

EKMEK AROMASININ OLUŞUMU, KAYNAKLARI ve AROMA OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Zeki ERTUGAY (x)

ÖZET

Fırın ürünlerinde, özellikle ekmekte aroma teşekkülünden birinci derecede sorumlu olan olaylar hamur fermentasyonu ve ekmeğin pişirilmesidir. Ekmek aromasının önemli bir kısmı pişme sırasında ekmeğin kabuğunda cereyan eden karamelizasyon ve Maillard reaksiyonu sonucu meydana gelen karbonil bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Üstün aromalı bir ekmeğin elde edilmesi birçok faktörün yanında uygun şartlarda yapılan fermentasyon ve pişirmeğe bağlıdır. Öyleki ne fermentasyonu normal fakat kabuğu iyi teşekkül etmemiş ne de kabuğu iyi teşekkül etmiş fakat normal fermente edilmemiş ekmekler kabul edilebilir renk ve aromaya sahiptir.

Yediğimiz ekmeğin kahverengi kabuk renginin ve kendine has, nötr karakterdeki aromasının kaynağı karamelizasyon ve Maillard reaksiyonları olduğundan bu olayların cereyan tarzı ve kontrolü Gıda endüstrisinde büyük önem arz etmektedir.

1- GİRİŞ

Aroma, gıdaların kullanılabilirliğini veyarayışlılığını etkileyen tat ve koku alma organlarının birlikte edindiği bir duygudur. Latince kökenli olan aroma ifadesi, Türkçede rayiha deyimini karşılamakta ve gıdaların tat ve kokusunun bir bütün olarak uyandırdığı duygunun ifade edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tarımsal ürünler bileşimlerinde bulunan maddelerin oran ve özelliklerine bağlı olarak değişen, kendilerine has, tabii bir aromaya sahiptir. Bu ürünler çeşitli mamül maddelere işlenmeleri sırasında bünyelerinde meydana gelen Fiziksel, kimyasal ve Mikrobiyolojik değişimler sonucu, tabii aromalarına ilaveten yeni ve işlenmiş ürünün kendine has aromasını kazanmaktadır.

(x) Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ürünleri Teknolojisi Bölümü Y. Doçenti

2- Ekmek Aromasının Özellikleri

Esas olarak buğday unundan yapılan ekmeğin, yerini tutacak başka gıdanın olmaması ve diyet içerisindeki vazgeçilmez yeri, onun aromasını diğer gıdalara göre daha önemli kılmaktadır.

Ekmek yapmak üzere biraraya getirilen un, su, tuz ve maya gibi ana hamur unsurlarının karıştırılması, fermentasyonu ve ekmeğin pişirilmesi sırasında meydana gelen fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimler, esasında nötr karakterde olan ekmeğin aromasını oluşturmaktadır.

Ekmeğin, özellikle standart beyaz ekmeklerin Nötr karakterdeki aroması ekmeğe, hiçbir gıda maddesinde bulunmayan ancak ekmeğe has olan üstünlükler kazandırmaktadır (Kent-Jones ve Amos, 1967).

Nötr özellikteki ekmeğin aroması, aşırı derecede tahrik ve teşvik edici olmayıp, tat alma organlarının duyu hissini yormaz. Sonuçta, büyük tüketici kitlesi tarafından zorunlu olarak tüketilen ekmeğin fazla miktarları, kuvvetli tat ve aromaya sahip gıdalara göre istenerek ve usanmadan kullanılabilir. Öte yandan, bariz ve hissedilir derecede kuvvetli tat ve aromaya sahip gıda maddelerinin (peynir, tereyağı, et, bahk, süt v.s.) taşıyıcısı olarak nötr karakterdeki ekmeğin aroması büyük önem taşımaktadır. Öyleki kuvvetli aromaya sahip gıda maddelerini tek başına ve özellikle sık aralıklarla tüketmek çoğu kere mümkün değildir.

3. Ekmek Aromasının Oluşumu

Ekmek aroması, hamuru oluşturan un, su, tuz, maya gibi ana unsurlardan ve kullanılan diğer katkı maddelerinden ileri gelebileceği gibi esas olarak hamurun fermentasyonu ve ekmeğin pişirilmesi sırasında kabukta cereyan eden Karame-lizasyon ve Maillard reaksiyonları sonucu meydana gelen bileşiklerden kaynaklanmaktadır.

3.1. Hamur Fermentasyonu ve Oluşan Aroma Maddeleri

Fermentasyon sırasında ara ürün olarak meydana gelen karbonil bileşikler ekmeğin aromasının bir bölümünü oluşturmaktadır.

Fermentasyon ve Pişirme sonucu ekmekte olan aroma maddeleri uçuculuk derecelerine göre 3 e ayrılır.

Uçucu olanlar

Alkol
Prüvikaldehit
Diasetil
İzoaldehit

Az uçucu olanlar

İzolalkoller
Asetikasit
Prüvikasit
Furfural
Aseton
Butilen Glikol
Etil laktat

Çokaz uçucu olanlar

Melanoidinler
Dehidroksiasetonlar
Etil Süksinat
Laktikasit
Süksinikasit

Ekmeğin aromasının tam olarak teşekkül edebilmesi için fermentasyona mutlak ihtiyaç olup, aromayı oluşturan bileşiklerin birarada ve belirli oranlarda bulunması gereklidir.

Maya fermentasyonu sırasında oluşan ve kokusu hissedilir derecede olmıyan asetil-metil-karbinol atmosfer oksijeni ile birleşerek tereyağı ve taze ekmeğin kendine has aromasını veren diasetil meydana getirmektedir. Diasetil bileşiği ekmeğin önemli bir aroma sembolüdür. İndirek yolla veya sıvı fermentasyon sistemleriyle yapılan ekmeklerin içerdiği diasetil miktarları, diğer yöntemlerle yapılan ekmeklerden daha yüksek olup, böyle ekmekler daha zengin bir aromaya sahiptir (Pyle, 1979). Öteyandan kısa fermentasyon süreli hamurların ekmekleri aromaca daha fakir olmasına karşılık, büyük hacimli, ince tekstürlü ve iyi kabarmış olabilmektedir.

Furfural, Pruvikasit, diasetil ve izoaldehitler, normal olarak fermente edilmiş hamurların yoğunlaştırılmış fırın buharlarında bulunan kuvvetli aromaya sahip bileşiklerdir.

3.2. Enzimatik Olmıyan Kahverengileşme Reaksiyonları ve Ekmeğin Pişirilmesi Sırasında Oluşan Aroma

Belirli bir müddet ısı etkisine maruz bırakılan hamurlarda kabuk teşekkül etmeğe başlar. Fırında kabuk teşekkülü önemli bir safhadır. Zira, ekmeğin renk ve aromasının teşekkülünden birinci derecede sorumlu olan enzimatik olmayan kahverengileşme reaksiyonları kabuk teşekkülü ile başlamakta ve ekmeğin kabuğunda cereyan etmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu kabukta meydana gelen aromatik karbonil bileşikler daha sonra buradan ekmeğin içine doğru nüfuz etmekte ve burada absorbe edilmektedir (Johnson ve Miller, 1961, Pyle, 1979).

3.2.1. Karamelizasyon

Ekmeğin pişirilmesi sırasında meydana gelen ve enzimatik olmıyan kahverengileşme reaksiyonlarından biri olan karamelizasyon olayı protein ve aminoasit olmaksızın, şekerlerin yüksek sıcaklığın etkisi ile parçalanmasıdır (degradasyon). Bir başka ifade ile bu olay Kompleks karbonhidratların monosakkaritlere hidrolizi, renk maddelerine dönüşümü ve bu bileşiklerin yüksek sıcaklığın etkisi ile polimerizasyonudur. 135°C sıcaklığın üzerinde cereyan eden bu olay sonucunda kahverengi doymamış kompleks polimerler meydana gelir.

Ekmeğin kabuğunda meydana gelen karamelizasyon olayının bir bölümünü nişastanın kahverengi prodeksrinlere dönüşümü oluşturur.

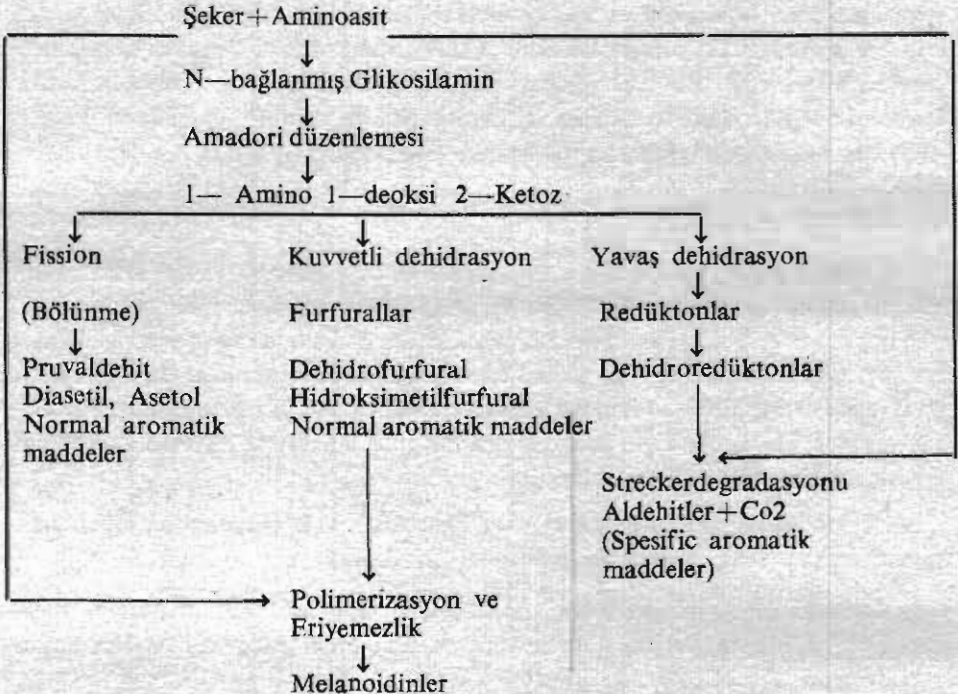
Karamelizasyon olayının başlıca görevi, fırın ürünlerine arzu edilen rengi vermek olup, olay neticesinde meydana gelen reaksiyon ürünleri de ekmeğin aromasının bir bölümünü oluşturur.

Bu olay bazı bakımlardan Maillard tipi kahverengileşme reaksiyonuna benzerse de, olay sırasında meydana gelen bileşikler, tad ve aromanın tabiatı bakımından Maillard reaksiyonu ürünlerinden farklıdır. Ayrıca karamelizasyon için gerekli aktivasyon sıcaklığı, daha yüksek olup, Maillard reaksiyonunda her zaman yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaz. Yine karamelizasyon için sadece şekerlerin varlığı yeterli olmasına karşılık Maillard reaksiyonunun meydana gelebilmesi için ortamda, basit şekerlerle birlikte, Primer amino grubu ihtiva eden (Aminoasitler, Peptitler) Azotlu bileşiklerin bulunması gereklidir. Yapılan birçok araştırmalarda ekmeğin kahverengi kabuk renginin ve bir kısım aromanın, şeker ve dekstrinlerin Karamelizasyonu ile oluştuğu tesbit edilmiştir. Karamelizasyon olayının ilk devrelerinde meydana gelen ürünler tam tesbit edilememiş olup, sonraki devrelerinde meydana gelen doymamış kompleks polimerlerin bazı bakımlardan Maillard reaksiyonu ürünlerine benzediği ifade edilmiştir (Pomeranz, 1971).

3.2.2. Maillard Reaksiyonu

Gıdaların enzimatik olmayan tipteki kahverengileşme reaksiyonlarından en önemlisi proteinlerin serbest aminogrupları veya aminoasitlerle, indirgen şekerler arasında cereyan eden Maillard tipi kahverengileşmedir.

Maillard reaksiyonunun çok kompleks olan kimyası birçok araştırmacı tarafından çalışılmış ve ana hatlarıyla aşağıda gösterilmiştir (Reynolds, 1959; Adrian, 1974).



Furfural + Aminobileşiđi → Aldiminler → Polimerizasyon → Melanoidinler
(Aminoasit)

Asetol, Pruvalehit, Diaselit + Aminoasit → Aldiminler veya ketiminler →
Polimerizasyon → Melanoidinler

Dehidroreduktonlar + Aminoasit $\xrightarrow{\text{st. degradasyonu}}$ Aldehit + CO₂

Aldehit + Aminobileşiđi → Aldiminler

Yukarıdaki şemada görüldüğü gibi bir indirgen şeker ile aminoasidin reaksiyona girmesinden N-Glikosilamin teşekkül eder, daha sonra bu bileşikten Amadori düzenlemesi sonucu Maillard reaksiyonunun kilit bileşiği olan 1-Amino 1-deoksi 2-Ketoz oluşur. Daha sonra sıcaklığın etkisi ile bu bileşik;

- Kuvvetli dehidrasyon sonucu Furfuralları
- Azotça noksan olan Fission ürünlerini (Diasetil, Asetol)
- Yavaş dehidrasyon sonucu Reduktanları oluşturur.

Bu bileşiklerden, Furfurallar ve Fission ürünleri aminoasitlerle birleşerek aldiminler ve ketiminler, bunların polimerizasyona uğraması sonucu Melanoidinleri meydana getirir.

Yavaş dehidrasyon sonucu oluşan Reduktanlar ise, Aminoasitlerle birleşerek ve dekarboksilasyona uğrayarak Aldehitleri meydana getirir. Bu olay, Maillard reaksiyonunun tipik bir fazı olan Strockerdegradasyonudur.

Meydana gelen bütün bu ürünlerin tabiatı, sıcaklık, nem, pH ve mevcut aminlerin çeşitine bağlıdır.

Reaksiyon sırasında oluşan ve suda eriyebilen bütün maddelere Promelanoidinler denir. Maillard reaksiyonunun en son safhası kahverengi pigmentlerin teşekkül ettiği Melanoidlerin oluşması olup, bu ürünler koyu renkli bileşikler olarak suda erimez karakterdedir.

Maillard reaksiyonu şekerler tarafından, aminoasidin ileri derecede parçalanması olup, bu olayın yoğunluğu amino asitlerin varlığı ile etkilenmektedir. Halbuki şekerlerin yüksek sıcaklıkla parçalanması olan Karamelizasyon olayı doğrudan doğruya şekerlerin varlığına bağlıdır. İki olay sonunda da oluşan maddeler birbirine benzer olmasına rağmen, bu iki olay birbirinden ayrılmalıdır.

Maillard reaksiyonu ortamda bulunan aminoasitlerle, indirgen şekerlerin varlığına dayanmakla beraber, aminoasitlerin çeşitliliği reaksiyon ürünlerinin tipini ve sayısını etkilemektedir (Pomeranz ve ark., 1962). Farklı aminoasitler farklı özellikte koku ve aromaya sahip melanoidinler meydana getirmektedir. (Pyler, 1979).

Pişirilmiş ekmeğin kabuk renginin ve aromasının teşekkül ettirilmesinde önemli rolü olan Maillard reaksiyonunun ürünlerinden Aldehitler ve Furfurallar uçucu

bileşikler olup, kısmen ekmeğin içinde absorbe edilmişlerdir (Rynolds, 1965; Pylar, 1979). Kabukta oluşan bu bileşikler soğuma sonucu, ekmeğin iç kısmına çekilir ve ürünün yeniden ısıtılmasıyla ekmeğe taze bir aroma vermek üzere serbest kalırlar. Daha önce de ifade edildiği gibi uçucu aromatik maddelerin önemli bir kısmı fırın buharlarında bulunmaktadır.

Gaz kromatografi ile yapılan çalışmalarda ekmeğe ve fırın buharları kondansatında etanol, aseton, asetaldehit, Metilmerkoptan gibi uçucu aromatik maddeler yüksek oranda bulunmuş ve ekmeğeki asetaldehitin 24 saat sonra orijinal miktarının yarısına düştüğü saptanmıştır.

Maillard reaksiyonunu etkileyen faktörler (Ardrian, 1974)

a) Sıcaklık; sıcaklık reaksiyon için zaruri olmayıp, reaksiyon yoğunluğu sıcaklık arttıkça artar (oda sıcaklığında yavaştır).

b) pH; Reaksiyon yoğunluğu alkali ortamda yüksek, asit ortamda düşüktür. pH'nın 3'ten 8'e kadar artışıyla birlikte reaksiyon yoğunluğu da linear olarak artar. Teknolojik işlemlere maruz bırakılan gıda maddelerinin pH değerlerinin bu sınırlar içerisinde değişmesi, Maillard olayının gıda teknolojisindeki önemini artırır.

c) Hidrasyon; Reaksiyonun en fazla meydana geldiği ortam % 40-70 nisbi nem ortamıdır. Bu nedenle tam manasıyla kuru veya aşırı derecede sulu durumdaki gıdalarda reaksiyon hızı oldukça düşüktür. Süt ve süt tozunun ısı muamelelerine karşı stabil olması bununla açıklanabilir.

Bugün aroma oluşumunda rolü olan olayların mekanizması bilinmekte olup, olaylar sonucunda meydana gelen çok az miktardaki aromatik bileşiklerin teşhisi ve izolasyonu yapılmakta, bu konuda yeni alet ve teknikler geliştirilmektedir. Bu konuda Infrared, ultraviyole ve Scanmass spektroskopik analiz metodları ve likit-gaskromatografik metodlar birleştirilmiştir. Enstrumental analiz sonucu alınan bilgileri doğrulamak ve desteklemede klasik organik analiz metodları kullanılmaktadır.

3.2.3. Enzimatik Olmayan Kahverengileşme Reaksiyonlarının Besinsel Sonuçları

Enzimatik olmayan kahverengileşme reaksiyonları (Karamelizasyon ve Maillard reaksiyonu) hernekadar fırın ürünlerinde istenilen renk ve aromanın oluşması için gerekli görülmekte ise de, bu olaylar neticesinde gıdalarda birtakım besin maddesi kayıpları ortaya çıkmaktadır.

Bu kayıplarda ilki, her iki olayda da şekerlerin parçalanması sonucu ürün kalori değerinin düşmesidir.

İkincisi, özellikle Maillard reaksiyonu sonucunda meydana gelen bazı ürünlerin, vücut için tabii sayılabilen bileşikler olmaması ve bu bileşiklerin vücutta

hazmını sağlayabilecek enzimlerin mevcut bulunmaması nedeniyle pişirilmiş ürünlerin sindirilebilme kabiliyetlerinin olumsuz yönde etkilenmesidir (Yazgan, 1978).

Üçüncü ve oldukça önemli bir sorun da, Maillard reaksiyonu sonucunda proteinin miktar ve kalitesinin düşmesidir. Bu husus, esansiyel aminoasitlerin sınırlı olduğu, aminoasit ihtiyaçlarının karşılanabilmesinin sorun olduğu durumlarda oldukça önemlidir.

Francala tipi ekmekte pişme sonucu Protein ve kalitesindeki değişme.

<u>Toplam Lysin</u>	<u>Unda</u>	<u>Ekmekte</u>	<u>Kabuk teş. önce</u>	<u>Kabuk teş. sonra</u>
% protein	3.26	3.21	3.33	2.43

Bu reaksiyon sonucu özellikle kabukta, serbest aminoasit kaybı fazladır. Normal bir pişme sonucu Lysin kaybı ortal. % 10. Kabukta % 70 tir (Gorbeck ve Roch, 1974).

Sonuç olarak, ürünlerin işlenmesi, özellikle pişirme ve depolanması sırasında indirgen şekerler ile aminoasitler arasında cereyan eden Maillard reaksiyonuyla, ürünlerin gıda kalitesi önemli derecede düşmekte ve aminoasit ve proteinlerin yayılgılığı azalmaktadır denebilir (Adrian, 1974).

4. Ekmeğin Tat ve Aromasını Etkileyen Faktörler

Hamurun fermentasyonu ve ekmeğin pişirilmesi sırasında oluşan karbonil bileşiklerin ekmeğin aromasını teşkil etmesi yanında oluşacak bir aroma bir çok faktör tarafından da etkilenmektedir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir (Reed ve Perce, 1960; Wiseblatt, 1961; Kent-Jones ve Amos, 1967; Salem ve ark., 1967).

—Buğdayların tabii özellikleri: Unun elde edildiği buğdayların ekolojik koşullardan kaynaklanan tabii özellikleri ekmeğin aromasını etkilemektedir. Öyleki sıcak iklim koşullarında yetiştirilen buğdaylara ait ekmekler mutedil ve rutubetli koşullarda yetiştirilenlerden aromaca daha fakir bulunmuştur.

—Unların Kalitatif özellikleri: Kaliteli ve fermentasyon toleransı yüksek olan unlara ait ekmekler daha üstün bir aromaya sahiptir.

—Un Randımanı: Düşük randımanlı unlardan yapılan ekmekler, yüksek randımanlı unlardan yapılan ekmeklere göre daha üstün bir aromaya sahip olup, una karışan kepek ve embriyo parçacıklarının aromayı olumsuz yönde etkilediği, kepek ve embriyo nisbeti yüksek unlardan yapılan ekmeklerin hissedilir derecede farklı aromaya sahip olduğu ortaya konmuştur.

—Katkı Maddeleri: Un kalitesini geliştirmek için una ve hamura ilave edilen katkı maddeleri çoğu kere olumlu yönde olmak üzere ekmeğin aromasını etkilemektedir.

—Hamurun Fermentasyon Koşulları: İyi bir fermentasyon toleransına sahip unlardan yapılan hamurların uygun koşullarda fermentasyonu ve ana fermentasyondan ziyade son fermentasyon süresinin uzunluğu ile ekmeğin aroması gelişmektedir. Aşırı veya yetersiz hamur olgunlaşmasına götüren yanlış fermentasyon koşulları aromayı olumsuz yönde etkiler.

—Ekmeğin Yapma Yöntemleri: İndirek mayalama yöntemi kullanılarak uzun fermentasyon işlemleriyle yapılan ekmeğin kendilerine has, ayırıcı ve hissedilir bir aromaya sahiptir. İndirek yöntemle üretilen ekmeğin (İskoçya tipi) kısa fermentasyon süreli diğerlerine göre muayyen bir asit tadına sahiptir.

—Ekmeğin Kabuk Oranı: Daha öncede ifade edildiği gibi ekmeğin aromasının oluşmasında, başlıca rolü üstlenen Karamelizasyon ve Maillard tipi, kahverengileşme reaksiyonları, ekmeğin kabuk kısmında meydana geldiğinden aromayı oluşturan bileşikler kabukta meydana gelmekte ve buradan ekmeğin içine nüfuz etmektedir. Yani ekmeğin kabuğu, iç kısımlardan aromaca daha zengindir. Bu nedenle doğru dan fırına sürülen ve kabuk nisbeti fazla olan ekmeğin, tava ekmeğinden aromaca daha zengin olduğu kabul edilmektedir.

—Ekmeğin Büyüklüğü: Yuvarlak ve küçük ekmeğin, büyük ekmeğinden, daha üstün bir aromaya sahiptir.

—Ambalajlama: Kutulanarak muhafaza edilen ekmeğin, muhafaza müddetine bağlı olarak renk teşekkülü artmakta, dondurularak muhafaza ile aroma daha iyi korunmaktadır.

—Bayatlama: Taze ekmeğin her zaman bayat ekmeğe tercih edilir. Ancak, fırından henüz çıkmış ekmeğin aroması ideal değildir. Bir müddet sonra uygun aromayı kazanır. İdeal koşullarda muhafaza edilen ekmeğin kullanılabilirliği artar. Zira ideal muhafaza şartlarında aroma maddelerinin kaybı asgariye indirilmiştir. Ekmeğin bayatlaması ve kabukta karbonil bileşiklerin kaybolması paralellik gösterdiğinden bayatlama sonucu, ideal olan ekmeğin aroması kaybolur.

—Fırın yakıt maddesi de ekmeğin aromasını etkilemektedir. Örneğin odun yakılan fırınlarda, reçineli maddelerin varlığına bağlı olarak aroma etkilenmektedir.

—İşçilik: Ekmeğin aromasının oluşumunda etkili olan birçok faktörlerin kontrol edilmesinde ve kaliteli, üstün aromalı ekmeğin üretilmesinde, ekmeğin yapım işlemlerinin bütün safhalarının ustaca idare edilmesinde, birinci derecede fonksiyoner olan başlıca unsur fırıncıdır.

5. LİTERATÜR

Andrian, J. 1974. Nutritional and Physiological consequences of the Maillard Reaction. World Review of Nutrition and Dietetics. Vol. 19, pp. 71-122.

- Gorbach, G. und Regula, E. 1964. Über die verluste an leben Swichtigen Amino-sauren beim Backprozess Fetteseifen Austrichm 920-925.
- Johnson, J.A. and Miller, B.S. (1961). Browning of baked products. Baker's Dig. 35(5): 52)
- Kent-Jones, D.W. and Amos, A.J. 1967. Modern Cereal Chemistry 6. edition Food Trade Press LTD. London.
- Pomeranz, Y. 1971. Wheat Chemistry and Technology. Second Edition. Minnesota. U.S.A.
- Pylar, E.J. 1979. Baking Science and Technology Siebel publishing co., Chigago.
- Reed, D.J. and Pence, J.W. (1960) Identification of Carbonyl Compounds in an ethanol extract of fresh white bread Cereal Chem. 37: 638.
- Reynoldy T.M. 1959. Non enzyme browning sugar-amino interrelation Carbonhyd-rates and their role (Ref). Adrian, 1974).
- Reynold, T.M. 1965. Chemistry of Nonenzymatic Browning II. Advences in Food Reserach 14.
- Salem, A. ; Rooney, L.W. and Johnson, J.A. 1967. Studies of the carbonyl compo-und produced by sugar amino acid reactions II. In Bread Systems. Cereal Chem. 44. 576.
- Wiseblatt, L. 1961. Bread flavor research Baker's Dig. 35(5): 60
- Yazgan, O. 1978. Utiljation of Nitrojen and Energy from Heat Damaged Fora-ges. Ph. D. thesis (in publised) Univ. of Minn. Anim. Sci. Dept. U.S.A.