

# GIDA MATRİSLERİNDEN AROMA MADDELERİ SALINIMININ FİZİKSEL ESASLARI

## ÖZET

Bir gıdanın lezzetini oluşturan tat ve aroma, gıdaların kalite yönünden ve tüketici tarafından kabul edilebilirliğini belirleyen önemli duyuşsal etkenlerdir. Lezzet, gıdanın bileşiminde bulunan protein, yağ, karbonhidrat, minor bileşenleri ile kullanılan ambalaj malzemesi ve muhafaza koşullarından önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle yeni ürün geliştirmede veya mevcut ürünleri iyileştirmede, lezzetin gıda bileşenleriyle etkileşiminin, gıda matrisinin bileşiminde bulunan uçucu aroma maddelerinin çevreye salınmasına etki eden faktörlerin, gıda faz durumunun aroma maddelerinin uçuculuğu üzerine olan etkilerinin bilinmesi gereklidir.

## ABSTRACT

Flavour which is composed of primarily aroma and taste is of major concern to food scientist because it is significant factor influencing the public's food-buying decisions and their perception of food quality. Flavour is affected from compositions of foods like proteins, carbohydrates, lipids, minor components, packaging materials and storage conditions. For these reasons, interaction between food matrix and flavour compounds, factors affecting food volatiles leaving the food matrix and effects of food phase condition on volatility of aromatic substances must be known.

## GİRİŞ

Bir gıda maddesinin lezzeti, bileşiminde bulunan çok sayıda molekülünden ve tat, aroma, ağız hissi, doku ve diğer duyuşların bileşiminden meydana gelir. Tat duyuşu, dil üzerindeki ve ağız boşluğundaki gustatori hücreleri tarafından algılanan, hemen tamamı uçucu-olmayan ve gıdanın tükürükle birleştiğinde oluşan kimyasal bir algıdır. Bununla beraber, lezzetin önemli bir kısmının (aroma), ağız boşluğundan genizdeki olfaktori hücrelerine ulaşan uçucu bileşenler (aromatikler) tarafından oluşturulduğu kabul edilmektedir. Ayrıca dil üzerinde bulunan trigeminal sinirler (sوماتosensörik his), kapsaisin (karabiber) gibi yakıcı ve metalik uyarıları da algılar. Bunlardan başka gıdanın çiğnenmesi esnasındaki kinestetik etki (mekanik his) ve ses de lezzet algısı üzerine etkindir. Birçok tüketicinin gıda satın alma ve kabul tercihlerinde lezzet, diğerlerine (fizyolojik faktörler, ürün bilgileri, görünüş, fiyat v.b.) ilaveten önemli bir faktördür. Aroma yada olfaksiyonun, gıdaların kalite ve lezzetini belirlemede en önemli duyuşsal bilgileri sağladığı belirlenmiştir. Gıda formülasyonlarının hazırlanmasında ve yeni gıda ürünleri geliştirmede lezzet-gıda bileşenleri etkileşiminin bilinmesi elzemdir. Genel olarak bir gıdanın lezzeti, onun bileşiminde bulunan protein, yağ, karbonhidrat ve minör bileşenler ile onun paketlenildiği materyalden ve hatta muhafaza edildiği koşullardan önemli ölçüde etkilenmektedir. Lezzet maddeleri gıda bileşenleriyle tersinmez kovalent bağlar, tersinir Van der Waals

etkileşimleri, hidrojen bağları ve inkülüzyon kompleksleri oluşturabilirler. Ayrıca gıda bileşimi ve yapısındaki farklılıklar bu etkileşimde çok belirleyicidirler. Lezzet üzerine olan bu etkiler duyuşsal analizler ile de ölçülebilmektedir. Bir gıda matrisinden, onun bileşiminde bulunan uçucu aroma maddelerinin çevre atmosfere salınması bazı faktörlerce kontrol edilmektedir. Bunların bilinmesi, gıda bileşenlerinin seçimi, ayarlanması ve işleme proseslerinin geliştirilmesi açısından son derece önemlidir (Overbosch ve ark., 1991; Land, 1978). Bu derlemede, lezzet salivermenin fiziksel esasları ve gıda faz durumunun aroma maddelerinin uçuculuğu üzerine olan etkileri genel hatlarıyla belirlenerek ve bunun gıda işleme açısından önemi tartışılmıştır.

### AROMA SALIVERMEYE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Aroma saliverme işlemini tanımlayabilmek için, salivermeye neden olan etken gücün ve transport mekanizmasının tanımlanması gerekmektedir. Aroma salivermenin anlaşılmasında bu fiziksel esaslar çok önemli olduğu için öncelikle kısaca açıklanacaktır.

Dağılım (partisyon) katsayısı, herhangi uçucu bir maddenin, içinde bulunduğu bir ürün ile onun üzerindeki hava boşluğundaki (tepeüstü) konsantrasyonlarının birbirine oranıdır. Bu oranda belli bir termodinamik durumda oluşan farklılıklar, lezzet salivermedeki başlıca etken güçtür. İki fazdaki konsantrasyon aşağıdaki ilişkiye uygun ise denge oluşur;

$$K_{gp} = C_g / C_p$$

Burada K<sub>gp</sub> ürün ve gaz fazı arasındaki denge dağılım katsayısını gösterir ki bu lezzet maddesinin çözünürlük ve uçuculuğuyla belirlenir, ve C<sub>p</sub> ile C<sub>g</sub> ürün ve gaz fazdaki konsantrasyonları gösterir (Overbosch ve ark., 1991). Burada çok seyreltik çözeltiler söz konusu olduğu için, denge durumunda, C<sub>g</sub> ve C<sub>p</sub> Henry'nin kanunuyla açıklanabilir;

$$P = C \times (\text{Çözünenin molu} / \text{Çözücünün molu})$$

Burada P çözünenin kısmi basıncını (mm Hg) ve C Henry sabitini gösterir. Bunun anlamı şudur; sabit sıcaklıkta seyreltik çözeltilerin içindeki aroma maddesinin konsantrasyonunun, onun üzerindeki hava içindeki konsantrasyonuna karşı çizilen grafik, başlangıçtan geçen doğru bir çizgi oluşturur. Bu doğrunun eğimi C olup, sistemden sisteme değişir. Ayrıca bundan, hava-sıvı dağılım katsayısının çözünürlük sınırındaki doymuş buhar basıncına kadar sabit olduğu anlaşılır. Aslında Henry kanununun bir versiyonu olan Raoult kanununda, C sabiti doymuş buhar

basıncını gösterir. Bununla beraber, birçok durumlarda aktivite katsayısı (g) hesaplamaya katılmalıdır. Raoult kanunu şöyledir;

$$C = P_o \times \gamma$$

Burada, P<sub>o</sub> çözünenin doymuş buhar basıncını (mm Hg) ve g ise gerçek buhar basıncının doymuş buhar basıncı ve mol oranından, tahmin edilene olan oranını gösterir. Bu çok sayıda faktörden etkilenir. Benzer yada farklı çözünen molekülleriyle etkileşim, çözücü molekülleriyle karşılıklı etkileşim, diğer fazlar ve arafazlarla etkileşim, yüzeylerin etkisi, sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi başlıca faktörlerdir. Tek bir çözünenin bulunduğu sulu çözeltiler, çözünürlük sınırındaki doymuşluğa kadar Henry kanununa uymaktadırlar. Çözünürlük sınırı aşıldığında zaten sıvı çözünen yeni bir faz olarak ayrılmaya başlar. Bunun yanında, yüksek molekül ağırlıklı ve fakat uçucu bazı aldehitler ve ketonlar bu kuraldan bazı sapmalar gösterir. Ayrıca bu tür sapmalar susuz ortamlarda daha belirgindir. Örneğin madeni yağ içindeki propiyonik asidin hava (tepeüstü) konsantrasyonu önemli ölçüde yüksektir. Bu fark, çok polar olan asit ile apolar olan madeni yağın polarite farkından kaynaklanmaktadır. Raoult kanunuyla tahmin edilen davranıştan sapmalara iyi bir örnek 1-dekanol'un dietil fitalat içindeki çözeltilisidir. Bu çözücü içinde 1-dekanol tahmin edilenden daha fazla buhar basıncı gösterirken, tridekanol içinde az bir artış vardır. Gıda maddeleri ve çözücüler arasındaki farklı fizikokimyasal davranışlar yaygındır ve buhar basınçları Raoult kanunuyla belirlenenden daha yüksektir (Land, 1978).

Bazı aromatik maddelerin dağılım katsayıları Tablo 1'de gösterilmiştir. Bu K<sub>gp</sub> değerleri çözücüye bağlıdır ve ölçüldüğü çözücü ile beraber verilmelidir. Tablodaki K<sub>AW</sub> hava-su ve K<sub>AO</sub> hava yağ dağılım katsayılarını gösterir. Gerçek dağılım katsayısı K<sub>gp</sub>'den (denge durumu) küçükse aroma molekülleri tepeüstüne saliverilecektir. Dağılım katsayıları sıcaklığın yükselmesiyle artar çünkü bu doymuşluk buhar basıncını artırır. Sıcaklıktaki her birim artış, aroma maddesinin buhar basıncını logaritmik olarak artırır. Bu durum şu formülle gösterilir;

$$\log P = -0.05223a/T + b$$

Burada, P mmHg cinsinden buhar basıncını, T mutlak sıcaklığı ve a ve b değerleri tablolardan bulunabilecek sabitleri gösterir. Ayrıca birden fazla çözücünün bulunduğu ortamlarda, dağılım katsayısı, her bir saf çözücüdeki dağılım katsayısının ilgili hacim oranıyla çarpılmasıyla bulunan değerlerin toplamından elde edilir. Bunlardan başka gıdanın yüzey yapısı da uçuculuğu önemli derecede etkiler. Belli

bir sıcaklıkta, yumuşak, gözenekli ve nemli bir yüzeyden aromatiklerin uçması daha kolaydır (Overbosch ve ark., 1991; Meilgaard ve ark., 1999).

### AROMA MADDELERİNİN GIDA İÇİNDEN DİFÜZYONU

Aroma moleküllerinin içinde buldukları gıdadan onları çevreleyen havaya transportları difüzyonla tanımlanmaktadır. İlgili fazlardaki difüzyon Fick kanunu ile belirlenmiştir;

$$F = \left[ K_{gp} \sqrt{D_g / D_p} \right] \left[ 1 + K_{gp} \sqrt{D_g / D_p} \right]$$

Burada,  $D_g$  ve  $D_p$  gaz ve ürün fazlarındaki difüzyon katsayılarını gösterir. Bu denklemin entegrasyonu, her bir ünite alandan saliverilen toplam miktar, zamanın ( $t$ ) bir fonksiyonu olarak bulunabilir;

$$M(t) = 2FC_p \sqrt{D_p t / \pi}$$

Burada,  $C_p$  ürün fazındaki konsantrasyonu,  $F$  faktör ve  $\pi$  de pi sayısı sabitini gösterir.  $F$  faktörü, difüzyon işlemi için itici gücü oluşturduğundan oldukça önemlidir. Özellikle  $F$  faktörü içindeki  $K_{gp}$ , çeşitli aromatiklerin salivermesindeki farklılıkların ana sebebidir. Yukarıdaki eşitlikten görüleceği gibi,  $K_{gp}$ 'nin küçük ve büyük değerleri için  $F$  0 ile 1 arasında değişir. Bu eşitliklerden lezzet maddesi için iyi bir çözücü içindeki aroma saliverme hızının zayıf bir çözücündekinden çok daha yavaş olduğu sonucu kolayca çıkabilir (Overbosch ve ark., 1991).

Likit emülsiyonlardan lezzet salivermeyi modelleyen bir çalışmada, lezzet maddelerinin saliverilmesi için arayüzey kütle transferini esas alan sızma (penetrasyon) teorisi kullanılmıştır. Burada bir aroma maddesinin emülsiyon içinde ve onun üzerindeki tepeüstündeki denge dağılım katsayısı aşağıdaki eşitlikle çözümlenmiştir;

$$K_{ge} = K_{gc} / 1 + (K_{dc} - 1)\Phi d$$

Burada,  $K_{gc}$  gaz (tepeüstü) ve emülsiyonun sürekli fazı arasındaki ve  $K_{dc}$  de gaz ve emülsiyonun dağılmış fazı arasındaki denge dağılım katsayılarını gösterir.  $Fd$  ise dağılmış fazın hacim oranını gösterir. Böyle bir likit emülsiyon sisteminde, sıvı fazda bulunan aroma maddesinin gaz fazına (gıdayı çevreleyen hava) geçmesi için geliştirilen arayüzey kütle transfer eşitliği aşağıdadır;

$$dM / dT = 2 \left( \sqrt{De / \pi te} \right) Age \left[ c_e^i(t) - c_e(t) \right]$$

Burada,  $M$  arayüzeyden difüzyonla geçen aroma maddesinin toplam kütesini,  $De$  emülsiyon içindeki serbest lezzet maddelerinin ortalama difüzyon katsayısını,  $Age$  arayüzeyin yüzey alanını,  $t$  de difüzyonun süregeldiği süreyi ve  $c_e^i$  ile  $c_e$  de aroma maddesinin arayüzeydeki ve emülsiyon içindeki konsantrasyonlarını gösterir. Bu genel eşitlikte bazı bilinmezler bulunmakta ve bunlar çeşitli kabuller ve yerine koymalar suretiyle çözümlenebilmektedir (Harrison ve ark., 1997).

### AROMA MADDELERİNİN GIDA BİLEŞENLERİYLE BAĞLANMASININ UÇUCULUĞA ETKİLERİ

Uçucu aroma bileşenlerinin gıda ingrediyenlerine bağlanması, toplam gıda kalite algılamasında çok önemlidir. Bağlanma terimi burada geniş bir anlamda kullanılmış olup, hem fiziksel hem kimyasal bağlanmayı, bunun yanında tersinir yada tersinir olmayan bağlanmayı kapsamaktadır. Aroma maddelerinin bağlanması konusunda en önemli alanlar, bağlı aroma bileşenlerinin, kendi toplam konsantrasyonlarına oranları, zamana bağlı olarak bağlanmanın tersinirlik derecesi ve ürünün çözelti karakterleridir. Teorik olarak bir organik bileşik ile bir gıda ingrediyeni arasındaki

Tablo 1. Bazı Lezzet Maddelerinin Dağılım Katsayıları ( $T = 25$  °C, Overbosch ve ark., 1991).

Lezzet Maddesi	$K_{aw} \times 10^3$ (Su-Hava)	$K_{ao} \times 10^3$ (Yağ-Hava)
Biasetil	0,7	2,4
Etanol	0,13	10
Hekzanol	16	0,36
Nonanal	50	0,04
2-Oktanon	11	0,08
2-Nonanon	17	0,02

etkileşim tanımlanabilir. Bir uçucu bileşik (L) ile bir gıda ingrediye arasında dengeli birlik katsayısı K olmak üzere, bağlanma şöyle ifade edilebilir;

$$V = KL / 1 + KL$$

Burada, V = [bağlı]/[toplam uçucu bileşik] oranını göstermektedir. Birbirinden ayrı birden fazla bağlanma noktaları durumunda, eşitliği n kadar bağlanma noktası için,  $V = nKL / 1 + KL$  şeklinde yazabiliriz. VL'nin V'ye karşı grafiği Scatchard eğrisi olarak adlandırılmıştır. Yukarıdaki eşitlik iki tarafta bir bölünerek aşağıdaki Klotz eşitliği elde edilir;

$$1/V = [1/nKL] + [1/n]$$

Burada, V her bir mol protein için bağlı olan molekül sayısını, L bağlı olmayan molekül sayısını, n protein üzerindeki toplam bağlanma noktaları sayısını ve K da asli bağlanma sabitini gösterir. Nişasta ile çeşitli aroma maddelerinin bağlanma durumları araştırılmıştır. Farklı nişastalardan yağsız patates nişastasının en fazla aroma maddesi bağlama kapasitesinde olduğu belirlenmiştir. Ondan sonra, pirinç, mısır ve patates amiloz nişastaları gelmiştir. Bağlanmada diğer faktörde kompleks yapan aromatik bileşiğin polarlık düzeyidir. Daha az polar olan (-)-limonen, daha fazla polar grup içeren moleküllerden daha az dayanıklı kompleksler evmiştir. Tablo 2'de bazı aromatiklerin nişasta ile yaptıkları bağlanma parametreleri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi polar grup oranı daha düşük olan (-)-limonen ve dekanal'ın bağlanma kapasitesi daha düşüktür. (Overbosch ve ark., 1991; Bakker, 1995).

### UÇUCULUĞA ETKİ EDEN DİĞER FAKTÖRLER

Lezzet maddelerinin buhar basınçları üzerine diğer bazı faktörler de etkindir. İyi bilinen bir örnek 'salting out' dur. Sulu çözeltiler sodyum yada amonyum sülfat ile doyurulduğunda, içlerinde çözülmüş olarak bulunan uçucu maddeleri çözücü fazına yada üstteki hava boşluğuna (tepeüstü) itmektedirler. Bilindiği gibi bu tuzlardan sadece sodyum

klorür belli konsantrasyonlarda olmak üzere gıdalarda kullanılır. İçerisine %5 tuz katılan 5 ppm etil asetat'ın tepeüstü (headspace) konsantrasyonu 25 °C de %25 oranında artmıştır. Bununla beraber, tamamen ters yönde bir etkinin olduğu da bilinmelidir. Bazı büyük anyon tuzları ve organik asitlerin çözeltiye katılması 'salting in' e sebep olur. Örneğin, (+)-limonen'in koku duyum eşliğinin, %0.7 sitrik asit artı %0.1 malik asit katılmasıyla ikiye katlandığı belirlenmiştir. İyonik olmayan, uçucu olmayan bazı çözünen bileşiklerde, uçucu maddelerin aktivite katsayılarını etkilerler. Mesela 2-heptanon'un tepeüstü konsantrasyonu doymuş glikoz yada %60 sükröz çözeltilerine eklendiğinde 4 kat artmıştır. Diğer taraftan bazıları da ters yönde etki göstermektedir. Etanol, etanal ve etil asetat'ın tepeüstü konsantrasyonu, %1 pektin, ovalbümin yada metil selüloz katılmasıyla %24 düşmüştür (Land, 1978).

İki fazlı sistemlerde uçucu bileşenlerin buhar basıncı önemli değişimler gösterir. Birçok uçucu maddenin yağ içindeki buhar basıncı, sulu sistemlerden daha düşüktür. Oktanal ve heptenal'ın sudaki çözeltilisine katılan %1'lik yağ bile tepeüstü konsantrasyonlarını önemli derecede düşürmüştür. Yağlarda katı yağ indeksi arttıkça, denge dağılım katsayısı ve lezzet salıverme hızı azalmaktadır. Yağ viskozitesinin yükselmesi ise özellikle salıverme hızını düşürmektedir. Emülsiyon ve katı gıdalarda uçucu bileşenlerin adsorbe olabilecekleri geniş yüzey alanları bulunduğu için tepeüstü konsantrasyonları düşmektedir (Land, 1978; McNulty, 1987).

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Yeni gıda maddeleri geliştirme ve var olan ürün formülasyonlarının hazırlanmasında kullanılacak aroma maddelerinin ve onların uçuculuğunu etkileyecek diğer ingrediyelelerin en uygun miktarda, bileşimde ve tarzda seçilmesi, işleme aşamalarında etkileşimlerin kontrolü başarılı bir ürün dizaynı için çok önemlidir. Gıda aromasını oluşturan uçucu moleküllerin salıverilmesinin hem kendi yapılarından hem ürün bileşim ve yapısından ve hem de ürün-çevre ilişkilerinden nasıl etkilendiği tartışılmıştır. Bazen bunların

Tablo 2. Bazı Aromatiklerin Nişastayla Bağlanma Parametreleri (Bakker, 1999).

Aroma Maddesi	Kd (M/L)	Bmax (mM/M Glikoz)	Hill Sabiti (h)
(-)-Limonen	0,00274	5,40	2,05
Menton	0,000492	43,94	1,43
Dekanal	0,000382	13,78	2,10
1-Naftol	0,000197	62,35	2,22

yeniden değerlendirilmesi gerekmektedir. Nihayetinde son ürünün tüketiciler tarafından beğenilmesi gıda mühendisinin amacıdır. Özellikle kullanılacak aroma katkılarının iyi seçilmesi, gıda maddesine katılacak ve aroma maddesiyle kuvvetli etkileşimler ve/veya reaksiyonlar gösterebilecek diğer katkıların optimuma ayarlanması önerilmektedir.

#### KAYNAKLAR

- Bakker, J. 1995. Flavor interactions with the food matrix and their effects on perception. In: *Ingredient Interactions- Effect on Food Quality*. A.G. Goanker (ed.), p. 411-439, Marcel Dekker, NY.
- Blumenthal, M.M. 1997. How food packaging affects food flavor. *Food Technol.* 51:71-72, 74.
- De Ross, K.B. 1997. How lipids influence food flavor. *Food Technol.* 51: 60-62.
- Fischer, N., ve Widder, S. 1997. How proteins influence food flavor. *Food Technol.* 51:68-70.
- Godshall, M.A. 1997. How carbohydrates influence food flavor. *Food Technol.* 51:63-67.
- Harrison, M., Hills, B.P., Bakker, J., ve Clothier, T. 1997. Mathematical models of flavor release from liquid emulsions. *J. Food Sci.* 62:653-664.
- Harrison, M., ve Hills, B.P. 1997. Mathematical model of flavor release from liquids containing aroma-binding macromolecules. *J. Agric. Food Chem.* 45:1883-1890.
- Land, D.G. 1978. Some factors influencing the perception of flavour-contributing substances in food. In: *Progress in Flavour Research*. D.G. Land ve H.E. Nursten (eds.), p. 53-66, Applied Sci. Pubs., London.
- Lubbers, S., Landy, P., ve Voilley, A. 1998. Retention and release of aroma compounds in foods containing proteins. *Food Technol.* 52:68, 70, 72, 74, 208, 210, 212.
- Overbosch, P., Afterof, W.G.M., ve Haring, P.G.M. 1991. Flavor release in the mouth. *Food Rev. Intl.* 7:137-184.
- Meilgaard, M., Civille, G.V., ve Carr, B.T. 1999. *Sensory Evaluation Techniques*, 3. Baskı, CRC Pres, Boca Raton, ABD.
- McNulty, P.B. 1987. Flavour release-elusive and dynamic. In: *Food Structure and Behaviour*. J.M.V. Blanshard ve P. Lillford (eds.), p. 245-258, Academic Press, London.
- Nahon, D.F., Harrison, M., ve Roozen, J.P. 2000. Modeling flavor release from aqueous sucrose solutions, using mass transfer and partition coefficients. *J. Agric. Food Chem.* 48:1278-1284. ■

Odamız 4. Dönem Y.K. Başkanı **Eylem Başak KAYA** ve **NAMİK ÇETİNER** ile Yayın Komisyonu üyelerimizden **Ayten ARSLAN** ve **Fatih UYGUR** hayatlarını birleştirdiler.

Kendilerine bir ömür boyu mutluluklar dileriz.