



YAŞ ÜZÜM BOĞMA'SININ AROMA PROFİLİNİN BELİRLENMESİ*

Sercan Dede, Yahya Kemal Avşar**

Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Hatay, Türkiye

Geliş / Received: 07.08.2017; Kabul / Accepted: 22.11.2017; Online baskı / Published online: 30.11.2017

Dede, S., Avşar, Y.K.. (2018). Yaş üzüm boğma'sının aroma profilinin belirlenmesi. *GIDA* (2018) 43 (1): 1-10 doi: 10.15237/gida.GD17073

ÖZ

Bu çalışmada Hatay yöresinde geleneksel olarak yaş üzümünden üretilen Boğmanın laboratuvar koşullarında üretimi gerçekleştirilmiş ve son üründe uçucu bileşenleri ve aroma profili araştırılmıştır. Bu amaçla üretim, geleneksel yöntemler esas alınarak fermantasyon toprak küplerde (carra) ve distilasyon bakır düzeneklerde gerçekleştirilmiştir. Uçucu bileşenlerin belirlenmesinde gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GK-KS), aroma aktif bileşenlerin belirlenmesinde ve tanımlanmasında gaz kromatografisi-olfaktometri cihazları (GK-O) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; boğmaların etil alkol miktarları, % 40-50 (v/v); yoğunlukları 0.9309-0.9498g/cm³; uçar asit miktarları 5.8-16.8mg/100mL mA arasında bulunmuştur. Örneklerde furfurala rastlanmazken; 43 uçucu bileşik (12 ester, 17 terpen, 4 yüksek alkol, 1 aldehit, 3 fenolik bileşen, 1 primer alkol, 1 keton ve tanımlaması yapılamayan 4 bileşik) olduğu saptanmıştır. GK-KS ile bunlardan 27'si tespit edilebilirken; koklama portunda, 26 aroma aktif bileşen tespit edilmiş ve bunların 18'i hem GK-KS ve GK-O de; 8'i ise sadece GK-O cihazında tespit edilmiştir.

Anahtar kelimler: Boğma, raki, gaz kromatografisi (GK), kütle spektrometresi (KS), olfaktometri (O), aroma

THE DETERMINATION OF AROMA PROFILE OF FRESH GRAPE BOGMA*

ABSTRACT

In this study, Bogma as a traditional alcoholic beverage in Hatay province was produced from fresh grape in laboratory conditions based on the traditional methods. The final product was analyzed for volatile compounds and the aroma profile. For this purpose, fermentation and distillation were carried out using clay pots, copper made pots as traditional methods, respectively. Volatile compounds were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), whereas aroma active compounds were determined by gas chromatography-olfactometry (GC-O). According to the results; Bogma samples consisted of 40 to 50% (v/v) of ethanol, 5.8 and 16.8mg/100mL mA of total volatile substances and had a density of 0.9309 and 0.9488 g/cm³. Furfural was not present in the samples and there were 43 volatile compounds (12 esters, 18 terpenes, 4 higher alcohols, 1 aldehyde, 3 phenolic compounds, 1 primary alcohol, 1 ketone and 4 other unknown volatiles). Of the 43 compounds, 27 volatiles were identified in GC-MS that 18 were identified in both GC-MS and GC-O and 26 were identified as aroma active compounds. Of which, 8 were detected only at the sniffing port.

Keywords: Bogma, raki, gas chromatography (GC), mass spectrometry (MS), olfactometry (O), flavor

*Bu çalışma Sercan Dede'nin Yüksek Lisans Tezinin bir bölümüdür / *This paper is a part of Master Thesis of Sercan Dede*

** Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author;*

✉ sdede@mku.edu.tr,

☎ (+90) 326 245 5845 / 1063

☎ (+90) 326 245 5832

GİRİŞ

Boğma, ülkemiz de dâhil olmak üzere Balkanlardan Ortadoğu'ya kadar uzun yıllardan beri geleneksel yöntemlerle üretilen ev tipi damıtık bir alkollü içkidir. Özellikle Adana, Mersin, Hatay, Gaziantep ve Kahramanmaraş çevrelerinde yasal olmayan koşullarda ve miktarı kesin olarak belirlenememekle beraber, önemli düzeylerde üretimi yapıldığı bilinmektedir (Öncü vd., 2002; Bulur, 2010). Üretimi, yörede yaygın olarak yetişen üzüm ve/veya kuru incir çeşitlerinin (ayrıca diğer tüm şeker oranı yüksek meyveler) küp ya da carra adı verilen toprak kaplarda (günümüzde plastik bidonlar da kullanılmaktadır) fermantasyonu ile bir veya daha çok kez damıtılması esasına dayanmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1: Distilasyon ünitesi ile birlikte bakır Boğma üretim kazanı

Figure 1: A copper pot for production of Bogma equipped with distillation unit

Alkollü içkilerin kalitesi ve aroması sahip olduğu uçucu bileşen içeriğine bağlıdır. Uçucu bileşenlerin miktarları ve birbirlerine oranları alkollü içkilere karakteristik tat ve kokularını kazandırmakta ve aralarındaki ilişki kaliteyi etkilemektedir (Cabaroğlu ve Yilmaztekin, 2011). Aroma veren bileşenlerinin kimyasal kompozisyonu; hammadde, fermantasyon ve distilasyon sürecinin etkisi altında değişiklik göstermekte ve distilasyon esnasında son ürüne geçmektedir (Erten ve Canbaş, 2003). Boğma, rakı benzeri damıtık bir alkollü içki olduğu için

kalitesini belirleyen temel unsurlar yine rakıdaki uçucu bileşenlerle (etanol, metanol, yüksek alkoller, esterler, diğer uçucu bileşikler ve anasondan gelen uçucu yağlar) benzerlik göstermektedir (Fidan vd., 1996).

Alkollü içkilerin aroma ekstraksiyonlarında yararlanılan bir çok teknik bulunsa da özellikle tepe boşluğu katı faz mikro ekstraksiyon tekniği (TB-KFME) etkili bir yöntem olarak sıkça kullanılmaktadır (Capobiango vd., 2015). TB-KFME, gıdalarda bulunan uçucu bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizleri için ekstraksiyon ve konsantrasyon işlemlerinin birlikte gerçekleştiği etkin bir örnek hazırlama tekniğidir. Başlıca avantajları basit, ucuz ve hızlı olması, çözügen kullanılmaması, yüksek duyarlılığa sahip olması, küçük örnek hacmi ile çalışmanın mümkün olması ve basit otomasyona sahip olmasıdır. Bu teknikte örnek özelliğine bağlı olarak fiber seçimi yapılmakla beraber katı, sıvı ve gaz örneklerdeki apolar ve polar bileşiklerin ekstraksiyonu başarılı bir şekilde yapılabilmektedir (Plutowska ve Wardencki, 2008). Aroma bileşenlerinin TB-KFME yöntemiyle kombin şekilde; GK-KS ve GK-O' daki tutunma zamanları referans aroma maddelerinin tutunma zamanları ile eşleştirilerek tentatif olarak tanımlamaları yapılmıştır.

GK-KS cihazı uçucu bileşenlerin tanımlanmasında ne kadar yararlı bir yöntem olsa da, belirlenen bileşenlerin aroma aktif özelliklerinin belirlenmesinde yetersizdir. Aroma aktif bileşenlerin belirlenmesinde kullanılan yardımcı ya da tamamlayıcı yöntem olarak GK-O cihazı kullanılmaktadır. İnsan burnunun detektör olarak kullanıldığı olfaktometri cihazı ile algılanabilecek olan koku eşiği (10^{-19}), kendisine en yakın cihaz olan AID'nin eşik değerinin (10^{-12}) çok daha altındadır (Reineccius, 1994; Friedrich ve Acree, 1998).

Boğmanın kimyasal bileşimi ve uçucu bileşenleri üzerine literatürdeki çalışmalar oldukça sınırlıdır (Fidan vd., 1996; Anlı vd., 2007; Bulur, 2010; Zeren vd., 2012). Ayrıca, olfaktometrik teknikler kullanılarak aroma profili üzerinde bir çalışma yapılmamıştır. Yapılan bu çalışmanın amacı; laboratuvar koşullarında geleneksel yöntem ile yaş

üzüm kullanılarak üretilen Boğmanın, uçucu bileşenleri kompozisyonunu ve aroma aktif bileşenlerini belirlemektir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Araştırma materyali olarak; yerel bir üzüm çeşidi olan Pafi cinsi üzümlerden üretilen Boğma örnekleri, Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü (Hatay, Türkiye) laboratuvarlarında üretilmiştir.

Standart referans madde olarak; n-alkan standartları (Aldrich Chemical Company, Inc. USA), Etanol, metanol, etil asetat, furfural, 2-fenil etil asetat, etil hekzanoat, etil oktanoat (Merck, Germany), etil dekanat, etil tetradekanoat, β -karyofilen, γ -terpinen (Sigma Aldrich, Germany), 2-fenil etil alkol (Sigma Aldrich, USA), etil dodekanoat (Sigma Aldrich, Malezya), dl-limonen, p-kimen (Alfa Aesar, Germany), 3-metil-1-bütanol (Sigma Aldrich, Switzerland) kullanılmıştır. Ayrıca ekstraksiyon için NaCl (Merck, Germany), KFME fiber polydimethylsiloxane/carboxen/divinylbenzene (PDMS/CAR/DVB) 50/30 μ m, 2 cm (Supelco, Bellefonte, PA, USA) kullanılmıştır. Tüm kimyasalların saflıkları %97'nin üzerindedir. Analizlerde kullanılan saf su J.P. Selecta cihazı (Barselona, İspanya) ile temin edilmiştir.

Boğma üretimi ve fermantasyonun takibi

Yıkanan ve çöplerinden ayrılan üzümler el ile ezilerek toprak küplere konmuştur. Fermantasyon, bu küplerin içerisinde oda sıcaklığında (20-25°C) spontan olarak (maya ilavesi olmadan) gerçekleştirilmiştir. Distilasyon işleminde geleneksel yöntemlere uygun olarak hazırlanan 25 litrelik bakır kazan kullanılmıştır. Fermantasyon ve distilasyon aşamasında taşma olmaması için kaplar $\frac{3}{4}$ oranında doldurulmuştur.

Fermantasyon takibi etil alkol oluşumu üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, fermantasyonun ilk gününden başlanarak örneklerden düzenli olarak alınan numuneler damıtılmış ve elde edilen distilat gaz kromatografisine (Shimadzu GC2010) enjekte edilmiştir. Alev iyonlaşma detektöründe önceden enjekte edilmiş olan etil alkol standart

referans maddesi enjeksiyonları ile tespit edilen alkonma zamanı ve oluşturulan kalibrasyon eğrisine uygun olarak yakalanması sağlanmıştır. Analizlerin gerçekleştirilmesinde, polar kapiler kolon (HP-INNOWAX 30-m * 0,25-mm i.d* 0,25 μ df J&W Scientific) kullanılmıştır. Etil alkol üretiminin maksimuma ulaştığı ve sabit kaldığı nokta fermantasyon son noktası olarak belirlenmiştir. Zira bu noktadan sonra enjeksiyonlarda elde edilen pik alanları hızla azalmaya başlamıştır. Bu nedenle fermantasyon süresi 7 gün olarak belirlenmiştir.

Yerel yöntemle benzer şekilde gerçekleştirilen üretimde, hava sızmaz şekilde kapatılmış bir kaynatma kazanı içine konulan mayşe haline gelmiş örnek, yoğunlaşmanın gerçekleşeceği kısma bir boru yardımıyla bağlanmıştır. Kaynatma kazanında gaz fazına geçmiş alkol, su vd. uçucu bileşenlerin ayrımı, yoğunlaşma kısmında sürekli akan soğuk su ve buz yardımıyla yapılmıştır. Sistemde iki defa distilasyon gerçekleştirilmiştir. İlk distilasyon esnasında belirli hacimlerde (100 mL) örnek alınarak ve metanol için elde edilen kalibrasyon eğrilerine göre metanol içeriği tüketim için uygun olmayan miktarın bulunduğu kısım baş kısım ayırma noktası belirlenmiş ve bu şekilde baş kısım ayrılmıştır. Daha sonra yine 100 mL'lik hacimde alınan örneklerde gaz kromatografisi cihazıyla etil alkol için hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile hesaplanan bağıl etil alkol miktarı % 20'nin altına ininceye dek olan kısım orta kısım olarak ayrılmıştır. Distilasyonun devamında, bağıl etil alkol miktarı % 0-5 arasına indiği süreçte distilasyon sonlandırılmış ve bu kısım da son kısım (kuyruk) olarak belirlenmiş ve ayrılmıştır. İlk distilasyondan sonra bir gün dinlendirilen distilatın orta kısmı kaynatma kazanına alınmış ve üzerine kendi miktarı kadar su ve 100 gr/L anason tohumu ilave edilerek ikinci kez distile edilmiştir.

Genel analizler

Boğmaların yoğunluk, alkol, uçar asit ve furfural analizleri Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği Komisyonu referans metodlarına göre gerçekleştirilmiştir (Anonymous, 2000; Anonymous, 2003; Anonymous, 2013).

Kromatografik analizler

Uçucu bileşiklerin analizi

Boğma örneklerinin analizleri HP-6890 Series GC/HP 6890 Series kütle seçici detektör (MSD, Hewlett Packard, İtalya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uçucuların ayrıştırılmasında fused silika kapiler kolon (HP-INNOWAX, 60 m uzunluk x 0.25 mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı (df), J & W Scientific, USA) ve taşıyıcı gaz olarak helyum (1mL/dak sabit akış hızı) kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 40°C den 240°C'ye; 40 °C' de 3 dk bekletilip; sonra 3 °C/dk artış ile 150 °C' ye çıkarılıp; daha sonra bekletilmeden 10°C/dk artış ile 240°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 9 dakika bekleyecek şekilde programlanmıştır. MSD şartları ise: kapiler doğrudan ara yüzey sıcaklığı:280 °C; iyonizasyon enerjisi, 70 eV; kütle aralığı belirlenmemiş, scan modda çalışılmıştır. Yöntemde Boğma örneği GK-KS cihazına, doğrudan enjeksiyon (DE) ve TB-KFME teknikleriyle enjekte edilerek uçucu bileşikler belirlenmiştir. Uçucu bileşiklerin karşılaştırılmasında bileşenlerin bağıl (% oranları) ve mutlak ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$) oranları kullanılmıştır (Hayaloğlu, 2009). Uçucu bileşiklerin tanımlanmasında ise NIST 02 ve Wiley 175 kütüphanelerinden yararlanılmıştır.

Gaz kromatografisi – olfaktometri analizleri

Olfaktometrik analizlerin gerçekleştirilmesinde Shimadzu GC2010 model gaz kromatografisi ve el yapımı olfaktometri aparatı kullanılmıştır. Olfaktometrik analizler, polar kapiler kolon (HP-INNOWAX 30-m boy * 0.25-mm i.d* 0.25µm df J&W Scientific) ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler 60 saat koklama tecrübesi olan panelistler tarafından koklanmıştır. Aroma ekstraksiyon dilüsyon analizi (AEDA) yapılarak, boğma örneklerinde saptanan aroma maddelerinin aromaya katkıları belirlenmiştir. Belirleme esnasında, her örnek, iki farklı tekniğe (DE ve TB-KFME) göre enjekte edilmiştir. Yapılan enjeksiyonlar, 5 farklı split oranı kullanılarak (splitless; split 1/5; 1/25; 1/25; 1/625) gerçekleştirilmiştir.

Aroma aktif maddelerin belirlenmesi

Aroma aktif maddelerin belirlenmesinde, referans aroma maddeleri sırasıyla GK-O cihazına

doğrudan enjekte edilmiştir. Aroma maddelerinin GK-O cihazlarındaki tutunma indeksleri (RI); aynı aroma maddelerinin literatürdeki tutunma indeksleriyle karşılaştırılarak tanımlanmıştır. Tutunma indeksleri; Van Den Dool ve Kratz (1963)'ün tanımlamada kullandığı Kovats tutunma indeksleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$I_x = 100n + 100(t_x - t_n) / (t_{n+1} - t_n)$$

I_x : uçucu bileşen X'in tutunma indeksi

t_n ve t_{n+1} : uçucu bileşen X'in hemen öncesinde ve sonrasında yer alan referans n-alkan serisinin tutunma zamanları

t_x : uçucu bileşen X'in tutunma zamanı

Ayrıca GK-O tekniğinde koklama portunda belirlenen ancak GK-KS cihazında belirlenemeyen aroma aktif bileşiklerin tanımlanmasında, tutunma indeksleri (RI) ve koku özelliklerinden faydalanılarak ve mümkün olduğunda referans maddenin tutunma indeksi ($RI_{GCO-Ref}$) ile ve literatürdeki tutunma indeksi ile (RI_{Ref}) karşılaştırılarak tentatif olarak belirlenmiştir. Tutunma indeksinin hesaplanmasında n-alkan serisinden faydalanılmıştır.

TB-KFME koşulları Jurado vd. (2007)' ye göre belirlenmiştir. Çalışmada, 6 mL boğma örneği ve 0.18 gram NaCl, 10 mL erlene konularak su ile 10 mL tamamlanmıştır. Daha sonra 20 mL'lik viyale aktarılarak hermetik olarak kapatılmıştır. DVB/CAR/PDMS fiber (uzunluk=2cm) kullanılan KFME, 34°C de 20 dakika 300 rpm de manyetik olarak karıştırılarak tepe boşluğundan örnek absorpsiyonu yapılmıştır. Son olarak, fiber GK' nin enjeksiyon portuna yerleştirilerek 3 dakika bekletilmiş termal desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyonlar, split ve splitless modlarda olmak üzere bu işlem her örnek ve her seyreltme için tekrar edilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Genel bileşim

Üretilen boğma örneklerinin genel bileşimlerini belirlemek amacıyla etil alkol, yoğunluk, uçar asit ve furfural analizleri yapılmıştır. Analizi yapılan Boğmaların ortalama bileşimleri, etil alkol %47.33±2.52 (v/v), yoğunlukları 0.9357±0.0045 (g/cm³), uçar asit 11.8±5.57 (mg/100mL mA)

olarak belirlenmiştir. Örneklerde furfural belirlenmemiştir.

Uçucu bileşenler

Boğma örneklerinin DE ve TB-KFME tekniğine göre gerçekleştirilen enjeksiyonlarında belirlenen uçucu bileşenler ve yüzde oranları çizelge 1'de verilmiştir. Buna göre DE ile 1 primer alkol, 4 sekonder alkol, 1 ester, 1 fenolik bileşen tespit edilmiştir. Örneklerde belirlenen başlıca uçucu bileşenin etanol olduğu bulunmuştur (%97.05±2.02). Boğma örneklerinin TB-KFME tekniğine göre gerçekleştirilen enjeksiyonlarında ise 25 uçucu bileşen (4 ester, 2 yüksek alkol, 1 primer alkol, 15 terpen, 2 fenolik bileşen ve 1 aldehit) tespit edilirken; etanol (bileşenler arasında %14.09 yüzde oranı), etil dekanolat (bileşenler arasında %1.28 yüzde oranı), karyofilen (bileşenler arasında %3.33 yüzde oranı) ve estragol (bileşenler arasında %76.76 yüzde oranı ile majör bileşenler olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1 incelendiğinde, TB-KFME'nin daha duyarlı bir teknik olduğu görülmektedir. Yaş üzüm Boğma örneklerinde DE ile belirlenen 2 adet bileşen (3 ve 7), TB-KFME tekniği ile belirlenmemiştir. TB-KFME tekniği ile belirlenen 20 adet bileşen (8-27) ise DE ile belirlenmemiştir.

Yüksek alkoller

Alkollü içkilerde en fazla miktarda bulunan aroma maddeleri yüksek alkoller (füzel yağları) dir. Yüksek alkoller, mayalar tarafından Ehrlich (aminoasit varlığında aminoasitlerden) ve biyosentez (aminoasit ortamda bulunmadığında şekerlerden) yolu ile üretilmektedir (Nykanen ve Nykanen, 1991; Erten ve Canbaş, 2003). Boğma örneklerinde 4 yüksek alkol (3, 4, 5 ve 7) tespit edilmiştir (Çizelge 1 ve 2). Yüksek alkoller boğma örneklerin aromasına; alkol, meyvemsi, çiçeksi, tatlı olarak katkıda bulunurlar.

Elde edilen sonuçlar, fermantasyonda kullanılan hammaddenin son ürünün yüksek alkol içeriğini etkilediğini göstermektedir. Boğmalarda tanımlanan yüksek alkoller önceki çalışmalarda tanımlanan bileşiklerle benzerlik göstermiştir (Bulur, 2010; Zeren vd., 2012; Cevik vd., 2015; Akçan ve Lale, 2017).

Esterler

Distile alkollü içkilerdeki en geniş grup aroma bileşenleri, esterlerdir. İçkilerdeki miktarları ve algılanan kokuları açısından büyük öneme sahiptirler. Esterler, alkollü içkilere meyvemsi ve/veya çiçeksi tat ve koku vermekte olup kimyasal veya çoğunlukla biyokimyasal yolla üretilmektedirler (Nykanen ve Nykanen, 1991; Erten ve Canbaş, 2003). Çizelge 1 ve 2'de görüldüğü üzere Boğma örneklerinde GK-KS analizlerinde 4 ester (1, 10, 14 ve 27); GK-O analizlerinde de tentatif olarak 4 ester (29, 30, 31 ve 35) belirlenmiştir (Bulur, 2010; Cortes vd., 2005; Cevik vd., 2015; Akçan ve Lale, 2017).

Fenolik bileşenler

Boğma örneklerinde estragol (6), metil öjenol (26) ve *trans*-anetol (28) olmak üzere 3 adet uçucu fenolik bileşen tanımlanmıştır (Çizelge 1 ve 2). Bu bileşenler, anasonlu distile alkollü içkilerde yapılan çalışmalarda daha önce de bildirilmiştir (Yavaş ve Rapp, 1991; Jurado vd., 2007; Cevik vd., 2015; Akçan ve Lale, 2017). Yaş üzüm Boğması gibi diğer anasonlu distile alkollü içkilerin de aromatazede edilmesinde esas rol oynayan anason uçucu yağı, başlıca iki izomer bileşikten, *trans*-anetol ve estragol oluşmaktadır. Bu bileşikler saf anason kokusunda ve yoğun tatlı birer aroma sağlarlar (Arslan vd., 2004; Akçan ve Lale, 2017). Anason kullanım miktarı, içki çeşidine ve anasonun kalitesine göre değişmekte olup, %6–10 arasındadır (Fidan ve Şahin, 1983) Metil öjenol ise hammaddesi anason olan fenolik bileşenlerden olup meyvemsi, tatlı baharatımsı ve ağaçsı kokular sağlamaktadır (Arslan vd., 2004).

Terpenler

Terpenler, alkollü içkiye hammaddeden gelen yani Boğmalarda meyve tadından sorumlu aroma maddeleridir (Arslan vd., 2004). Çizelge 1 ve 2'de görüldüğü üzere Boğma örneklerinde 14 terpen (8, 9, 11-13, 15-24, 32 ve 33) tespit edilmiş olup önceki çalışmalarda tanımlanan terpenlerle benzerlik söz konusudur (Yavaş ve Rapp, 1991; Jurado vd., 2007). β-karyofilen (16)'in yaş üzüm Boğma örneklerinin majör bileşiklerinden olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 1. Yaş üzüm Boğmalarının doğrudan enjeksiyon (DE) ve tepe boşluğu-katı faz mikro ekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin yüzde oranları^{1,2}

Table 1. Percentage ratios of volatile compounds of fresh grape Bogma samples determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) by direct injection (DI) and head space-solid phase microextraction (HS-SPME)

	Volatile Compounds	CAS	Min	Max	Mean	SD
1	Etil asetat	141-78-6	0.02	0.05	0.03	0.02
2	Etanol	64-17-5	94.73	98.32	97.05	2.02
3	1-Propanol	71-23-8	0.02	0.03	0.02	0.01
4	2-Me-1-propanol	78-83-1	0.06	0.08	0.07	0.01
5	3-Me-1-bütanol	123-51-3	0.27	0.32	0.29	0.02
6	Estragol	140-67-0	0.98	1.41	1.20	0.21
7	Fenil etil alkol	60-12-8	0.01	0.02	0.02	0.01
	(DE) Total		96.09	100.23	98.68	2.30
1	Etil asetat	141-78-6	0	0.05	0.05	0.006
2	Etanol	64-17-5	5.21	19.14	14.09	7.717
4	2-Me-1-propanol	78-83-1	0	0.04	0.04	0
8	dl-limonen	138-86-3	0.06	0.16	0.09	0.06
5	3-Me-1-butanol	123-51-3	0.13	0.29	0.20	0.08
9	Geyren	6902-73-4	0.04	0.11	0.06	0.04
10	Etil oktanoat	106-32-1	0.03	0.29	0.19	0.14
11	Δ -Elemen	515-13-9	0	0.11	0.08	0.04
12	α -terpinolen	586-62-9	0	0.16	0.16	0
13	α -ilangen	14912-44-8	0	0.06	0.06	0.007
14	Etil dekanat	110-38-3	0.18	2.05	1.28	0.975
15	β -Elemen	515-13-9	0	0.07	0.05	0.020
16	Karyofilen	87-44-5	0	4.80	3.33	2.078
17	β -Kürkümen	28976-67-2	0	0.13	0.13	0
18	Kopaen	3856-25-5	0	0.42	0.42	0
19	α -terpinolen	586-62-9	0	0.16	0.16	0
20	α -Bergamoten	64727-43-1	0	0.17	0.17	0
21	α -zingiberene	495-60-3	0.14	0.62	0.42	0.254
22	β -Longipinen	41432-70-6	0	0.56	0.33	0.322
23	Farnesen	28973-97-9	0	0.21	0.16	0.074
6	Estragol	140-67-0	69.25	89.07	76.76	10.747
24	α -Kalakoren	21391-99-1	0	0.03	0.03	0
25	<i>P</i> -anisaldehyt	123-11-5	0	0.02	0.02	0.002
26	Metil öjenol	93-15-2	0	0.01	0.01	0
27	Etil oktadekanoat	111-61-5	0.02	0.05	0.03	0.013
	(GK-KS) Total		75.06	118.78	98.32	22.575

1 Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

2 Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

1 Relative quantities were calculated from the peak areas obtained using the HP-INNOWAX column.

2 Values are the average of two injections.

Çizelge 2. Yaş üzüm Boğmalarının doğrudan enjeksiyon (DE) ve tepe boşluğu katı faz mikroekstraksiyonu (TB-KFME) ile gaz kromatografisi-olfaktometre (GK-O) cihazında saptanan aroma-aktif bileşiklerin, koku tanımı, alıkonma indeksi (RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analizi (AEDA) sonuçları (n=3).

Table 2. Aroma active compounds of fresh grape Bogma samples that detected in gas chromatography-olfactometry (GC-O) by direct injection (DI) and head space-solid phase microextraction (HS-SPME) techniques, odor identifications, retention indexes (RI) and aroma extraction dilution analysis (AEDA) results (n=3)

No	Uçucu Bileşik <i>Volatile Compounds</i>	Koku Tanımı <i>Odor definition</i>	CAS#	¹ RI _{GCO}	² RI _{GCO-Ref}	³ RI _{Ref}	⁴ Log ₅ FDF			⁵ I
Doğrudan enjeksiyon (Direct injection)										
1	Etil Asetat	Meyvemsi, ekşi	148-78-6	902	854	902	3	3	3	KS, RI, RM, O
2	Etanol	Alkol	64-17-5	954	943	936	4	4	4	KS, RI, RMO
5	3-Me-1-bütanol	Kimyasal	513-86-0	1252	1235	1247	2	2	2	KS, RI, RM, O
6	Estragol	Anason	140-67-0	1631	-	1655	1	1	1	KS, O, RI
28	<i>Trans</i> -anetol	Anason	104-46-1	1843	-	1828	4	4	4	KS, O, RI
7	Fenil etil alkol	Çiçeksi, tatlı, bitki	60-12-8	1915	1915	1925	1	1	1	KS, RI, RM, O
25	<i>p</i> -anisaldehit	Tatlı, nane	123-11-5	1995	-	2051	3	3	3	KS, O, RI
Tepe Boşluğu –Katı faz mikro ekstraksiyon (Head Space-Solidphase microextraction)										
1	Etil asetat	Meyvemsi	141-78-6	902	854	902	3	3	3	KS, RI, RM, O
2	Etanol	Alkol	64-17-5	954	943	902	1	1	1	KS, RI, RM, O
29	Metil bütanoat(I)	Eter, meyvemsi, tatlı	623-42-7	970	981	990	1	1	1	O, RI, RM
30	Etil bütirat (I)	Tatlı, elma kabuğu	105-54-4	1058	981	1028	4	4	4	O, RI, RM
4	2-Me-1-propanol	Meyvemsi	123-86-4	1077	1083	1085	1	1	1	O, RI, RM
31	3-Me-1-butilasetat(I)	Tatlı, meyvemsi	123-92-2	1110	-	1118	1	1	1	O, RI, RM
8	dl-limonen	Limon, çay	138-86-3	1173	1193	1178	1	1	1	KS, RI, RM, O
5	3-Me-1-bütanol	Tatlı, karamel	123-51-3	1214	1205	1206	4	4	4	KS, RI, RM, O
32	γ -terpinen	Kimyasal, benzin	99-85-4	1278	1278	1262	1	1	1	KS, RI, RM, O
33	<i>p</i> -kimen	Metal	99-87-6	1275	1288	1277	1	1	1	KS, RI, RM, O
34	Etil hekzanoat	Tatlı, elma kabuğu, çiçeksi	123-66-0	1237	1200	1229	2	2	2	KS, RI, RM, O
10	Etil oktanoat	Meyvemsi, yağsı	106-32-1	1432	1436	1435	1	1	1	KS, RI, RM, O
14	Etil dekanat	Üzüm, tatlı, meyvemsi	106-33-2	1549	1556	1630	1	1	1	KS, RI, RM
35	İzobutiloktanoat(I)	Çiçeksi	5461-06-3	1549	-	-	1	1	1	O
36	Etil dodekanoat	Üzüm, tatlı, meyvemsi	106-33-2	1654	1725	1842	1	1	1	KS, RI, RM, O
37	Bilinmiyor / <i>Unknown</i>	İlaç <i>Medicine</i>	-	1690	-	-	1	1	1	O
38	Bilinmiyor / <i>Unknown</i>	Nane, ferah, limon <i>mint, fresh, lemon</i>	-	1774	-	-	1	1	1	O
39	Feniletanol asetat	Tatlı, meyvemsi, gül	103-45-7	1857	1837	1821	4	4	4	KS, RI, RM, O
40	E-â-damaskenon (I)	Tatlı, meyvemsi, <i>sweet, fruity</i>	23726-91-2	1907	1921	1836	1	1	1	KS, RI, RM, O
41	Bilinmiyor / <i>Unknown</i>	Boğma, meyvemsi, hoş <i>Bogma, fruity, nice</i>	-	1996	-	-	1	1	1	O
42	Etil tetradekanoat	Yağsı, eter, çiçeksi	124-06-1	2034	2060	2042	1	1	1	KS, RI, RM, O
43	Bilinmiyor / <i>Unknown</i>	Bitki, meyvemsi, üzüm <i>herbal, fruity, grape</i>	-	2171	-	-	1	1	1	O

¹ Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

² Referans maddenin gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan tutunma indeksi.

³ Referans maddenin literatürdeki tutunma indeksi;

⁴ Flavor dilüsyon faktörü

⁵ Bileşenin tanımlanma şekli: O: Olfaktometrik; KS: Kütle spektrumu; RI, Alıkonma İndeksi; RM, Referans madde; T: tentatif

¹ Retention index calculated using the HP-INNOWAX column in the gas chromatograph-olfactometer port.

² Retention index of the reference material calculated using the HP-INNOWAX column in the gas chromatograph-olfactometer port.

³ Retention index in the literature for the reference material;

⁴ Flavor dilution factor

⁵ Determination of the compound: O: Olfactometric; KS: Mass spectrum; RI, Retention Index; RM, Reference material; T: tentatively

Diğer bileşikler

“Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre furfuralın rakı üretiminde kullanılan tarımsal kökenli etil alkollerde bulunmaması gerekmektedir (Anonymous, 2005a). Uçuculuğu düşük bir aldehit olan acı badem ve tarçın kokulu ve toksik özellikteki furfural, distilasyon sırasında fermente olabilir şekerin, asit ortamda ısıtılması, Strecker degradasyonu veya Maillard reaksiyonu sonucu oluşur (Nykanen ve Nykanen, 1991; Erten ve Canbaş, 2003). Üzümde elde edilen Boğma örneklerinde furfurala rastlanmamıştır.

Çalışmada varlığı tespit edilen tek aldehit p-anisaldehit (25) olup anasondan kaynaklı aroma bileşeni olan anason uçucu yağının %90'ını oluşturan anetolün hava ve ışıqla oksitlenmesi sonucu oluşur ve alkollü içkiye anason, rezene aroması vermektedir (Fidan ve Şahin, 1983) (Çizelge 1 ve 2).

Aroma profili

Boğma örneklerinin DE ve TB-KFME tekniğine göre gerçekleştirilen enjeksiyonlarında belirlenen aroma aktif bileşikleri ve AEDA testine göre belirlenen aroma dilüsyon faktörleri (FDF) Çizelge 2’de verilmiştir. Kullanılan ekstraksiyon tekniğine bağlı olarak Boğmaların aroma aktif profilinde değişik sonuçlar gözlenmiştir. DE tekniği ile 7 aroma aktif bileşen (1, 2, 5, 6, 7, 25 ve 28) belirlenmiştir. Etil asetat (1), etanol (2), 3-metil-1-bütanol (5) ve p-anisaldehit (25), DE ve AEDA tekniğine göre aroma profili üzerindeki etkili aroma aktif bileşenlerdir. Bu bileşenlerden p-anisaldehit (25) ve *trans*-anetol (28) yalnızca GK-O cihazı ile belirlenmiştir.

TB-KFME tekniği kullanıldığında ise yaş üzüm boğmalarında 22 aroma aktif bileşen tespit edilirken bunlardan 15 tanesi (29-43) yalnızca GK-O ile koklama portunda belirlenmiştir. Ancak bunların 5’i (29, 30, 31, 35 ve 40) tentatif olarak belirlenmiş, 4’ü (37, 38, 41 ve 43) tanımlanamamıştır. Bunlardan metilbütanoat (29), etil bütirat (30), 3-metil-1-bütasetat (31), izobütüloktaoat (35) ester olup, oluşma mekanizmalarına daha önce değinilmiş idi. Tentatif olarak olfaktometride tespit edilen

bileşiklerden birisi de ürüne bal ve meyvemsi aroma veren bir keton olan, E-β-damaskenon olup hammaddesi üzümdür (Acree vd., 1981). Etil asetat (1), 3-metil-1-bütanol (5), etil bütirat (30), etil hekzanoat (34) ve feniletasetat (39), TB-KFME ve AEDA tekniğine göre aroma profili üzerindeki etkili aroma aktif bileşenlerdir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Hatay ve çevresinde geleneksel olarak üretim ve tüketimi gerçekleştirilen bir distile alkollü içki olan yaş üzüm Boğmasının laboratuvar koşullarında geleneksel yöntemle üretimi gerçekleştirilmiş ve son ürünün uçucu ve aroma aktif bileşenleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Son üründe yapılan analizlere göre; etil alkol miktarları %40-50 (v/v); yoğunlukları 0.9309-0.9498 g/cm³; uçar asit miktarları 5.8-16.8 mg/100mL mA arasında değişmektedir. Ayrıca metil alkole iz miktarda rastlanmış ve literatürdeki ev yapımı içkiler üzerine yapılan çalışmalardan farklılığı ortaya konmuştur. Dahası fermantasyon aşamasının takibi ile de oluşan metil alkol miktarında da azalma sağlanabileceği tespit edilmiştir.

Araştırmada elde edilen sonuçlar, Boğma örneklerinin uçucu bileşen içeriği ve aroma profilinin kullanılan analiz tekniğine göre farklı sonuçlar ortaya koyabileceğini göstermektedir. Aroma açısından değerlendirildiğinde, TB-KFME tekniğinin DE tekniğine göre daha üstün olduğu görülmektedir.

Ayrıca sonuçlar, Boğma örneklerinin aroma aktif bileşenlerinin, kullanılan hammaddeden (yalnızca anasondan gelen p-anisaldehit, estragol, metil öjenol, *trans*-anetol ile üzümden ve/veya anasondan gelen yani bitkisel kaynaklı olarak son üründe görülen; dl-limonen, geyren, Δ-elemen, α-terpinolen, α-ilangen, β-elemen, β-karyofilen, β-kürkümen, Kopaen, α-terpinolen, α-bergamoten, α-zingiberene, β-longipinen, farnesen, α-kalakoren, δ-terpinen, p-kimen, E-β-damaskenon (I)) ve fermantasyondan (etanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 3-metil-1-bütanol, fenil etil alkol; etil asetat, etil oktanoat, etil dekanate, etil oktadekanoat, metil bütanoat(I), etil bütirat (I),

3-metil-1-butilasetat(I), etil hekzanoat, izobutiloktanoat(I), etil dodekanoat, feniletanol asetat, etil tetradekanoat) olmak üzere 2 kaynaktan geldiğini göstermektedir.

DE tekniğine göre yaş üzüm Boğmalarının başlıca aroma aktif bileşenleri etil asetat, etanol, 3-metil-1-bütanol, *trans*-anetol ve p-anisaldehyt iken, TB-KFME tekniğine göre etil asetat, etil bütirat (I), 3-metil-1-bütanol, etil hekzanoat ve feniletanol asetatır. Ancak, TB-KFME ile arka planda yer alan aroma maddelerinin daha fazla olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, geleneksel bir içki olarak Boğmanın yurtiçi ve yurtdışı pazarlara çıkarılması ve kırsal kalkınmada bir araç olarak kullanılması mümkündür. Ancak, özellikle hammaddeden kaynaklanan gıda güvenliği ile ilgili risklerin giderilmesi ve üretim tekniklerinin endüstriye uygulanabilir olması gerekmektedir. Özellikle farklı hammaddelerin (yerel üzüm ve incir çeşitlerinin) Boğma üretiminde kullanımı, fermantasyon ve distilasyon işlemlerinin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi üzerine yapılacak çalışmalarla daha sağlıklı, daha hoş aromalı ve tüketilebilir ürünler üretilebileceği açıktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Mustafa Kemal Üniversitesi BAP (Bilimsel Araştırma Projeleri) Koordinatörlüğü tarafından 11800 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Acree, T. E., Braell, P. and Butts, R. M. (1981). The presence of damascenone in cultivars of *Vitis vinifera* (Linnaeus), *rotundifolia* (Michaux), and *labruscanu* (Baily). *J Agric Food Chem.*, 29: 688-690.

Akçan, R. ve Lale, A. (2017). Trans-anethole concentrations in bogma raki. Letter to the Editor. *Hum Exp Toxicol*, 1-2. DOI: 10.1177/0960327116641737

Arslan, N., Gürbüz, B, Sarihan, E.O, Bayrak, A., Gümüşçü, A. (2004). Variation in Essential Oil Content and Composition in Turkish Anise (*Pimpinella anisum* L.) Populations. *Türk J Agric For*, 28 173-177.

Anlı, R.E., Vural, N. and Gucer, Y. (2007). Determination of the principal volatile compounds of Turkish Raki. *J Inst Brew*, 113(3): 302-309.

Anonymous, (2000). Reference Methods of the Analysis of Spirits Drinks. Commission Regulation (EC) No 2870/2000, p: 20-46.

Anonymous, (2003). Commission Regulation (EC) No: 625/2003, p:31.

Anonymous, (2005a). Türkiye Cumhuriyeti Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı –Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü - Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği, Tebliğ No: 2005/11.

Anonymous, (2013). Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Analiz Metotları Tebliği (Tebliğ No: 2013/11).

Bulur A. (2010). Çukurova bölgesinde üretilen Boğmaların kimyasal bileşimleri üzerine bir araştırma- Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Adana, Türkiye. 80s.

Cabaroglu, T. and Yilmaztekin, M. (2011). Methanol and major volatile compounds of Turkish Raki and effect of distillate source. *J Inst Brew*, 117(1), 98-105.

Capobianco, B. M., Mastello, R.B., Chin, S.T., Oliveira Ede, S., Cardeal, Zde, L., Marriott, P.J. (2015). Identification of aroma-active volatiles in banana Terra spirit using multidimensional gas chromatography with simultaneous mass spectrometry and olfactometry detection. *J Chromatogr A*, 1388. 227-235.

Cevik, C., Ozler, G.S., Arli, C., Tatar, I., Sargon, M.F., Zeren, C., Yonden, Z. and Akoglu, E. (2015). Electron microscopic examination of effects of bogma raki and walnut on cochlea: An experimental study. *Hum Exp Toxicol*, Vol. 34(3) 266-271.

Cortes, S., Gil, M.L. and Fernandez, E. (2005). Volatile composition of traditional and industrial orujo spirits. *Food Control*, 16, p.383-388.

Erten, H. ve Canbaş, A. (2003). Alkol fermantasyonu sırasında oluşan aroma maddeleri. *GIDA*, 28(6), 615-619.

- Fidan, I., ve Şahin İ. (1983). *Alkol ve Alkollü İçkiler Teknolojisi*. A.Ü.Z.F. Yayınları, Yayın No: 863, (304)s.
- Fidan, I., Denli, Y. ve Anlı, E. (1996). Türkiye’de üretilen rakılarda metanol miktarı üzerine bir araştırma. *GIDA*, 21(6), 415-418.
- Frienrich, J. E. and Acree, T. E., 1998. Gas chromatography olfactometry (GC/O) of dairy products. *Aust Dairy J*, 8, 235-241.
- Hayaloğlu, A. A. (2009). Volatile composition and proteolysis in traditionally produced mature Kashar cheese. *Int J Food Sci Technol*, 44: 1388-1394.
- Jurado, J.M., Ballesteros, O., Alcazar, A., Pablos, F., Martin, M.J., Vilchez, J.L. and Navalon, A. (2007). Characterization of aniseed-flavoured spirit drinks by headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry and chemometrics - *Talanta* (72), 506–511.
- Nykanen, L., and Nykanen, I. (1991). *Distilled beverages*. Volatile compounds in foods & beverages, edited by Henk Maarse. Marcel Dekker, Inc. New York, p.547-580.
- Öncü F., Ögel K. ve Çakmak D. (2002) Alkol Kültürü-2: İçki Kültürü Ve Edebiyatta İçki, *Bağımlılık Dergisi*, 3(1), 31-36.
- Plutowska, B. And Wardencki, W. (2008). Application of gas chromatography–olfactometry (GC–O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages – A review. *Food Chem*, 107. 449–463.
- Reineccius, G. (1994). *Source book of flavors*. Flavor and Fragrance Journal. UK. 9(6), 353-355.
- Van Den Dool, H. and Kratz, P.D. (1963). A generalization of the retention index system including linear programmed gas liquid partition chromatography. *J Chromatogr*, 11, 463-471.
- Yavaş, I. and Rapp, A. (1991). Gaschromatographisch-Massenspektrometrische Untersuchungen der Aromastoffe von Raki. *Dtsch Lebensmitt Rundsch*, 87, 41-45.
- Zeren, C., Aydin, Z., Yonden, Z., and Bucak, S. (2012). Composition of bogma raki, Turkish traditional alcoholic beverage. *J Food Technol*, 10, 87-91.