

EKŞİ HAMUR FERMANTASYONUNUN EKMEĞİN BİYOAKTİF BİLEŞENLERİ VE BİYOYARARLANIMI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Müge Hendek Ertop^{1*}, Mehmet Hayta²

¹Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane

²Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayseri

Geliş tarihi / Received: 24.08.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 18.11.2015

Kabul tarihi / Accepted: 20.01.2016

Özet

Ekşi hamur çok uzun yıllardır ekmek üretiminde kullanılmakta olup, ekmeğin kalitesini ve raf ömrünü olumlu yönde etkileyen geleneksel bir üründür. Un, su ve ortamdan gelen mikroorganizmaların etkisiyle hamurun doğal fermantasyona uğraması veya starter olarak laktik asit bakterilerinin (LAB) un, su karışımına ilave edilmesi sonucunda oluşmaktadır. Her iki yöntemde de, ekşi hamur LAB mikroflorasının niteliklerine göre meydana gelen metabolitler, ekmeğin besinsel, lezzet, tekstürel ve diğer fizikokimyasal niteliklerini etkilemektedir. Ekşi hamur fermantasyonu sonucu meydana gelen biyokimyasal değişiklikler ve metabolitler sayesinde, ekmeğin biyoaktif bileşenleri ve bunların biyoyararlanımında da değişim meydana gelmektedir. Bunlar, protein ve mineral biyoyararlanımında artış, biyoaktif bileşen içeriğinde zenginleşme ve değişim, dirençli nişasta içeriğinde yükselme, eksopolisakkaritlerin oluşumu, gliadin (çölyak hastaları için toksik protein) degradasyonu, nişastanın mikrobiyel hidrolizi ile ekmeğin sertleşmesinin ve bayatlamasının önlenmesi, diyet lif içeriğinde yükselme, fitaz aktivitesinde ve safra bağlama kapasitesinde artış, fenolik bileşiklerin etkisiyle ortaya çıkan antioksidan aktivite gibi çoğu besinsel açıdan olumlu etkilerdir.

Anahtar kelimeler: Ekşi hamur, biyoaktivite, biyoyararlanım, protein sindirilebilirliği, enzime dirençli nişasta

THE EFFECT of SOURDOUGH FERMENTATION on BREAD BIOACTIVE COMPOUNDS and THEIR BIOAVAILABILITY

Abstract

The sourdough is a traditional method that has been used in bread making from ancient time and positively affects the quality and shelf life of bread. It occurs as a result of spontaneous fermentation of dough through the microorganisms from flour, water and environment; or it is produced by adding lactic acid bacteria (LAB) as starter to the flour/water mixture. In both methods, the formed metabolites depending on the sourdough microflora, affects the nutritional, flavour, textural and other physicochemical characteristics of the bread. The alterations on the bioactive attributes and the bioavailability of the bread result from biochemical reactions and metabolites of the sourdough fermentation. Most of them are nutritionally favorable effects such as; increase in the protein and mineral bioavailability, enrichment of bioactive compounds content, increase in resistant starch content, the formation of exopolysaccharides, gliadin (toxic to celiac patients) degradation, increase in dietary fiber content, increase in phytase activity, bile acids binding capacity and antioxidant activity due to phenolic compounds.

Keywords: Sourdough, bioactivity, bioavailability, protein digestibility, enzyme resistant starch

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ muge.ertop@gumushane.edu.tr,

☎ (+90) 456 233 7425/1871,

☎ (+90) 456 233 7567

GİRİŞ

Ekşi hamur teknolojisi, un ve su karışımının ortamdaki ve hammaddeden gelen laktik asit bakterileri ve mayalarla doğal fermantasyona uğratılması, kademeli fermantasyonla hamur mikrobiyotasının teşekkülü ve asitlik gelişiminin sağlandığı bir yöntemdir (1). Ekmek üretiminde ekşi hamur çok uzun yıllardır kullanılan bir yöntem olup, geleneksel yapımla kademeli fermantasyon yöntemine dayanması, emek yoğun ve zaman alıcı bir yöntem olması, sektörel olarak kullanımını kısıtlamıştır. Özellikle günümüzde fırıncılık ürünleri sektörünün endüstriyel ölçekli yapıya geçişi, beraberinde kapasite artırma ve hızlı üretim gibi amaçlar, ekmeğin ve çeşitlerinde fermentasyon süresinin kısaltılmasını zorunlu kılmış, bu durum ekşi hamurun da içinde yer aldığı bazı geleneksel yöntemlerin terk edilmesine neden olmuştur. Oysa günümüz tüketici tercihleri doğal, katkısız, rafine olmayan ürünler ve üretim yöntemleri doğrultusunda değişmeye başlamıştır. Üstelik ekmekte olduğu gibi katkı maddelerinin kullanımına yasal sınırlar getirilmekte veya tamamen kullanımları yasaklanmaktadır. Tüketici tercihlerindeki bu yönelim, son dönemlerde geleneksel metotlara yönelişi ve bu yöntemlerin temelindeki inovasyonun bilimsel olarak irdelenmesini de beraberinde getirmiştir.

Ekşi hamur kullanımı ekmeğin aromatik yapısını zenginleştirmekte, raf ömrünü uzatırken kalitesini de geliştirmektedir. Bu olumlu etkiler, ekşi hamur fermantasyonu sırasında laktik asit bakterilerinin ürettiği laktik (2), asetik (3) ve propiyonik asit (2) gibi organik asitler, eksopolisakkaritler, enzimler gibi birçok metabolitin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (4-7). Ekşi hamurda, ortam kaynakları ve çevre koşullarının bir sonucu olarak laktik asit bakterileri ve mayalar rekabet gösterirler. Aralarındaki interaksiyonla birlikte sonuçta heterojen bir popülasyon ve farklı metabolitler meydana gelir (8). Ekşi hamurun temelinde tahıl fermantasyonu vardır ve tahıl fermantasyonu besinsel kaliteyi ve gıdaların sağlık etkilerini geliştirdiğinden dolayı önemli bir potansiyele sahiptir (9). Fermantasyon, özellikle tam tahıl, lifçe zengin ve glutensiz fırıncılık ürünlerinin duyu kalitesini geliştirmektedir. Ekşi hamur nişasta sindirilebilirliğini aktif olarak geciktirdiğinden dolayı kanın glisemik indeks değerini yükseltmez, kan şekeri seviyesini ayarlar, biyoaktif bileşiklerin gelişimini sağlar ve mineral biyoyararlanımı artırır. Tahılların fermantasyonu sindirilemeyen polisakkaritlerin üretimini sağlayabilme veya bağırsak mikrobiyotası için kompleks tahıl liflerinin geçişini modifiye edebilme özelliğine sahiptir.

Aynı zamanda gluten degradasyonunu sağlar ve bu durum çölyak hastaları için de kullanılabilir bir özelliktir (10).

BİYOAKTİF BİLEŞİKLER

Fitokimyasallar biyolojik olarak aktif bileşikler olup, genellikle tahıl tanesinin kepek gibi dış katmanlarında lokalize olmuşlardır (11). Fitokimyasallar, fenolik asitler başta olmak üzere alkilresorsinol, lignanlar, fitosteroller ve tokollerden oluşmaktadır. Fırıncılık ürünlerinin antioksidatif özellikleri kullanılan tahılın değişken içeriğine (12) ve fitokimyasalların biyoyararlanımına bağlıdır (13) ki bu da gıdanın işleme, tahılın öğütme sürecine dayanmaktadır (11). Tahıl tanesindeki biyoaktif bileşiklerin seviyesi işleme ve prosesine bağlı olarak azalmakta veya artmakta, bu bileşiklerin biyoyararlanımı modifiye olabilmektedir. Ekşi hamur prosesi de biyoaktif bileşiklerin seviyesini etkileyen bir süreçtir (14). Buğday kepeği-un karışımı ve çavdar unu ekşi hamur fermantasyonuna maruz bırakıldığında, antioksidatif potansiyelinin normal ürünlere göre çok daha yüksek olduğu bildirilmektedir (15).

Fırıncılık ürünlerinde antioksidan kapasitenin çeşitli faktörlerden olumlu veya olumsuz yönde etkilendiği bilinmektedir. Bunlardan en önemlisi unlardaki yüksek ekstraksiyon oranıdır ki son üründe yüksek antioksidan kapasiteye neden olmaktadır. Ancak ürünün pişirilmesi sırasında uygulanan ısı işleminin un ve hamura göre son üründe düşüşe neden olduğu da bilinmektedir. Hendek Ertop (2014) tarafından yapılan çalışmada kontrol ekmeğinin antioksidan aktivitesi, % inhibisyon olarak % 6.37 olarak bulunurken, ekşi hamur fermantasyonuyla üretilen ekmeğin %11.92, kepekli unla üretilmiş ekşi hamur kullanılan ekmeğin ise %19.51 olarak bulunmuştur. Buna göre ekşi hamur ilavesi ve ekşi hamur yapımında kepek kullanımı ekmeğin antioksidan aktivitelerini artırdığı belirlenmiştir (16).

Ekşi hamur fermantasyonunun antioksidatif aktivitede artışa neden olması farklı biyokimyasal ve metabolik olaylarla açıklanabilir. Ekşi hamurdaki LAB'lerinin metabolizması, fermantasyon süresince lipit oksidasyonu yapabilir veya kuvvetli antioksidatif etki oluşturabilir. Homofermatif laktobasillerin lipit oksidasyonunu artırdığı bilinmektedir (17). Ayrıca pişme sırasında, indirgen şekerlerin karbonil grupları ve proteinler arasındaki reaksiyonun sonucu olarak Maillard reaksiyon ürünleri de baskın olarak ekmeğin kabuğunda meydana gelmektedir (18). Bu ürünler insan sağlığına zararlı olduğu bilinmekle birlikte, yapılan bazı çalışmalar bu bileşiklerin antioksidatif özellik

taşıdığını ve fırıncılık ürünlerinin özellikle kabuk kısımlarının da bu özelliği kazanmasına neden olduklarını belirtmektedir (19).

Diğer bir yaklaşım da, ekşi hamur fermantasyonuyla meydana gelen asidifikasyon ve proteoliz arasındaki etkileşimin sonucunda biyoaktif peptitlerin oluşumudur (20). Biyoaktif peptitler insan vücut fonksiyonlarını ve kondüsyonunu direkt etkileyen spesifik protein fragmentleridir. Genellikle, biyoaktif peptitler bitkisel proteolitik enzimler ile mikrobiyel ve sindirim enzimlerinin bazı doğal proteinleri hidrolizi sonucunda meydana gelirler ve çoğunlukla gıdaların fermantasyonu sürecinde miktarları artar. Bu peptitlerin mineral bağlama, antioksidatif, antihipertansif (21) etkileri vardır. Seçilmiş bazı LAB'lerinin ekşi hamur fermantasyonu süresince sahip oldukları proteolitik enzimler sayesinde (22) antioksidan peptitler ürettikleri tespit edilmiştir (20).

Ekşi hamur fermantasyonu kolay ekstrakte edilebilir bileşiklerin seviyesini de artırmaktadır. Çimlenme ve fermantasyon sonrası, yapıdaki folatların seviyesinin 8 kat, fenolik asitlerin 10 kat artmaktadır (23). Diğer taraftan, fitat, alkilrezorsinol (24) ve tokoferollerin (25) seviyesi azalmakta, lignanların ki ise değişmemektedir. Fermantasyon sırasındaki asitlik gelişiminin bu değişimde etkili olduğu düşünülmektedir. Artan asitlikle birlikte toplam fenolik madde içeriğinde artış beklenirken, tiamin, ferulik asit dehidromerleri, tokoferoller ve tokotrienollerde azalma beklenmektedir (26). Ancak ekşi hamur fermantasyonunda biyoaktif bileşen düzeylerindeki bu değişimin mekanizması hala tam olarak açıklanamamıştır.

Tahıllarda bulunan ferulik, vanillik, kafeik ve p-kumarik asitin antioksidan aktiviteye sahip başlıca fenolik asitler olduğu, ekşi hamur ve maya fermantasyonunun toplam fenolik bileşikleri ve serbest fenolik asitleri artırdığı belirlenmiştir (13, 27, 28). Fenolik asitlerin varlığı, insan sağlığı açısından önem taşımaktadır, kronik hastalıklar ile karsinogenik ve mutajenik rahatsızlıklara karşı korumada etkinlikleri bilinmektedir (29, 30). Tahıllarda fenolik asitler, çoğunlukla arabinoksilan zincirlerine ester bağları vasıtasıyla veya ligninlere eter bağları vasıtasıyla bağlı formda bulunurlar. Liflere bağlı formdaki bu fenolik asitler, insan sindirim sisteminde hidrolize edilemezler, ancak kolonda mikrobiyel esteraz ve ksilanaz gibi bakteriyel enzimlerin etkisiyle serbest kalabilirler. Gerçekten de, insan ve hayvanlar üzerindeki çalışmalar tahıl ürünlerinin alınmasından sonra, kan örneklerinde kolon mikroflora tarafından üretilen ferulik asit ve fenolik asit metabolitleri konsantrasyonunda bir artış göstermektedir (31).

Ferulik asit arabinoksilana çapraz bağlanmış, tahıl hücre çeperlerinin yapısal bir bileşenidir. Fermente buğday kepeği kullanımının ekmekteki folat ve ekstrakte edilebilir toplam fenolikler ile serbest ferulik asit içeriğini artırdığı, ancak fermantasyon koşullarının ferulik asit düzeyini değiştirdiği tespit edilmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalar fermantasyon ve buna bağlı asitlik ve enzim aktivitesi artışı ile tiamin ve ferulik asit gibi biyoaktif bileşenlerin azalabileceğini bildirmektedir (32). Katina ve ark. (32) tarafından yapılan bir çalışmada, fermente buğday kepeği kullanımının ekmekteki folat ve ekstrakte edilebilir toplam fenolikler ile serbest ferulik asit içeriğini artırdığı, ancak fermantasyon koşullarının ferulik asit düzeyini değiştirdiği tespit edilmiştir. Hendek Ertop (16), tarafından yapılan bir çalışmada da ekşi hamur kullanılmayan kontrol ekmeğinde ferulik asit içeriği 67.7 ppm bulunurken, spontan fermantasyonla üretilen ekşi hamur ekmeğinde 39.1 ppm olarak tespit edilmiştir. Ekşi hamur fermantasyonunun diğer fenolik asitlerde artışa neden olurken ferulik asit düzeyinde düşüşe neden olmasının ferulik asitin hem enzimatik degradasyonundan kaynaklandığı hem de yoğurma prosesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ferulik asidin enzimatik degradasyonunun, ferulik asit esteraz (FAE) ile ester bağlarının parçalanmasına bağlı olduğu da bilinmektedir. Esterazlar, ksilanaz içeren hemiselülazlar gibi arabinoksilan parçalayan enzimler ile sinerji içinde çalışırlar. Selülazlar ve proteazlar ayrıca kepeğin hücre duvarı matriksindeki çapraz bağlı yapının da açılmasını sağlarlar (33). Ekşi hamur fermantasyonu ile artan enzim aktivitesinin ferulik asit parçalanmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, yalnızca hamur yoğurma işleminin ferulik asit içeriğinde önemli azalmaya neden olduğu, diğer fenolik bileşiklerin hiç birisinde hamur yoğurma, kabarma veya pişirme aşamalarında herhangi bir değişiklik olmadığı da bilinmektedir (26).

SİNDİRİLEBİLİRLİK VE BİYİYARARLANIM **Fitik Asit, Fitaz Aktivitesi ve Mineral** **Biyoyararlanım**

Fitik asit, tahıl, baklagil ve yağlı tohumlarda fosforun ana depo formudur. Tanedeki toplam fosforun %50-80'nini oluşturur (34). Fitat, fitik asidin potasyum, magnezyum ve kalsiyum tuzlarının karışımıdır. Fitat tohum çimlenmesi için fosfor ve enerji kaynağı olarak görev yapar. Fitik asit merkez inositol halka yapısının etrafında yer alan ve altı fosfat grubundan oluşan bir molekül olmasından dolayı kationlar açısından yüksek afinititeye sahiptir ve şelatlama özelliğine sahiptir. Fitat, yüksek

derecede negatif yüklü bir iyon olarak geniş pH aralığında işlev görür. Bundan dolayı Ca, Mg, Fe, Zn, Mn gibi pozitif yüklü divalent veya trivalent iyonlarla şelat oluşturur. Böylelikle, ince bağırsakta çözünmez mineral-fitat komplekslerinin ve bağlı metallerin emilimini azalttığı için biyoyararlılığı negatif yönde etkiler (35). Bağlı fosfor insanlar, köpekler, kuşlar ve agastrik hayvanların bağırsaklarında fitaz sindirim enzimi bulunmamasından dolayı sınırlı hidrolize uğramakta ve çok az miktarda kullanılabilir. Oysa fitat fosforunun değerlendirilebilmesi için fitik asitin hidrolize uğraması gerekmektedir. Islatma, çimlendirme, fitaz aktivitesi, depolama, pişirme, otoklavlama, dış kabuğun soyularak öğütme yapma ve fermantasyon işlemleriyle fitat miktarı düşürülmektedir (36-38).

Fitaz enzimi, fitik asidi defosforilasyona uğratarak serbet inorganik fosfat ve inositol fosfat esterlerine dönüştürür. Bu bileşikler daha düşük şelatlama kapasitesine sahiptirler. Böylelikle mineral, protein, peptit ve amino asit biyoyararlanımında artış meydana gelir. Ekşi hamur fermantasyonu sırasında asitlik artışı tanedeki endojen fitaz aktivitesini teşvik eder (39).

Diyetle alınan kepekli gıdalar iyi bir mineral madde kaynağıdır. Bu gıdalar kalsiyum, potasyum, magnezyum, demir, çinko ve fosfor içerirler. Minerallerin biyoyararlanımları mümkün olmakla beraber fitik asit ve miyoinositol heksafosfatın varlığı ile sınırlı olabilir (10). Buğday ve çavdar unları yaklaşık % 1 oranında fitik asit içerir. Tanelerin 3-22 mg/g fitik asit içerdiği bildirilmiştir (39). Tanelerin alöron katmanlarında çözünmeyen güçlü kenetleme kapasitesine sahip fitik asit yoğun olarak bulunmaktadır. İnsanlarda katyonlar ile çözünmeyen kompleksler oluşturarak, diyetle alınan minerallerden yararlanılmasına engel olur. Mineral çözünürlüğü ve yararlanımı daha az kapasiteye sahip olan fitat, serbest fitazlar ile defosforile edilerek inorganik fosfat ve inositol fosfat esterlerine dönüşür. Fitaz aktivitesi maya ve laktik asit bakterilerinde olduğu gibi tahılın ham maddesinde de bulunmaktadır (10).

Fitat hidrolizi hamur içerisindeki taneden gelen endojen fitaz veya yapıda sonradan oluşan veya dışarıdan ilave edilen maya ve LAB kaynaklı mikrobiyel fitaz enziminin varlığına bağlıdır. Fitik asidin enzimatik hidrolizi genel olarak pH 3.5-5.0 aralığında meydana gelmektedir. Fitat kompleksleri katyonları ile pH 5.0 ve yukarısında çözünmez. Böylece enzimatik hidrolize ulaşamaz (40). Ekşi hamur fermantasyonunda oluşan asidik ortam endojen tahıl fitaz aktivitesini hızlandırır. Çünkü; buğdayda fitaz enzimi optimum pH 5.0'de aktivite gösterir. Ekşi hamur fermantasyonu sırasında

ortamın uygun pH'ya (pH<5.5) düşmesi buğday endojen fitazındaki aktivite artışından dolayı, buğday unundaki fitik asit içeriğinin %70 oranında azaldığını göstermektedir (41). Tahıl endojen fitazının yanı sıra, etkinlikleri türe özgü ve çevresel koşullara bağlı bazı LAB ve mayada fitaz aktivitesi bulunmaktadır, ancak bunların fitik asidi parçalayıcı etkileri daha azdır. Bu durum, tanenin fitaz aktivitesinin mikrobiyel fitaz aktivitesinden daha etkin olduğunu göstermektedir.

Enzimatik olarak fitik asitin degradesyonu birçok fermantasyon parametrelerine bağlıdır. Bunlar, mevcut fitaz aktivitesi, un partikül boyutu, asitlik, sıcaklık, zaman ve su içeriğidir (42).

Ekşi hamur fermantasyonu tam tahıl unlarının mineral çözünürlüğüne etkili, ancak yalnızca kepek kullanımı durumunda daha az etkilidir. Fermantasyon sırasında Ca ve Fe çözünürlüğünde parçacık büyüklüğü yani tanenin ince öğütülmüş olmasının da etkili olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bir araştırmaya göre kepeğin ön fermantasyonu ile laktik asit bakterileri fitat parçalamasını %90 a kadar artırmakta ve bu artış özellikle magnezyum ve fosfor çözünürlüğünde olmaktadır (10). Mayalı ekmeğe karşılaştırıldığında, ekşi hamur ekmeği ile beslenen farelerde hemoglobin, hematokrit, ferritin ve demir düzeyleri anlamlı derecede yüksek, vücuttan atılan demir düzeylerinde ise önemli bir azalma belirlenmiştir (39).

Fitik asidin birçok elementi kuvvetlice bağladığı açıklanmıştır. Böylece parçalanmamış fitik asidin sindirim sisteminde bulunması bazı temel katyonların biyolojik elverişliliğini azaltmaktadır. Aynı zamanda fitat formundaki fosforun organik veya inorganik bileşiklerdeki fosfor kadar yararlılığı bulunmamaktadır. Fitik asit fosforu; hemen hemen tüm bitkisel üründe özellikle tahıllarda yer alır. Fitik asit kansızlık, yorgunluk, raşitizm, kalp rahatsızlıkları gibi birçok hastalığa neden olmaktadır. Ekşi hamur fermantasyonuyla maya ve laktik asit bakterileri tarafından oluşturulan ve aktivasyonu hızlandırılan fitaz enzimi yardımıyla fitik asit miktarı düşürülmektedir. Bu durum buğday ununun mineral biyoyararlanımını dolayısıyla besleyici değerini artırmaktadır (16). Fitik asidin yalnızca mineralleri değil, proteinleri de kısmen bağlayarak onların biyoyararlılığını engellediği ve besinsel kalitede düşüşe neden olduğu belirtilmektedir. Ekşi hamur gibi fermente bir ürün olan tarhanada, sindirilebilir protein ve serbest mineral madde miktarı üzerine maya, malt unu ve fitaz katkılarının etkilerinin incelendiği bir çalışmada, tarhana hamurlarında %68.32 olan absorbe edilebilir serbest mineral madde miktarı oranı, fermantasyondan sonra tarhanada %82.07'ye çıktığı dolayısıyla malt unu ve fitaz enzimi

katkılarının fermantasyondan sonra serbest mineral madde oranını artırarak olumlu etkilerinin bulunduğu ifade edilmiştir (43).

Enzime Dirençli Nişasta (EDN) Oluşumu ve Biyoyararlanım

Nişasta belli koşullar altında amilaz enzimleriyle veya asitlerle, hidroliz yoluyla değişik irilikteki karbonhidrat moleküllerine parçalanırlar. Bu reaksiyonu katalizleyen amilaz enzimleri glikoz arasındaki bağlara etki ederler. Hayvanlar ve insanlar amilaz enzimlerine sahip olduklarından nişastayı sindirebilirler. Karbonhidratları içeren besin maddeleri, ince bağırsağa inince, pankreastan salgılanan α -amilaz ile bağırsak bezleri tarafından salgılanan maltaz, sakkaraz, laktaz ve oligo-1,6-glikosidaz gibi enzimlerin etkisine maruz kalır ve sindirim devam eder, bağlar parçalanır ve geriye maltoz ve glukoz kalır (44).

İnsan vücuduna alınan nişastanın, incebağırsakta tam olarak sindiriminin gerçekleşmediği görülmüş, enzimatik hidrolizden sonra bazı nişastaların sağlam kaldığı tespit edilmiştir ve sindirilemeyen bu nişasta kalıntılarında ilgi artmıştır. İlyostomi alanında yapılan çalışmalarda da mide ve bağırsakta sindirime direnç gösteren nişasta kalıntılarının var olduğu doğrulanmıştır (45). Yapılan çalışmalarda bu nişastaların kalın bağırsakta fermente edilebilir olduğu açığa çıkarılmıştır. Sindirilmeyen bu kalıntılar "Enzime Dirençli Nişasta (EDN)" olarak adlandırılmaktadır (44). Nişastanın sindirime karşı olan dirençli nişasta polimerleri arasındaki ilişkinin doğasına bağlıdır. Amiloz içeriği fazla olan nişastalar sindirime daha dirençli ve retrogradasyona daha eğilimlidirler. Nişasta retrogradasyonu dirençli nişastanın yapısıyla doğrudan ilişki içindedir.

EDN kavramı nişastanın biyoyararlılığı ve besinsel lif kaynağı olarak kullanılması konusuna dikkat çekmiştir. Yapılan çalışmalar da EDN'nin fizyolojik fonksiyonlarının besinsel lif ile benzer olduğunu ortaya çıkarmıştır (46). İncebağırsakta sindirilmeyen nişasta kalıntıları kalın bağırsaktaki mikroorganizmalar için substrat görevi görmekte ve yararlı olan mikroorganizmaların, özellikle bifidobakterlerin gelişmesine öncülük etmektedir. İnce bağırsaktan sindirilmeden geçen EDN'nin kalın bağırsakta fermente edilmesiyle karbondioksit, metan, hidrojen, organik asitler ve Kısa Zincirli Yağ Asitleri (KZYA) gibi fermantasyon ürünleri oluşur. Üretilen KZYA asetat, bütirat ve propiyonattır. EDN'nin bu olumlu yönlerinin etkisinin KZYA'dan kaynaklandığı düşünülmektedir (47). EDN'nin yavaş sindirilmesi kandaki glikoz seviyesinin daha iyi kontrol edilmesini ve bunun sonucu olarak depo yağlarının kullanılmasını sağlayarak daha yararlı olabilmektedir.

Ekşi hamur ekmeğinin mayalanması sırasında nişastanın hidrolize uğrayarak son üründe sindirilebilir nişastanın azaldığı ve enzime dirençli nişasta miktarının arttığı düşünülmektedir. Ekşi hamur fermantasyonu sonucu laktik asidin yanı sıra asetik asit, propiyonik asit gibi organik asitler meydana gelmekte (48), ekmeğe çeşidine bağlı olmakla birlikte (49), asetik ve propiyonik asitler gastrik enilim süresini uzatırken, laktik asit nişasta sindirim oranını düşürmektedir (50). Ekşi hamurdaki düşük pH ekmeğin yoğunluğunu artırmasının yanı sıra, düşük glisemik indeksi de sağlar. Ayrıca, ekşi hamur fermantasyonu sürecinde nişasta jelatinizasyonunun derecesini azaltacak ve dirençli nişasta oluşumunu düzenleyen bazı kimyasal değişiklikler meydana gelmekte, böylece yapı daha az sindirilebilir olmaktadır. Laktik asit, tannik asit gibi dışarıdan ilave edilen kimyasalların, nişastanın granüler yapısını değiştirerek ve gluten proteini gibi diğer tane bileşenleriyle interaksyonunu sonucu, tanenin genel nişasta yapısını değiştirebileceği de bilinmektedir. Ekşi hamur fermantasyonu sonucu oluşan organik asitlerin gerek granüler düzeydeki yapının değişmesi, gerekse nişasta granülünün özellikle proteinle interaksyonunun, nişastanın enzimatik hidrolizini azalttığı ve buna bağlı son ürünlerdeki enzime dirençli nişasta miktarını artırdığı da belirtilmektedir (51, 52).

Bunun yanı sıra ekşi hamur kullanımıyla, nişastanın enzimatik hidrolizinin azalması ve dirençli nişasta içeriğindeki artış ilişkilendirilmeye birlikte, bunun glisemik indeksle arasındaki mekanizma tam olarak açıklanamamıştır. Ancak ekşi hamur kullanımıyla ortamda organik asitlerin özellikle de laktik asidin bulunması nişasta hidrolizini (sindirimi) düşürmektedir. Bu etki, ekşi hamur veya laktik asit ilavesinin ekmeğin pişirme sürecinde amilopektin kısımlarının bir araya gelmesine ve dallanmasına engel olarak nişasta retrogradasyonunu engellemesi ve böylece dirençli nişasta oluşumunun artırılması şeklinde izah edilebilir (16). Buğday ekmeğinde, ısı işlem öncesi hamura ilave edilen laktik asidin, nişasta jelatinizasyonu süresince gluten-nişasta interaksyonunu teşvik ettiği böylece nişasta sindirim hızını azalttığı da belirtilmektedir. Bu etkileşim glutensiz ürünlerde ekşi hamur kullanımının araştırıldığı çalışmalarda laktik asidin yalnızca gluten varlığında nişasta sindirimi azalttığı belirlenmesiyle ortaya çıkmıştır (53). Diğer taraftan ekşi hamur ilavesinin nişastanın enzimatik hidrolizini azaltması, ekşi hamurun yapısından gelen organik asitlerin nişastayı hidrolize eden enzimlerin çalışmasını engellemesiyle de açıklanabilir. Çünkü yapılan in vitro çalışmalar hamurda laktik asit bulunmasının buğday veya arpa

ekmeğinde in vitro nişasta hidrolizini düşürdüğünü göstermektedir. Bu durum laktik asidin, bazı tahıl ürünlerinin sindirim prosesini engellediği şeklinde yorumlanmaktadır (53). Çünkü insan sindirim sistemini taklit eden in vitro sindirim simülasyonu çalışmalarında da sindirim enzimleri belirli asidik ortamlarda çalışmaktadırlar.

Protein Sindirilebilirliği

Proteoliz, proteinlerin veya peptitlerin, proteaz enzimleriyle peptit bağlarının hidrolizi sonucu daha küçük peptitlere veya aminoasitlere kadar parçalanmasıdır. Gluten proteini buğday unlarından ekmek yapımında kaliteyi belirlemektedir. Gluten proteinleri hamur hidrasyonu ve gaz tutmaya katkıda bulunurlar. Ekşi hamur fermantasyonu sırasındaki protein depolimerizasyonu, mikroorganizmaların metabolik aktivitesine ve tahılda bulunan enzimlere bağlıdır. Ortam pH'sının düşmesi ve düşük molekül ağırlıklı tiol grubu içeren bileşiklerin birikimi, gluten proteinlerinin çözünürlüğünü artırırken enzim aktivitelerini azaltır. Buğday ve çavdar proteinlerinin proteolizinde proteolitik enzim aktivitesi %5'in altında kaldığı bildirilmiştir. Tahıl proteinlerinin degradasyonunda bunun malt veya geçmek için malt veya fungal enzimlerin ilavesinin gerekli olduğu ifade edilmiştir (40).

Bitkisel proteinlerden vücudun yararlanma oranı %75'in altındadır. Ekmekteki Protein Sindirilebilirlik Oranı (PSO) ekmek içeriğine göre değişik düzeylerde tespit edilmekle birlikte en yüksek %74 düzeyinde olduğu tespit edilmiştir (43). Hendek Ertop (16), tarafından yapılan çalışmada kontrol ekmeğinin % 58.70 protein sindirilebilirlik oranına sahip olduğu tespit edilirken, ekşi hamur kullanılan ekmekte bu oran %89.77 olarak tespit edilmiştir.

PSO'larındaki yükseklik ekşi hamur ekmeklerinin tüketilmesi durumunda vücutta metabolize edilebilirliğinin yani günlük diyetteki besinsel değerinin yüksekliğini ortaya koymaktadır. PSO'ndaki bu artışın LAB'lerinin sahip olduğu proteaz aktivitesi yanı sıra, ürettikleri en önemli metabolit olan organik asitlerle ortam asitliğini artırmaları ve tahılın doğal yapısında bulunan enzimleri aktif hale getirmeleridir. Böylelikle, hamurun yapısında hem direkt hem dolaylı olarak artan proteaz aktivitesi protein yapının parçalanmasına, bir anlamda insan vücudunda metabolize olmadan henüz ürün formunda ön-metabolize olmasına neden olmaktadır. Proteaz aktivitesi sonucu eriyebilir azotlu maddelerin artışının protein sindirilebilirlik oranını artırabileceği bildirilmektedir (39, 43).

Ancak tahılın yapısında bulunan fitik asidin

proteinlerle reaksiyona girerek bunların sindirilebilirliğini azalttığı çeşitli kaynaklarda bildirilmiştir (54). Fitik asit, proteinlerin izoelektrik noktalarından daha düşük pH değerlerinde proteinlerle kompleks oluşturarak, enzimatik aktivitede proteinin çözünürlüğünde ve proteolitik parçalamada azalmalara neden olur ve proteinlerin sindirilebilirliğini de azaltmaktadır. Fitaz enzimi ise, fitik asidi parçalayarak proteinle reaksiyona girmesini engellemektedir. LAB'lerinin en önemli metabolitlerinden biri de fitaz enzimidir. Ekşi hamur katkı örneklerde protein sindirilebilirlik oranının yüksek olmasının fitaz etkinliğinden de kaynaklandığı düşünülmektedir. Ekşi hamura fermentatif yönüyle çok benzeyen tarhanada PSO'nun araştırıldığı bir çalışmada tarhana yapım prosesinin PSO'nı %93'e kadar yükselttiği belirlenmiştir (43). Aynı çalışmada dışarıdan ilave edilen fitaz enzimi, maya ve malt katkısının PSO'nı artırdığı tespit edilmiştir.

SONUÇ

Ekşi hamur fermantasyonu günümüzde geleneksel anlamda spontan yöntemle üretimi devam eden bir ekmek üretim metodudur. Bu konuda yapılan çalışmalar ekmeğin tekstürel, aromatik, raf ömrü üzerine olumlu etkilerinin olduğunu, nihai üründe çıkan bu etkilerin fermantasyon sırasında meydana gelen mikrofloraya bağlı olduğunu, mikrofloranın ise pek çok proses koşulu ve hammaddeden etkilendiğini ortaya koymaktadır. Ekşi hamur ekmeğini değerli kılan ve araştırmaya değer getiren diğer bir konu da yalnızca ekmeğe değil kullanıldığı diğer fırıncılık ürünlerine de sağladığı biyoaktif bileşikler ve bunların biyoyararlanımlarındaki artıştır. Günümüz tüketici tercihlerinin doğal, katkısız ürün ve üretim yöntemleri yönünde değiştiği, ekmek üretim politikalarının ise son yapılan yasal düzenlemeler çerçevesinde katkısız, tam buğday ekmeği ve kepekli ekmek yönüne çevrildiği göz önünde bulundurulursa, ekşi hamur kullanımı yalnızca ekmeğin fiziksel kalite özelliklerini iyileştirmekle kalmayacak, aynı zamanda tüketiciye biyoyararlanımları yüksek biyoaktif bileşikleri artırılmış dolayısıyla besinsel özellikleri geliştirilmiş fırıncılık ürünleri sunma konusunda iyi bir alternatif olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Ercolini D, Pontonio E, De Filippis F, Minervini F, La Stora A, Gobbetti M, Di Cagno R. 2013. Microbial ecology dynamics during rye and wheat sourdough preparation, *Appl Environ Microbiol*, 79 (24), 7827-7836.

2. Dalié D K D, Deschamps AM, Richard-Forget F. 2010. Lactic acid bacteria –potential for control of mould growth and mycotoxins: a review, *Food Control*, 21: 370-380.
3. Theron MM, Lues JFR. 2011. *Organic acids and food preservation*. CRC Press, ABD. pp. 21-95.
4. Chavan RS, Chavan SR. 2011. Sourdough technology-A traditional way for wholesome foods: A review. *Food Sci Food Safety*, 10, 170-183.
5. Mortazavi SA, Sadeghi A. 2011. Investigating the sourdough potential for enhance microbiological shelf life and roasty aroma of traditional Lavash bread, *Afr J Biotechnol*, 10 (47), 9668-9672.
6. Galle S, Arendt EK. 2014. Exopolysaccharides from sourdough lactic acid bacteria, *Crit Rev Food Sci Nutr*, 54,891-901.
7. Torrieri E, Pepe O, Ventorino V, Masi P, Cavella S. 2014. Effect of sourdough at different concentrations on quality and shelf life of bread, *LWT - Food Sci Technol*, 56, 508-516.
8. De Vuyst, L, Van Kerrebroeck S, Harth H, Huys G, Daniel HM, Weckx S. 2014. Microbial ecology of sourdough fermentations: Diverse or uniform?, *Food Microbiol*, 37,11-29.
9. Vogel RF, Pavlovic M, Ehrmann MA, Wiezer A, Liesegang H, Offschanka S, Voget S, Angelov A, Bocker G, Liebl W 2011. Genomic Analysis Reveals *Lactobacillus sanfranciscensis* as a stable element in traditional sourdoughs. *Microb Cell Fact*, 10 (1), 1-11.
10. Poutanen K, Flander L, Katina K. 2009. Sourdough and cereal fermentation in a nutritional perspective. *Food Microbiol*, 26, 693-699.
11. Slavin J. 2003. Why whole grains are protective: biological mechanisms. *Proc Nutr Soc*, 62, 129-134.
12. Dordevic TM, Marincovic SS, Brankovic SD. 2010. Effect of fermentation on antioxidant properties of some cereals and pseudo cereals. *Food Chem*, 119, 957-963.
13. Mattila P, Pihlava J, Hellstro J. 2005. Contents of phenolic acids, Alkyl- and Alkenyl resorcinols and avenanthramides in commercial grain products, *J Agric Food Chem*, 53, 8290-8295.
14. Banu I, Vasilean I, Aprodu I. 2010. Effect of lactic fermentation on antioxidant capacity of rye sourdough and bread, *Food Sci Technol Res*, 16, 571-576.
15. Rizzello CG, Coda R, Mazzacane F, Minervini D, Gobbetti M. 2012. Micronized by-products from debranned durum wheat and sourdough fermentation enhanced the nutritional, textural and sensory features of bread. *Food Res Int*, 46, 304-313
16. Hendek Ertop, M. 2014. Ekşi hamur formül optimizasyonunun ekmeğin aromatik profili, biyoaktif nitelikleri ve raf ömrü üzerine etkileri, Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
17. Vermeulen N, Czerny M, Gänzle MG, Schieberle P, Vogel RF. 2007. Reduction of (E)-2-nonenal and (E, E)-2,4-decadienal during sourdough fermentation. *J Cereal Sci*, 45, 78-87.
18. Artan MY, Karim R, Chern BH, Ariffin AA, Man YC, Chin NL. 2010. The influence of different formulation of palm oil /Palm stearin –based shortenings on the quality of white bread. *Middle-East J Sci Res*, 5,469-476.
19. Yıldız O, Sahin H, Kara M, Aliyazıcıoğlu R, Tarhan Ö, Kolaylı S. 2010. Maillard reaksiyonları ve reaksiyon ürünlerinin gıdalardaki önemi. *Akademik Gıda*, 8,44-51.
20. Coda R, Rizzello CG, Pinto D, Gobbetti M. 2012. Selected lactic acid bacteria synthesize antioxidant peptides during sourdough fermentation of cereal flours. *Appl Environ Microbiol*, 78,1087-1096.
21. Coda R, Rizzello CG, Gobbetti M. 2010. Use of sourdough fermentation and pseudo-cereals and leguminous flours for the making of a functional bread of gaminobutyric acid (Gaba). *Int J Food Microbiol*, 137, 236-245.
22. Rizzello CG, Curiel JA, Nionelli L, Vincentini O, Cagno RD, Silano M, Gobbetti M, Coda R. 2014. Use of fungal proteases and selected sourdough lactic acid bacteria for making wheat bread with an intermediate content of gluten. *Food Microbiol*, 37, 59-68.
23. Katina K, Liukkonen KH, Kaukovirta-Norja A, Adlercreutz H, Heinonen SM, Lampi AM, Pihlava JM, Poutanen K, 2007. Fermentation-induced changes in the nutritional value of native or germinated rye. *J Cereal Sci*, 46,348,355.
24. Verdeal K, Lorenz K. 1977. Alkylresorcinols in wheat, rye, and triticale. *Cereal Chem*, 54,475-483.
25. Piironen V, Varo P, Koivistoinen P. 1987. Stability of tocopherols and tocotrienols in food preparation procedures. *J Food Compos Anal*, 1,53-58.
26. Hansen BH, Andersen MF, Nielsen LM, Back-Knudsen KE, Meyer AS, Christensen LP, Hansen A. 2002. Changes in dietary fibre, phenolic acids and activity of endogenous enzymes during rye bread baking. *Eur Food Res Technol*, 214,33-42.
27. Xie CY, Gu ZX, You X, Liu G, Tan Y, Zhang H. 2010. Screening of edible mushrooms for release of ferulic acid from wheat bran by fermentation. *Enzyme Microb Technol*, 46, 125-128.
28. Dordevic TM, Siler-Marinkovic SS, Dimitrievic-Brankovic SI. 2010. Effect of fermentation on antioxidant properties of some cereals and pseudo cereals. *Food Chem*, 119, 957-963.
29. Requena T, Monagas M, Pozo-Bayon MA, Martin-Alvarez PJ, Bartolome B, del Campo R, Avila M, Martinez-Ciesta MC, Pelaez C, Morreno-Arribas MV. 2010. Perspectives of the potential implications of wine polyphenols on human oral and gut microbiota. *Trends Food Sci Technol*, 21, 332-344.

30. Hole AS, Rud I, Grimmer S, Sigl S, Narvhus J, Sahlström S. 2012. Improved bioavailability of dietary phenolic acids in whole grain barley and oat groat following fermentation with probiotic *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus johnsonii*, and *Lactobacillus reuteri*. *J Agric Food Chem*, 60, 6369-6375.
31. Saura-Calixto F. 2011. Dietary fiber as a carrier of dietary antioxidants: an essential physiological function. *J Agric Food Chem*, 59, 43-49.
32. Katina K, Laitila A, Juvonen R, Liukkonen KH, Kariluoto S, Piironen V, Landberg R, Åman P, Poutanen K. 2007. Bran fermentation as a means to enhance technological properties and bioactivity of rye. *Food Microbiol*, 24, 175-186.
33. Giet JM, Roiseux O, Blecker C. 2010. Enzymatic process development for the extraction of ferulic from wheat bran. *Biotechnol Agron Soc Environ*, 14, p.539.
34. Magala M, Kohajdova Z, Karovicova J. 2015. Degradation of phytic acid during fermentation of cereal substrates. *J Cereal Sci*, 61,94-96.
35. Sümengen, M. 2011. Laktik asit bakterilerinden fitaz üretimi ve endüstriyel kullanım olanakları. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana
36. Ahmad AI, Abdalla AA, Ibrahim KA, El-Tinay AH. 2010. Effect of traditional processing on phosphorus content and some antinutritional factors of pearl millet (*Pennisetum glaucum* L.). *Res J Agric Biol Sci*, 6,176-180.
37. Abdel Rahman, I.E. and Osman, M.A. 2011. Effect of sorghum type & traditional fermentation on trypsin inhibitors, phytic acid and tannins of three sorghum varieties during preparation of Kisra. *Int J Food, Agric & Environ*, 9:163-169.
38. Albarrac n M, Gonzalez RJ, Drago SR. 2013. Effect of soaking process on nutrient bio-accessibility and phytic acid content of brown rice cultivar. *LWT. Food Sci Technol*, 53, 76-80.
39. Gobbetti M, Rizzello CG, Cagno RD, Angelis MD. 2014. How the sourdough may affect the functional features of leavened baked goods. *Food Microbiol*, 37, 30-40.
40. Ganzle MG. 2014. Enzymatic and bacterial conversions during sourdough fermentation. *Food Microbiol*, 37, 2-10.
41. Leenhardt F, Levrat-Verny MA, Chanliaud E, Remesy C. 2005. Moderate decrease of pH by sourdough fermentation is sufficient to reduce phytate content of whole wheat flour through endogenous phytase activity. *J Agric Food Chem*, 53, 98-102.
42. Lopez H, Krspine V, Guy C, Messenger A, Demigne C, Remesy C. 2001. Prolonged fermentation of whole wheat sourdough reduces phytate level and increases soluble magnesium. *J Agric Food Chem*, 49, 2657-2662.
43. Bilgiçli N, Türker S. 2004. Tarhanada sindirilebilir protein ve kül miktarı üzerine maya, malt unu ve fitaz katkılarının etkileri. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 18 (33), 90-97.
44. Keha, EE, Küfrevioğlu İ. 2014. Biyokimya, Aktif Yayınevi, 10.Baskı, 647 s., İstanbul.
45. Englyst H, Wiggins HS, Cummings JH. 1982. Determination of the non-starch polysaccharides in plant foods by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates. *Analyst*, 107, 307-318.
46. Kahraman K, Köksel H. 2013. Formation of resistant starch from amylopectin corn starch and determination of the functional properties. *Qual Assur Saf Crop*, 5(4),295-302.
47. Rahman S, Bird A, Regina A, Li Z, Ral JP, McMaugh S, Topping D, Morell M. 2007. Resistant starch in cereals: Exploiting genetic engineering and genetic variation. *J Cereal Sci*, 46, 251-260.
48. Wu, C., Liu,R. Huang,W., Rayas-Duarte,P., Wang, F. Yao, Y., 2012. Effect of sourdough fermentation on the quality of Chinese Northern-style steamed breads. *J Cereal Sci*, 56,127-133.
49. Novotni D, Curic D, Bituh M, Baric IC, Skevin D, Cukelj N. 2011. Glycemic index and phenolics of partially-baked frozen bread with sourdough. *Int J Food Sci Nutr*, 62,26-33.
50. Liljeberg H, Björck I. 1998. Delayed gastric emptying rate may explain improved glycaemia in healthy subjects to a starchy meal with added vinegar. *Eur J Clin Nutr*, 52, 368-371.
51. Hallström E, Sestili F, Lafiandra D, Björck I, Östman E. 2011. A novel wheat variety with elevated content of amylose increases resistant starch formation and may beneficially influence glycaemia in healthy subjects. *Food Nutr Res*, 55, 7074:1-7074:8.
52. Deckardt K, Khiaosaard R, Grausgruber H, Zebeli Q. 2014. Evaluation of various chemical and thermal feed processing methods for their potential to enhance resistant starch content in barley grain. *Starch/Stärke*, 66, 558-565.
53. Wolter A. 2013. Fundamental studies of sourdoughs fermented with *Weissella cibaria* and *Lactobacillus plantarum*: influence on baking characteristics, sensory profiles and in vitro starch digestibility of gluten free breads. PhD Thesis, University College Cork.
54. Osman MA, Gasseem M. 2013. Effects of domestic processing on trypsin inhibitor, phytic acid, tannins and in-vitro Protein Digestibility of three sorghum varieties. *J Agric Technol*, 9(5), 1187-1198.