

## Tahıl Ürünlerinde Aroma Maddeleri : I. Ekmek

M.Murat KARAOĞLU

H.Gürbüz KOTANCILAR

Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 25240/Erzurum (mmkaraoglu@hotmail.com)

Geliş Tarihi : 20.01.2003

**ÖZET :** Ekmek aroması, pek çoğu koku karakterinde olan birçok bileşenin karışımından oluşmaktadır. 6-asetiltetrahidropiridin ve 2-asetil-1-pirolin ekmek kabuğunun kızarmış hissini veren önemli koku maddeleri olurken, 2-feniletanol, 2-nonenal ve 2,4-dekadienal ekmek içinin güçlü aroma maddeleri olarak teşhis edilmişlerdir. 2,3-butanedion, methional, 4-hidroksi-2,3-dimetil-3 (2H)-furanon, 2 ve 3-metil butirik asit ve (E)-2-nonenal ise ekmek kızartıldığı zaman oluşan aroma maddeleridir. Formülasyonda kullanılan ingredientler, fermentasyon işlemi, pişirme, bayatlama, fırın yakıt maddesi, ekmek yapma yöntemi ve ekmek büyüklüğü ile şekli ekmek aromasını etkileyen önemli faktörlerdir.

**Anahtar Kelimeler:** Ekmek, Aroma Maddeleri

### Flavor Compounds In Cereal Product : I. Bread

**ABSTRACT :** Aroma of wheat bread is formed mixture of a lot of compounds. While 6-acetyltetrahydropyridine and 2-acetyl-1-pyrroline is the most important odorants of the roasty note of the wheat bread crust, 2-phenylethanol, 2-nonenal and 2,4-decadienal has been identified to be aroma compounds in wheat bread crumb. However, 2,3-butanedion, methional, 4-hidroksi-2,3-dimetil-3 (2H)-furanon, 2 and 3-methyl butiric acid and (E)-2-nonenal is aroma compounds that formed when bread is toasted. Ingredients, fermentation process, cooking, stealing, fuel type of oven, breadmaking method, shape and greatness of bread is important factors effecting aroma of bread.

**Key Words:** Wheat Bread, Flavor Compounds

### GİRİŞ

Tahıl ürünlerinin çeşitli mamul maddelere işlenmesiyle oluşan fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimler, tabii aromalarına ilaveten işlenmiş ürünün kendine has farklı aromasının oluşmasına sebep olurlar. Diğer tahıl ürünlerinde olduğu gibi ekmekte de aroma maddelerinin büyük bir kısmı ekmeğin pişirilmesi sırasında oluşmaktadır (Suderman, 1993; Seitz vd., 1998).

Ekmekte total aroma maddelerinin miktarı 6–10 ppm arasında değişmektedir. Aroma maddelerinin çoğu uçucudur ve molekül ağırlıkları 50–250 arasında değişir (Emberger, 1985). Ekmek aroması pek çoğu koku karakterinde olan birçok bileşenin karışımından oluşmaktadır. Diğer gıdalarda olduğu gibi bu bileşiklerin hiç birisi tek başına ekmek aromasının anahtar bileşeni olarak düşünülemez. Ekmekte belirlenen herhangi bir bileşen aromaya katkıda bulunmayabilir. Yani bulunan aroma maddesinin aromaya katkıda bulunabilmesi için belli bir seviyenin üzerinde olması gerekmektedir. Bu da mevcut diğer maddelerce modifiye edilebilir (Schieberle ve Grosch, 1991; Martinez-Anaya, 1996).

### EKMEK KABUĞUNUN AROMASI

Kabuk aromasının bir kısmı, ekmek fırından çıktıktan sonra tüm ekmeğe veya kabuğa yakın olan kısımlara yayılır. Soğuma ve bekletilmeyle oksidasyon ve buharlaşma (uçuculuk) sonucu, dolaylı olarak hızlı bir aroma kaybı meydana gelir (Martinez-Anaya, 1996).

Ekmek kabuğunun o hoş aroması, pişirme süresince kızarıklık kokulu bileşiklerin oluşumuna ve ürünün bekletilmesi sırasında bunların stabilitesine bağlıdır. 6-asetiltetrahidropiridin ve 2-asetil-1-pirolinin kabuğun karakteristik kızarmış hissini veren koku maddeleri olduğu

bildirilmektedir. Özellikle buğday ekmeği kabuğunun aroma profilinde kızarmış hissi veren anahtar aroma maddesinin patlamış mısır benzeri kokuya sahip 2-asetil-1-pirolin olduğu tespit edilmiştir. 6-asetiltetrahidropiridin, şekerlerin termal parçalanma ürünü olan 2-oxopropanal ile pirolinin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Aynı reaksiyon 2-asetil-1-pirolinde de görülür, ancak daha az ürün oluşur. Fruktozdan 2-oxopropanal oluşumu, 2-asetil-1-pirolin oluşumunu inhibe eder. Fruktozun seviyesi arttıkça bu sistemden oluşan 6-asetiltetrahidropiridin miktarı da artar. Ayrıca, ekmek mayasında bulunan ornitin amino asidi 2-asetil-1-pirolinin etkili bir ön maddesidir (Hunter vd., 1969; Schieberle ve Grosch, 1985; Kimple ve Keppens, 1996).

Ekmek kabuğu ve iç kısımlarında 2-asetil-1-pirolin farklı konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bunun sebebi ekmek kabuğunda yüksek sıcaklığın sebep olduğu maya hücreleri parçalanmasıdır. Böylece ornitin amino asidi serbest kalmakta ve asetil pirolin oluşumu teşvik edilmektedir. Ekmeğin iç kısımlarında sıcaklık düşük olduğu için maya hücreleri fazla zarar görmemekte ve asetil pirolin oluşumu azalmaktadır.

Buğday ekmeğinin aksine çavdar ekmeğinde asetil pirolin çok az miktarda bulunur (Grosch ve Schieberle, 1997). Tablo 1’de görüldüğü gibi, çavdar ekmeğinde 3-metilbutanol ve methional gibi koku maddelerinin miktarı artmaktadır (Schieberle ve Grosch, 1987). Asetil pirolin miktarı pişirmeden sonra hızlı bir şekilde azalır (Tablo 2). Asetil pirolindeki bu kayıp ve 2-nonenal gibi lipid peroksidasyonu ile oluşturulan koku maddelerinin stabilitesi, ekmeğin bekletilmesinden sonra bayatlamayla hissedilir bir aroma noksanlığına sebep olur.

Tablo 1 Buğday ve Çavdar Ekmeği Kabuğundaki 6 Koku Bileşiğinin Konsantrasyonları (Grosch ve Schieberle, 1997)

Bileşik Compound	Buğday Ekmeği Kabuğu (mg/kg) Wheat Bread Crust	Çavdar Ekmeği Kabuğu (mg/kg) Rye Bread Crust
6-asetiltetrahidropridin	58.0	Belirlenemedi
2-asetil-1-pirolin	19.0	0,8
3-metil butanol	1,4	3,3
Methional	51.0	480.0
(E)-2-nonenal	56.0	45.0
4-hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon	1,9	4,3

Tablo 2. Buğday Ekmeğinin Oda Sıcaklığında Bekletilmesi Süresince Ekmek İçindeki 2-Asetil-1-Pirolin Miktarındaki Azalma (Grosch ve Schieberle, 1997).

Depolama Süresi (saat)	Miktar (mg/kg)	% Kayıp
0	19.0	0
3	9.0	47.0
24	4.4	77.0
96	2.1	89.0

### EKMEK İÇİ AROMASI

2-feniletanol, 2-nonenal ve 2,4-dekadienal ekmek için güçlü aroma maddeleri olarak teşhis edilmişlerdir. Undaki konsantrasyonlarıyla karşılaştırılırsa kabuk ve ekmek içinde aldehitlerin 5 ile 6.4 kat arttığı bildirilmektedir (Grosch ve Schieberle, 1997). Ekmek içi aroma profilinde mayanın rolünü belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada (Gassenmeier ve Schieberle, 1995), son hamurda likit ferment ile % 1.5 ve direkt hamur metoduyla % 4.6 maya içerecek şekilde iki ekmek hazırlanmıştır. Son hamurdaki maya miktarındaki artış, ekmek koku maddelerinden etil oktanoat, butanoik asit ve 2-3-metilbutanoik asit miktarını artırırken; 2-feniletanol, 3-metilbutanol miktarını düşürmüştür. Ayrıca, yapılan çalışmada, % 1.5 maya içeren hamurdan elde edilen ekmekler duyu analizlerde daha fazla beğenilmiştir.

Ekşi hamur ilavesi buğday ekmeğinin iç kısmının aromasını geliştirmektedir. Özellikle *L. plantarum* ve *S. cerevisiae* mayası ile fermente edilmiş ekşi hamur ilavesi ile üretilen ekmekler daha aromatik bir karakter kazanmaktadır. Bu ekmeklerdeki 2-3-metilbutanol ve 2-feniletanol maya ilave edilmemiş ekmeklerden daha yüksek çıkmıştır (Gassenmeier ve Schieberle, 1995).

Alkol fermentasyonu ürünleri olarak tanımlanmış bileşiklerden etanol, yaklaşık % 95'lik kısmı oluşturmaktadır. Geriye kalan % 5'lik kısım ise genelde izobütül, propil, fenil etil alkoller, asetaldehit ve asetonan oluşur. Diğerleri iz miktarlardadır.

Laktik asit fermentasyonu sonucu temelde laktik asit oluşur. Homofermentatif laktik asit bakterileri düşük miktarlarda formik, asetik asit, etanol ve CO<sub>2</sub> ile birlikte % 85'den fazla laktik asit üretirken, heterofermentatif laktik asit bakterileri % 50–65 laktik asit ve buna ilaveten asetik asit ve yan ürünler üretirler. Ayrıca proteolitik aktiviteyle laktik asit bakterileri, süt ürünlerinde olduğu gibi, acımsı olmayan polipeptitlerden acımsı peptitleri üretirler. Bu özellik, suşa ve pH gibi proteolitik aktiviteyi kontrol eden işlem şartlarına bağlıdır.

### KIZARMIŞ EKMEK AROMASI

Kızarıklık, karamel gibi, malt veya tereyağı gibi isimlerle karakterize edilen hoş bir aroma ekmek kızartıldığı zaman oluşmaktadır. Kızarmış ekmekte önemli koku maddeleri ve seviyeleri Tablo 3'de görülmektedir. Kızarmış buğday ekmeğinin tereyağı benzeri bir aroma içermesinin sebebi, hamur hazırlamada formülasyona ilave edilen shorteningden oluşan 2,3-butanedion'dan kaynaklanmaktadır (Rychlik ve Graosch, 1996; Grosch ve Schieberle, 1997).

Tablo 3. Kızarmış Buğday Ekmeğindeki Koku Maddeleri Miktarı (Grosch ve Schieberle, 1997).

Bileşik	Miktar (mg/kg)
2-asetil-1-pirolin	8.8
(E)-2-nonenal	174.0
2-ve3-metilbutirik asit	1.7
4-hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon	3.2
Methional	48.0
2,3-butanedion	918.0

Koku maddelerinin seviyesi kahverengi renk intensitesi tarafından yansıtılan kızartma şartlarına bağlıdır. En önemli kızarıklık koku maddelerinden biri olan 2-asetil-1-pirolin kahverengi renk yoğunluğunun artmasıyla artmakta ve ekmeğin kızartılmasıyla maksimum 14.4 µg/kg'a kadar çıkmaktadır.


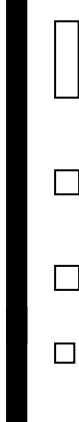
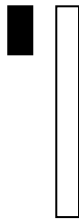

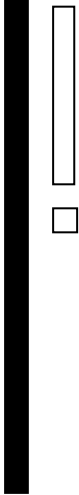



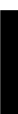

Ekmek mayasındaki ornitin amino asidinin ekmek kabuğundaki 2-asetil-1-pirolinin en aktif ön maddesi olduğu belirtilmişti. Tablo 4'den de görüldüğü gibi; ekmek yapımında kullanılan maya miktarı arttıkça 2-asetil-1-pirolin konsantrasyonunda da önemli derecede arttığı belirlenmiştir.

Hamurda ve ekmekte pek çok aroma maddesi tespit edilmiştir. Şekil 1'de preferment, hamur ve ekmekten tanımlanmış bileşikler kimyasal yapılarına göre gruplandırılarak verilmiştir.

Tablo 4. Ekmek Yapımında Kullanılan Maya Miktarının Kızartma süresince oluşan 2-asetil-1-pirolin Üzerine Etkisi (Grosch ve Schieberle, 1997).

Maya Miktarı (%)	2-Asetil-1-Pirolin <sup>a</sup> (mg/kg)
Mayasız	1.9
2	8.8
4	9.5
12	29.2
16	35.4

<sup>a</sup> Orta derecede kahverengileşmeye kadar kızartılmış ekmekte.

<b>ASİTLER</b> formil asetik Propiyonik 2-metil-propanoik 2-hidroksi-propanoik 2-okzo-propanoik bütirik 3-metil-bütirik pentanoik heksanoik oktanoik dekanolik dodekanoik 4-okzo-pentanoik benzoik 2-hidroksi-1,2,3-propantrikarboksilik bütanedioik		<b>ALKOLLER</b> etanol n-propanol 2-propanol 2-metil-propanol 2-metil-1-bütanol 3-metil-1-bütanol n-bütanol n-pentanol 2-pentanol 3-pentanol n-heksanol 2,3-bütanediol benzil-alkol furfural-alkol 2-feniletanol 4-alil-guayakol		<b>ESTERLER</b> etil format etil asetat etil pirüvat etil lvalinat furfural format asetonil asetat metil kaproat	
<b>ALDEHİDLER</b> Formaldehit asetaldehit propanal 2-metil propanal 2-okzo propanal 2-propenal 2-fenil propenal bütanal 2-metil bütanal 3-metil bütanal 2-bütanal pentanal 2-metil pentan heksanal 2-etilheksanal heptanal oktanal 2-heksanal 2-heptanal 4-heptenal 2-oktenal nonanal 2-nonenal 2,6-nonadienal trans-cis-2,4-dekadienal trans-trans-2,4-dekadienal benzaldehit 4-hidroksi benzaldehit fenilasetaldehit 2-furaldehit 3-furaldehit 5-metil-2-furaldehit 5-hidroksimetil-2-furaldehit 2-furan-dialdehit		<b>KETONLAR</b> 2-propanon 2-bütanon 3-hidroksi-2-bütanon 2,3-bütanedion 2-pentanon 3-pentan-2-on 2-siklopenten-1-on 2,3-pentanedion 2-heksanon 3-heksanon 2-heptanon 3,4-heptanon 2-oktanon 1-oktan-3-on 5-etil-(3H)-furan-2-on 5-etil-(5H)-furan-2-on 3-hidroksi-2-metil-4-piron		<b>FURAN DERİVATLARI</b> furan 2-metil furan 2-asetil furan 2-fenil furan 2-aseti-5-metil furan 1-(2-furil)-2-propanon 1-(2-furil)-1,2-bütanedion dihidro-2-metil-3-(2H)-furanon 2,5-dimetil-3-(2H)-furanon 1-ifurfuril-pirol	
		<b>PİRAZİNLER</b> pirazin 2-metil-pirazin 2,3-dimetil-pirazin 2,5-dimetil-pirazin 2-etil-pirazin 2-etil-3-metil-pirazin 3-etil-2,5-dimetil-pirazin 2-metil-6-propil-pirazin 3-metil-3-etil-pirazin asetil-pirazin 5-metil-6,7-dihidro-(5H)-siklopenta (b) pirazin 2-metil-6-vinil-pirazin		<b>PİROL DERİVATLARI</b> pirol 1-metil-pirol 2-formil-pirol 2-asetil-pirol 2-asetil-1-pirolin	
				<b>SÜLFÜR BİLEŞİKLERİ</b> dimetil sülfid dimetil disülfid metan tiol 3-asetiltiyofen	
				<b>ETERLER</b> etil furfural eter	

Şekil 1. Preferment, hamur ve ekmekten tanımlanmış aroma maddeleri (Martinez-Anaya, 1996) (■ : preferment ve hamur, □ ekmeğe).

### EKMEK AROMASINDA İTİFİYE EDİLEN BİLEŞİKLERİN KAYNAKLARI

Glikolizis ve/veya amino asit metabolizması süresince bazı aromatik bileşiklerin oluşumu Şekil 2'de gösterilmiştir. Asetik ve laktik asitler temelde laktik asit fermentasyonundan üretilirler. Doymuş kısa zincirli organik asitler (C2-C5), birçok kaynaktan oluşabilir. Bunlar: şekerlerin maya ve laktik asit bakterilerince fermentasyonu,

amino asit transaminasyonu,  $\alpha$ -keto asitlerin dekarboksilasyonu, aldehytlerin oksidasyonu ve lipolitik aktivitelerdir. En çok görüleni transaminasyondur. En az görüleni ise ekşi hamur sisteminde olduğu gibi lipolizisdir (burada fermentasyonda düşürülen pH lipolizis için optimum pH'nın dışında kalır).

Kısa zincirli alkoller, şekerlerin fermentasyonu ve yüksek molekül ağırlıklı amino asitlerin metabolize olmaları

sonucu oluşurlar. Kısa zincirli organik asitler alkoller ile reaksiyona giren esterlerin kaynağıdır.

Aldehit ve ketonlar (karboniller), pişirme sırasında çok farklı reaksiyonlar sonucu oluşurlar. Aseton ya da diasetil gibi bazı bileşenler fermentasyon sonucu oluşur. Ancak çoğu enzimatik olmayan kahverengileşme sonucu oluşurlar. Fermentasyon sonucu oluşan bazı karbonil bileşikler pişirme ile buharlaşabilirler ve kahverengileşme reaksiyonu ile tekrar oluşabilirler. Ekmek kabuğu ekmek içinden daha çok karbonil bileşik ihtiva etmektedir. Lipoksigenaz, hidroperoksitlerin dekompozisyonu ile oluşan karbonillerin bir kaynağıdır. Böylece linoleik asit, hekzanolün kısmi oksidasyonundan pentanol ve diğer ürünlerin yanı sıra hekzanol üretir. Linoleik asit, hekzanol ve  $\beta$ -iyonlarının üretimine sebep olan unun karotenoid pigmentlerini üretir. Aldehitler gibi ketonlarda temelde maillard reaksiyonu sonucu oluşurlar. Bütün amino asitler ekmek kabuğunda aseton oluşumunu artırır (Martinez-Anaya, 1996).

Furan türevleri, ekmek kabuğunda şekerlerin termal degradasyonundan oluşmaktadır. Bazıları amino asitlerin yoğun olduğu maillard reaksiyonlarında ara bileşiklerdir. Furan türevlerinin özellikleri şeker tipinden çok amino asitlerden etkilenmektedir. Pirol derivatları, pirazinler ve sülfür bileşikleri maillard reaksiyonlarından üretilmektedirler. Bazı pirazinler formülasyona ilave edilen un ya da süttten üretilebilirler.

### İDENTİFİYE EDİLEN BİLEŞİKLERİN EKMEK AROMASINA KATKILARI

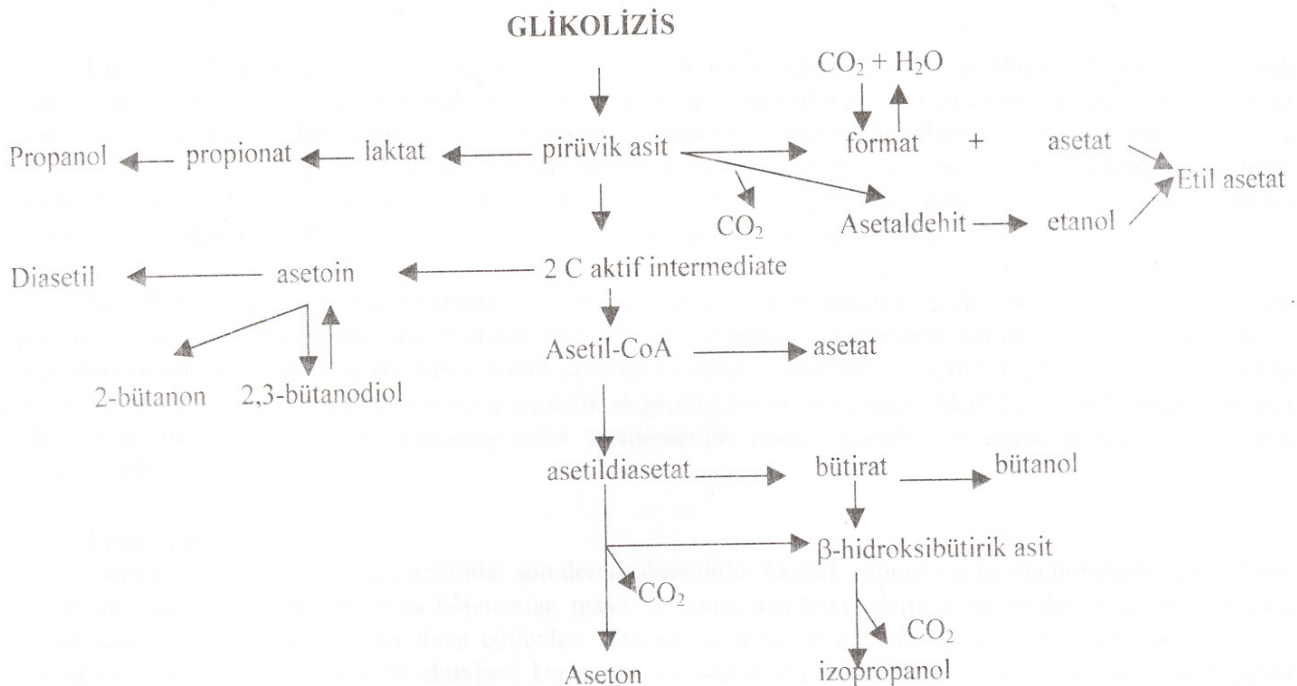
Ekmekte bulunan her bileşiğin ekmek aromasına katkıda bulunacağı anlamı çıkmaz. Ayrıca bir gıdadaki esansiyel

olan aromatik maddeler, başka bir gıdada herhangi bir role sahip olmayabilir. Asetik ve laktik asitler buğday ve çavdar ekmeği aromasında önemlidirler. Tipik çavdar ekmeğinin aromasını, laktik/asetik asit oranı belirler. Asetik asit oranı artırıcı olarak rol oynar.

Titasyon asitliğinin yalnızca %1'ini oluşturmalarına rağmen kısa zincirli organik asitler (C2-C5) ekmek aromasında önemli bir role sahiptir. Çünkü onlar uzun süren fermentasyon işleminde bol miktarda oluşurlar. Bunun aksine kısa zincirli izo asitler ekmek aromasında negatif bir etkiye sahiptirler.

Alkol fraksiyonunun büyük kısmını oluşturan etanol, pişme sırasında buharlaşmaktadır. Ancak tat ve aroma karakterine sahip daha yüksek alkoller ekmek aromasını etkileyebilir. Hironaka (1986), ekmekte kalan etil ve izobütül alkollerin miktarıyla tüketici tarafından tercih edilen aroma arasında negatif korelasyon tespit etmiştir.

Güçlü ve hoş giden aromalarından dolayı esterlerin ekmek aromasına katkıda bulduklarına inanılmaktadır. Karbonil bileşikler güçlü duyuşal özelliklere sahiptirler ve tatdan çok aromayı etkilemektedirler. İzobütiraldehit, propilaldehit ve 2-butanon duyuşal aromaya pozitif etkide bulunmaktadır. Süt ürünlerinde daha çok bulunan diasetil ekmek aromasına pozitif karakterler kazandırır. Termal reaksiyonlar sonucu oluşan pirazinler, tipik aroma vasıflarına sahiptirler. Son olarak, melenoidler, dihiroksi aseton, etilsüksinat ve süksinik ve laktik asit gibi daha az uçucu olan bileşikler ekmeğin tadına ekmek aromasından daha çok katkıda bulunurlar (Martinez-Anaya, 1996).



Şekil 2. Glikolizis ile üretilen uçucu bileşikler (Martinez-Anaya, 1996).

## EKMEK AROMASINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Ekmek aroması temelde 4 farklı kategoriden oluşmaktadır. Bunlar, ingredientler, fermentasyon, degradasyon ve termal reaksiyonlardır.

### a. Ingredientler

**Un:** Ekmek yapımında temel ingredientlerden olan un kendine has bir aromaya sahiptir. Un ekmek yapımında bazı değişikliklere uğrayarak ekmek aromasına katkıda bulunur. Ayrıca ekmek aromasına etkileri az olan volatil bileşikleri ve bazı aroma maddelerinin ön maddelerini içermektedir (Martinez-Anaya, 1996).

Un randımanı da ekmek aromasını etkilemektedir. Una karışan kepek ve embriyo parçacıklarının aromayı olumsuz yönde etkilediği ve bu ekmeklerin hissedilir derecede farklı bir aromaya sahip oldukları ortaya konulmuştur (Ertugay, 1983; Chang ve Chambers, 1992; Kotancılar vd., 1998).

**Şekerler:** Şekerlerin maya tarafından fermentasyonu, ekmek aromasına farklı karakterler kazandıran pek çok uçucu bileşiğin oluşmasına sebep olmaktadır. Pişirme sırasında şekerlerdeki karamelizasyon ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ekmek kabuk aroması ve rengini oluşturur. Volatil bileşikleri, ingredientlerdeki ilk prekursorlardan veya mekanik yada enzimatik degradasyondan üretilirler. İdentifiye edilen prekursorların çoğu enzimatik ya da mekanik degradasyondan üretilenlerdir. Bunlar şekerler ve amino asitlerdir (Martinez-Anaya, 1996).

### Enzimler

Ekmekte aroma oluşumunda enzimler son derece önemlidir. Ekmek yapımında üç önemli enzim kaynağının olduğu düşünülebilir. Bunlar unda bulunanlar, maya ve laktik asit bakterilerinin metabolik aktiviteleri sonucu oluşan enzimler ve formülasyona ilave edilenler. Enzimlerin aşırı veya yetersiz faaliyetleri ekmek aromasını pozitif veya negatif etkiler. Enzim aktivitesi karıştırma ve ıslatmayla başlar ve protein degradasyon sıcaklığına kadar devam eder. Ekmek aromasıyla ilgili üç temel enzimatik sistem vardır. Bunlar:  $\alpha$  ve  $\beta$ -amilazlar, proteazlar ve lipoksigenazlardır. Ekmek aromasına ikinci derecede katkıda bulunan enzimler ise invertaz, oksidaz ve lipazlardır.

### b. Fermentasyon İşlemi

Hamurda lezzet bileşiklerinin çoğu şekerlerin maya fermentasyonu ile oluşur. Mayadan başka mikroorganizmalarda fermentasyon esnasında lezzet maddelerinin oluşmasında rol alırlar. Maya azot kaynağı olarak amino asitleri kullanır. Fermentasyonda alfa-keto karboksilik asitler ve amonyak oluşur. Karboksilik asitler, CO<sub>2</sub> ve aldehit oluştururlar. Aldehitlerin redüksiyonu veya oksidasyonu ile alkol ve asitler meydana gelir (Tamerler, 1987).

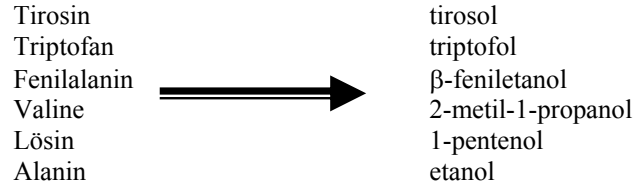
Alkol fermentasyonu, ticari maya ile yapılan beyaz ekmekte daha baskın olurken, buğday ve çavdar unu ve ekşi hamur yöntemi ile yapılan ekmeklerde laktik asit fermentasyonu daha baskın durumdadır. Beyaz ekmeğin

hafif asit tadı, maya ve bakteriyel fermentasyon sonucu oluşan asetik, laktik, propiyonik ve pirüvik asit gibi suda çözülebilir organik asitlerden kaynaklanmaktadır (Jackel, 1992; Martinez-Anaya, 1996).

Homolaktik asit fermentasyonunda laktat temel ürün olurken, heterolaktik asit fermentasyonda ise buna ilaveten düşük miktarda formik asit, asetik asit, etanol ve CO<sub>2</sub> üretilir (Martinez-Anaya, 1996).

Amino asitler maya ve laktik asit bakterilerinin aktivitesini artırır. Amino asit kullanım metabolizması, daha sonra asitlere okside edilen yada alkollere indirgenen aldehit oluşumuyla bir yada iki karbon atomunun kaybına dayanmaktadır. Bu mekanizmayla amino asitlerden bazı yüksek molekül ağırlıklı alkollerin oluşumu Şekil 3'de gösterilmiştir (Martinez-Anaya, 1996).

Fermentasyonda ayrıca laktik asit bakterileri, sitrat, fumarat, glukonat, malat, 2-oksaglutarat, ve piruvat gibi diğer substratları anaerobik olarak metebolize eder ve asetion, diasetil ve 2,3-bütülenlikol gibi aroma bileşikleri oluşturur. Buğday ve çavdar unları düşük miktarlarda bu substratları içerir (Martinez-Anaya, 1996).



Şekil 3. Alkol üretiminde ön aminositler (Martinez-Anaya, 1996).

### c. Pişirme İşlemi

Ekmek aromasının oluşmasında başlıca rolü üstlenen, pişirme sırasında cereyan eden karamelizasyon ve maillard tipi kahverengileşme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar kabukta meydana geldiğinden ekmeğin kabuğu iç kısımlarından aromaca daha zengindir. Buradaki aroma maddeleri daha sonra ekmeğin içine nüfuz etmektedir. Kabuk oranı fazla olan ekmeklerin tava ekmeklerinden aromaca daha zengin olduğu kabul edilmektedir (Ertugay, 1983; Tamerler, 1987; Elgün ve Ertugay, 1997).

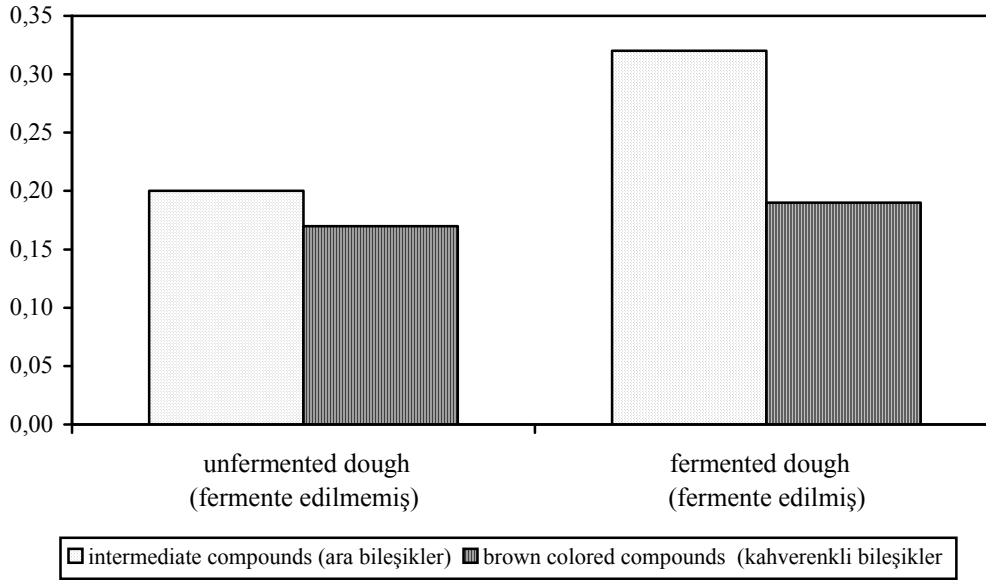
Pişirmenin ilk dakikalarında enzimatik reaksiyonlar çok hızlıdır. Kısmi olarak jelatinize olmuş nişasta üzerindeki enzimlerin etkisi ile indirgenmiş şekerler ve dekstrin miktarında artma olur. Daha sonra proteinlerin denatürasyonundan sonra kabuğun kahverengileşmesi başlar. Bu sırada enzimatik olmayan maillard ve karamelizasyon reaksiyonları vuku bulur. Isıtma ile şekerlerden daha az olmak üzere polisakkarit ve özellikle nişastadan renkli degradasyon ürünleri oluşur. Ayrıca çeşitli uçucu bileşikleri, karbonil bileşikleri ve furfuraler oluşur (Martinez-Anaya, 1996).

Maillard tipi kahverengileşme düşük sıcaklıklarda indirgen şekerlerle serbest amino grupları arasındaki reaksiyonlar neticesinde meydana gelir. İndirgenmiş şekerler ve serbest amino asitler, daha sonra amadori düzenlenmesine uğrayan N-bağlanmış glikozil amin

oluştururlar. Daha sonra bir parçalanma reaksiyonu ile karbonil bileşikleri, bir dehidrasyon işlemi ile furfuraller ve dikarbonil bileşiklerinin oluşması sağlanır. Daha sonra dehidroredükantlara oksidasyon olayı cereyan eder ve Strecker degradasyonu ile amino asit yapısına sahip olan aldehitler üretilir. Böylece, alanin-asetaldehit, glisin-formaldehit, izolösinin 2-metilbutanol, lösin in izovaleraldehit, methionin in metanol, fenilalanin in fenilasetaldehit, treonin in 2-hidroksiopropanol ve serin in glyksol üretimi sağlanır. Bu degradasyon esasen kabuk aromasının oluşum aşamasını teşkil eder. Furfurallerden ya da 1-amino-1-deoksi-2-ketoz bölünmesinden oluşan bileşikler aromada daha az kantitatif öneme sahiptir (Kimpe ve Keppens, 1996; Martinez-Anaya, 1996). Pişirme sırasına

oluşan aroma tipi, amino asit yapısından son derece etkilenmektedir. Mesela, prolinle birlikte dihidroksiaseton kraker gibi bir aroma verirken, lisin, arginin ya da histidinle glikoz taze bir ekmek aroması verir. Şeker tipi, aromadan çok reaksiyon oranını etkilemektedir (El-Dash, 1971).

Fermentasyon süresince pH'nın düşmesi intermediate bileşiklerinin oluşma aşaması olan kahverengileşme reaksiyonlarını pozitif yönde etkiler. Çünkü amadori düzenlenmesi için H<sup>+</sup>'e ihtiyaç duyulduğu sanılmaktadır. Şekil 4'de de görüldüğü gibi fermentasyona bırakılmış hamurlardan elde edilen ekmeklerde fermentasyona bırakılmamış hamurlardan elde edilen ekmeklere göre daha fazla ara ürün ve kahverengi bileşikler oluşmaktadır (Martinez-Anaya, 1996).



Şekil 4. Fermentasyonun pişirme sırasında meydana gelen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının yoğunluğu üzerine etkisi (El-Dash, 1971).

## EKMEK AROMASINI İKİNCİ DERECEDE ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Bayatlama ile kabukta karbonil bileşikleri kaybolmakta ve ekmek aroması olumsuz yönde etkilenmektedir. Bayatlama ile buhar fazındaki lezzet bileşikleri kondanse olur ve protein ve nişastaca absorbe edilir. Ayrıca lezzet bileşiklerinde oksidatif değişimler meydana gelir. Ekmeğin saklanması aromada en iyi dondurularak muhafazada korunmaktadır. Bayatlamaya bağlı olarak formaldehit, asetaldehit, aseton, propanol, butanol, heptanal ve nonanal'da azalış; 2-bütanon ve 2-hekzanon gibi karbonil bileşiklerinde artış gözlenmiştir (Tamerler, 1987).

Ayrıca katkı maddeleri, ekmek yapma yöntemleri, fırın yakıt maddesi ve işçilik de ekmek aromasını etkilemektedir (Ertugay, 1983; Kotancılar vd., 1998). Mikrodalga ile pişirmede aroma maddeleri kaybı daha fazladır (Reineccius, 1991).

## KAYNAKLAR

- Buttery, R. G., Turnbaugh, G., Ling, L. C., 1988. Contribution of volatiles to rice aroma. *J. Agric Food Chem.*, 36 (5): 1006-1009.
- Buttery, R. G., Stern, D. J., Ling, L. C., 1994. Studies on flavor volatiles of some sweet corn products. *J. Agric. Food Chem.*, 42 (3):791-795.
- Chang, C., E. Chambers, 1992. Flavor characterization of bread made from hard red winter wheat and hard white winter wheat. *Cereal Chem.*, 69(5):556-559.
- El-Dash, A.A., 1971. The precursors of bread flavour: effect of fermentation and proteolytic activity. *Bakers'Dig.*, 12, 282.
- Elgün, A., Ertugay, Z., 1997. Tahıl İşleme Teknolojisi. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yayın No: 297. (2.baskı) Erzurum, s376.
- Emberger, R., 1985. An analytical approach to flavor research. *Cereal Foods World* 30 (10): 691-694.
- Ertugay, Z., 1983. Ekmek aromasının oluşumu, kaynakları ve aroma oluşumunu etkileyen faktörler. *Ziraat Fak. Dergisi*, 14 (1-2): 129-137.
- Eynard, L., Guerrier, N., Cerletti, P., 1995. Modification of starch during baking: studied through reactivity with amyloglucosidase. *Cereal Chem.*, 72(6):594-597.
- Gassenmeier, K., Schieberle, P., 1995. Potent aromatic compounds in the crumb of wheat bread (French type). Influence of preferments and studies on the formation of key odorants during dough processing. *Z. Leb. Unters. Forsch.*, 201:241-248.

- Grosch, W., Schieberle, P., 1997. Flavor of cereal product. *Cereal Chem.* 74 (2):91-97.
- Hironaka, Y., 1986. Relationship between sensory flavour evaluation and gas-chromatographic profiles of French bread. *Cereal Chem.*, 63, 369-372.
- Hunter, I. R., Walden, M.K., Scherer, J.R., Lunden, R.E., 1969. Preparation and propertise of 1,4,5,6-tetrahydro-2-acetopyridine, a cracer-odor constituent of bread aroma. *Cereal Chem.*, 46:189-195.
- Jackel, S. S., 1992. What's new in bread flavor. *Cereal Foods World*, 37(11):835-837.
- Kimple, N. D., Keppens, M., 1996. Novel syntheses of the major flavor components of bread and cooked rice. *J. Agric. Food Chem.*, 44:1515-1519.
- Kotancılar, H.G., Çelik, İ., Karaoğlu, M.M., 1998. Trabzon Vakfıkebir Ekmeği. *Un Mamülleri Dünyası Dergisi*. 7 (1) : 4-14.
- Martinez-Anaya, M. A., 1996. Enzymes and bread flavor. *J. Of Agric. and Food Chem.* 44 (9):2470-2480.
- Morgan, K. R., Furneaux, R. H., Larsen, N. G., 1993. Solid state NMR studies on the structure of starch granules. *Cereal Chem.*, 70:385-389.
- Reineccius, G. A., 1991. Update on developmens in food flavor. *Cereal Foods World*, 36(5):448.
- Rychilk, M., Grosch, W., 1996. Identification and quantification of potent odorants formed by toasting of wheat bread. *Food Sci. And Tech. (Lebens. -Wiss. U.-Technol.)*, 29(5-6):515-525.
- Sayaslan, A., Chung, O. K., Seib, P. A., Seitz, L. M., 2000. Volatile compound in five starches. *Cereal Chem.*, 77 (2): 248-253.
- Schieberle, P., Grosch, W., 1985. Identification of volatile flavour compounds of wheat bread crust-comparison with rye bread crust. *Z. Leb. Unters. Forsch.*, 180:474-478.
- Schieberle, P., Grosch, W., 1987. Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread crusts using a stable dilution assay. *J. Agric. Food Chem.*, 35:252-257.
- Schieberle, P., 1991. Primary odorants in popcorn. *J. Agric. Food Chem.*, 39 (6). 1141-1144.
- Schieberle, P., Grosch, W., 1991. Potent odorants of the wheat bread crumb. *Z. Leb. Unters. Forsch.*, 192:130-135.
- Seitz, L. M., Chung, O.K., Rengarajan, R., 1998. Volatiles in Selected commercial breads. *Cereal Chem.*, 75(6):847-853.
- Smith, P. S., Bell, H., 1986. New starches for food applications. *Cereal Foods World*, 31(10):724-725.
- Suderman, D. R., 1993. Selecting flavorings and seasonings for batter and breeding systems. *Cereal Foods World*, 38(9):689-693.
- Tamerler, T., 1987. Ekmek lezzeti ve etki eden faktörler. *Ege Üniz. Müh. Fak. Dergisi*, 5 (2): 133-143.
- Varriona-Martson, E., Huang, G., Ponte, J., 1980. Comparison of methods to determine starch gelatinization in bakery foods. *Cereal Chem.*, 57(4):242-248.