

SİYAH ÇAYDA AROMA MADDELERİNİN OLUŞUMU**FORMATION OF AROMA COMPOUNDS IN BLACK TEA****Eda ÇALIKOĞLU, Ali BAYRAK***

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

Geliş Tarihi: 18 Eylül 2007

ÖZET: Çay hoş aroması ve düşük fiyatından dolayı tüm dünyada en fazla tüketilen içeceklerden birisidir. Siyah çayda tanımlanan alkol, aldehit, asit, hidrokarbon, keton, ester, lakton ve diğer uçucu bileşenlerin sayısı 470' den fazladır. Aroma bileşenleri büyük ölçüde çayın işlenmesi sırasında doymamış yağ asitlerinden, karotenoidlerden, aminoasitlerden ve terpenoidlerden oluşmaktadır. Aroma, çayın kalitesini ve fiyatını belirleyen en önemli parametredir.

Anahtar kelimeler : Siyah çay, aroma, uçucu bileşikler

ABSTRACT: Tea is one of the most widely consumed beverages in the world because of its low price as well as pleasing aroma. The total number of volatiles identified in black tea aroma is now over 470 including alcohols, aldehydes, acids, hydrocarbons, ketones, esters, lactones and others. Aroma compounds are mainly derived from unsaturated fatty acids, carotenoids, amino acids and terpenoids during tea processing. The aroma is the most remarkable parameter determining tea quality and the price of made tea.

Keywords : Black tea, aroma, volatile compounds

GİRİŞ

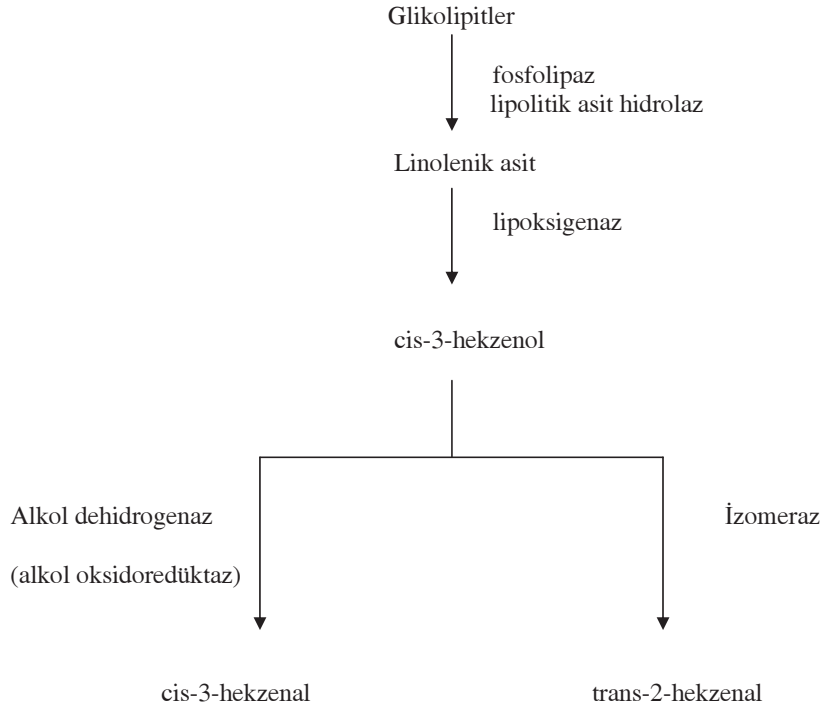
Siyah çay, *Camellia sinensis* L. bitkisinin genç filizlerinin soldurma, kıvrırma, fermentasyon (oksidasyon) ve kurutma işlemlerinden sonra elde edilen ve demlenerek içilen sulu ekstardır. Çayın içecek olarak kullanılması onun hoş ve beğenilen bir aromaya sahip olduğundan dolayıdır. Çay üzerinde bugüne kadar yapılan araştırmalardan anlaşıldığına göre, uçucu özellikte 470' den fazla bileşen belirlenmiştir. Çayın aroması hem içim özelliklerini etkiler, hem de çayın fiyatı üzerinde belirleyicidir.

Gıdalarda aroma oluşumunun genel yolları Çizelge 1' de verilmiştir.

Çizelge 1. Aroma oluşumunda genel yollar (28)

Mekanizma	İlke	Örnek
1.Enzimatik		
Zedelenmemiş dokuda	Bitki dokusunda uçucuların biyosentetik oluşumu	Meyve esterleri; terpenler
İşleme sırasında (zedelenmiş dokuda, ikincil ürünler)	Hücrenin zedelenmesinden sonra uçucu olmayan ön maddelerden uçucuların biyosentetik oluşumu	Lipoksigenaz-hidroperoksit liyaz: yağlardan C6 ve C9 uçucuları
2.Enzimatik olmayan		
Maillard reaksiyonu	Aminoasit ve şekerler arasındaki kimyasal reaksiyonlar	Isıl işlem görmüş kahve, malt, çay
Strecker parçalanması	α, β -dikarbonil bileşikleri ve şekerler arasındaki kimyasal reaksiyonlar	
Termal bozulma	Ömeğin, fenolik asitler	Kahve, malt

*E-posta: abayrak@eng.ankara.edu.tr



Şekil 1. Yaprak alkolü ve aldehitlerinin biyosentetik siklusu

Siyah çayda aromayı oluşturan uçucu bileşikler, farklı kimyasal mekanizma ve reaksiyon zinciri sonucu ortaya çıkar. Aroma bileşenlerinin çoğu, çayın işlenmesi sırasında aminoasitlerden, karotenoitlerden, doymamış yağ asitlerinden (1,2,3) ve terpen glikozitlerden (4) oluşmaktadır.

DOYMAMIŞ YAĞ ASİTLERİNDEN AROMA MADDELERİNİN OLUŞUMU

Çoğu bitkide gözleendiği gibi, çay bitkisindeki lipit içeriği büyükten küçüğe sırasıyla glikolipit, nötr lipit, fosfolipit şeklindedir. Yaklaşık % 50 oranındaki glikolipit, genellikle linolenik asitçe zengin iken, oleik ve linoleik asitler de nötr ve fosfolipit bileşiklerden türemiştir (3). Doymamış yağ asitlerinin, çayda alifatik aldehitlerin ve alkollerin ön maddesi olduğu (5,6,7,2) bildirilmiştir.

Birçok araştırmacı çaydaki uçucular arasında önemli bir yeri olan trans-2-hekzenalin, çay yapraklarında bir esansiyel yağ asiti olan linolenik asitin lipoksigenaz enzimi etkisiyle oksidasyona uğrayarak parçalanması sonucu oluştuğunu (Şekil 1) (8,9,10,11) bildirmişlerdir. Aynı şekilde oleik asitten n-nonanal, n-nonanol, palmitoleik asitten n-heptanal ve n-heptanol, benzer şekilde linoleik asitten 1-okten-3-one ve 1-oktan-3-ol, linolenik asitten de 1-penten-3-one, 1-penten-3-ol, cis-3-penten-1-ol ve cis-3-penten-1-one izomeraz ve oksidoredüktaz aktivitesiyle oluşur (12). Bu bileşenlerin linolenik asitten oluşum mekanizması (13) ile linoleik asitten oluşum mekanizması (9) ortaya konmuştur. Bu çalışmaların sonucu olarak lipit/ yağ asiti içeriği ile çay aroması arasında negatif bir korrelasyonun olduğu saptanmıştır (2).

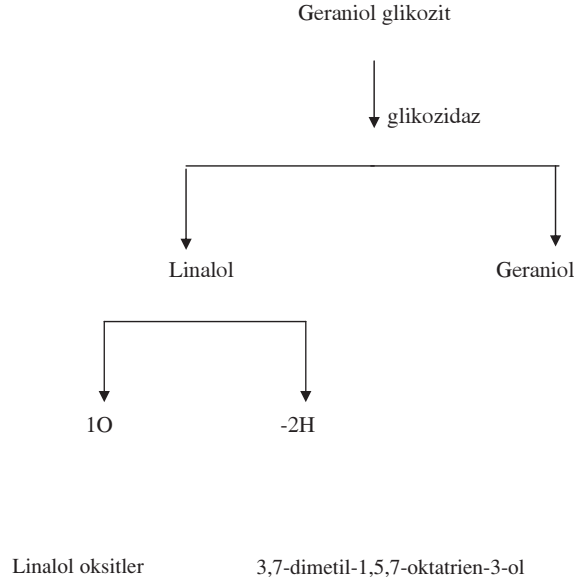
Uçucu asitler veya alifatik asitlerin büyük kısmında olduğu gibi, doğal olarak yağ asitlerinin biyosentezi veya β-oksidasyonu, bazen de aldehitlerin indirgenmesi (14) veya lipitlerin termal ve enzimatik parçalanması sonucu ikincil ürün olarak oluşurlar (15).

GLİKOZİTLERDEN AROMA MADDELERİNİN OLUŞUMU

Glikozitler, siyah çayın aroma bileşenlerinden alkollerin ön maddesi olarak görev yaparlar (16,17,18). Alkollerin ön maddesi olan glikozitlerin çoğunun β-primeverozit olduğu bildirilmiştir (19,20,17). Ayrıca araştırmacılar

disakkarit glikozitlerin aroma ön maddelerini hidrolize eden spesifik bir glikozidaz olarak düşünülen β -primeverozidazı belirlemiştir (21).

Oolong ve siyah çayın karakteristik çiçeksi aromasını oluşturan linalol ve geraniol gibi alkol çeşitlerinin, glikozitler formunda bulunduğu ve çayın üretimi sırasında hücre içi enzimler tarafından glikozidik aroma ön maddelerinden oluştuğu belirtilmiştir (4,11,22,23,20). Bu oluşumun soldurmada teşvik edildiği ve özellikle kavrıma ile arttığı belirtilmektedir (24).



Şekil 2. Monoterpen alkoller ve bunların türevlerinin biyosentetik siklusu.

KAROTENOİTLERDEN AROMA MADDELERİNİN OLUŞUMU

Siyah çayın aromasının enzimatik oluşumu araştırılarak aşağıdaki biyosentetik yollar önerilmiştir (1).

- Karotenoit (β -karoten, lutein, neoksantin ve viyoleksantin) ve aminoasitler ana ön maddelerdir.
- Oksidasyon boyunca birincil oksidasyonda, β -karoten gibi karotenoitlerin önemli ölçüde indirgenmesiyle, iyonon ve terpenoit karboniller oluşur.
- İkincil epoksidasyon; kurutma işlemi boyunca dihidroaktinidol, epoksikinon ve 2-trimetil sikloheksanların oluşumuyla sonuçlanır.
- Diğer karotenoitler, benzer reaksiyonlarla iyonon, linalol ve ilgili hidroksi ve epoksiyonları oluşturur.

β -iyonon, β -karotenin önemli bir parçalanma ürünüdür. Çaydaki diğer parçalanma ürünleri ise α -iyonon, 3-hidroksi-5,6-epoksiyonon, 3,5-dihidroksi-4,5-dihidro-6,7-didehidro- α -iyonon, linalol ve diğer terpenoit aldehytler ve ketonlardır. Dihidroaktinidol, 2,2,6-trimetilsikloheksanon, 5,6-epoksiyonon, 2,2,6-trimetil-6-hidroksi sikloheksanon ve tiaspironun muhtemelen karotenin birincil oksidasyon ürünlerinden (β -iyonon gibi) olduğu bildirilmiştir (2). Tiaspiron ve türevleri, çayın tatlı, meyvemsi ve topraklı kokularını oluştururlar (25).

Toplam karotenoitin yaklaşık %70-80' i çayın işlenmesi sırasında parçalanır. Parçalanma, soldurma ve oksidasyonda enzimatik ve kurutma boyunca pirolitik reaksiyonlar ile oluşur. Bunların dışında karotenler foto ve oto-oksitatif reaksiyonlara da uğrarlar (26). Siyah çayın işlenmesi sırasında karotenoitlerin parçalanması için temel kriter sıcaklık, oksijen ve pH' dir (27).

DİĞER ÖN MADDELERDEN AROMA MADDELERİNİN OLUŞUMU

Polifenoller, (-)-epigallokateşin gallat, (-)-epigallokateşin ve (-)-epikateşin gallat polifenol oksidaz enziminin yardımıyla öncelikle o-kinonlara, daha sonra da demin üzerine etkili olan altın sarısı theaflavin ve kırmızımsı kahverengindeki thearubigine dönüşür (28,29), bu arada çok sayıda uçucu bileşen oluşarak aşırı buruk tat ve otsu kokunun kaybolmasını sağlar (30). Theaflavinler siyah çayın burukluğunu ve parlaklığını verirken, thearubiginler renk ve yoğunluğa katkıda bulunur (31,32).

Siyah çayda oksidasyon boyunca aldehit derişiminin artması ile birlikte aminoasitlerin azalması, aminoasitlerin önemli aroma ön maddeleri olduğunun açık göstergesidir (33). Oksidasyon sırasında polifenollerden oluşan o-kinonların aminoasitlerle reaksiyona girerek dekarboksilasyon ve deaminasyon sonucu aldehitleri oluşturduğu belirtilmiştir (34). Farklı aminoasitlerden, (-)-epikateşin ve polifenol oksidaz kullanılarak meydana gelen aldehitler Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Çeşitli aminoasitlerden oluşan aldehitler

Aminoasitler	Aldehitler
Glisin	Metanal
Alanin	Etanal
Vafin	2-metil propanal
Lösün	3-metil bütanal
İzolösün	2-metil bütanal
Fenilalanin	Fenilasetaldehit
Metiyonin	3-metil tıyopropanal

Çayın işlenmesi sırasında kafein tanenlerle reaksiyona girerek kafein-tannat bileşğini meydana getirir ve bu bileşik de hoşça giden tat ve kokuya sahiptir. Ayrıca kafeinin theaflavin ile birleşerek çay deminde burukluk oluşturduğu da belirtilmiştir (35,36).

Kurutma boyunca Maillard oksidasyonu sonucu oluşan oksidasyon ürünlerinin çayın aromasına ve rengine (siyahlığına) pozitif bir katkısı bildirilmiş (37) ve kurutma anında Maillard reaksiyonu sonucu pirazin (38,39) ve piridinler (38,39,40) oluşur.

Pektik maddelerin parçalanma ürünlerinin, çay aroması oluşumuna katıldığı, çayda oluşan elma benzeri aromanın pektin transformasyonundan ileri geldiği düşünülmektedir (41).

KAYNAKLAR

1. Yamanishi T. 1981. Tea, coffee, cocoa and other beverages. Flavour research-recent advances. p231. Dekker, New York.
2. Ravichandran R, Parthiban, R. 2000. Lipid occurrence, distribution and degradation to flavour volatiles during tea processing. Food Chem, 68:7-13.
3. Ravichandran R. 2002. Carotenoid composition, distribution and degradation to flavour volatiles during black tea manufacture and the effect of carotenoid supplementation on tea quality and aroma. Food Chem, 78:23-28.
4. Takeo T. 1981. Production of linalool and geraniol by hydrolytic breakdown of bound forms in disrupted tea shoots. Phytochem, 20; 2145-2146.
5. Wright A J, Fishwick M J. 1979. Lipid degradation during manufacture of black tea. Phytochem, 18:1511-1513.
6. Owuor P O, Munavu R M, Muritu J W. 1990. Plucking standard effects and the distribution of fatty acids in the tea (*Camellia sinensis* L.) leaves. Food Chem, 37: 27-35.

7. Shimoda M, Shigematsu H, Shiratsuchi H, Osajima Y. 1995. Comparison of odor concentrates by SDE and adsorptive column method from green tea infusion. *J Agric Food Chem*, 43:1616-1620.
8. Kajiwara T, Harada T, Hatanaka A. 1975. Isolation of (Z)-2-hexenol in the leaves of "Thea sinensis" and synthesis thereof. *Agric Biol Chem*, 39: 243-244.
9. Hatanaka A, Sekiya J, Kajiwara T, Miura T. 1979. Further characterization of the enzyme system producing C-6-aldehydes from C-18-unsaturated fatty acids in tea chloroplasts. *Agric Biol Chem*, 43: 735-737.
10. Hatanaka A, Kajiwara T. 1981. Occurrence of (E)-3-hexenal in *Thea sinensis* leaves. *Z.Naturforsch*, 36B: 755-758.
11. Fernando V, Roberts G R. 1984. The effect of process parameters on seasonal development of flavour in black tea. *J Sci Food Agric*, 35: 71-76.
12. Ravichandran R, Parthiban R. 1998. The impact of processing techniques on tea volatiles. *Food Chem*, 62(3): 347-353.
13. Kajiwara T, Seikya J, Asano M, Hatanaka A. 1982. Enantioselectivity of enzymatic cleavage reaction of 13-hydroperoxy linolenic acid to C-6 aldehyde and 12-oxo acid in tea chloroplasts. *Agric Biol Chem*, 46: 3087-3088.
14. Renner E, Melcher F. 1978. Untersuchungen über die Minorfettsäuren des Milchfetts. *Milchwissenschaft*, 33: 281-284.
15. Grosch W. 1982. Lipid degradation products and flavours. In: Morton ID, MacLeod A.J.(eds) *Food flavours. Part A-Introduction*. p325. Elsevier, Amsterdam,
16. Skobeleva N I, Petrova T A, Bokuchava M A. 1987. On the pathways of tea aroma formation. *Proc Int Symp. Rize, Turkey*.
17. Ijima Y, Ogawa K, Watanabe N, Usui T, Ohnishi-Kameyama M, Nagata T, Sakata K. 1998. Characterization of β -primeverosidase, being concerned with alcoholic aroma formation in tea leaves to be processed into black tea, and preliminary observation on its substrate specificity. *J Agric Food Chem*, 46: 1712-1718.
18. Wang D, Kurusawa E, Yamaguchi Y, Kubota K, Kobayashi A. 2001. Analysis of glycosidically bound aroma precursors in tea leaves during the black tea manufacturing process. *J Agric Food Chem*, 49: 1900-1903.
19. Guo W, Hosoi R, Sakata K, Watanabe N, Yagi A, Ina K, Luo S. 1994. (S)-Linalyl, 2-phenylethyl and benzyl disaccharides glycosides isolated as aroma precursors from Oolong tea leaves. *Biosci. Biotechnol. Biochem*, 58: 1532-1534.
20. Moon J H, Watanabe N, Sakata K, Yagi A, Ina K, Lou S. 1994. Trans- and cis-linalool-3,6-oxide-6-O- β -D-xylopyranosyl-D-glucopyranosides isolated as aroma precursors from leaves for oolong tea. *Biosci Biotechnol Biochem*, 58: 1742-1744.
21. Ma S, Watanabe N, Yagi A, Sakata K. 2001. the (3R,9R)-3-hydroxy-7,8-dihydro- β -ionol disaccharide glycoside is an aroma precursor in tea leaves. *Phytochem*, 56: 819-825.
22. Fisher N, Nitz S, Drawert F. 1987. Bound flavour compounds in plants: free and bound flavour compounds in green and black tea. *Z Lebensm Unters Forsch*, 185: 195-201.
23. Morita K, Wakabayashi M, Kubota K, Kobayashi A, Herath N L. 1994. Aglycone constituents in fresh tea leaves cultivated for green and black tea. *Biosci Biotechnol Biochem* 58: 687-690.
24. Hazarika M, Mahanta P K, Takeo T. 1984. Studies on some volatile flavour constituents in Orthodox black teas of various clones and flushes in North-east India. *J.Sci.Food Agric*, 35: 1201-1207.
25. Bayrak A. 2006. *Gıda Aromaları. Gıda Teknolojisi Derneği*, 497 s. Ankara.
26. Sanderson G W, Graham H N. 1973. on the formation of black tea aroma. *J Agric Food Chem*, 21: 576-585.
27. Muggler- Chavan F, Viani R, Bricout J, Marion J P, Mechtler H, Reymond D, Egli R. 1969. Sur la composition de l'arome de thé (3). Identification de deux cétones apparaneés aux ionones. *Helv Chim Acta*, 52: 549-550.
28. Biswas A K, Biswas K A, Sarkar A R. 1971. Biological and chemical factors affecting the valuation of North East Indian teas. II. Statistical evaluation of the biochemical constituents and their effects on briskness, quality and cash valuations of black teas. *J Sci Food Agric*, 22: 196-204.
29. Biswas A K, Biswas K A, Sarkar A R. 1973. Biological and chemical factors affecting the valuation of North East Indian teas. II. Statistical evaluation of the biochemical constituents and their effects on color, brightness and strength of black teas. *J Sci Food Agric*, 24: 1457-1477.
30. Wickremasinghe R, Wick E, Yamanishi T. 1973. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of "flavory" and "nonflavory" Ceylon black tea aroma constituents prepared by two different methods. *J Chromatogr*, 79: 75-80.

31. Obanda M, Owuor P O. 1997. flavanol composition and caffeine content of green leaf as quality potential indicators of Kenyan black teas. *J Sci Food Agric*, 74: 209-215.
32. Sud R G, Baru A. 2000. Seasonal variations in theaflavins, thearubigins, total colour and brightness of Kangra orthodox tea (*Camellia sinensis* (L.) O Kuntze) in Himachal Pradesh. *J Sci Food Agric*, 80: 1291-1299.
33. Schreier P. 1988. Modern methods of plant analysis. New series, Vol.8; p.296, Springer, Berlin.
34. Popov V R. 1956. Oxidation of amino acids in the presence of tannins and polyphenol oxidase of tea. *Biokhim*, 21: 380-384 (in Russian).
35. Chichester C O, Mrak E M, Stewart G F. 1969. *Advances in food research*. Academic press, 300p. New York and London.
36. Özdemir F. 1992. Farklı kavrma metotlarının üç sürgün dönemi çayın siyah çaya işlenmesinde uygulanma etkinliği ve üretilen siyah çayların bazı fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri, (Doktora tezi), Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
37. Temple S J, Temple C M, Boxel van A J B, Clifford M N. 2001. the effect of drying on black tea quality. *J Sci Food Agric*, 81: 764-772.
38. Vitzhum O G, Werkhoff P, Humbert P. 1975. New volatile constituents of black tea aroma. *J Agric Food Chem*, 23: 999-1003.
39. Reymond D. 1976. Flavour chemistry of tea, cocoa and coffee. Amer Chem Soc Meet. New York.
40. Suyama K, Adachi S. 1980. Origin of alkyl-substituted pyridines in food flavor: formation of the pyridines from the reaction of alkanals with amino acids. *J Agric Food Chem*, 28: 546-550.
41. Altan A. 1997. Özel gıdalar teknolojisi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ofset Atölyesi, 250s. Adana.