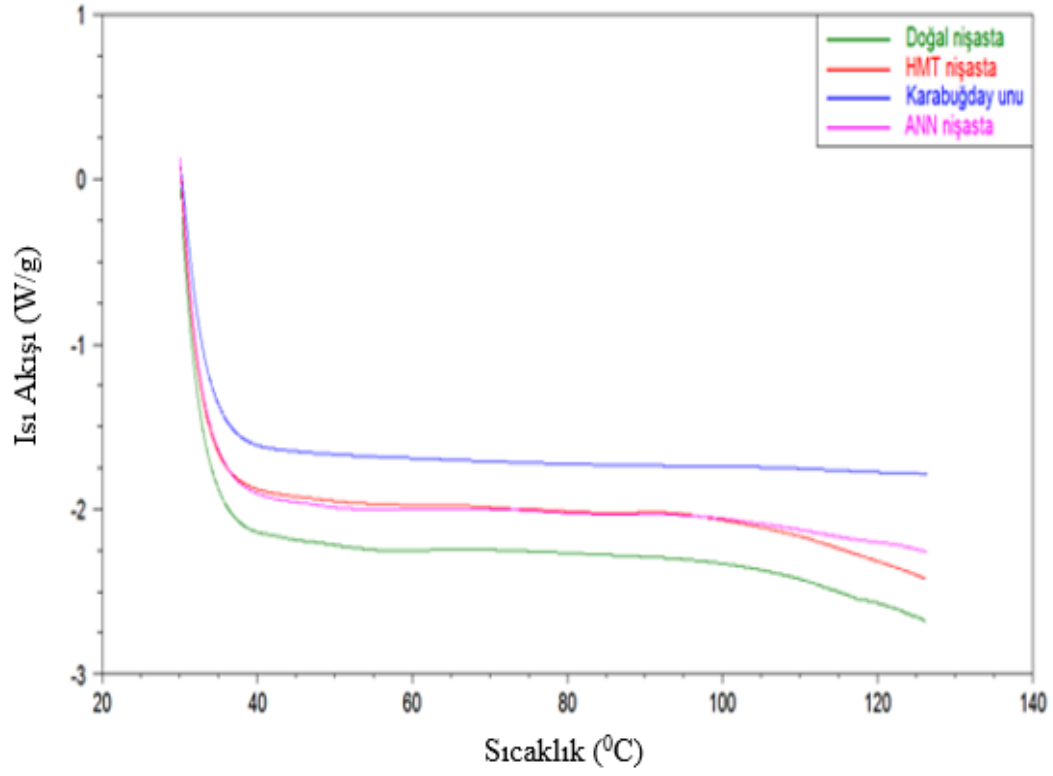
**Şekil A.4 :** ANN işlemi uygulanmış nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram (yakınlaştırılmış görüntü).



Şekil A.5 : HMT işlemi uygulanan nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram.



Şekil A.6 : HMT işlemi uygulanan nişastanın termal özelliklerini gösteren termogram (yakınlaştırılmış görüntü).



**Şekil A.7 :** Karabuğday ve nişasta örneklerinin termal özelliklerini gösteren toplu termogram.

## EK B

### ANOVA ÇİZELGELERİ

**Çizelge B.1 :** Karabuğday unu ve doğal karabuğday nişastası ile gerçekleştirilen kompozisyon analizlerine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.

| <b>Toplam nem miktarı</b>               | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------|----------|
| Gruplar arası                           | 0,156                      | 1                          | 0,156                     | 0,818           | 0,461    |
| Grup içi                                | 0,382                      | 2                          | 0,191                     |                 |          |
| Toplam                                  | 0,538                      | 3                          |                           |                 |          |
| <b>Toplam kül miktarı</b>               | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 2,504                      | 1                          | 2,504                     | 760,516         | 0,001    |
| Grup içi                                | 0,007                      | 2                          | 0,003                     |                 |          |
| Toplam                                  | 2,511                      | 3                          |                           |                 |          |
| <b>Toplam protein miktarı</b>           | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 73,701                     | 1                          | 73,701                    | 60104,312       | 0,000    |
| Grup içi                                | 0,002                      | 2                          | 0,001                     |                 |          |
| Toplam                                  | 73,703                     | 3                          |                           |                 |          |
| <b>Toplam yağ miktarı</b>               | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 4,213                      | 1                          | 4,213                     | 140,034         | 0,007    |
| Grup içi                                | 0,060                      | 2                          | 0,030                     |                 |          |
| Toplam                                  | 4,273                      | 3                          |                           |                 |          |
| <b>Toplam nişasta miktarı</b>           | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 308,354                    | 1                          | 308,354                   | 11635,985       | 0,000    |
| Grup içi                                | 0,053                      | 2                          | 0,027                     |                 |          |
| Toplam                                  | 308,407                    | 3                          |                           |                 |          |
| <b>Dirençli olmayan nişasta miktarı</b> | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 276,224                    | 1                          | 276,224                   | 17427,407       | 0,000    |
| Grup içi                                | 0,032                      | 2                          | 0,016                     |                 |          |
| Toplam                                  | 276,256                    | 3                          |                           |                 |          |
| <b>Toplam dirençli nişasta miktarı</b>  | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 0,894                      | 1                          | 0,894                     | 664,538         | 0,002    |
| Grup içi                                | 0,003                      | 2                          | 0,001                     |                 |          |
| Toplam                                  | 0,897                      | 3                          |                           |                 |          |

P<0,05

**Çizelge B.2 :** Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen sindirilebilirlik ve amiloz-amilopektin analizlerine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.

| <b>Amiloz oranı</b>                     | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------|----------|
| Gruplar arası                           | 53,509                     | 2                          | 26,755                    | 14,420          | 0,003    |
| Grup içi                                | 12,988                     | 7                          | 1,855                     |                 |          |
| Toplam                                  | 66,497                     | 9                          |                           |                 |          |
| <b>Amilopektin oranı</b>                | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 53,503                     | 2                          | 26,751                    | 14,432          | 0,003    |
| Grup içi                                | 12,975                     | 7                          | 1,854                     |                 |          |
| Toplam                                  | 66,478                     | 9                          |                           |                 |          |
| <b>Toplam nişasta miktarı</b>           | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 0,948                      | 2                          | 0,474                     | 0,528           | 0,612    |
| Grup içi                                | 6,281                      | 7                          | 0,897                     |                 |          |
| Toplam                                  | 7,229                      | 9                          |                           |                 |          |
| <b>Dirençli olmayan nişasta miktarı</b> | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 8,363                      | 2                          | 4,181                     | 5,220           | 0,041    |
| Grup içi                                | 5,607                      | 7                          | 0,801                     |                 |          |
| Toplam                                  | 13,970                     | 9                          |                           |                 |          |
| <b>Toplam dirençli nişasta miktarı</b>  | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 14,440                     | 2                          | 7,220                     | 67,907          | 0,000    |
| Grup içi                                | 0,744                      | 7                          | 0,106                     |                 |          |
| Toplam                                  | 15,185                     | 9                          |                           |                 |          |
| <b>YSN miktarı</b>                      | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 8,275                      | 2                          | 4,138                     | 143,346         | 0,000    |
| Grup içi                                | 0,202                      | 7                          | 0,029                     |                 |          |
| Toplam                                  | 8,478                      | 9                          |                           |                 |          |
| <b>HSN miktarı</b>                      | <b>Kareler toplamaları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                           | 58,856                     | 2                          | 29,428                    | 22,797          | 0,001    |
| Grup içi                                | 9,036                      | 7                          | 1,291                     |                 |          |
| Toplam                                  | 67,892                     | 9                          |                           |                 |          |

P<0,05

**Çizelge B.3 :** Doğal ve işlem görmüş nişastaların fizikokimyasal özelliklerine ait istatistiksel analiz (tek yönlü ANOVA) sonuçları.

| <b>Su tutma kapasitesi</b>     | <b>Kareler toplamı</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
|--------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------|----------|
| Gruplar arası                  | 1,149                  | 2                          | 0,575                     | 23,439          | 0,001    |
| Grup içi                       | 0,172                  | 7                          | 0,025                     |                 |          |
| Toplam                         | 1,321                  | 9                          |                           |                 |          |
| <b>Suda çözünürlük indeksi</b> | <b>Kareler toplamı</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                  | 3,926                  | 2                          | 1,963                     | 4,800           | 0,049    |
| Grup içi                       | 2,862                  | 7                          | 0,409                     |                 |          |
| Toplam                         | 6,788                  | 9                          |                           |                 |          |
| <b>Şişme kapasitesi</b>        | <b>Kareler toplamı</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                  | 0,451                  | 2                          | 0,225                     | 4,800           | 0,049    |
| Grup içi                       | 0,329                  | 7                          | 0,047                     |                 |          |
| Toplam                         | 0,780                  | 9                          |                           |                 |          |
| <b>Yağ tutma kapasitesi</b>    | <b>Kareler toplamı</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                  | 0,068                  | 2                          | 0,034                     | 17,434          | 0,002    |
| Grup içi                       | 0,014                  | 7                          | 0,002                     |                 |          |
| Toplam                         | 0,081                  | 9                          |                           |                 |          |
| <b>Emülsiyon kapasitesi</b>    | <b>Kareler toplamı</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                  | 2,644                  | 2                          | 1,322                     | 14,855          | 0,003    |
| Grup içi                       | 0,623                  | 7                          | 0,089                     |                 |          |
| Toplam                         | 3,267                  | 9                          |                           |                 |          |

P<0,05

**Çizelge B.4 :** Karabuğday, doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen DSC analizine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.

| <b>Başlangıç sıcaklığı</b> | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------|----------|
| Gruplar arası              | 16,772                    | 3                          | 5,591                     | 77,607          | 0,001    |
| Grup içi                   | 0,288                     | 4                          | 0,072                     |                 |          |
| Toplam                     | 17,060                    | 7                          |                           |                 |          |
| <b>Pik sıcaklığı</b>       | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası              | 9,836                     | 3                          | 3,279                     | 576,495         | 0,000    |
| Grup içi                   | 0,023                     | 4                          | 0,006                     |                 |          |
| Toplam                     | 9,859                     | 7                          |                           |                 |          |
| <b>Son sıcaklık</b>        | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası              | 64,337                    | 3                          | 21,446                    | 485,745         | 0,000    |
| Grup içi                   | 0,177                     | 4                          | 0,044                     |                 |          |
| Toplam                     | 65,514                    | 7                          |                           |                 |          |
| <b>Entalpi</b>             | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası              | 2,658                     | 3                          | 0,886                     | 329,744         | 0,000    |
| Grup içi                   | 0,011                     | 4                          | 0,003                     |                 |          |
| Toplam                     | 2,669                     | 7                          |                           |                 |          |

P<0,05

**Çizelge B.5 :** Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen Sinerezis analizine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.

| <b>Sinerezis<br/>24.saat</b>  | <b>Kareler<br/>toplamları</b> | <b>Serbestlik<br/>derecesi</b> | <b>Kareler<br/>ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------|
| Gruplar arası                 | 2,112                         | 2                              | 1,056                         | 7,266           | 0,071    |
| Grup içi                      | 0,436                         | 3                              | 0,145                         |                 |          |
| Toplam                        | 2,548                         | 5                              |                               |                 |          |
| <b>Sinerezis<br/>48.saat</b>  | <b>Kareler<br/>toplamları</b> | <b>Serbestlik<br/>derecesi</b> | <b>Kareler<br/>ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                 | 1,340                         | 2                              | 0,670                         | 4,995           | 0,111    |
| Grup içi                      | 0,402                         | 3                              | 0,134                         |                 |          |
| Toplam                        | 1,742                         | 5                              |                               |                 |          |
| <b>Sinerezis<br/>120.saat</b> | <b>Kareler<br/>toplamları</b> | <b>Serbestlik<br/>derecesi</b> | <b>Kareler<br/>ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası                 | 1,069                         | 2                              | 0,534                         | 5,017           | 0,110    |
| Grup içi                      | 0,320                         | 3                              | 0,107                         |                 |          |
| Toplam                        | 1,389                         | 5                              |                               |                 |          |

P<0,05

**Çizelge B.6 :** Doğal nişasta ve işlem görmüş nişastalarla gerçekleştirilen Bulanıklık analizine ait istatistiksel analiz (tek-yollu ANOVA) sonuçları.

| <b>Bulanıklık başlangıç</b> | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------|----------|
| Gruplar arası               | 0,063                     | 2                          | 0,032                     | 3,087           | 0,187    |
| Grup içi                    | 0,031                     | 3                          | 0,010                     |                 |          |
| Toplam                      | 0,094                     | 5                          |                           |                 |          |
| <b>Bulanıklık 24.saatt</b>  | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası               | 0,547                     | 2                          | 0,273                     | 7,884           | 0,064    |
| Grup içi                    | 0,104                     | 3                          | 0,035                     |                 |          |
| Toplam                      | 0,651                     | 5                          |                           |                 |          |
| <b>Bulanıklık 48.saatt</b>  | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası               | 0,005                     | 2                          | 0,003                     | 0,077           | 0,928    |
| Grup içi                    | 0,101                     | 3                          | 0,034                     |                 |          |
| Toplam                      | 0,106                     | 5                          |                           |                 |          |
| <b>Bulanıklık 72.saatt</b>  | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası               | 0,010                     | 2                          | 0,005                     | 0,922           | 0,487    |
| Grup içi                    | 0,017                     | 3                          | 0,006                     |                 |          |
| Toplam                      | 0,027                     | 5                          |                           |                 |          |
| <b>Bulanıklık 96.saatt</b>  | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası               | 0,011                     | 2                          | 0,006                     | 7,464           | 0,068    |
| Grup içi                    | 0,002                     | 3                          | 0,001                     |                 |          |
| Toplam                      | 0,013                     | 5                          |                           |                 |          |
| <b>Bulanıklık 120.saatt</b> | <b>Kareler toplamları</b> | <b>Serbestlik derecesi</b> | <b>Kareler ortalaması</b> | <b>F değeri</b> | <b>P</b> |
| Gruplar arası               | 0,005                     | 2                          | 0,002                     | 2,607           | 0,221    |
| Grup içi                    | 0,003                     | 3                          | 0,001                     |                 |          |
| Toplam                      | 0,008                     | 5                          |                           |                 |          |

P<0,05

## EK C

### DENKLEMLER

#### 3. Bölüm: Malzeme ve Yöntem Bölümü

3.1 Nem miktarı aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%Nem = \frac{\text{Örnek ağırlığı(g)} - \text{Kurutulmuş örneğin ağırlığı(g)}}{\text{Örnek ağırlığı(g)}} \times 100$$

3.2 Kül miktarı aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%Kül = \frac{\text{Kül ağırlığı (g)}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \times 100$$

3.3 Protein miktarı aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%N = \frac{(V2 - V1) \text{ ml} \times \text{Normalite} \times 0,014 \text{ (g) azot} \times 100}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \quad \%Protein = \%N \times 5,70$$

3.4 Yağ miktarı aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%Yağ = \frac{\text{Yağ ağırlığı (g)}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}} \times 100$$

3.5 Dirençli nişasta, dirençli olmayan nişasta ve toplam nişasta miktarları aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Dirençli nişasta (\%)} = \frac{\Delta E1 \times F \times 9,27}{W} \quad (3.5 \text{ a})$$

$$\text{Dirençli olmayan kısım (\%)} = \frac{\Delta E2 \times F \times 90}{W} \quad (3.5 \text{ b})$$

$$\text{Toplam nişasta (\%)} = \text{Dirençli nişasta (\%)} + \text{Dirençli olmayan kısım (\%)} \quad (3.5 \text{ c})$$

3.6 Sindirilebilirlik oranları aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{HSN (\%)} = \frac{G20 \times 0,9 \times F \times 100}{W} \quad (3.6 \text{ a})$$

$$\text{YSN (\%)} = \frac{(G120 - G20) \times 0,9 \times F \times 100}{W} \quad (3.6 \text{ b})$$

3.7 Amiloz-amilopektin miktarları aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Amiloz (\%)} = \frac{\text{Con-A sıvısının absorbansı}}{\text{Toplam nişasta kısmının absorbansı}} \times 66,8$$

**3.8** Vizkozite analizinde kullanılacak su ve örnek miktarları sırasıyla aşağıda verilen

denklemler kullanılarak belirlenmiştir:

$$M_2 = \frac{(100-14) \times M_1}{(100-W_1)} \quad \text{ve} \quad W_2 = 25 + (M_1 - M_2)$$

**3.9** Su tutma kapasitesi aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Su tutma (g/g)} = \frac{\text{Yaş kalıntı miktarı (g)}}{\text{Tartılan örnek miktarı (g)} - \text{Çözünmüş madde miktarı (g)}}$$

**3.10** Şişme kuvveti aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Şişme kuvveti (g/g)} = \frac{\text{Sediment miktarı (g)}}{\text{Tartılan örnek miktarı (g)} - \text{Çözünen nişasta miktarı (g)}}$$

**3.11** Suda çözünürlük aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Suda çözünürlük (\%)} = \frac{\text{Sıvı kısımda çözünmüş madde miktarı (g)}}{\text{Tartılan örnek miktarı (g)}} \times 100$$

**3.12** Yağ tutma miktarı aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Yağ tutma} = \frac{\text{Yağlı sediment ağırlığı (g)} - \text{Başlangıçta tartılan numune ağırlığı (g)}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}}$$

**3.13** Emülsiyon kapasitesi aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Emülsiyon kapasitesi (\%)} = \frac{\text{Emülsifiye faz hacmi (ml)}}{\text{Toplam sıvı hacmi (ml)}} \times 100$$

**3.14** Sinerezis oranının belirlenmesinde aşağıda verilen denklem kullanılmıştır:

$$\text{Sinerezis (g/g)} = \frac{\text{Serbest kalan su miktarı (g)}}{\text{Sediment miktarı (g)}}$$

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** : Hande ALTAN

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Tekirdağ-18.06.1988

**E-Posta** : handealtan1@hotmail.com

### **ÖĞRENİM DURUMU**

**Lisans** : 2010, Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,  
Gıda Mühendisliği Bölümü (Üniversite birinciliği)