

Tahıl Ürünlerinde Aroma Maddeleri: II. Kek, Pirinç, Mısır, Nişasta

H.Gürbüz KOTANCILAR

Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 25240/Erzurum

M.Murat KARAOĞLU

Geliş Tarihi : 20.01.2003

ÖZET : Pişirilmiş pirinç, 2-asetil-1-pirolinin hakim olduğu patlamış mısır aromasına benzer aroma içermektedir. Pişmiş pirinç aromasında etkili olan aldehitler linoleik asit içeren lipidlerin peroksidasyonu ((E,E)-2,4-Dekadienal, hekzanal, (E)-2-nonenal) ya da oleik asit içeren lipidlerin peroksidasyonu (nonanal, oktanal, dekanal) ile oluşmaktadır. Pişmiş tatlı mısırın karakteristik kokusu dimetilsülfid tarafından oluşturulmaktadır. Taze patlamış mısır aromasında en önemli aroma maddeleri 2-asetil-1-pirolin, (E-E)-2,4-dekadienal, 2-furfuriltiol, 4-vinil-2-metoksifeol, 6-asetiltetrahidropiridin, 2-propionil-1-pirolin ve asetilpirazindir. Tavada patlatma sırasında süre uzadıkça ve sıcaklık arttıkça 6-asetiltetrahidropiridinin degradasyonuna sebep olmakta ve daha fazla stabil asetilpirazin oluşumuna fırsat vermektedir.

Anahtar Kelimeler: Aroma, pirinç, kek, mısır, nişasta

Aromatic Compounds In Cereal Product: II. Cake, Rice, Corn And Starch

ABSTRACT : The cooked rice has aroma which is dominated with is 2-acetyl-1-pyrolin like popped corn aroma. Aldehydes effected on cooked rice aroma is formed by peroxidation of lipid contained linoleik acid ((E,E)-2,4-Decadienal, hexanal, (E)-2-nonenal) or oleik acid (nonanal, octanal, decanal). Flavour of cooked sweet corn was formed by dimethylsulfid. 2-acetyl-1-pyrolin, (E-E)-2,4-dekadienal, 2-furfuriltiol, 4-vinil-2-metoksifeol, 6-acetyltetrahydropyridine, 2-propionyl-1-pyrolin is the most important volatiles in fresh popped corn. When corn is popped in pan, with the increasing of time and temperature cause degradation of 6-acetyltetrahydropyridin resulting formation of more stable acetylpyrazine.

Key Words: Flavoring, rice, cake, corn, starch

GİRİŞ

Tahıl ürünleri, bileşimlerinde bulunan maddelerin oran ve özelliklerine bağlı olarak, kendilerine has tabii bir aromaya sahiptirler. Bu ürünlerin çeşitli mamul maddelere işlenmesiyle oluşan fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimler, tabii aromalarına ilaveten işlenmiş ürünün kendine has farklı aromanın oluşmasına sebep olurlar. Mısır tortillaları, patlamış mısır, aromatik pirinç gibi tahıl ürünleri ısıtılınca karakteristik aroma oluşur.

Enstrumental analizlerle yapılan son çalışmalar, ısıtılmış tahıl ürünlerindeki uçucu fraksiyonların diğer gıdalar gibi birçok bileşikten oluştuğunu göstermiş, az sayıda volatilin aroma oluşumunda önemli olduğunu ortaya koymuştur (Suderman, 1993; Seitz ve ark., 1998).

A. Kek

Pastalarda, aromaya yağın etkisi çok büyüktür. Çizelge 1'de tereyağı ve margarinle hazırlanan pastalardaki en fazla bulunan koku maddelerinin miktarları verilmiştir. Bir shortening, tereyağının yerine kullanıldığı zaman, tüketiciler tarafından fazla beğenilmeyen bir aroma ve tekstür baskın olurken tereyağlı pastalarda daha kızarıklık, tipik kahverengimsi bir yapı ve tercih edilen bir aroma baskın olmaktadır. Margarinli pastanın en önemli koku maddeleri linoleik asidin oto oksidasyonu ile oluşan metalik ve küf kokan

4, 5-epoksi-(E)-2-dekanal ve yağlı, çimen kokan (E,Z)-2,4-dekadienaldir.

Çizelge 1. Margarin ve Tereyağı İle Hazırlanan Pastalarda Koku Maddeleri Miktarları

Bileşik	Tereyağlı Pasta (mg/kg)	Margarinli Pasta (mg/kg)
(E,Z)-2,4-Dekadienal	101.0	1.11
(E,E)-2,4-Dekadienal	271.0	2.89
trans-4,5-Epoksi-(E)-2-dekanal	38.0	268.0
δ-Dekalakton	1.98	<10
(Z)-2-Nonenal	1.6	16.0
(E)-2-Nonenal	65.0	64.0
4-Hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon	290.0	360.0

(Grosch ve Schieberle, 1997).

B. Pişmiş Pirinç

Piştirilmiş pirinç 2-asetil-1-pirolinin hakim olduğu patlamış mısır aromasına benzer aroma içermektedir. Ancak Çizelge 2'den de görüldüğü gibi aromatize edilmemiş pirinç çeşitlerinde 2-asetil-1-pirolin miktarı önemli derecede düşmektedir. Aromatize edilmemiş pirinçlerde pişirme sırasında 10 kat daha fazla 2-asetil-1-pirolin içeren pandan bitkisi yaprakları ilave edilerek aroma gelişimi sağlanabilmektedir. Pirinçte bulunan en önemli uçucu bileşikler Çizelge 3'de verilmiştir.

Piştirilmiş pirinç aromasında etkili olan aldehitler linoleik asit içeren lipidlerin peroksidasyonu (E,E)-2,4-dekadienal, hekzanal, (E)-2-nonenal) ya da oleik asit

Çizelge 2. Sulu Solusyonda Belirlenen Önemli Pirinç Uçucu Bileşikler

Bileşik	Miktarı (ppb)	Bileşik	Miktarı (ppb)	Bileşik	Miktarı (ppb)
Alifatik Alkoller		Alifatik Ketonlar		Aromatikler	
Butanol	500	2-heptanon	140	benzilalkol	10000
3-metil butanol	300	2-nonenon	200	2-fenil etanol	1100
pentanol	4000	2-oktanon	50	furfural	23000
heksanol	2500	6-metil-5-hepten-2-on	50	benzaldehit	350
		6-metil-3,5-heptadien-2-on	380	asetofenon	65
		geranilaseton	60	p-cresol	55
				4-vinilfenol	10
Alifatik Aldehitler		Alifatik Asitler		Nitrojen Bileşikleri	
Asetaldehit	15	Hekzanoik	3000	2-asetil-1-pirolin	01
Propanal	10	Oktanoik	3000	2-asetilpirol	170000
Pentanal	12	Nonanoik	3000	piridin	2000
Butanal	9	Dekanoik	10000	2,5-dimetilpirazin	1500
(E)-2-heksanal	17	Tridekanoik	10000	2,6-dimetilpirazin	2500
(E)-2-heptanal	13	Miristik	10000		
		Stearik	20000		
Esterler					
etilbenzoat metilpalmitat	>2000				
etilpalmitat	>2000				

(Buttery ve ark., 1988)

içeren lipidlerin peroksidasyonu (nonanal, oktanal, dekanal) ile oluşmaktadır. Fenolik koku maddeleri (4-vinilguaiakol, 4-vinilfenol) ise konsantrasyonları pirinç çeşidine göre önemli değişiklik gösteren p-koumarik ve ferulik asidin termal degradasyonu ile oluşur (Grosch ve Schieberle, 1997; Buttery ve ark., 1988).

Çizelge 3. Pişmiş Aromatize Edilmiş ve Edilmemiş Pirinçlerde 2-asetil-1-pirolin miktarları

Çeşit	Miktar (mg/kg)
Aromatize edilmiş pirinç çeşitleri	
Malagkit	760
Basmati 370	610
IR 841-76-1	560
Goolarah	691
YRF 9	670
Della	76
Jasmine	156
Aromatize edilmemiş pirinç çeşitleri	
Texas uzun taneli	6
Lemont	4
Pelde	15

(Grosch ve Schieberle, 1997)

C. Mısır Ürünleri

1. Pişmiş Mısır

Pişmiş tatlı mısırın karakteristik kokusu dimetilsulfid tarafından oluşturulmaktadır. Bu bileşik ham mısırdaki bulunmamaktadır. Fakat pişirme işlemi sırasında oluşmaktadır. Ham mısırdaki bulunan S-metilmethioninin bu maddenin ön maddesi olduğu ileri sürülmektedir. Bu amino asit 100 °C'de degrade olmakta ve dimetilsulfid ve homoserin oluşturmaktadır. Pişmiş tatlı mısırdaki bulunan uçucu maddelerden en önemlileri ve miktarları Çizelge 4'de gösterilmektedir. Çizelge 4'deki uçucu maddelere ilaveten hidrojen sülfid, metanetiol ve etanetiolün de aromaya katkısı vardır.

Çizelge 4. Pişmiş Tatlı Mısırdaki Bulunan Uçucu Bileşikler

Bileşik	Miktar (ppb)
1-hidroksi-2-propanon	830 (alifatik alkol)
Asetaldehit	1700 (alifatik aldehit)
Dimetilsulfid	760
Dimetiltrisulfite	<2
4-Vinilfenil	150
4-Vinilguaiakol	110
2-asetil-1-pirolin	2 (nitrojen bileşikler)
2-asetil-2-thiazolin	6 (nitrojen bileşikler)
2,5-dimetilpirazin	30

(Buttery ve ark., 1994; Grosch ve Schieberle, 1997)

2. Patlamış Mısır

Taze patlamış mısır aromasında en önemli aroma maddeleri 2-asetil-1-pirolin, (E-E)-2,4-dekadienal, 2-furfuriltiyol, 4-vinil-2-metoksifeol, 6-asetiltetrahidropiridin, 2-propionil-1-pirolin ve acetylpirazindir. 2-acetyl-1-pirolin ekmek kabuğu ve pişmiş pirinç aromasında kızarıklık ve patlamış mısır gibi adlandırılan bir aromada önemli bir etkiye sahiptir. Bu bileşik, ekmek yapımı sırasında şeker degradasyonu ürünü olan 2-oxopropanol ile prolin ve ornitin amino asitinin reaksiyonu sonucu oluştuğu gösterilmiştir. (E-E)-2,4-dekadienal, mısır yağının en önemli lipidlerinden olan linoleik asidin bir peroksidasyon ürünüdür. 4-vinil-2-metoksifeol, ferulik asidin termal olarak dekarboksilasyon ürünüdür. Bu asit mısırdaki yaklaşık olarak 8 mg/kg civarında bulunmaktadır. Gıdalarda 2-furfuriltiyolün prekursorunun ise sistein, glutation ve riboz olduğu sanılmaktadır. 2-asetil-1-pirolinin yanı sıra 2-propionil-1-pirolin ve 2-asetiltetrahidropiridin tautomerleri de patlamış mısırın kızarıklık kokusundan sorumludur (Schieberle, 1991).

Üretim şekli ve depolama patlamış mısırdaki aroma maddeleri üzerine etkili olmaktadır. Çizelge 5'den de görüldüğü gibi asetilpirazin daha düşük miktarda bulunduğu için koku üzerine fazla etkisi yoktur (Schieberle, 1991; Grosch ve Schieberle, 1997).

Çizelge 5. Sıcak Havada ve Tavada Patlatılmış Mısırdaki Bulunan Aroma Maddeleri (mg/kg).

Bileşik	Sıcak Havayla Patlatılmış		Tavada Patlatılmış
	Taze	Depolanmış	Taze
6-asetiltetrahidropiridin	437	237	138
2-asetil-1-pirolin	24	19	20
2-propionil-1-pirolin	17	15	11
asetilpirazin	8	7	25

(Grosch ve Schieberle, 1997)

Tavada patlatılan mısırdaki 6-asetiltetrahidropiridin seviyesinin önemli derecede düştüğü tespit edilmiştir. Oysa asetilpirazin miktarında biraz artış görülmektedir. Tavada patlatma sırasında süre uzadıkça ve sıcaklık arttıkça 6-asetiltetrahidropiridin degradesyonu da artmakta ve daha fazla stabil asetilpirazin oluşumuna fırsat vermektedir. Çizelge 5'den de görüldüğü gibi patlatılmış mısır aroması stabil değildir. Patlatılmış mısırın 7 günlük depolanmasından sonra 6-asetiltetrahidropiridin ve 2-propionil-1-pirolin konsantrasyonundaki azalma bütün aromatik kaliteyi etkilemektedir.

6-asetiltetrahidropiridin ve 2-asetil-1-pirolin konsantrasyonu patlatılmış mısırdaki ekmek kabuğundakinden daha yüksektir. Bunun nedeni, ekmek kabuğunda 2-asetil-1-pirolinin ön maddesi olarak rol alan ornitin amino asidinin az oluşu (olmayışı) ve mısırdaki 6-asetiltetrahidropiridin ön maddesi olan serbest pirolinin fazla miktarda (155 mg/kg) bulunmasıdır (Grosch ve Schieberle, 1997).

D. Nişasta

Günümüzde nişasta, gıdaların bileşimlerinde yer almakta ve gıdalara birtakım önemli fonksiyonel özellikler kazandırmaktadır. Gıda üretiminde nişastanın; yapışkanlık, bağlama, kaplama, toparlama, emülsiyon stabilizasyonu, jelleşme, şeffaflık, nem tutma, stabilizasyon ve kıvam artırıcılık gibi özelliklerinden faydalanılmaktadır (Karaoğlu ve ark., 1998). Nişastanın yumuşak bir tat ve kokuya sahip olması beklenir. Saf nişasta suda çözünmez ve uçucu değildir. Bu yüzden tatsız ve kokusuz olması beklenir. Yine de nişastalara bazı koku maddeleri atfedilir ve nişastalar için koku maddeleri tanımlayıcıları geniş ölçüde nişasta kaynağına

bağlıdır. Mısır, buğday ve sorghum nişastaları tahılsız bir aromaya sahip olurken patates nişastası topraklımsı bir aromaya sahiptir (Varriona-Martson ve ark., 1980; Smith ve Bell., 1986; Sayaslan ve ark., 2000).

Nişastada istenmeyen kokunun oluşumu, orjini ve doğası hakkında çok az şey bilinir. Oldukça düşük miktarlarda olmasına rağmen, nişasta granülleri ile ilişki içinde olan lipitler istenmeyen tat ve kokudan sorumlu olabilirler. Normal tahıl nişastalarında % 1'den daha az olan ve genelde lysophospholipids ve serbest yağ asitlerinden oluşan granüller arası nişasta lipitleri, amiloz ile kompleks oluşturdukları için oto oksidasyona dayanıklıdır. Bununla birlikte, nişasta granüllerinin kısmi parçalanması bile nişasta lipitlerini serbest bırakabilir ve oto oksidasyona çok hassas kılabilir. Tahıl nişastalarında % 0,05 ile 0,2'den daha az olan yüzey lipitleri serbest yağ asitleri, fosfolipit ve trigliseritlerden oluşurlar ve yaklaşık % 50 poli doymamış yağ asidi içerdiklerinden depolama süresince otooksidasyona çok hassas olduklarından istenmeyen aroma oluşumuna sebep olabilirler (Morgan ve ark., 1993; Eynard ve ark., 1995).

Nişastada belirlenen uçucu maddeler, nişastanın izolasyonu sırasında bitki materyalinden aktarılan maddelerden oluşabilir. Mesela buğday ve mısır tanesindeki pek çok volatil bunların nişastalarında da tespit edilmiştir. Nişastadaki en önemli aroma maddeleri, lipit oksidasyon ürünleridir. Bunlar: pentanal, heksanal, heptanal, oktanal, nonanal, dekanal; 2-heksanal, 2-heptanal, 2-oktanal, 2-nonenal, 2-dekanal, 2-undekanal, 2,4-nonadienal, ve 2,4-dekadienalın (E) yada (Z) izomerleri; 1-pentanol, 1-heptanol, 1-oktanol, 1-oktan-3-ol, 2-pentilfuran, butanol, 2-butenal ve 3-metilketonlardır. Bu bileşikler nişastada hasarlı dokuda bulunabilirler ve ıslak öğütme süresince nişasta tarafından absorbe edilebilirler. Buna ilave olarak lipitler nişasta yüzeyi tarafından da absorbe edilebilirler ve depolama süresince otookside edilebilirler. Buğday, mısır ve patates nişastalarında belirlenen önemli uçucu maddelerin total iyon sayısı pik alanları Çizelge 6'da gösterilmiştir

Çizelge 6. Nişastadaki Uçucu Maddeler ve Total İyon Sayısı Pik Alanları (TIC) (x 10⁶)

Bileşen	Nişasta			Bileşen	Nişasta		
	Buğday	Mısır	Patates		Buğday	Mısır	Patates
Aldehitler	179.2	183.1	98.0	Alkoller	114.6	0	58.4
Benzaldehit	58.5	3.7	10.6	1-butanol	9.3	0	0
Hekzanal	47.1	138.8	45.6	1-pentanol	13.6	0	3.5
Heptanal	12.6	6.7	6.3	1-hekzanol	12.6	0	0
Oktanal	7.2	2.4	5.9	1-heptanol	6.9	0	19.5
Nonanal	27.9	19.3	13.6	1-okten-3-ol	4.0	0	8.5
(E)-2-nonenal	15.0	8.0	11.2	2-etil-1-hekzanol	68.2	0	17.3
dekonal	10.9	4.2	4.8	1-oktanol	0	0	9.6
Ketonlar	7.1	6.9	7.7	Esterler	6.3	41	3
2-heptanon	4.8	3.9	7.7	Etilbutanoat Metil-2-	2.5	0	0
3-okten-2-one	2.3	3.0	0	hidroksibenzoat	0	41	0
Benzenler	18.0	7.7	24.2	Asetik asit	2.8	0	3
Metilbenzen	12.0	7.7	5	Hekzannitrit	1.6	0	7.8
Etilbenzen	3.5	0	14.3	Pentilfuran	4.9	2	9.1
1,2/3-dimetilbenzen	0	0	4.9	1-nitrohekzan	6.6	3	18.2
Metoksibenzen	2.2	0	0	tetradekan	8.6	0	0
				Bazı hidrokarbon ve diğer bileşikler	126.7	5	40.6
				Stiren	105	0	5.5

(Sayaslan ve ark., 2000).

KAYNAKLAR

- Buttery, R.G., Turnbaughve, 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.
- Eynard, L., Guerrier, N., Cerletti, P., 1995. Modification of starch during baking: studied through reactivity with amyloglucosidase. *Cereal Cehem.*, 72(6):594-597.
- Grosch, W., Schieberle, P., 1997. Flavor of cereal product. *Cereal Chem.*, 74 (2):91-97.
- Karaoğlu, M. M., Kotancılar, H.G., Çelik, İ., 1998. Modifiye nişasta eldesi ve fırın ürünlerinde kullanımı. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Dergisi*, 29 (2):359-368.
- 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.
- 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., 1991. Primary odorants in popcorn. *J. Agric. Food Chem.*, 39 (6). 1141-1144.
- 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 breading systems. *Cereal Foods World*, 38(9):689-693.
- Varriona-Martson, E., Huang, G., Ponte, J., 1980. Comparison of methods to determine starch gelatinization in bakery foods. *Cereal Chem.*, 57(4):242-248.