

MARDİN, DİYARBAKIR VE GAZİANTEP’TE GÜNEŞTE KURUTULAN ÜZÜMLERİN SPME/GC-MS METODUYLA UÇUCU BİLEŞENLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Adil UMAZ

Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 47200 Mardin

M. Fırat BARAN

Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 47200 Mardin

Muhammed GÜNGÖREN

Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 47200 Mardin

Kader UMAZ

Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya, Bölümü, 21280 Diyarbakır

*Sorumlu Yazar: Adil UMAZ, e-mail: adilumaz@gmail.com

ÖZET

100

Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinde yoğun olarak üzüm yetiştiriciliği yapılmaktadır. 3 farklı ilden üzümler toplandı ve güneşte kurutuldu. Kurutulan üzümlerin uçucu bileşenleri Katı Faz Mikro Ekstraksiyon/Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (SPME/GC-MS) yöntemiyle belirlendi. Mardin üzüm örneğinde Hidroksi sitronelal (% 29,58), Dietil fitalat (% 18,89), Palmitik asit (% 6,92), α -farnesen (% 5,85) ve İzopropil miristat (% 3,21) uçucu ana bileşen, Diyarbakır üzüm örneğinde Etil palmitat (% 47,96), Pentadekanolid (%15,48), Limonen (% 12,02) ve Etil oktanat (% 6,27) uçucu ana bileşen ve Gaziantep üzüm örneğinde ise α -farnesen (% 33,55), Sedril asetat (%7,15), Hekzil hekzanoat (% 6,89), Asetoin (% 6,72), Etil oktanoat (% 6,32), Pelargonaldehid (% 6,07), Limonen (% 5,94), β -bisabolen (% 5,79) ve Eugenol (% 4,58) uçucu ana bileşenleri tespit edilmiştir. Bu illerin üzümlerinin uçucu bileşenlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Üzüm, uçucu bileşenler ve SPME/GC-MS

COMPARİSON OF VOLATİLE COMPONENTS VİA SPME/GC-MS METHOD OF GRAPES DRYED İN THE SUN İN MARDİN, DİYARBAKIR AND GAZİANTEP

ABSTRACT

Grape cultivation is intensively done in Mardin, Diyarbakır and Gaziantep provinces. Grapes were collected from 3 different provinces and dried in the sun. Volatile components of dried grapes were determined by Solid Phase Micro Extraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry (SPME/GC-MS) method. In Mardin grape sample, Hydroxy citronellal (29,58%), Diethyl phthalate (18,89%), Palmitic acid (6,92%), α -farnesene (5,85%) and Isopropyl myristate (3,21%) volatile main component, in Diyarbakır grape sample, Ethyl palmitate (47.96%), Pentadecanolide (15.48%), Limonene (12.02%) and Ethyl octane (6.27%) volatile main component and in Gaziantep grape sample, α -farnesene (33,55%), Cedril acetate (7,15%), Hexyl hexanoate (6,89%), Acetoin (6,72%),

Ethyl octanoate (6,32%), Pelargonaldehyde (6,07%), Limonene (5,94%), β -bisabolen (5,79%) and Eugenol (4,58%) volatile main components were detected

Keywords: Grape, volatile components and SPME/GC-MS

GİRİŞ

Üzüm (*Vitis vinifera* L.) antik çağlardan beri çeşitli şekillerde kullanılır. Günümüzde üzümlerin yaş ve kurutulmuş şekilde tüketilmesi ilgili ürünlerin lezzetini ve besin değerini geliştirmek için, diğer gıdalarda takviye olarak kullanılmanın yanı sıra şarap üretimi dahil olmak üzere birçok kullanım alanıyla dünya çapında ilgi görüyor (Bail, Stuebiger, Krist, Unterweger, & Buchbauer, 2008; Wang vd., 2015). Türkiye arkeolojik bulgulara göre M.Ö. 3000 yıldan beri üzüm endüstrisine sahiptir. Türkiye'nin üzüm üretimi 570.000 hektar alan üzerinde 3.500.000 tondur. Türkiye'de, toplam üzüm üretiminin yaklaşık % 40'ı şarap, pekmez ve sirke yapımı gibi geleneksel gıdaların üretiminde kullanılmaktadır (Tangolar, Özoğul, Tangolar, & Torun, 2009).

Kuru üzümler, geleneksel olarak güneşte veya havada tamamen olgun üzümleri kurutarak, mikrodalga ısıtma, dondurarak kurutma ve fırında kurutma gibi modern teknolojiler kullanarak yapılmaktadır (Wang vd., 2015). Kuru üzüm uçucularının çoğu üç kaynaktan elde edilir. Bunlar taze üzüm, doymamış yağ asitlerinin oksidatif bozunması ve Maillard reaksiyonudur (Wang vd., 2015).

Uçucu aroma bileşikleri, sadece sofralık üzüm tadını ve algısal kaliteyi etkilemeyen aynı zamanda şarabın organoleptik karakterine katkıda bulunan en önemli faktörler arasındadır. Üzüm uçucu bileşikleri arasında, monoterpenler, C13-norizoprenoidler, alkoller, esterler ve karbonillerin bulunduğu çok sayıda bileşik bulunur (Coelho, Rocha, Delgadillo, & Coimbra, 2006; Yang vd., 2009). Uçucu bileşikler, kuru üzümlerin kalite özelliklerinden biridir. Bunlar üzüm çeşidi ve kurutma yöntemi ile belirlenir (Wang vd., 2017). Hem doğal hem de sentetik uçucu organik bileşiklerin tespiti ve miktarının belirlenmesi, gıda ve kozmetik endüstrisi, çevre sektörü ve adli bilimler olmak üzere birçok alanda son yıllarda bu alanlarda yapılan çalışmalar artmıştır (Gherghel vd., 2018).

Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu (SPME) ilk olarak Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında uçucu bileşikler analiz etmek için kullanılmıştır (Vas & Vékey, 2004; Yang vd., 2009; Morales-Valle vd., 2010).

SPME tekniği düşük örnek hacmi ve organik çözücü kullanımı gerektirmez. Bundan dolayı SPME tekniği ile analiz, çözücü ekstraksiyonu kullanan yöntemlerle karşılaştırıldığında daha uygun maliyetli ve daha az zaman alıcıdır (Yang, Wang, Wu, Fang, & Li, 2011; Moreira vd., 2019).

Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinde yoğun olarak üzüm yetiştiriciliği yapılmaktadır. Bu illerde üzümlerin bir kısmı pekmez, pestil ve bir kısmı da kurutulmuş şekilde kuru yemiş olarak kullanılmaktadır. Ayrıca üzüm yetiştiriciliği bu illerin ekonomisine katkıda bulunmaktadır.

Bu çalışmada Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinde doğal olarak kurutulmuş üzümlerin SPME/GC-MS yöntemiyle uçucu bileşenleri belirlenmiş ve bu illerin üzümlerinin uçucu bileşenlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Örnekler

Üzüm örnekleri Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinin kırsal bölgelerinde yaşayan yerel halkından temin edilmiştir. Alınan üzüm örnekleri güneşte kurutulmuştur. Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinde yerel halkın üzüm kurutma yöntemleri literatürdeki yöntemlere benzemektedir

(Javed vd., 2018). Elde edilen Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinin kuru üzümü kapalı kaplarda laboratuvara getirilerek en kısa zamanda deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 1. A) Mardin, B) Diyarbakır ve C) Gaziantep illerinin güneşte kurutulmuş kuru üzüm

SPME/GC-MS Analizi

Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinin kuru üzümünün uçucu bileşenleri Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) ile birleştirilmiş Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) yöntemiyle saptanmıştır. Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) yöntemiyle, 15 mL'lik vial içine 5 g kuru üzüm numuneleri konularak 25 dakika boyunca 60 °C'de bekletildikten sonra Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) aparatı 100 µm kalınlığında Polidimetilsiloksan (PDMS) kaplı slika fiber ile uçucu bileşenler absorbe edildi. Daha sonra SPME'ye uyumlu GC-MS (Shimadzu QP-2020) cihazının kapiler kolonuna (Restek Rtx-5MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm) enjekte edilmiştir. Fırın sıcaklığı 40 °C'de 2 dakika bekledikten sonra 250 °C'ye dakikada 4 °C'lik artışla ulaşılacak şekilde programlanmıştır. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları 250 °C olarak ayarlanmıştır. İyonlaştırma türü olarak EI (70 eV) ve taşıyıcı gaz olarak Helyum 1.2 mL/dakika kullanılmıştır.

102

Uçucu bileşenlerin belirlenmesinde Wiley, NIST Tutor (W9N11) ve FFNSC kütüphanesinden yararlanılmıştır. Alıkonma indisleri (Retention Indices (RI)) değerleri, C7-C30 alkan karışım standartlarına göre hesaplanmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerine ait kuru üzümün uçucu bileşenleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1'de Mardin üzüm örneğinde Hidroksi sitronelal (% 29,58), Dietil fitalat (% 18,89), Palmitik asit (% 6,92), α -farnesen (% 5,85) ve İzopropil miristat (% 3,21) uçucu ana bileşen olarak tespit edilmiştir.

Diyarbakır üzüm örneğinde Etil palmitat (% 47,96), Pentadekanolid (%15,48), Limonen (% 12,02) ve Etil oktanat (% 6,27) uçucu ana bileşen olarak tespit edilmiştir.

Gaziantep üzüm örneğinde ise α -farnesen (% 33,55), Sedril asetat (%7,15), Hekzil hekzanoat (% 6,89), Asetoin (% 6,72), Etil oktanoat (% 6,32), Pelargonaldehid (% 6,07), Limonen (% 5,94), β -bisabolen (% 5,79) ve Eugenol (% 4,58) uçucu ana bileşen olarak tespit edilmiştir.

Üzüme ait uçucu yağ bileşenleri üzerine yapılan bir çalışmada Limonen'in monotermen sınıfında olduğu belirtilmiştir (Coelho vd., 2006). Limonen, hoş ve yoğun kokuya sahiptir. Bu özelliğinden birçok temizlik ürünlerinde kullanılmasının yanı sıra leke çıkarıcı olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca Limonen, antifungal ve antibakteriyel aktivite sahiptir (Bail vd., 2008; Yaşar, Güler, Beram, Coşkun, & Ozansoy, 2017). α -farnesen'in terpen bileşik sınıfında olduğu belirtilmiştir. Ayrıca meyvelerin kabuğunda bulunmasının yanı sıra kabuğun zedelenmesi durumunda meyvenin kararmasına neden olduğu bildirilmiştir (Beuning, Green, & Yauk, 2010).

Etil palmitat, Dietil fitalat, İzopropil miristat, Sedril asetat ve Etil oktanoat bileşiği ester sınıfında olup *V. Labrusca*, *V. vinifera* veya *V. amurensis* üzüm türlerinde en bol bulunan uçucu bileşenlerden bir tanesidir (Yang vd., 2009).

Üzüme ait uçucu yağ bileşenleri üzerine yapılan bir çalışmada Asetoin uçucu bileşeni, keton bileşik sınıfında olduğu belirtilmiştir. Ketonların kuru üzüm aromasına çok az katkıda bulunduğu belirtilmiştir (Wang vd., 2015).

Tablo 1. Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep'e ait üzümlerin uçucu bileşenleri

No	Uçucu Bileşenler	Mardin		Diyarbakır		Gaziantep	
		RI	%	RI	%	RI	%
1	Acetoin	724	1,07	-	-	722	6,72
2	Kapronaldehit	813	1,09	-	-	1392	0,48
3	Enantik asit	-	-	991	0,80	-	-
4	Etil kapronat	-	-	1013	0,60	-	-
5	2-hekzanol	1017	1,20	-	-	-	-
6	Limonen	1041	1,62	1041	12,02	1041	5,94
7	Trisiklen	-	-	1072	1,02	-	-
8	Pelargonaldehit	1118	1,43	1118	2,90	1118	6,07
9	Hekzil bütirat	-	-	1206	1,80	-	-
10	Etil oktanoat	1212	1,52	1212	6,27	1213	6,32
11	Kapraldehit	1221	1,44	1220	1,35	1570	2,28
12	Pelargonik asit	1283	1,18	1283	0,68	1284	1,47
13	Valeraldehid	-	-	-	-	1346	0,85
14	Eugenol	1377	1,24	-	-	1377	4,58
15	Etil 10-undekanoat	-	-	-	-	1397	3,52
16	Hekzil hekzanoat	1403	1,11	1403	1,36	1403	6,89
17	Tetradekan	1416	1,26	1416	0,70	1416	2,43
18	β -bisabolen	-	-	-	-	1443	5,79
19	β -sedren	1517	1,59	-	-	-	-

20	Sedril asetat	-	-	-	-	1518	7,15
21	Etil dekanolat	1526	1,03	1525	0,82	1413	2,15
22	α -farnesen	1528	5,85	1528	2,30	1529	33,55
23	heksadekan	1619	2,71	-	-	1619	3,82
24	Laurik asit	1648	2,29	-	-	-	-
25	Etil miristat	-	-	1816	2,68	-	-
26	İzopropil miristat	1849	3,21	-	-	-	-
27	Setil alkol	1885	1,31	-	-	-	-
28	Metil palmitat	1951	2,61	-	-	-	-
29	Palmitik asit	1986	6,92	-	-	-	-
30	Dietil fitalat	1992	18,89	-	-	-	-
31	Etil palmitat	2019	1,35	2019	47,96	-	-
32	İzopropil palmitat	2050	2,08	-	-	-	-
33	Undekilen aldehit	2191	2,62	-	-	-	-
34	ω -16-hidroksi-6 heksanoik asit	-	-	2192	1,25	-	-
35	pentadeka	-	-	2197	15,48	-	-
36	Tetrahidromiserol	2210	1,28	-	-	-	-
37	Cis-farnesol	2344	1,41	-	-	-	-
38	kariofilenoksit	2391	1,11	-	-	-	-
39	Hidroksi sitronellal	2397	29,58	-	-	-	-

RI: Alıkonma İndisi

Eugenol, *Eugenia caryophyllata* tomurcuklarından ve yapraklarından elde edilen karanfil, esansiyel yağının uçucu bir fenolik bileşenidir. İlaç, gıda ve kozmetik endüstrisinde kullanılmasının yanı sıra türevleri tıpta lokal anestezi ve antiseptik olarak kullanılmıştır. Ayrıca Eugenol, antimikrobiyal, antiinflamatuar, analjezik ve antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir (Mohammadı Nejad, Özgüneş, & Başaran, 2017).

Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinin uçucu bileşenleri karşılaştırıldığında Mardin üzüm örneğinde 28 adet uçucu bileşen, Diyarbakır üzümünde 17 adet uçucu bileşen ve Gaziantep üzüm örneğinde ise 17 adet uçucu bileşen tespit edilmiştir. Tablo 1. İncelendiğinde üzümde en bol bulunan uçucu bileşenlerden olan ester bileşikler Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinin üzüm örneklerinde tespit edilmiştir.

Tablo 1. İncelendiğinde sadece Gaziantep kuru üzümünde Eugenol uçucu bileşeni olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı Gaziantep kuru üzümü gıdada, kozmetikte ve tıpta kullanım olanağıyla araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Tablo 1. İncelendiğinde α -farnesen uçucu bileşeni Mardin ve Gaziantep kuru üzümünde tespit edilmiştir. Gaziantep kuru üzümünün α -farnesen oranı Mardin kuru üzümünden daha fazladır.

Tablo 1. İncelendiğinde limonen uçucu bileşeni Diyarbakır ve Gaziantep kuru üzümünden tespit edilmiştir. Diyarbakır kuru üzümünün limonen oranı Gaziantep kuru üzümünden daha fazladır. Bu yüzden Diyarbakır kuru üzümü temizlik ürünlerinde kullanılma olanağı sunuyor. Ayrıca Diyarbakır kuru üzümü Limonen uçucu bileşenin antifungal ve antibakteriyel aktiviteye sahip olduğundan tıpta kullanım olanağıyla araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

SONUÇ

Mardin, Diyarbakır ve Gaziantep illerinin üzüm örneklerinin uçucu bileşenleri tespit edilmiştir. Özellikle Diyarbakır üzümünün Limonen uçucu bileşenin antifungal ve antibakteriyel aktiviteye sahip olması ve Gaziantep üzümünün Eugenol uçucu bileşenin antimikrobiyal, antiinflamatuar, analjezik ve antioksidan aktiviteye sahip olması bu iki ilin üzümlerinin ilaç sektöründe kullanılabilirliği ortaya çıkarmıştır. Ayrıca üzümlerin uçucu aroma bileşenleri, üzümün tadını ve algısal kalitesini etkilemekte olduğundan, şarap endüstrisinde şarabın aromasının kalitesini önemli derecede artırdığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Bail, S., Stuebiger, G., Krist, S., Unterweger, H., & Buchbauer, G. (2008). Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. *Food Chemistry*, 108(3), 1122–1132. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.063>
- Beuning, L., Green, S., & Yauk, Y. K. (2010). The genomic sequence of AFS-1-an alpha-farnesene synthase from the apple cultivar “Royal Gala”. *Frontiers of Agriculture in China*, 4(1), 74–78. <https://doi.org/10.1007/s11703-009-0091-1>
- Coelho, E., Rocha, S. M., Delgadillo, I., & Coimbra, M. A. (2006). Headspace-SPME applied to varietal volatile components evolution during *Vitis vinifera* L. cv. “Baga” ripening. *Analytica Chimica Acta*, 563(1–2 SPEC. ISS.), 204–214. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.018>
- Gherghel, S., Morgan, R. M., Arrebola-Liébanas, J., Romero-González, R., Blackman, C. S., Garrido-Frenich, A., & Parkin, I. P. (2018). Development of a HS-SPME/GC–MS method for the analysis of volatile organic compounds from fabrics for forensic reconstruction applications. *Forensic Science International*, 290, 207–218. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.07.015>
- Javed, H. U., Wang, D., Shi, Y., Wu, G. F., Xie, H., Pan, Y. Q., & Duan, C. Q. (2018). Changes of free-

- form volatile compounds in pre-treated raisins with different packaging materials during storage. *Food Research International*, 107(17), 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.019>
- Mohammadi Nejad, S., Özgüneş, H., & Başaran, N. (2017). Pharmacological and Toxicological Properties of Eugenol. *The Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 14(2), 201–206. <https://doi.org/10.4274/tjps.62207>
- Morales-Valle, H., Silva, L. C., Paterson, R. R. M., Oliveira, J. M., Venâncio, A., & Lima, N. (2010). Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry for improved analysis of geosmin and other fungal “off” volatiles in grape juice. *Journal of Microbiological Methods*, 83(1), 48–52. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2010.07.013>
- Moreira, N., Araújo, A. M., Rogerson, F., Vasconcelos, I., Freitas, V. De, & Pinho, P. G. de. (2019). Development and optimization of a HS-SPME-GC-MS methodology to quantify volatile carbonyl compounds in Port wines. *Food Chemistry*, 270(January 2018), 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.093>
- Tangolar, S. G., Özoğul, Y., Tangolar, S., & Torun, A. (2009). Evaluation of fatty acid profiles and mineral content of grape seed oil of some grape genotypes. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60(1), 32–39. <https://doi.org/10.1080/09637480701581551>
- Vas, G., & Vékey, K. (2004). Solid-phase microextraction: A powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 39(3), 233–254. <https://doi.org/10.1002/jms.606>
- Wang, D., Cai, J., Zhu, B. Q., Wu, G. F., Duan, C. Q., Chen, G., & Shi, Y. (2015). Study of free and glycosidically bound volatile compounds in air-dried raisins from three seedless grape varieties using HS-SPME with GC-MS. *Food Chemistry*, 177, 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.018>
- Wang, D., Duan, C. Q., Shi, Y., Zhu, B. Q., Javed, H. U., & Wang, J. (2017). Free and glycosidically bound volatile compounds in sun-dried raisins made from different fragrance intensities grape varieties using a validated HS-SPME with GC-MS method. *Food Chemistry*, 228, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.153>
- Yang, C., Wang, Y., Liang, Z., Fan, P., Wu, B., Yang, L., ... Li, S. (2009). Volatiles of grape berries evaluated at the germplasm level by headspace-SPME with GC-MS. *Food Chemistry*, 114(3), 1106–1114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.061>
- Yang, C., Wang, Y., Wu, B., Fang, J., & Li, S. (2011). Volatile compounds evolution of three table grapes with different flavour during and after maturation. *Food Chemistry*, 128(4), 823–830. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.029>
- Yaşar, S., Güler, G., Beram, A., Coşkun, D., & Ozansoy, D. (2017). Acı Yavşan Otu (*Artemisia absinthium* L .) Yaprak Uçucu Bileşenleri Volatile Components of Wormwood (*Artemisia absinthium* L .) Leaves, 8(2), 148–152.