

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Onur SEVİNDİK**

**BAZI ÖNEMLİ TÜRK (ÖKÜZGÖZÜ VE EMİR) VE İTALYAN  
(SANGIOVESE VE MOSCATELLO) ÜZÜM  
ÇEKİRDEKLERİNİN İKİ FARKLI EKSTRAKSİYON  
YÖNTEMİYLE YAĞLARININ ELDESİ VE AROMA  
PROFİLLERİNİN BELİRLENMESİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ADANA-2017**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ÖNEMLİ TÜRK (ÖKÜZGÖZÜ VE EMİR) VE İTALYAN  
(SANGIOVESE VE MOSCATELLO) ÜZÜM ÇEKİRDEKLERİNİN İKİ  
FARKLI EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE YAĞLARININ ELDESİ VE  
AROMA PROFİLLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Onur SEVİNDİK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu Tez 04/01/2017 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....  
Prof.Dr. Serkan SELLİ  
DANIŞMAN

.....  
Prof.Dr. Turgut CABAROĞLU  
ÜYE

.....  
Doç.Dr. Haşim KELEBEK  
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK  
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.**

**Proje No: FYL – 2016 - 6540**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZ

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI ÖNEMLİ TÜRK (ÖKÜZGÖZÜ VE EMİR) VE İTALYAN (SANGIOVESE VE MOSCATELLO) ÜZÜM ÇEKİRDEKLERİNİN İKİ FARKLI EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE YAĞLARININ ELDESİ VE AROMA PROFİLLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Onur SEVİNDİK**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Serkan SELLİ  
Yıl: 2017, Sayfa: 83  
Jüri : Prof. Dr. Serkan SELLİ  
: Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU  
: Doç. Dr. Haşim KELEBEK

Bu çalışmada, ülkemizin önemli şaraplık üzüm çeşitlerinden “Öküzgözü” ve “Emir” ve İtalya’nın “Sangiovese” ve “Moscatello” üzümlerinin çekirdek yağları elde edilmiş ve bu yağların aroma profilleri GC-MS yardımıyla belirlenmiştir. Üzüm çekirdeklerinden yağ eldesinde, çözücü destekli yarı-sürekli ekstraksiyon (Soxlet) ve çözücü destekli soğuk ekstraksiyon (soğuk metod) olmak üzere 2 farklı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada üzüm çekirdeklerinin yağ verimlilikleri soğuk yöntemde % 9.65 - 16.55 aralığında, soxhlet yönteminde ise % 11.53 – 15.77 aralığında belirlenmiştir. Elde edilen yağlarda GC-MS cihazı yardımıyla bir çok aroma maddeleri tanımlanmıştır. Öküzgözü üzüm çekirdeğinden soğuk yöntemle elde edilen yağda toplam 40, soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda ise toplamda 47 adet; Emir çekirdek yağlarında ise soğuk ve soxhlet yönteminde sırasıyla 43 ve 47 adet aroma bileşiği bulunmuştur. İtalya’nın siyah şaraplık Sangiovese üzüm çekirdeklerinde ise soğuk yöntem ile 40, soxhlet yöntemi ile 45 adet; beyaz Moscatello üzüm çekirdek yağından soğuk yöntemle 33, soxhlet yöntemiyle 34 adet aroma bileşiği bulunmuştur. Her iki yöntemde de dört farklı üzümde elde edilmiş çekirdek yağlarında en yüksek miktarlarda alkoller bulunmuş ve alkoller esterler takip etmiştir. Bu çalışmada, hem çekirdeklerin yağ veriminin, hem de çekirdek yağlarının aroma profillerinin, üzüm çeşidine ve kullanılan yağ ekstraksiyon metoduna bağlı olarak önemli farklılıklar gösterebildiği gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Üzüm çekirdeği yağı, Öküzgözü, Emir, Sangiovese, Moscatello, soxhlet, soğuk yöntem, aroma

## ABSTRACT

### MSc THESIS

**DETERMINATION OF OIL YIELDS AND AROMA PROFILES OF  
SOME TURKISH (OKUZGOZU AND EMIR) AND ITALIAN  
(SANGIOVESE AND MOSCATELLO) GRAPE SEED OILS  
EXTRACTED BY TWO DIFFERENT METHODS**

**Onur SEVİNDİK**

**ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING**

Supervisor : Prof. Dr. Serkan SELLİ  
Year: 2017, Pages:83  
Jury : Prof. Dr. Serkan SELLİ  
: Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU  
: Assoc Prof. Dr. Haşim KELEBEK

Grape seed oil (GSO) extracted from the seeds of grape (*Vitis vinifera* L.) berries is drawing attention of the food, cosmetic and nutraceutical industries with its healthy, delightful and nutritional nature. The present study was designed to investigate oil yields and aroma profiles of two Turkish (Okuzgozu and Emir) and two Italian (Sangiovese and Moscatello) varieties. Seed oils were investigated in detail for their aroma profiles. Extraction of aroma compounds was done by purge and trap method and they were investigated in detail with the help of GC-MS instrument. A total of 40 and 47 aroma compounds were found in Öküzgözü grape seed oil extracted by cold and Soxhlet methods respectively. It was found that 43 and 47 aroma compounds in the Emir grape seed oils extracted by cold and Soxhlet methods respectively. Meanwhile, Sangiovese grape seed oils extracted by cold and Soxhlet methods and total aroma compounds were 40 and 45 respectively. Moscatello grape seed oils extracted by cold and Soxhlet methods and total number of aroma compounds were found as 33 and 34 respectively. According to results; alcohols were dominating aroma group in each variety for both of two extraction methods. Esters were the following aroma group in each variety. Results showed that the yield and aroma profile of grape seed oils may vary depending on both variety and extraction method of the oil.

**Keywords:** Grape seed oil, Öküzgözü, Emir, Sangiovese, Moscatello, Soxhlet, cold percolation, aroma

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Üzüm (*Vitis vinifera* L.) meyve suyu ve özellikle şarap sektörünün en temel hammadde kaynağı, üzüm posası ise bu meyveyi işleyen işletmelerin ana atığı olarak bilinmektedir. Dünya’da yaklaşık 7 milyon hektar alanda, 58 milyon ton üretimiyle en çok yetiştirilen meyvelerden biri olan üzümün (FAO, 2014) işlenmesinden sonra, her hasat döneminde onlarca ton posa açığa çıkmaktadır. Sahip olduğu yağ asitleri, tokoller, proantosiyanidinler, steroller gibi zengin biyoaktif bileşenler üzüm posasını, günden güne önemi artan gıda, farmasotik ve kozmetik sektörleri için oldukça makul ve kazançlı bir hammadde haline getirmektedir (Demirtaş ve ark., 2013). Literatürde antioksidan, anti-inflamatuar ve antimikrobiyal özellikleri birçok kez bildirilen üzüm çekirdekleri (Oliveira ve ark., 2013; Sofi ve ark., 2015; Soto ve ark., 2015) üzüm posasının kuru ağırlık bazında %38 - 52’lik bir bölümünü oluşturmaktadır (Teixeira ve ark., 2014). Bu nedenle üzüm çekirdekleri ve ekstraktının değerlendirilmesi, atıkların geri dönüştürülmesi ekonomik açıdan önemli bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Barbieri ve ark., 2013). Üzüm üretimi için uygun ekolojik koşullara sahip ülkemizin (Semerci ve ark., 2015) artan üzüm üretim kapasitesiyle çekirdek yağı sektöründe söz sahibi ülkeler arasında yerini alması beklenmektedir. Bulundurdukları yağ miktarı, biyoaktif bileşenleri ve aroma profilleri elde edildikleri üzümün cinsine göre farklılıklar gösterebileceği için (Sabir ve ark., 2012; Fernandes ve ark., 2013) ülkemiz, sahip olduğu birçok farklı üzüm çeşidiyle üzüm çekirdeği yağı alanında gelişime açık bir ülkedir.

Hafif meyvemsi lezzeti, yüksek dumanlanma sıcaklığı (216.7 °C), iyi derecede sindirilebilir oluşu gibi birçok özelliğe sahip bu yağın biyoaktif bileşenleri üzerine birçok çalışma yapılmışken, aroma profilinin belirlenmesi üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmada, ülkemizin önemli şaraplık üzüm çeşitlerinden “Öküzgözü” ve “Emir” ve İtalya’nın yaklaşık 85,000 ha bağ alanıyla en çok üretimi yapılan

şaraplık siyah üzüm çeşidi Sangiovese (Vouillamoz ve ark., 2015) ile İtalya'nın beyaz şaraba işlenen en önemli üzüm çeşitlerinden biri olan Moscatello üzümlerinin çekirdek yağları elde edilmiş ve bu yağların aroma profilleri GC-MS yardımıyla belirlenmiştir. Üzüm çekirdeklerinden yağ eldesinde, çözücü destekli yarı-sürekli ekstraksiyon (Soxhlet) ve çözücü destekli soğuk ekstraksiyon (soğuk yöntem) olmak üzere 2 farklı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Üzüm çekirdeklerinin yağ verimleri soğuk yöntemde % 9.65 - 16.55 aralığında, soxhlet yönteminde ise % 11.53 – 15.77 aralığında belirlenmiştir. Elde edilen yağlarda GC-MS cihazı yardımıyla birçok aroma maddesi tanımlanmıştır. Öküzgözü üzüm çekirdeğinden soğuk yöntemle elde edilen yağda toplam 40, soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda ise toplamda 47 adet; Emir çekirdek yağlarında ise soğuk ve soxhlet yönteminde sırasıyla 43 ve 47 adet aroma bileşiği belirlenmiştir. İtalya'nın ünlü siyah şaraplık üzümü Sangiovese üzüm çekirdeklerinde ise soğuk yöntem ile 40 soxhlet yöntemi ile 45 adet; beyaz Moscatello üzüm çekirdeğinden soğuk yöntemle 33, soxhlet yöntemiyle 34 adet aroma bileşiği bulunmuştur. Her iki yöntemde de dört farklı üzümde elde edilmiş çekirdek yağlarında en yüksek miktarlarda alkoller bulunmuş ve alkoller esterler takip etmiştir. Bu çalışmada, hem çekirdeklerin yağ veriminin, hem de çekirdek yağlarının aroma profillerinin, üzüm çeşidine ve kullanılan yağ ekstraksiyon metoduna bağlı olarak önemli farklılıklar gösterebildiği gözlemlenmiştir.

Teknolojinin hızlı ilerleyişi ile, biyoaktif bileşenlere zarar vermeden daha hızlı ve verimli ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak, ileride yapılacak doğru yatırımlarla oldukça değerli bir atık olan üzüm çekirdeklerinin değerlendirilmesiyle çok daha önem kazanacağı düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince bana hayatın her alanında yol gösteren, beni destekleyen, bilgi ve deneyimlerini bana en iyi ve doğru şekilde aktarmaya çalışan, değerli danışman hocam Prof. Dr. Serkan SELLİ'ye,

Jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren ve eğitimime önemli katkıda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU'na ve Doç. Dr. Haşım KELEBEK'e,

Örneklerin temininde yardımlarını esirgemeyen Bologna Üniversitesi Ziraat Fakültesinden Prof. Dr. Adamo D. ROMBOLÁ ve Dr. Giuseppe BOMBAI'ye,

Ayrıca çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen ağabeyim Başar SEVİNDİK'e ve gıda yüksek mühendisleri Sara DOLĞUN'a, Duygu KESER'e ve Pelin SALUM ERBAY'a,

Emeği geçen diğer bölüm öğretim üyeleri ve Arş. Gör. Gamze GÜÇLÜ ve diğer araştırma görevlilerine,

Gıda Mühendisliği bölümündeki öğretim üyelerine, bu tezin yapılması için maddi destek sağlayan Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Öğrenim hayatım ve tez aşamam sırasında ilgi, sabır ve manevi desteklerinden dolayı sevgili annem Samiye SEVİNDİK'e ve babam Necati SEVİNDİK'e;

En içten teşekkürlerimi sunarım.

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>SAYFA</b>
ÖZ.....	I
ABSTRACT .....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	9
2.1. Üzüm çekirdeklerinin yağ verimi .....	9
2.2. Yağ asitleri bileşimi.....	12
2.3. Tokoller .....	17
2.4. Proantosiyanidinler.....	19
2.5. Aroma profili .....	20
3. MATERYAL VE METOT.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.2. Metot .....	26
3.2.1. Yağ ekstraksiyonu .....	26
3.2.1.1. Yarı-sürekli çözücü destekli yağ ekstraksiyon metodu .....	26
3.2.1.2. Çözücü destekli soğuk ekstraksiyon metodu .....	28
3.2.2. Aroma Maddeleri Ekstraksiyonu.....	29
3.2.2.1. Purge ve Trap aroma ekstraksiyon yöntemi .....	29
3.2.2.2. GC-FID, GC-MS koşulları .....	31
3.3. Aroma maddelerinin miktarlarının hesaplanması.....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Üzüm çekirdeklerinin yağ ekstraksiyonu verimleri.....	35

4.2. Çekirdek yağlarının aroma profilleri .....	36
4.2.1. Öküzgözü üzüm çekirdek yağının aroma profili .....	36
4.2.2. Emir üzüm çekirdek yağının aroma profili.....	42
4.2.3. Sangiovese üzüm çekirdek yağının aroma profili .....	47
4.2.4. Moscatello üzüm çekirdek yağının aroma profili.....	53
5. SONUÇLAR .....	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	83



## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 3.1. Soxhlet cihazı parametreleri.....	27
Çizelge 4.1. Öküzgözü üzümünün iki farklı yöntemle elde edilmiş çekirdek yağı aroma profili.....	38
Çizelge 4.2. Emir üzümünün iki farklı yöntemle elde edilmiş çekirdek yağı aroma profili.....	44
Çizelge 4.3. Sangiovese üzümünün iki farklı yöntemle elde edilmiş çekirdek yağı aroma profili.....	49
Çizelge 4.4. Moscatello çeşidi üzümlerin iki farklı yöntemle elde edilmiş çekirdek yağı aroma profili.....	55
Çizelge 4.5. Öküzgözü, Emir, Sangiovese ve Moscatello üzümlerinden Soğuk ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen çekirdek yağlarında tespit edilen aroma maddeleri.....	61
Çizelge 4.6. Öküzgözü, Emir, Sangiovese ve Moscatello üzümlerinden Soxhlet yöntemiyle elde edilen çekirdek yağlarında tespit edilen aroma maddeleri.....	65



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.1. Üzümün tanesinin boyuna kesiti .....	1
Şekil 1.2. Üzüm yetiştiriciliğinde önde gelen ülkelerin üretim miktarları .....	2
Şekil 1.3. cv. Sangiovese üzüm çekirdekleri .....	5
Şekil 2.1. Yağ asitlerinden oksidasyon sonucu çeşitli aroma maddelerinin oluşumu .....	21
Şekil 3.1. Sangiovese ve Moscatello üzümleri .....	26
Şekil 3.2. Yarı-sürekli çözücü destekli yağ ekstraksiyon metodu (Soxhlet cihazı) .....	28
Şekil 3.3. Vakum evaporatör .....	29
Şekil 3.4. Purge ve trap yöntemiyle aroma maddeleri ekstraksiyonu.....	30
Şekil 3.5. Vigreux kolon ile konsantrasyon işlemi .....	31
Şekil 3.6. Gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (GC-MS) cihazı .....	32
Şekil 4.1. Üzüm çekirdeklerinin yağ verimleri.....	35



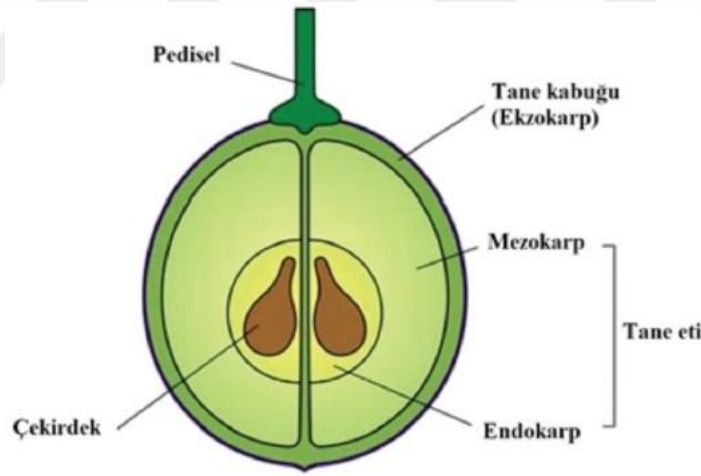
## SİMGELER VE KISALTMALAR

GC	: Gas chromatography (Gaz Kromatografisi)
MS	: Mass spectroscopy (Kütle Spektroskopisi)
FID	: Flame ionization detector (Alev iyonlaşma dedektörü)
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
mg	: Milligram
g	: Gram
kg	: Kilogram
°C	: Santigrat derece
HPLC	: High-performance liquid chromatography (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi)
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
dak	: Dakika
LRI	: Linear alıkonma indeksi
Ha	: Hektar



## 1. GİRİŞ

Asma, kökeni Anadolu ve Kafkasya'ya dayanan, eski çağlardan günümüze miras kalmış, tarih boyunca meyvelerinden çok farklı mamüller elde edilmiş bir ılıman iklim bitkisidir. Dünyada şu ana kadar tespit edilmiş 10000'in üzerinde meyve çeşidine sahip bu bitki, bu özelliğiyle diğer meyve türlerinden ayrılmaktadır (Semerci ve ark., 2015). Çeşitli iklim şartlarına ve farklı toprak yapılarına uyum sağlayabilen üzüm, birçok farklı şekilde değerlendirilebilme imkanına sahip olduğu için ülkemizde ve dünyada oldukça yaygın üretimi yapılan meyvelerden bir tanesidir. Üzüm tanesi, morfolojik olarak tane kabuğu (ekzokarp), tane eti (mezokarp ve endokarp) ve çekirdekler olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır (Şekil 1.1) (Kunter ve ark., 2013).



Şekil 1.1. Üzümün tanesinin boyuna kesiti (Conde ve ark., 2007; Kunter ve ark., 2013)

Yüksek besin değerine, çeşitli mineral maddelere, önemli biyoaktif bileşenlere, aroma maddelerine, antosiyaninlere, tanenlere, meyve asitlerine ve bol miktarda vitaminlere (özellikle A, B1, B2 ve C vitamini) sahip olması nedeniyle dünyada ve ülkemizde sıkça tüketilen meyvelerden biri olan üzüm (*Vitis vinifera*

L.), dünya üzerinde yaklaşık 7 milyon hektar alanda, yaklaşık 78 milyon tonluk üretim hacmiyle en yaygın yetiştiriciliği yapılan meyvelerden biridir (FAO, 2014). Dünyada toplam üretilen üzüm miktarının yaklaşık % 80'i şarap yapımında kullanılmaktadır (Brianceau ve ark., 2015).

Dünyada üzüm üretiminde lider konumdaki İtalya, 20 farklı bölgede 396 üzüm çeşidiyle dünya üzerindeki tüm bağ alanlarının tek başına % 16.31'ini barındırmaktadır. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi üzüm yetiştiriciliğinde İtalya'yı sırasıyla Fransa, Amerika Birleşik Devletleri, İspanya ve bu ülkeleri son 10 yıldaki atılımıyla Çin izlemektedir (FAO, 2014).



Şekil 1.2. Üzüm yetiştiriciliğinde önde gelen ülkelerin üretim miktarları (FAO, 2014)

Ülkemiz ise makul ekolojik ve iklim özelliklerinin bulunması nedeniyle, bağcılık alanında yaklaşık 3.65 milyon tonluk üretim kapasitesiyle dünyanın en önemli üzüm yetiştiricisi olan ülkelerden birisi haline gelmiştir. Türkiye, yaklaşık 600 bin hektarlık bağ alanı ile dünya sıralamasında 5., yaş üzüm üretiminde ise 6. sırada yer almaktadır (TÜİK, 2015). Bu üzümlerin yaklaşık % 42'si kuru üzüm

üretimi için, % 35'i sofralık tüketim için ve geri kalan % 15'i üzüm suyu, pekmez, pestil ve şarap ürünlerinin üretimi için kullanılmaktadır. Yaklaşık % 90'ı ihraç edilen çekirdeksiz kuru üzüm, ülkemiz için iç ve dış ticarete önemli bir yer tutarken, sofralık üzüm üretiminin yalnızca küçük bir bölümü ihraç edilmekte, çok büyük bölümü ise yurt içi piyasaya sunulmaktadır (Akgün ve Akgün, 2006: Gümüş ve Gümüş, 2008). Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın verilerinden ve şarap sektöründeki firmaların Tütün ve Alkol Piyasası Düzenleme Kurumu'na (TAPDK) yaptığı geri bildirimlerden faydalanılarak ülkemizde şaraba işlenenlerin toplam üretilen üzümlerin yaklaşık % 2.1'ine denk geldiği görülmektedir. Bu bildirimlerden elde edilen diğer veriler sonucunda ise, siyah şarap üretiminde Öküzgözü'nün 7.5 milyon kg ile en çok kullanılan üzüm çeşidi olduğu saptanmıştır. Bu üzüm gri puslu siyah rengi, elips şeklindeki iri taneleri, orta kalınlıktaki kabuğu ve tatlı aromasıyla özellikle Elazığ ve Malatya illerimizde yetiştirildiği bilinmektedir. Ülkemizde beyaz şaraplık üzümlerden ise en çok tercih edilen üzüm çeşitlerinin Sultani çekirdeksiz, Semillon, Narince ve yaklaşık 2.1 milyon kg ile Emir üzümü olduğu bildirilmiştir. Emir üzümü, özgün ince aroması, basık ve yuvarlak şeklindeki sulu ve tatlı taneleri ve serinletici lezzetiyle fark yaratan bir çeşittir. Genellikle Nevşehir, Kırşehir, Kayseri ve Niğde illerinde yetiştirilen bu özel üzüm sek şarap yapımında kaliteli şaraplar verdiği için sıklıkla tercih edilmektedir (Çelik ve ark., 2010).

Üzüm üretim hacminin arttığı ülkemizde ve dünyada her yıl hasat süresi boyunca milyonlarca ton üzüm posası ortaya çıkmaktadır. Şarap veya meyve suyu üretiminden geriye kalan bu posada kabuk ve çekirdeklerde bulunan önemli seviyede biyoaktif bileşikler kalmaktadır (Beveridge ve ark., 2005). Üzüm çekirdekleri (Şekil 1.3) bu posanın kuru ağırlık bazında % 38-52'lik önemli bir kısmını oluşturur (Schieber ve ark., 2002). Son yıllara kadar birçok şaraphane üzüm çekirdeklerini geri dönüştürülebilir atık olarak değerlendirmekten, günümüzde besin değeri oldukça yüksek olan bu çekirdeklerin üzüm çekirdeği yağı üreten fabrikalara veya yüksek antioksidan özelliğinden dolayı da kozmetik ve

farmasotik üretim yapan sektörler için ham madde olarak satmaya başlamışlardır (Fiori ve ark., 2007). Ayrıca sağlıklı üzümlerle kaliteli şarap üretimine artan ilgi, organik bağcılığın gelişmesi ve bu bağlardaki atıkların değerlendirilmesi için yeni fırsatlar yaratmaya başlamıştır (Parpinello ve ark., 2015). Organik bağlarda yetişen üzümlerden yapılan şarapların polifenolik bileşikler, antioksidan aktivitesi ve trans-resveratrol değerleri, geleneksel yöntemlerle yönetilen bağlarda yetişen üzümlerden yapılan şaraplara göre daha yüksektir. Benzer durumun, çekirdekler ve yağları içinde geçerli olması beklenmektedir (Bombai ve ark., 2016). Özellikle çeşitli fenolik bileşikler gibi birçok biyoaktif maddelerce zengin olmasıyla, üzüm çekirdeği yağı son yıllarda oldukça ilgi çeken bir bitkisel yağdır (Karaman ve ark., 2015). Meyve ve sebzelere kendine özgü aroma, renk, tat ve dokusal özellikler kazandıran bu bileşikler, bitki bünyesinde meydana gelen birçok metabolik olayda önemli roller üstlenmektedirler. Üzüm de, birçok sebze ve meyveye göre daha fazla fenolik bileşik içerdiğinden, araştırmalar üzüm ve üzümden üretilen ürünler üzerinde yoğunlaşmıştır. Son yıllarda, bu önemli bileşiklerin bitkilerden eldesi, antioksidan kapasiteleri, farklı bitki çeşitlerindeki fenolik maddelerin profilinin belirlenmesi ve sağlık alanı gibi farklı yönlerde araştırmaların konusu olmuştur. Doğal antioksidanların kaynağı olarak nitelendirilen gıda sanayisinin atık ürünleri (çekirdekler, kabuklar, saplar, gövde ve yapraklar gibi) üzerine ilgi giderek artmaktadır (Pehlivan ve Uzun, 2015). Bu durumdan dolayı, üzüm çekirdeklerinin değerlendirilmesi ekonomik açıdan önemli bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Matthäus, 2008).

Üzüm çekirdekleri yaklaşık olarak % 7 - 20 oranında yağ içermekte, geri kalanını kuru bazda, % 35 fiber yapı, % 29 ekstrakte edilebilir bileşikler (fenolikler dahil), % 11 proteinler, % 3 mineraller ve % 7 su oluşturmaktadır (Matthäus, 2008). Hafif meyvemsi lezzeti, yüksek dumanlanma sıcaklığı (216,7°C), iyi derecede sindirilebilir oluşu ve kızartma yağı olarak kullanıldığında viskozitesinde önemli derecede bir artış gerçekleşmemesi, yüksek kalitedeki bir üzüm çekirdeği yağını karakterize eden özelliklerdir (Matthäus, 2008; Pardo ve ark., 2009:

Hanganu ve ark., 2012). Ekstraksiyon yönteminin etkisinin yanı sıra içerdikleri yağ miktarı, (Sabir ve ark., 2012; Fernandes ve ark., 2013) ve sahip oldukları aroma profilleri, buldukları üzümün çeşidine göre de farklılıklar göstermektedir (Bail ve ark., 2008; Yalçın ve ark., 2016). Üzüm çekirdeklerinin biyoaktif bileşenleri üzerine birçok çalışma yapılmışken (Matthäus, 2008; Rubio ve ark., 2009; Sabir ve ark., 2012; Fernandes ve ark., 2013; Karaman ve ark., 2015), bu yağın aroma profilinin belirlenmesi üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Bail ve ark., 2008; Karaman ve ark., 2015; Yalçın ve ark., 2016).



Şekil 1.3. cv. Sangiovese üzüm çekirdekleri

Gıdalarda kaliteyi belirleyen ve tüketici tercihiinde temel rol oynayan en önemli faktör duyuşal özelliklerdir. Duyusal özellikler içerisinde kalite üzerine tat ve aromanın çok önemli bir yeri vardır. Aroma maddeleri tüketici tarafından burun ve geniz yoluyla algılanır ve tüketicinin lezzet kriterleri üzerinde etkili olurlar. Bir ürünün aroması, duyuşal analiz ile belirlenebilmektedir fakat bu değerlendirme subjektif olduğu için sonuçlarda her zaman için hata payı bulunmaktadır. Bu nedenle, aroma maddelerinin kalitatif ve kantitatif olarak güvenilir bir şekilde

belirlenmesi için gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi gibi hassas enstrümantal cihazlar kullanılmalı, ardından sonuçlar duyu analizler ile de desteklenmelidir (Engel ve ark., 1999).

Bir çok gıdada aroma maddelerinin iz miktarlarda bulunması, bunların belirlenmesinde güvenilir ve çok duyarlı analiz yöntemlerinin kullanılmasını gerektirir. Gıda alanındaki biyolojik ve kimyasal materyaller, moleküler ağırlığı, polaritesi ve uçuculuğu bakımından çok çeşitlilik gösteren bileşiklerden oluşur. Bu kompleks örnekler içindeki uçucu olmayan organik bileşiklerden uçucu bileşiklerin ayrılmasının en hızlı ve temiz yöntemlerinden bir tanesi tepe boşluğu yöntemidir, statik ve dinamik olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik tepe boşluğu tekniği, örnekten ayrılan uçucu bileşiklerin tepe boşluğunda, örnek matrisinin tamamen dışında, taşıyıcı gaz dolaşımı yardımıyla toplanmasını sağlayan, örnek miktarındaki verimi ve hassasiyeti arttırmak için geliştirilmiş bir tekniktir. Statik tepe boşluğundaki gibi kapalı bir kaptaki bir denge oluşturmak yerine, örnek ısıtılıp, tepe boşluğu kısmı sürekli bir şekilde örneğin bulunduğu vialden tuzağa doğru tahliye edilir (Wampler, 2002). Bir gıdanın sahip olduğu aroma maddeleri belirlenirken ilk aşama, aroma maddelerinin üründen uygun bir ekstraksiyon yöntemiyle alınmasıdır. Daha sonra elde edilen çözgen ve aroma maddeleri karışımındaki çözgenin, hassas bir konsantrasyon ile aroma kayıpları olmadan ekstrakttan mümkün olduğunca uzaklaştırılmalıdır. Bu yüzden aroma maddelerinin analizinde özellikle ekstraksiyon yönteminin seçimi en hassas noktadır (Ebeler ve ark., 2000). Zaten uçucu halde bulunan aroma maddelerinin ekstraksiyon sırasında yüksek oranda kaybolmaması için, hem çekirdeklerden yağın eldesinde hem de elde edilen yağdan aroma maddelerinin ekstraksiyonunda sıcaklığı düşük tutmak oldukça önemlidir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda uygulanabilecek yağ ekstraksiyon yöntemleri (soğuk pres yöntemi, çözücü destekli soğuk ekstraksiyon, enzim destekli sulu ekstraksiyon, ultrases destekli ekstraksiyon vb.) aroma kayıplarının engellenmesi için daha uygundur.

Üzüm çekirdeği yağından aroma maddelerinin ekstraksiyonu için ise, az miktarda örnek gereksinimi ve düşük sıcaklıklarda da uygulanabilirliği nedeniyle bir çeşit dinamik tepe boşluğu yöntemi olan “Purge & Trap” yöntemi en uygun yöntemlerden biridir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizin önemli şaraplık üzüm çeşitlerinden “Öküzgözü” ve “Emir” ve İtalya’nın yaklaşık 85,000 ha bağ alanıyla en çok üretimi yapılan şaraplık siyah üzüm çeşidi Sangiovese (Vouillamoz ve ark., 2015) ile İtalya’nın beyaz şaraba işlenen en önemli üzüm çeşitlerinden biri olan Moscatello üzümünün çekirdek yağları elde edilmesi ve bu yağların aroma profilleri GC-MS yardımıyla belirlenmesi amaçlanmıştır. Üzüm çekirdeklerinden yağ eldesinde, soxhlet ve soğuk yöntem olmak üzere 2 farklı ekstraksiyon yöntemi kullanılmasında, ısı işlem uygulamasının yağ verimi ve aroma profilleri üzerine etkilerini gözlemlemek amaçlanmıştır.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Üzüm çekirdeklerinin yağ verimi

Literatürde üzüm çekirdeklerinin cinsine bağlı olarak % 7 - 20 oranında yağ içerdiği bildirilmiştir (Matthäus, 2008).

Palma ve Taylor (1999), Chardonnay çeşidi beyaz üzümlerle yaptıkları çalışmada, süper kritik sıvı ekstraksiyonu yöntemiyle üzüm çekirdeği yağı elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda bu yöntemle çekirdeklerden % 10.6 oranında yağ elde etmişlerdir. GC-MS cihazı kullanarak yaptıkları analizlerde yağda alifatik aldehitler, yağ asitleri ve türevleri, steroller olmak üzere yağda bulunan üç temel grubu tespit etmişlerdir.

Beveridge ve ark. (2005) 8 farklı üzüm çeşidinin çekirdek yağları üzerine yaptıkları çalışmada, Goldfisch ve süper kritik sıvı yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle üzüm çekirdeği yağı elde etmişler ve bu yağların fitosterol ve yağ asiti bileşimlerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda petrol eteriyle gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen yağ oranları, % 6.71 ile % 11.17 arasında değişmiştir. Bu yöntemde en yüksek yağ oranı Cabernet Sauvignon üzüm çeşidinin çekirdeklerinde, en düşük yağ oranı ise Barbera çeşidinde gözlemlenmiştir. Süper kritik sıvı yönteminde ise Gamay ve Barbera çeşitlerinde sırasıyla elde edilen yağ oranları % 5.85 - 6.14 ile en düşük değerler olarak belirlenmişken, örnekler arasından en yüksek oranda yağ içeriğine sahip üzüm çeşidinin ise % 13.6 ile Cabernet Sauvignon olarak belirlemişlerdir. Çalışmada süper kritik sıvı yöntemiyle ekstrakte edilen diğer üzüm çeşitlerinde bulunan yağ oranları sırasıyla şu şekildedir, Malbec % 9.36; Syrah % 10.8; Merlot % 10.5; Cabernet Franc % 10.7, ve Pinot Noir % 10.7.

Campos ve ark. (2008) Cabernet Sauvignon üzüm çeşidinden elde edilen çekirdeklerle yaptıkları çalışmada, Soxhlet, soğuk yöntem ve süper kritik sıvı destekli ekstraksiyon olmak üzere üç ayrı yöntemle ve farklı çözümler yardımıyla üzüm çekirdeği yağı elde etmişler ve bu yağların serbest radikal süpürme

kapasitelerini belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda en yüksek verimde yağ ekstraksiyonu etanol çözügeninin kullanıldığı Soxhlet yönteminde % 13.2 ile gerçekleşmişken, süper kritik sıvı yönteminde ise etanolün çözügen olduğu örneklerde % 9.2'lik bir verim sağlanabilmiştir. Çalışma sonucunda ulaşılan bir başka önemli değer ise, en yüksek antioksidan aktivite kapasitesinin etil asetat çözügeni kullanılarak elde edilen ekstraktlara ait olduğudur.

Pardo ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada İspanya'da yetiştirilen Monastrell, Garnacha, Tintorera, Syrah ve Petit Verdot çeşidi üzümlerden mekanik dışı öğütücü sistemiyle elde edilen çekirdek yağlarında yapılan çalışmada her çeşitten yaklaşık olarak % 7 verimle yağ elde etmişlerdir.

Da Porto ve ark. (2013) yaptıkları bir çalışmada, farklı oranlarda ultrases uygulamasının toplam ekstrakte edilebilir yağ verimine ve her bir yağ asidine olan etkisi, geleneksel bir metot sayılan soxhlet uygulamasının etkisi ile kıyaslanmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre Soxhlet ekstraksiyonu ile % 14.64 verimle yağ eldesi gerçekleşmişken, üç farklı dozda ultrasese maruz kalmış örneklerin yağ verimleri % 11.42 ile % 14.08 arasındadır. Ultrases destekli yağ ekstraksiyonu, diğer çözücü destekli ekstraksiyonlara kıyasla çok daha kısa sürelerde gerçekleştirilirken, verimde önemli derecede bir azalmaya neden olmamaktadır. Mekanik nitelikte bir enerji biçimi olan ultrases, ısıl olmayıp, etkili ve emniyetli bir şekilde hücre duvarlarını parçalayabilme özelliğiyle yağ ekstraksiyonlarında sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemin biyolojik dokular, mikroorganizmalar, et üzerine etkileri ve ekstraksiyon yöntemi olarak kullanılabilirliği üzerine de Bayraktaroğlu ve Obuz 2006'da bir bildiri makalesi yayınlamışlardır.

Sabir ve ark. (2012) 17'si *Vitis vinifera* L., bir tanesi *Vitis labrusca*, bir diğeri *Vitis vinifera x Vitis labrusca* ve iki farklı Amerikan asma anacı olan *Vitis vinifera x Vitis berlandieri* ve *Vitis berlandieri x Vitis riparia* cinsi üzümlerin çekirdekleriyle yaptığı kapsamlı çalışmada, tüm örneklerden üzüm çekirdek yağları n-hekzan çözügeni yardımıyla soxhlet yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve çekirdeklerin içerdiği yağ oranları tespit edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, İtalya (V.

*vinifera*) ve Isabella çeşitlerinin sırasıyla % 22.37 ve % 21.44 yağ oranlarıyla 21 üzüm çeşidi arasında en yağlı çekirdeğe sahip olan iki üzüm çeşidi olurken, Perle de Csaba (*V. vinifera*) çeşidi üzümün çekirdekleri % 7.32 ile en düşük yağ oranına sahip olan çekirdek olduğu bildirilmiştir.

Demirtaş ve ark. (2013) ülkemizde Mardin ve Batman illerinde yetiştirilen 7 farklı üzüm çeşidiyle yaptıkları çalışmada (Atfi, Mazruna, siyah Kerküş, Zeyti, Verdani, Karfoki ve Kerküş), mekanik presleme yöntemiyle bu üzümlerden çekirdek yağları elde etmişlerdir. Çalışılan üzüm çeşitleri arasında, çekirdeğinden en fazla yağ elde edilen cinsin % 20.71 ile Karfoki ve en düşük yağ içeriğine sahip üzüm çeşidinin ise % 13.53 olduğu bildirilmiştir.

Fernandes ve ark. (2013) Portekize ait 10 farklı üzüm çeşidinin çekirdeklerinden petrolü eter çözgeni yardımıyla Soxhlet metodu kullanarak üzüm çekirdeği yağı ekstraksiyonu gerçekleştirmiş ve bu yağlarda yağ asiti bileşimlerini, E vitamini içeriklerini ve antioksidan kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda en düşük yağ verimini Marufo çeşidinde % 3.95 ve en yüksek yağ verimini Touriga Francese çeşidinde % 12.40 olarak belirlemişlerdir.

Malićanın ve ark. (2014), üzümlerin şaraba işlenmesi sırasında fermentasyonun üçüncü gününde ayırıp kuruttukları çekirdeklerle yaptıkları çalışmada, farklı sürelerde ultras destekli ekstraksiyon ve hekzan çözgeni kullanılarak soxhlet yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle yağ elde edilmiştir. Çalışmada, en yüksek verimin ekstraksiyon için Soxhlet aparatı kullanılan üzüm çekirdeklerine ait olduğu görülmüştür (% 11.25 ± 0,14). Farklı sürelerde yapılan ultras uygulamasında ise, ultras maruz kalma süresiyle ekstrakte edilebilen yağ oranının doğru orantılı olarak arttığı bildirilmiştir. Ultrasona 15 dakika maruz bırakılan örneklerden ekstrakte edilebilen yağ miktarı % 6.61 ± 0.1 iken, 135 dakika ultrasona maruz bırakılan örneklerin ekstrate edilebildiği yağ miktarı % 8.39 ± 0.03 olarak tespit edilmiştir.

Samaram ve ark. (2014), papaya tohumlarındaki uçucu yağların ekstraksiyon yöntemleri olarak ultras destekli ekstraksiyon ile Soxhlet yöntemini

karşılaştırmışlardır. Sonuçta, istenilen fizikokimyasal özelliklerin sağlanmış olması, stabil olması ve ekstraksiyonun kısa sürede verimli bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı ultrases destekli yöntemin, çözücü ekstraksiyonuna göre oldukça avantajlı olduğu tespit edilmiştir.

Lachman ve ark. (2015) 23 farklı üzüm çeşidinde çekirdek yağı ekstraksiyonunu n-hekzan çözgeni yardımıyla Soxhlet düzeneğinde gerçekleştirmişlerdir. GC-FID cihazı yardımıyla örneklerin yağ asiti bileşimleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda, 23 çeşitten elde edilen yağların ortalama yüzdesi kuru bazda %  $11.60 \pm 0.33$  gram olarak saptamışlardır. En düşük yağ oranı %  $3.91 \pm 0.04$  g Zenit çeşidinde, en yüksek yağ oranı ise %  $17.32 \pm 0.11$  ile Chardonnay çeşidinde belirlenmiştir.

Shiozaki ve Murakami (2016) *V. coignetiae* (Coignetiae), *V. ficifolia ganebu* (Ganebu), *V. vinifera* (Merlot) ve *V. labrusca* (Muscat Bailey A) olmak üzere dört farklı cins üzümün ben düşme ve olgunluğunu tamamladığı evrelerde hasat ettikleri örneklerde, soğuk yöntem kullanılarak yağ oranlarını araştırmışlardır. Çalışma sonucunda ben düşme evresinde en yüksek yağ oranının % 10.9 ile Merlot çeşidine ait olduğu, ancak devam eden olgunlaşma evrelerinde Merlot çeşidi üzümün çekirdeklerindeki yağ oranının değişmediği gözlemlenmiştir. Ancak Merlot çeşidinin aksine, Muscat Bailey A ve Coignetiae çeşitlerinde olgunlaşma ile birlikte çekirdekteki yağ oranı doğru orantılı bir şekilde artmış ve Muscat Bailey A'da % 9.0'dan % 11.5'e, Coignetiae'de ise % 10.5'ten % 11.5'e yükselmiştir. Çalışmada her iki olgunlaşma evresinde de en düşük yağ oranını sahip üzüm çeşidi Ganebu olarak bildirilmiştir.

## 2.2. Yağ asitleri bileşimi

*Vitis vinifera* ve *Vitis labrusca* familyalarındaki farklı cins üzümlerden elde edilmiş çekirdeklerin yağlarıyla yapılmış çalışmalarda, yağ bileşiminde çeşitli yağ asitlerinin bulunduğu ve bunların içinde en yüksek miktarda bulunanının linoleik asit (% 72 - % 68) olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, linoleik asit miktarı

üzümün her olgunlaşma evresinde diğer yağ asitlerine göre en baskın olsa da, farklı olgunlaşma evrelerinde farklı oranlarda bulunduğu tespit edilmiştir (Gallander ve Peng, 1980; Matthäus, 2008; Rubio ve ark., 2009; Bombai ve ark., 2016).

Rubio ve ark. (2009) üzüm çekirdek yağında ilk ben düşme evresinde % 72 ile en dominant yağ asitinin linoleik asit olduğunu, olgunlaşma sırasında giderek miktarının azaldığını ve hasat dönemine gelindiğinde ise % 68'e kadar düştüğünü bildirmişlerdir. Bu azalmanın, lipoksigenaz enziminin linoleik asiti hidroperoksitlere dönüştürerek uçucu esterleri oluşturduğu reaksiyonlardan kaynaklanığı açıklanmıştır. Daha sonra bu hidroperoksitler, hidroperoksit liyaz (HPL) enzimiyle, çimensi aromalar veren hekzanallere dönüşmektedir (Deluc ve ark., 2009). Üzüm çekirdeği yağında yüksek oranlarda bulunan linoleik asit, literatürde kardiyovasküler problemlerin koruyucusu olarak da değerlendirilmiştir (Lachman, 2015).

Üzüm çekirdek yağında linoleik asitten sonra major miktarlarda bulunan yağ asitleri sırasıyla, oleik, palmitik ve stearik asittir. (Rubio ve ark., 2009; Bombai ve ark., 2016). Yapılan çalışmalarda minör miktarlarda tespit edilmiş bazı yağ asitleri ise; linolenik, araşidik, gadoleik, miristik, palmitoleik, margarik, margaroleik, behenik, vakkenik ve kaprilik asittir (Beveridge ve ark., 2005; Crews ve ark., 2006; Rubio ve ark., 2009; Pardo ve ark., 2009; Lutterodt ve ark., 2011; Fernandes ve ark., 2013; Bombai ve ark., 2016). Öte yandan, üzüm çekirdeği yağında yapılan çalışmalarda, üzümlerin cinsine bağlı olarak da, yağlarındaki yağ asitleri çeşitlerinin ve miktarlarının farklılıklar gösterdiği vurgulanmaktadır (Beveridge ve ark., 2005; Fernandes ve ark., 2013; Bombai ve ark., 2016).

Cao ve Ito'nun 2003'te yaptığı çalışmada, 4'er gramlık öğütülmüş üzüm çekirdeklerinden süper kritik sıvı yöntemi ile yağlarını ekstrakte etmişlerdir. Bu ekstraksiyon yönteminde, yağ bileşimi üzerine etki eden basınç, sıcaklık ve partikül büyüklüğü baz alınmak suretiyle birer saatlik statik ve dinamik ekstraksiyonun ardından toplanan ekstraktlar analiz edilmiştir. Deneyler sonucunda basıncın en önemli parametre olduğu, yüksek basınçlarda yağ veriminin arttığı gözlenirken,

sıcaklığın verim üzerinde önemli bir katkısı olmayıp partikül büyüklüğü azaldıkça yağ veriminin arttığı ama 20-40 meş'den sonra tekrar azalmaya başladığı tespit edilmiştir. 30 MPa, 35°C ve 20-40 meş partikül büyüklüğünde ise ekstraksiyon işlemi için optimum noktaya ulaşılmıştır. HPLC analizleri yağın baskın olarak dört farklı temel yağ asidini (linoleik, oleik, palmitik ve stearik) içerdiğini göstermiştir. Süperkritik karbondioksit (SC-CO<sub>2</sub>) modifiyer olarak % 10 etanol ilave edildiğinde ise yağ verimi, saf CO<sub>2</sub> ile elde edildiğinden % 4 daha fazla olmuş, buna karşılık yağın rengi sarıdan yeşilimsi sarıya doğru değişmiştir.

Gölükçü ve ark. (2005), yağlı tohumlardan olan nar çekirdeği yağının bazı fizikokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada, ülkemizde en yaygın olarak yetiştirilen çeşit olan Hicaz çeşidinin çekirdekleri kullanılmıştır. Çekirdek yağının, kırılma indisi, yağ asitleri dağılımı, kuru madde, protein, yağ, kül ve külü oluşturan mineral maddelerden fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum, sodyum, demir, bakır, çinko ve mangan miktarları analiz edilmiştir. Araştırmacılar nar çekirdeği yağında palmitik (% 4.62), stearik (% 2.77), oleik (% 6.83), linoleik (% 5.81), araşidik (% 1.14) ve punikik asit (% 78.83) olmak üzere toplam 6 yağ asidinin baskın olduğu tespit etmişlerdir.

Crews ve ark. 2006'da yaptığı çalışmada, İtalyan, Fransız ve İspanyol üzümlerin çekirdek yağlarının bazı biyoaktif bileşiklerinin karakterize etmişler ve sterol, steradien, yağ asiti, triaçilgliserol, tokoferol ve tokotrienol kompozisyonları üzerine çalışmışlardır. Sonuçta, diğer benzer çalışmalarda olduğu gibi en baskın yağ asidinin üç farklı ülkeden toplanan örneklerde de linoleik asit olduğu (% 61.3 - 74.6) tespit edilmiş, major oranlarda bulunan diğer yağ asitleri ise sırasıyla oleik (% 14.0 - 20.9), palmitik (% 6.6 - 11.6) ve stearik asit (% 3.5 - 5.4) olduğu rapor edilmiştir. Bunların yanı sıra örneklerde minör miktarlarda linolenik, araşidik, miristik, pentadekanoik, palmitoleik, margarik, margaroleik, behenik, eikosenoik asit tespit edilmiştir.

2006 yılında yapılan başka bir çalışmada ise "Cinsault" üzümlerinin çekirdeklerinden yağ ekstraksiyonu süperkritik akışkan ortamda yapılmış; basınç,

sıcaklık ve modifiyer konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine olan etkileri araştırılmış ve sonuç olarak saf CO<sub>2</sub> ortamında 100-120 bar basınç ve 40-50°C sıcaklık aralığında, 1-4 saat süresince gerçekleştirilmesine rağmen elde edilen yağ miktarı veriminin düşüklülüğü modifiye çözücü kullanılarak aşılmış, maksimum yağ verimine % 30 metanol ilavesiyle ulaşılmıştır. Yağ asitleri bileşimi GC-MS’de standart yağ asidi analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçta, en baskın olarak linoleik asit, daha sonra sırasıyla oleik, palmitik ve stearik asitler major miktarlarda,  $\gamma$ -linoleik, behenik, linolenik, palmitoleik ve miristik asitler de minör miktarlarda tespit edilmiştir. Sonuçlara göre üzüm çekirdeği yağında bulunan doymamış yağ asidi miktarının, literatürde belirtildiği gibi yağın yaklaşık % 70’ini oluşturduğu gözlemlenmiştir (Akgün ve Akgün, 2006).

Tangolar ve ark. (2009) 7 farklı üzüm çeşidi (Alphonse Lavalée, Muscat of Hamburg, Alicante Bouschet, Razakı, Narince, Öküzgözü ve Horoz karası) ve iki farklı asma anacında (Cosmo 2 ve Salt creek) yaptıkları çalışmada, çekirdek yağları Soxhlet yöntemiyle elde edilmiş ve elde edilen yağların yağ asitleri bileşimi ve mineral analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda; doymuş yağ asiti miktarı (SFA) % 12.01 - 15.10, tekli doymamış yağ asiti miktarı (MUFA) % 18.19 - 23.29 ve çoklu doymamış yağ asiti miktarı (PUFA) % 62.88 - 69.49 olarak bildirilmiştir. Öte yandan, analiz edilen yağlarda en yüksek miktarlarda bulunan yağ asitlerinin üzüm çeşidine ve olgunlaşmasına bağlı olarak % 62.53 - 69.24 değerleri arasında değişen linoleik asit olduğu, bu bileşiği % 18.14 - 22.88 ile oleik asit, % 7.96 - 10.01 ile palmitik asit ve % 3.14 - 4.40 ile stearik asit’in takip ettiği bildirilmiştir.

Lutterodt ve ark. 2011’de yaptığı çalışmada, “Chardonnay, Muscadine, Ruby red ve Concord” cinsi üzümlerden soğuk presleme yöntemiyle üzüm çekirdeği yağları elde edilmiş, bu yağların yağ asiti içerikleri, oksidatif stabilitesi, antioksidan ve antiproliferatif özellikleri araştırılmış ve bu alandaki yapılan diğer çalışmalara benzer olarak linoleik asit en baskın bulunan yağ asiti olarak (% 66.0 - 75.3) belirlenmiştir.

Bazı yağ asitleri ve bunlarda meydana gelebilecek değişimler, yağın en önemli kalite parametrelerinden biri olan aromasını olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilir. Daha önce belirtildiği gibi, özellikle “lipoksigenaz” enzimi, linoleik ve linolenik asit gibi cis-1,4 pentadien ünitelerini ihtiva eden yağ asitlerinin veya lipidlerin moleküler oksijen ile oksidasyonunu sağlayan spesifik enzim grubudur. Oksidasyon sonucunda hidroperoksitler meydana gelmektedir (Shiiba ve ark., 1991). Doymamış yağ asitleri bakımından zengin olan yağlar, lipoksigenaz aktivitesi için substrat oluştururlar (Bhirud ve ark., 1993). Lipoksigenazlar kendi normal substratları olan doymamış yağ asitlerini peroksidasyona uğrattırırken aynı anda ksantofil ve lütein başta olmak üzere karotenoidlerin de dolaylı oksidasyonuna (ko-oksidasyon) neden olarak rengin açılmasına yol açmaktadır.

Literatürde üzüm çekirdeği yağının yağ asiti profilleri üzerine yapılan araştırmalardan yola çıkarak, hem çekirdek yağının elde edildiği üzümlerin cinslerinin, hem de ekstraksiyon yöntemlerinin yağ asidi dağılımlarına olan etkisinin oldukça değişken olduğu bildirilmektedir. Yağ asitleri arasında en yüksek miktarlarda gözlemlenen ve lipoksigenaz enzim aktiviteleriyle yağda bazı olumsuz aromalar da meydana getirebilen linoleik asit miktarının, hem üzümün cinsine hem de ekstraksiyon yöntemine göre farklılıklar gösterdiği literatürde görülmektedir (Azmir ve ark., 2013).

2013 yılında Demirtaş ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, ülkemizin Doğu Anadolu Bölgesi’nden temin edilmiş 7 farklı üzümün çekirdek yağları elde edilmiş ve bu yağların yağ asiti bileşimleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen verilere göre, her çeşitte en yüksek miktarda bulunan yağ asitlerinin sırasıyla linoleik asit (18:2ω6, % 56.38 - 68.56), oleik asit (18:1ω9, % 16.45 - 29.38), palmitik asit (16:0, % 8.19 - 9.44) ve stearik asit (18:0, % 3.74 - 4.98) olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada az miktarlarda tespit edilmiş diğer yağ asitleri ise araşidik asit (20:0), α-linolenik asit (18:3ω3), eikosenoik acid (20:1ω9), palmitoleik asit (16:1), miristik asit (14:0), ve heptadekanoik asit (17:0) olduğu vurgulanmaktadır.

Yalçın ve ark. 2016'da ülkemizin Manisa ilinden temin edilen Cabernet, Gamay, Kalecik Karası, Öküzgözü ve Senso çeşidi üzümün çekirdek ve çekirdek yağlarının bazı biyoaktif bileşiklerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, yağ asiti grupları arasında çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) her örnekte en yüksek miktara sahip olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca yağlarda GC-MS cihazı yardımıyla yağlarda 27 uçucu bileşik belirlemişlerdir. Bu bileşikler arasında izoamil asetat ve etil oktanoat çeşitleri arasında bulunan en baskın bileşikler olarak bildirmişlerdir.

### 2.3. Tokoller

Üzüm çekirdekleri, içeriğinde kimyasal isimleri tokoller olarak geçen, genel isimleri E vitamini olarak adlandırılan (Sabir ve ark., 2012) tokoferoller ve tokotrienoller gibi yağın oksidasyonunu önleyici bazı bileşikler bulundurlar (Crews ve ark., 2006; Horvath ve ark., 2006; Sabir ve ark., 2012; Bombai ve ark., 2016).

Tokoferoller, farklı biyolojik aktivite gösteren 8 farklı vitamerin birleşiminden meydana gelirler. Rafinasyon işlemi yağda birçok bileşiğin kaybolmasına neden olsa bile, rafine edilmiş üzüm çekirdeği yağında tokoferoller önemli bir E vitamini kaynağı olarak bulunurlar (Beveridge ve ark., 2005) Literatürde tokoferollerin üzüm çekirdeği yağında 240 ile 410 mg/kg aralığında bulunduğu belirtilmiştir (Codex Alimentarius, 2001). Yağlarda tokoferol tayini genellikle bir miktar çözenle çözdürülen ekstraktın filtrelenip HPLC cihazına enjeksiyonu ile yapılır (Gómez-Caravaca ve ark., 2010).

Tokotrienoller, genellikle üzüm çekirdeğinde tokoferollere göre miktarsal olarak daha düşük seviyede bulunurlar. Ayrıca tokoferoller hücrelere yayılmış halde bulunurken, tokotrienoller genellikle endospermde bulunurlar. Üzümün olgunlaşması süresince tokoferol miktarında azalma gözlemlenirken, tokotrienol miktarı çekirdeğin olgunlaşmasıyla doğru orantıda seyreder. Üzüm çekirdeği yağında, tokoferoller genelde  $\alpha$ -formda bulunur ve tokotrienoller ise genellikle  $\gamma$ -formda bulunurlar (Horvath ve ark., 2006; Lutterodt ve ark., 2011). Üzüm

çekirdeklerinde bulunan tokollerin miktarları da yağ asitleri gibi hem üzümün cinsine (Crews ve ark., 2006; Lutterodt ve ark., 2011), hem de olgunluk evrelerine göre (Bombai ve ark., 2016) farklılık gösterebilirler. Tokoferoller ışığa ve oksijene oldukça hassas oldukları için yağın ekstraksiyonu sırasında veya yağda tokoferol analizleri sırasında oldukça hassas çalışılmalıdır (Beveridge ve ark., 2005). Tokollerin analizlerinde, ekstraksiyon metodunun da etkisi olduğu bildirilmektedir (Oomah ve ark., 1998).

Lachman ve ark. (2013) altı siyah altı beyaz üzüm çeşidinin çekirdek yağlarını belirledikleri çalışmada, çekirdeklerin içerdikleri yağ miktarları belirlenmiş ve bunun yanı sıra toplam fenol, tokoferol ve bazı önemli elementlerin analizi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada, çekirdeklerde en yüksek miktarlarda bulunan bileşiğin  $\gamma$ -tokotrienol olduğu (46.31 mg/kg), daha sonra ise  $\alpha$ -tokotrienol'ün (20.00 mg/kg) ve  $\alpha$ -tokoferol'ün (12.45 mg/kg) bulunduğu bildirilmiştir.

Tangolar ve ark. (2011) *Vitis vinifera* (Alphonse Lavalleyé, Early Cardinal, Muscat of Hamburg, Muscat of Alexandria, Razaki, Trakya ilkeren, Yalova incisi, Cabernet Sauvignon, Carignane, Chardonnay, Kalecik karası, Monte Puliciano, Semillon, Shiraz) ve *Vitis labrusca* (Isabella) cinslerine ait üzümün çekirdeklerinden elde ettikleri ekstraktlarda, HPLC cihazı yardımıyla tokoferol analizleri yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda elde edilen verilere göre, üzüm çekirdeklerinde en yüksek miktarda bulunan tokoferol formunun  $\alpha$  formu olduğu (4.69 - 24.32 mg/kg) bildirilmiştir.  $\alpha$  Formunu 0.463 - 3.368 mg/kg ile  $\gamma$  formu ve 0.018 - 0.309 mg/kg ile  $\Delta$  formu takip etmektedir. Çalışmada ayrıca başta Alphonse Lavalleyé çeşidinde olmak üzere bazı çeşitlerde çok az miktarda tokoferolün  $\beta$  formu da tespit edilmiştir. Çeşitler arasında en yüksek toplam tokoferol içeriği yaklaşık 25.86 mg/kg ile Trakya İlkeren çeşidinde belirlenmişken, Razaki çeşidi yaklaşık olarak içerdiği 25.50 mg/kg toplam tokoferol miktarıyla ikinci sırada olduğu bildirilmiştir. Çeşitler arasında en düşük tokoferol miktarları 6.048 mg/kg ve 6.175 mg/kg ile sırasıyla Semillon ve Chardonnay çeşitlerinde belirlenmiştir.

Shiozaki ve Murakami (2016) *V. coignetiae* (Coignetiae), *V. ficifolia ganebu* (Ganebu), *V. vinifera* (Merlot) ve *V. labrusca* (Muscat Bailey A) olmak üzere dört farklı üzüm kullanarak yaptıkları çalışmada, çözücü destekli soğuk ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen çekirdek yağlarında tokoferol bileşiklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda olgunluk evrelerini tamamlamış üzümlerin çekirdeklerinde (55.0 - 76.7 mg / 100 g yağ), henüz ben düşme evresinde hasat edilmiş üzümlerin çekirdeklerine göre (71.0 - 112.6 mg / 100 g yağ) daha az miktarda tokoferol bulduklarını bildirmiştir. Öte yandan, Merlot çeşidi üzüm çekirdeğinde Ganebu çeşidine göre çok daha yüksek oranda  $\alpha$ -tokotrienol bulunurken, Ganebu çeşidinde Merlot çeşidine göre çok daha yüksek oranda  $\alpha$ -tokoferol bulunduğu bildirilmiştir.

#### 2.4. Proantosiyanidinler

Yağ eldesinden arta kalan küspede ekstrakte edilememiş bir miktar yağ ve bununla birlikte genellikle proantosiyanidinler ve flavanollerden oluşan çok miktarda fenolik bileşikler de yer almaktadır (Nakamura ve ark., 2003). Ham üzüm çekirdeği ekstraktı yaklaşık % 38.5 proantosiyanidin içermektedir (Ariga, 2004). Proantosiyanidinler, kateşinlerin flavan-3-ol yapısının kimyasal veya enzimatik olarak dimer, oligomer ve polimerlere kondensasyonu ile oluşan bileşiklerdir. Çekirdeklerin küspelerinde, proantosiyanidin miktarı flavan-3-ollere göre çok daha yüksektir. Bitkilerde meyve olgunlaşması, ultraviyole ışınların zararlarından korunma, gövde uzamasının düzenlenmesi gibi önemli olaylarda da rol oynayan flavanoller üzüm kabuğunda, çekirdeğinde olduğundan daha yüksek miktarlarda bulunurlar (Park, 2003).

Şiraz üzümleriyle yapılmış bir çalışmada, proantosiyanidin miktarının, flavan-3-ol miktarına göre yaklaşık 8 kat fazla olduğu gözlemlenirken (Mattivi ve ark., 2009), bu oran Sangiovese cinsinin incelendiği bir çalışmada 2.4'tür (Bombai ve ark., 2016). Güçlü antioksidanlar olarak nitelendirilen proantosiyanidinlerin, antioksidatif etkisinin sulu ortamda C, E vitaminleri ve (+)- kateşine göre çok daha

yüksek olduğu saptanmıştır (Ariga, 2004). 68 monomerli proantosiyanidinler meyve ve sebzelerin buruk tadına neden olurken, 35 monomerli olanların acı bir tat verdikleri bildirilmektedir. Bunun yanı sıra proantosiyanidinler, gıda endüstrisinde, ürünlerin raf ömrünü uzatmada, özellikle lipitlerin peroksidasyonuna karşı kullanılmaktadırlar (Ariga, 2004; Lutterodt ve ark., 2011). Bu önemli özelliklerinden dolayı, özellikle soğuk pres yöntemiyle yağ ekstraksiyonundan sonra arta kalan küspenin bu şekilde değerlendirilebiliyor olması hem araştırmacıların hem de endüstrinin ilgisini çekmektedir (Maier ve ark., 2009; Lutterodt ve ark., 2011; Castellarin ve ark., 2012).

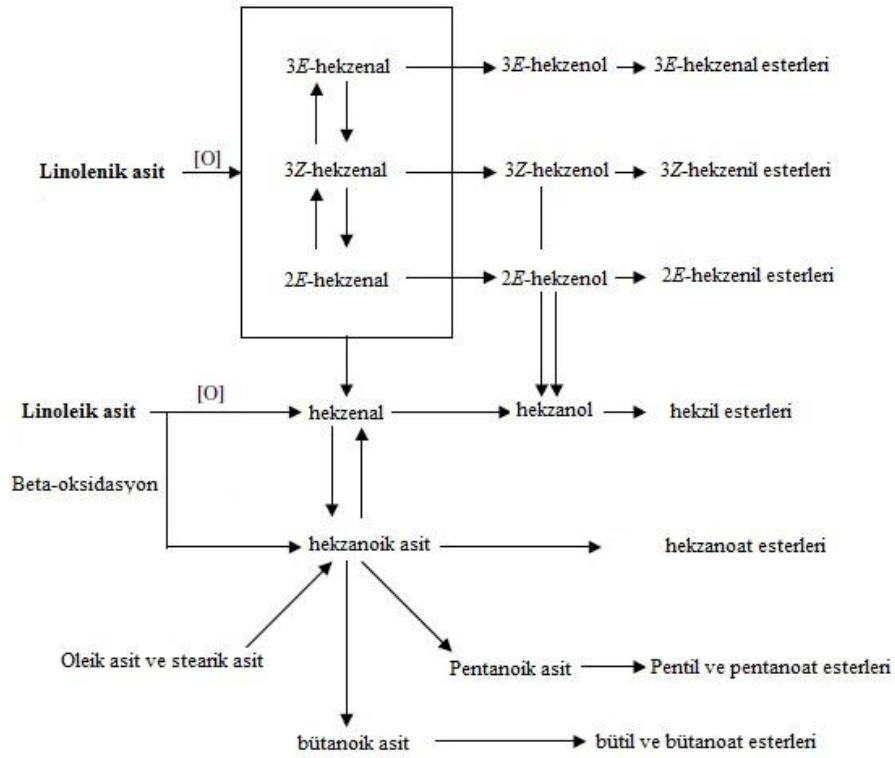
Çekirdek yağının ve küspesinin içindeki diğer besin değeri yüksek maddelerin de değerlendirilmesi amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Maier ve ark. (2009), önemli bir şaraphane atığı olan üzüm çekirdeğinin ve yağının zengin proantosiyanidin kaynağı olarak kabul edilerek değerlendirilmesini amaçlamışlar ve beş farklı siyah üzüm cinsinden elde edilen (Cabernet, Mitos, Lemberger, Samtrot, Spätburgunder) çekirdek yağlarının fenolik asitleri ve flavanoid içerikleri araştırmışlardır.

### 2.5. Aroma profili

Aroma maddeleri tüketici tercihiinde önemli bir kalite parametresi olduğu için, üzüm çekirdek yağlarının, uçucu bileşikleri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmış ve bu yağların aroma profilleri çıkarılmıştır. Üzüm çekirdek yağında hem üzümde gelen hafif meyvemsi hoş giden aromasıyla beraber, yağ bünyesinde bulunan ve kolaylıkla oksidasyona uğrayan bazı aroma bileşikleri de bulunmaktadır.

Yağda meydana gelen bozulmalar ve enzimatik reaksiyonlar, hem pH hem de sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşir (Kiritsakis, 1998). Enzimatik reaksiyonlar sonucu oluşan uçucu bileşiklerin en önemli öncül maddeleri linoleik ve linolenik asit gibi yağ asitleridir (Kiritsakis, 1998; García ve ark., 2003). Linoleik asitin enzimatik oksidasyonuyla 13-hidroperoksi linoleik asit oluşur. Daha sonra, aldehit liyaz enziminin etkisiyle hexanal, enzimatik indirgenme ile de 1-hexanol oluşur

(Kiritsakis,1998). Linolenik asitin enzimatik oksidasyonunda ise 13-hidroperoksi linolenik asit, aldehit liyazın etkisiyle de cis 3-hekzenal oluşur. Daha ileri enzimatik indirgenmeler ise cis 3-hekzenol ve trans 2-hekzenol oluşumuna neden olur (Şekil 2.1) (Kiritsakis, 1998; Kuroda ve ark., 2003; García ve ark., 2003). Yağ oksidasyonu sonucu linoleik ve linolenik yağ asitlerinin parçalanmalarıyla meydana gelen aldehitler, alkoller, esterler ve karboksilik asitlerin oluşum şeması şekil 2.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 2. 1. Yağ asitlerinden oksidasyon sonucu çeşitli aroma maddelerinin oluşumu (Reineccius, 2016).

Palma ve Taylor (1999) süper kritik sıvı yöntemiyle Chardonnay üzümünden elde edilen çekirdek yağında GC-MS cihazı yardımıyla uçucu bileşiklerini belirlemişlerdir. Bunlardan büyük bir kısmını (*E*)-2-heptanal, nonanal,

(*E*)-2-dekanal, (*E,Z*)-2,4-dekadienal gibi birçok farklı yağın da aroma profilinde önemli rol oynayan alifatik aldehytlerden oluştuğu bildirilmiştir. Bunların yanı sıra çekirdek yağlarında, yağ asitlerinin esterlenmiş türevleri de (linoleik asit metil ester, linoleik asit etil ester, palmitik asit bütül ester ve stearik asit bütül ester) tanımlanan diğer uçucu bileşikler olmuşlardır.

Bail ve ark. 2008 yılında, rafine edilmiş ve rafine edilmemiş farklı tür üzüm çekirdek yağlarının uçucu bileşiklerinin, triaçilgliserol bileşiklerinin ve toplam fenol miktarlarının karakterizasyonunu amacıyla yaptıkları çalışmada, 9 farklı üzüm çeşidinin öğütülmüş çekirdeklerinden elde edilmiş 10'ar gramlık yağ örneklerinde ilk kez tepe boşluğu katı faz mikro ekstraksiyonu ile uçucu bileşikleri izole etmişler ve gaz kromatografi kütle spektroskopisi (HS-SPME-GC-MS) yardımıyla analiz etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda üzüm çekirdeği yağlarında en fazla olan uçucu bileşiklerin artan tutunma indekslerine göre sıralandığında; etanol, asetik asit, etil asetat, pentanal, 3-hidroksi-2-bütanon, dietil asetal, 3-metilbütanol, 2-metilbütanol, pentanol, izobütül asetat, 2,3-bütandiol, 1,3-bütandiol, heksanal, (*E*)-2-heksanal, heksanol, izoamil asetat, 2-metil bütül asetat, 2-heptanone, sitiren, heptanal,  $\gamma$ -bütirolakton,  $\alpha$ -pinen, benzaldehit, (*E*)-2-heptanal, 1-okten-3-ol, heksanoik asit, 2-pentilfuran, etil heksanoat, heksil asetat, limonen, 3-okten-2-on, trans-2-oktenal, etil heptanoat, fenetilalkol, oktanoik asit, etil oktanoat olduğu saptanmıştır.

Matthäus'un 2008'de yaptığı derlemede, üzüm çekirdeği, nar çekirdeği, ayçiçeği gibi yağlı tohumlardan elde edilen bazı yağların, yağ asitleri, fenolik bileşikler, fitosteroller, aktif E vitamini bileşikleri, stigmastadienler ve uçucu bileşikleri not edilmiş, üzüm çekirdeği yağında baskın olarak şarabımsı ve meyvemsi kokular olduğu vurgulanmış, ancak rafinasyon işlemleri ve depolama sırasında daha acımsı, istenmeyen kokular veren etanol, asetik asit, etil asetat ve heksanale dönüşebildiğinden bahsedilmiştir.

Deluc ve ark. 2009'da Chardonnay ve Cabernet Sauvignon üzümleri ile yaptıkları çalışmada, uzun süreli su noksanlığına maruz bırakılan asmalardan hasat

edilen üzüm tanelerinin kabuk, meyve eti ve çekirdeğinde renk ve aroma maddelerinde meydana gelen değişimler ve bu değişimlerin şarap kalitesi üzerindeki etkisini detaylı olarak araştırmışlardır. Çalışmada aroma oluşumunun ve meydana gelen değişimlerin metabolik yolları ile ilgili önemli sonuçlara ulaşılmıştır.

Karaman ve ark. (2015), soğuk presleme yöntemiyle elde edilmiş üzüm, nar, ceviz ve badem gibi yağlı tohumuların çekirdek yağlarında, yağ asiti ve mineral kompozisyonları, fenolik bileşikleri, fizikokimyasal özellikleri ve uçucu bileşikleri araştırdıkları çalışmada, üzüm çekirdeği yağında baskın olarak limonen, mirsen,  $\beta$ -pinen,  $\gamma$ -terpinen, terpinolen,  $\alpha$ -terpinen, 3-8-*o*-metatrien, trans-2,3-epoksidekahidronafitalen gibi terpenler bulunmakla birlikte, nonanal, feniletıl alkol, etil oktanoat, tetrasiklodekan, karvon, 2,2,4,6,6-pentametilheptan, 2,2,9-trimetildekan, etil laureat, 2,2-dimetildekan gibi uçucu bileşikler belirlenmiştir.

Yalçın ve ark. (2016), Cabernet, Gamay, Kalecik Karası, Öküzgözü ve Senso çeşidi üzümlerin çekirdek yağlarının aroma bileşiklerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda yağlarda GC-MS cihazı yardımıyla yağlarda esterler, hidrokarbonlar, aldehitler, alkoller ve bir asitten oluşmak suretiyle toplam 27 uçucu bileşik belirlenmiştir. Bu bileşikler arasında izoamil asetat, etil oktanoat, etil heptanoat ve fenil etil alkol tespit edilen en baskın bileşikler olmuştur.



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Çalışmada ikisi İtalyan ikisi Türk olmak üzere dört farklı üzüm (*Vitis vinifera* L.) çeşidi kullanılmıştır. Bunlardan “Sangiovese” ve “Moscatello” üzüm çekirdeği örnekleri (Şekil 3.1), İtalya Bologna Üniversitesinin Faenza ilindeki Tebano bağlarından (Faenza, Emilia Romagna, 44°17'7''N, 11°52'59''E, 117 m a.s.l); “Öküzgözü” ve “Emir” üzümleri ise ülkemizin İç Anadolu bölgesi Nevşehir ili Ürgüp beldesindeki bağlardan 38°36'43.2"N, 34°50'04.0"E 2015 yılı bağ bozumunda temin edilmiştir. Üzüm çekirdekleri posadan ve saplardan ayıklandıktan sonra, “Mommert UNB 400 (Almanya)” marka etüvde 60°C’de 24 saat boyunca kurutulmuş ve kurutma işleminin hemen ardından analiz süresine kadar “DZ-300/2SA (Çin)” vakumlu paketleme makinesiyle paketlenmiş ve karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir. Üzüm çekirdekleri analiz edilmeden önce vakumlu paketlerden çıkarılmış ve taş değirmende (Vibratory disc mill RS 200, Retsch, Germany) öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Sangiovese ve Moscatello üzümleri

## 3.2. Metot

### 3.2.1. Yağ ekstraksiyonu

Üzüm çekirdeklerinden yağ ekstraksiyonu için, çözücü destekli yarı sürekli ekstraksiyon (Soxhlet) ve çözücü destekli soğuk ekstraksiyon (Soğuk yöntem) kullanılmıştır. Her iki ekstraksiyon yönteminde de üzüm çekirdeğinin toplamda içerdiği yağ miktarı belirlenmiştir ve elde edilen yağların aroma profilleri belirlenmiştir.

#### 3.2.1.1. Yarı-sürekli çözücü destekli yağ ekstraksiyon metodu (Soxhlet)

Bu yöntem Malicinin ve ark. (2014) yaptığı çalışmada belirtilen yöntemle göre Soxhlet cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Soxtherm, Gerhardt, Almanya) (Şekil 3.2). Kurutulan ve toz haline getirilmiş çekirdekler her bir

hazneye 15'er gram tartılarak, ince ve gözenekli yapıdaki selüloz kartuşlara yerleştirilmiştir. Ekstraksiyonun gerçekleşeceği cam haznelere çözücü olarak 180 ml n-hekzan ilave edilmiştir. Ekstraksiyonun tamamen gerçekleşmesi için sistem 5 saat sıcak ekstraksiyon (80°C), 45 dakika yıkama ve 30 dakika fazla hekzanın buharlaştırılma süresi olmak üzere toplam 6 saat 15 dakika boyunca çalıştırılmıştır (Çizelge 3.1). İşlemin tamamlanmasından sonra, n-hekzan sıvının içinden döner vakum evaporatör yardımıyla (Buchi, Rotavapor, İsviçre) (Şekil 3.3) düşük basınçta 50°C'de uçurulmuştur. Çözücüsü uzaklaştırılan yağlı sıvı bir saat boyunca desikatörde n-hekzan kalıntılarının uzaklaştırılması için bekletilmiş, daha sonra elde edilen yağın ağırlığı hassas terazide ölçülerek ekstraksiyon verimi ölçülmüştür.

Çizelge 3.1. Soxhlet cihazı parametreleri

Analiz sıcaklık	80°C
Analiz süresi	6 saat 30 dakika
Ayırma aralığı	3 dakika
Ayırma vurumu	3 saniye
Evaporasyon A	15 dakika
Durulama	45 dakika
Evaporasyon B	9 dakika
Evaporasyon C	10 dakika



Şekil 3.2. Soxtherm cihazı

### 3.2.1.2. Çözücü destekli soğuk ekstraksiyon metodu

40 g öğütülmüş, uygun partikül büyüklüğüne (<20 mm) getirilen toz halindeki çekirdek ve 200 ml n-hekzan bir cam erlene koyularak ağzı pamukla ve alüminyum folyo ile kapatılmış, inkübatörlü çalkalayıcıda 25°C’de 24 saat boyunca ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi tamamlandığında, katı kalıntılar 10 dakika boyunca 15°C’de 6000 rpm devirde santrifüje konularak sıvı olan fazdan ayrılmıştır. Ayırma hunisine alınan sıvı kısımdan çekirdek tanecikleri kaba filtre yardımıyla ayrılmıştır. Daha sonra çözücü (n-hekzan), sıvının içinden döner vakum evaporatör (Buchi, Rotavapor, Switzerland) yardımıyla düşük basınçta 40 °C’de uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.3. Vakum evaporatör

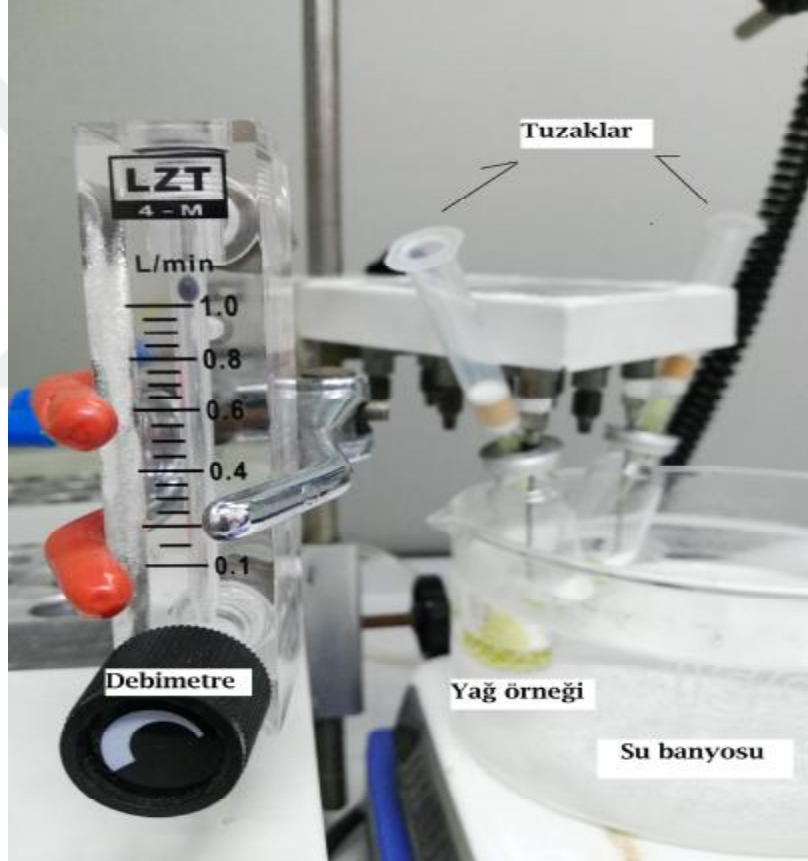
Ekstrakte edilmiş yağ, çözgen kalıntılarında uzaklaştırılmak adına bir saat süre boyunca desikatörde bekletilmiş ve analizler yapılana kadar  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karanlıkta saklanmıştır (Shiozaki ve Murakami, 2016).

### 3.2.2. Aroma Maddeleri Ekstraksiyonu

#### 3.2.2.1. Purge ve Trap aroma ekstraksiyon yöntemi

Yağ örneği (3 ml), 20 ml'lik cam viallere konulmuş ve viallerin kapaklarına, birine kapan, diğerine taşıyıcı gazı getiren uç geçebilecek şekilde iki adet delik açılmıştır. Bu aşamada örneklere iç standart olarak 5  $\mu\text{L}$  4-nonanol ve 5  $\mu\text{L}$  2-oktanol ilave edilmiştir. Gaz akışı başlamadan önce ekstraksiyona hazır olan

örnekler, su banyosunda 10 dakika boyunca 60°C'de ısıtılmıştır (Şekil 3.5). Vialden dakikada 500 ml olacak şekilde azot gazı geçirilip, aroma maddelerini azot gazı yardımıyla C18 içeren tutağa tutturulması sağlanmıştır. Azot gazı akışı altında 60°C'de ki su banyosu içinde 90 dakika boyunca tutulan örnekten aroma maddelerini absorbe eden tuzak çıkarılmış ve 6 ml diklorometan çözgeni ile yıkanarak, aroma maddeleri bu çözüme alınmıştır. (Rodrigues-Bencomo ve ark., 2015).



Şekil 3.4. Purge ve trap yöntemiyle aroma maddeleri ekstraksiyonu

Daha sonra evaporasyon balonlarına alınan ekstrakt, çözünenin uzaklaştırılması amacıyla Vigreux kolon yardımıyla 50°C'de ki su banyosunda

konsantre edilmiştir (Şekil 3.6). Konsantrasyon işlemi sonucunda elde edilen aroma ekstraktı insert viallere alınmış ve GC-MS cihazına enjeksiyonuna kadar -20°C’de saklanmıştır. Ekstraksiyon her bir örnek için üç kez tekrarlanmıştır.



Şekil 3.5. Vigreux kolon ile konsantrasyon işlemi

#### 3.2.2.2. GC-FID, GC-MS koşulları

Aroma maddelerinin miktarı ve tanımlanması “Agilent 6890N” marka gaz kromatografisi, buna bağlı halde bulunan “Agilent 5975B VL MSD” kütle spektrometresi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Bu sistemde kolon çıkışı özel bir ayırıcı yardımıyla eşit olarak ikiye ayrılacaktır; birinci kısım FID’ye, ikinci kısım

MSD'ye gönderilmiştir. Böylece aynı zamanda yapılan miktar tayini ve tanımlama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Aroma maddelerinin miktar tayininde, "Agilent 6890N" marka GC-FID kullanılmıştır. Aroma maddelerinin ayrımı DB-WAX kapiler kolon (60 m x 0,25 mm x 0,4 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjektör sıcaklığı 220 °C, dedektör sıcaklığı 250 °C, kolon sıcaklığı, 60 °C'de 3 dakika beklemeden sonra, dakikada 2 °C artarak 220 °C'ye ve daha sonra dakikada 3 °C artarak 245 °C'ye çıkartılarak ve bu sıcaklıkta 20 dakika sabit kalacak şekilde programlanmıştır. Cihaza enjekte edilen miktar 3 µl olarak belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanılmıştır ve akış hızı 1.5 ml/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları 250 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (GC-MS) cihazı

Aroma maddelerinin tanısında yukarıda belirtilen gaz kromatografisine bağlı "Agilent 5975B VL MSD" marka MS kullanılmıştır. Enjektör tipi ve sıcaklık

programı GC ile aynı koşullara ayarlanmış, taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyumun hızı 1.5 ml/dk olarak seçilmiştir. Kütle spektrometresinin iyonlaşma enerjisi 70 eV, iyon kaynağı sıcaklığı 250 °C, kuadrupol sıcaklığı 120 °C tutularak, 1 saniye aralıklarla 29-350 kütle/yük (m/e) arasında tarama yapılmıştır. Piklerin tanısı, standardı bulunan bileşikler için standart çözelti enjekte edilerek, standardı olmayan bileşikler için kütle spektrumunun bilgisayar hafızasındaki aroma maddeleri kütüphanelerindeki (Wiley 9.0, NIST-98, ve Flavor.2L) kütle spektrumlarıyla karşılaştırılması yoluyla yapılmıştır. Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin konsantrasyonları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır (Kelebek ve Selli, 2011).

### 3.3. Aroma maddelerinin miktarlarının hesaplanması

Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin miktarlarını hesaplamak için, standart bileşiklerden kalibrasyon eğrileri elde edilerek ve iç standart yöntemiyle aşağıdaki formül kullanılarak miktarlar hesaplanmıştır. Hesaplama her bir bileşiğin cevap faktörü dikkate alınmıştır.

$$C_i = (A_i/A_{st}) \times C_{st} \times RF \times HF$$

C<sub>i</sub>: Bileşiğin konsantrasyonu

A<sub>i</sub>: Bileşiğin pik alanı

A<sub>st</sub>: İç standartın pik alanı

C<sub>st</sub>: İç standartın konsantrasyonu (40 µg/100 ml)

RF: Cevap faktörü

HF: Hesaplama faktörü (örnek miktarının kg'a çevrilmesi için faktör: 10).

İstatistiksel analizler “IBM SPSS Statistics 20” sürümlü istatistiksel analiz programında yapılmış, örneklere “Duncan test” ve “iki değişkenli t test” uygulanmıştır.

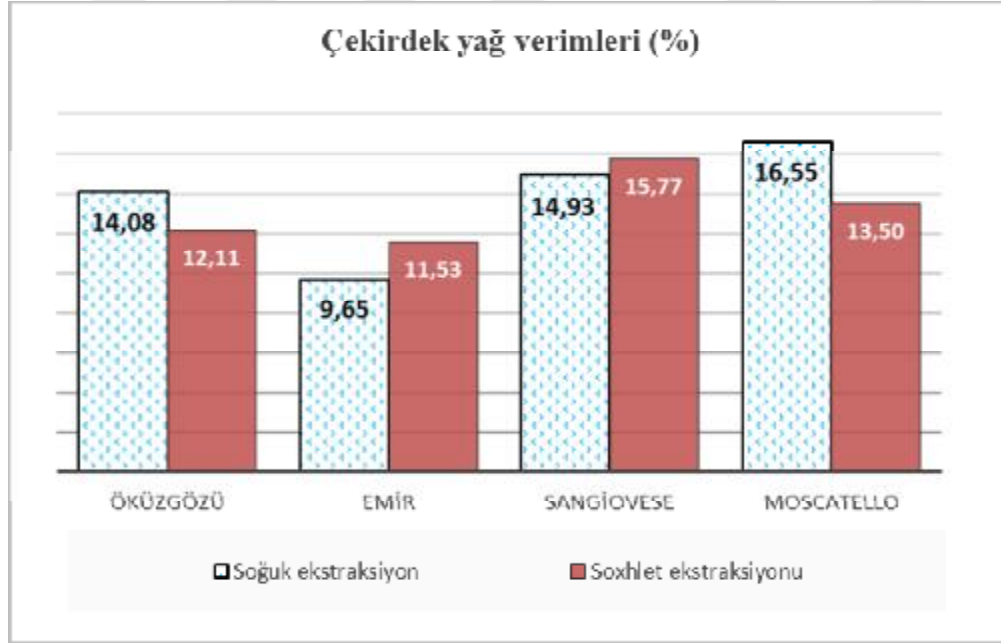


#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

##### 4.1. Üzüm çekirdeklerinin yağ ekstraksiyonu verimleri

Bu çalışmada iki farklı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak 4 farklı üzüm çekirdeğinin çekirdek yağları elde edilmiş ve çekirdeklerin yağ verimleri kuru bazda “g yağ/100 g çekirdek” üzerinden hesaplanmıştır (Şekil 4.1).

Soxhlet yöntemi sonucunda, Öküzgözü, Emir, Sangiovese ve Moscatello üzümlerinde sırasıyla 12.11 g yağ/100 g çekirdek, 11.53 g yağ/100 g çekirdek, 15.77 g yağ/100 g çekirdek ve 13.5 g yağ/100 g çekirdek olarak tespit edilmiştir. Soğuk yöntem sonucunda ise, Öküzgözü, Emir, Sangiovese ve Moscatello üzümlerinde sırasıyla 14.08 g yağ/100 g çekirdek, 9.65 g yağ/100 g çekirdek, 14.93 g yağ/100 g çekirdek ve 16.55 g yağ/100 g çekirdek olarak tespit edilmiştir. Dört farklı üzüm çeşidinin çekirdeklerinden elde edilen yağ miktarları literatürde belirtilen sınırlar içerisinde bulunmuştur (Matthaus, 2008; Sabir ve ark., 2012).



Şekil 4.1. Üzüm çekirdeklerinin yağ verimleri

Yağ verimlerinin yanı sıra, çalışmada literatürde belirtildiği gibi üzüm çekirdek yağlarında her iki yöntemde de toplam aroma miktarı üzüm çeşidine göre önemli farklılıklar göstermiştir.

#### 4.2. Çekirdek yağlarının aroma profilleri

Üzüm çekirdeği yağının aroma profilinin oluşmasına etki eden birçok önemli faktör bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri üzümün kendi yapısından, başka bir ifadeyle hammaddeden kaynaklanan ve yağın oksidasyonu sonucunda oluşan bileşikler en temel aroma maddeleridir (Fisher ve Scott, 1997: Bail ve ark., 2008: Yalçın ve ark., 2016). Çalışmada elde edilen çekirdek yağlarının aroma profilleri aşağıda ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. Çekirdek yağları soğuk ve soxhlet ekstraksiyonu olmak üzere iki farklı yöntemle elde edilmiştir. Soxhlet yönteminde yağ ekstraksiyonunda uygulanan ısı işlemi etkisiyle aroma maddelerinin miktarlarında istatistiksel açıdan önemli bir artış saptanmıştır ( $p < 0.05$ ). Bu artışın en önemli nedeninin ısı işlemi sonucu gerçekleşen yağ oto-oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde, Xu-Yan ve ark. (2012) 190°C'de kızartılan susam yağında tespit ettiği bazı aldehit, furan ve karboksilik asitler gibi aroma bileşiklerini, üzüm çekirdeklerinden soxhlet yöntemiyle elde edilen yağlarda da bulunmuştur. Öte yandan, ısı işlemi bu oksidasyonun gerçekleşme aşamalarını oldukça hızlandırdığı bilinmekteyken, bu oksidasyon aynı zamanda düşük sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir (Lignou ve Parker, 2016).

##### 4.2.1. Öküzgözü üzüm çekirdek yağının aroma profili

Öküzgözü üzüm çekirdeklerinden soğuk yöntem ile elde edilen yağda 14 adet ester, 9 adet alkol, 5 adet aldehit, 6 adet karboksilik asit, 2 adet keton, 3 adet uçucu fenol, 1 adet lakton ve 1 adet terpen olmak üzere toplamda 41 adet aroma bileşiği saptanmıştır. Soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda ise 13 adet ester, 9 adet alkol, 8 adet aldehit, 7 adet karboksilik asit, 3 adet keton, 3 adet uçucu fenol, 2 adet

lakton, 1 adet terpen ve 1 adet furan bileşiği olmak üzere toplam 47 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Her iki yöntemde de toplam aroma maddesi miktarları göz önüne alındığında alkoller en yüksek miktarlarda bulunan bileşikler olmuşlardır. Toplamda alkol bileşiklerinin miktarları soğuk yöntemde 23786.52 µg/kg (%45.26), soxhlet yönteminde ise 40337.02 µg/kg (%46.28) olarak bulunmuştur. Alkol bileşikleri arasında 2-hekzanol her iki yöntemle elde edilen yağlarda en yüksek miktara sahip bileşik olarak tespit edilmiştir. Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi soxhlet yönteminde yağın eldesi sırasında uygulanan ısı işlem ile açığa çıkan aroma bileşiklerinin miktarlarını arttırmıştır. Bu yöntemlerle elde edilmiş Öküzgözü çekirdek yağlarında alkollerden sonra en yüksek miktarlarda bulunan aroma bileşikleri sırasıyla esterler ve aldehitler olmuştur. Bu sonuçlara benzer olarak literatürde de soxhlet yöntemiyle Öküzgözü üzüm çekirdeklerinden elde edilen yağın aroma bileşikleri arasında en yüksek miktarlarda bulunan aroma grubunun esterler olduğu bildirilmiştir (Yalçın ve ark., 2016). Her iki yöntemde de ester bileşikleri arasında etil dekanolat en yüksek miktarda bulunan ester bileşiği olurken, bu bileşiği etil oktanoat takip etmiştir. Önceki çalışmalarda etil dekanolat'ın meyvemsi (Lee ve ark., 2003) ve etil oktanoat'ın ise meyvemsi ve çiçeksi kokulara sahip (Yalçın ve ark., 2016) olduğu bildirilmektedir. Öte yandan, hekzanal bileşiği ise Öküzgözü üzüm çekirdek yağlarında en yüksek miktarda bulunan aldehit olarak belirlenmiştir. Bu aldehit yağlara yeşil ve kesilmiş çimen kokuları kazandırmaktadır (Kalua ve ark., 2010; Güçlü ve ark., 2016). Öküzgözü çekirdek yağında soğuk yöntemde 2 (asetoin ve 2-nonanon), soxhlet yönteminde ise 3 adet (asetoin, 2-nonanon ve asetofenon) keton belirlenmiş ve toplam keton miktarları sırasıyla 424.99 µg/kg ve 1573.52 µg/kg olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Öküzgözü üzümünün iki farklı yöntemle elde edilmiş çekirdek yağı aroma profili

LRI <sup>1</sup>	Bileşik adı	Soğuk eks. <sup>2</sup>	Soxhlet eks. <sup>2</sup>	F	Tanımlama <sup>3</sup>
	<b>Alkoller</b>				
1	3-Penten-2-ol	290.61±0.45	264.69±7.11	öd	LRI, MS, Std.
2	3-Hekzanol	8627.89 <sup>b</sup> ±7.59	12369.74 <sup>a</sup> ±5.09	*	LRI, MS, Tent.
3	2-Hekzanol	10230.14 <sup>b</sup> ±6.13	14987.51 <sup>a</sup> ±6.62	*	LRI, MS, Std.
4	İzoamil alkol	236.47±11.00	S	öd	LRI, MS, Std.
5	3-Metil siklopentanol	411.94 <sup>b</sup> ±9.07	884.10 <sup>a</sup> ±3.92	*	LRI, MS, Tent.
6	1-Hekzanol	1282.79 <sup>b</sup> ±1.34	2553.09 <sup>a</sup> ±4.57	*	LRI, MS, Std.
7	1-Okten-3-ol	164.98 <sup>b</sup> ±2.33	516.98 <sup>a</sup> ±3.06	*	LRI, MS, Std.
8	2-Fenil-2-propanol	S	107.44±6.66	öd	LRI, MS, Tent.
9	Benzil alkol	55.82 <sup>b</sup> ±4.97	200.27 <sup>a</sup> ±8.84	*	LRI, MS, Std.
10	Fenil etil alkol	2195.27 <sup>b</sup> ±3.01	8453.20 <sup>a</sup> ±3.50	*	LRI, MS, Std.
	<b>Toplam</b>	<b>23786.52<sup>b</sup>±46.33</b>	<b>40337.02<sup>a</sup>±49.37</b>	*	
	<b>Esterler</b>				
11	İzoamil asetat	905.23 <sup>b</sup> ±6.14	2099.38 <sup>a</sup> ±27.55	*	LRI, MS, Std.
12	Bütül bütanoat	S	1425.76±13.19	öd	LRI, MS, Std.
13	Etil hekzanoat	1335.68 <sup>b</sup> ±0.22	3993.29 <sup>a</sup> ±12.46	*	LRI, MS, Std.
14	İzoamil bütanoat	126.90±4.28	S	öd	LRI, MS, Std.
15	Hekzil asetat	503.43 <sup>b</sup> ±2.63	1081.31 <sup>a</sup> ±11.91	*	LRI, MS, Std.
16	Etil oktanoat	7216.86 <sup>b</sup> ±4.21	8569.72 <sup>a</sup> ±6.98	*	LRI, MS, Std.
17	Etil nonanoat	358.95 <sup>b</sup> ±15.48	528.75 <sup>a</sup> ±7.81	*	LRI, MS, Std.
18	Etil dekanooat	8596.58 <sup>b</sup> ±10.62	9402.22 <sup>a</sup> ±10.71	*	LRI, MS, Std.
19	Dietil suksinat	196.03 <sup>b</sup> ±2.30	417.59 <sup>a</sup> ±5.15	*	LRI, MS, Std.

20	1786	Fenil etil asetat	893.15 <sup>b</sup> ±9.67	1492.40 <sup>a</sup> ±2.61	*	LRI, MS, Std.
21	1851	Etil dodekanoat	842.46±13.94	836.19±3.81	öd	LRI, MS, Tent.
22	1861	Bütül bütanoat	44.80±11.16	S	öd	LRI, MS, Std.
23	2130	Fenoksi etil asetat	37.36 <sup>b</sup> ±7.39	103.99 <sup>a</sup> ±11.97	*	LRI, MS, Tent.
24	2259	Etil palmitat	498.77 <sup>a</sup> ±11.08	361.68 <sup>b</sup> ±11.72	*	LRI, MS, Std.
25	2511	Etil linoleat	441.46 <sup>b</sup> ±9.40	760.32 <sup>a</sup> ±7.44	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>21997.64<sup>b</sup>±108.53</b>	<b>31072.65<sup>a</sup>±125.5</b>	*	
		<b>Aldehitler</b>				
26	1078	Hekzanal	1763.10 <sup>b</sup> ±5.68	3525.75 <sup>a</sup> ±2.59	*	LRI, MS, Std.
27	1291	Oktanal	115.33 <sup>b</sup> ±11.12	818.38 <sup>a</sup> ±8.20	*	LRI, MS, Std.
28	1334	(E)-2-Heptenal	114.28 <sup>b</sup> ±2.15	346.76 <sup>a</sup> ±4.48	*	LRI, MS, Std.
29	1395	Nonanal	816.02 <sup>b</sup> ±2.71	1609.41 <sup>a</sup> ±10.82	*	LRI, MS, Std.
30	1532	2-Nonenal	S	502.79±9.71	öd	LRI, MS, Std.
31	1650	Benzen asetaldehit	S	237.25±5.64	öd	LRI, MS, Std.
32	1702	(E,E)-2,4-Nonadienal	144.16 <sup>b</sup> ±9.65	386.92 <sup>a</sup> ±6.97	*	LRI, MS, Std.
33	1805	(E,E)-2,4-Dekadienal	S	98.15±4.01	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>2952.88<sup>b</sup>±31.32</b>	<b>7525.41<sup>a</sup>±55.47</b>	*	
		<b>Terpenler</b>				
34	1771	Sitronellol	116.79 <sup>a</sup> ±6.66	94.02 <sup>b</sup> ±15.47	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>116.79<sup>a</sup>±6.66</b>	<b>94.02<sup>b</sup>±15.47</b>	*	
		<b>Ketonlar</b>				
35	1245	Asetoin	123.07 <sup>b</sup> ±3.41	247.66 <sup>a</sup> ±10.99	*	LRI, MS, Std.
36	1415	2-Nonanon	301.91 <sup>b</sup> ±10.19	984.33 <sup>a</sup> ±0.99	*	LRI, MS, Std.

37	1645	Asetofenon		S	341.53±13.90	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>			<b>1573.52<sup>a</sup>±25.88</b>	*	
		<b>Karboksiik asitler</b>					
38	1686	Izovalerik asit	267.15±1.40	S	289.57±6.41	öd	LRI, MS, Tent.
39	1730	Pentanoik asit		S	3151.24 <sup>a</sup> ±7.05	öd	LRI, MS, Std.
40	1855	Heksanoik asit	1457.85 <sup>b</sup> ±5.15		235.02 <sup>a</sup> ±13.37	*	LRI, MS, Std.
41	1960	Heptanoik asit	46.02 <sup>b</sup> ±9.22		983.74 <sup>a</sup> ±9.54	*	LRI, MS, Std.
42	1990	Oktanoik asit	484.75 <sup>b</sup> ±10.64		338.87 <sup>a</sup> ±12.41	*	LRI, MS, Std.
43	2169	Nonanoik asit	118.21 <sup>b</sup> ±0.02		391.72 <sup>a</sup> ±9.44	*	LRI, MS, Std.
44	2314	Dekanoik asit	268.90 <sup>b</sup> ±2.89		151.81±12.16	öd	LRI, MS, Std.
45	2449	Dodekanoik asit		S	<b>5541.97<sup>a</sup>±70.38</b>	*	
		<b>Toplam</b>					
		<b>Laktonlar</b>					
46	1612	γ-Bütürolakton	165.42 <sup>b</sup> ±3.85		675.91 <sup>a</sup> ±8.47	*	LRI, MS, Std.
47	1998	Pantolakton		S	77.15±10.69	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>			<b>753.06<sup>a</sup>±19.06</b>	*	
		<b>Uçucu Fenoller</b>					
48	1973	Fenol	22.41 <sup>b</sup> ±5.27		53.56 <sup>a</sup> ±5.93	*	LRI, MS, Std.
49	2189	Karvakrol		S	155.93±4.85	öd	LRI, MS, Tent.
50	2277	2,4 Ditert bütül fenol	98.04 <sup>a</sup> ±6.14		69.36 <sup>b</sup> ±12.69	*	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>			<b>278.84<sup>a</sup>±23.47</b>	*	
		<b>Furanlar</b>					

51	1740	5-Fenil-2(5H)-furanon	S	287.03±3.81	öd	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>	<b>S</b>	<b>287.03±3.81</b>	<b>öd</b>	
		<b>Genel Toplam</b>	<b>59207.58<sup>b</sup>±251.02</b>	<b>87463.52<sup>a</sup>±226.63</b>	<b>*</b>	

<sup>1</sup>Linear alkonma indeksi DB-WAX kapilar kolon üzerinde hesaplanmıştır. <sup>2</sup>Konsantrasyonlar üç tekerrürün ortalaması alınarak µg/kg cinsinden verilmiştir. <sup>3</sup>Tanımlama: Tanımlama metotları; LRI (Linear alkonma indeksi); LRI (linear retention index); MS tent, (MS ile tentatif tanımlama); std (standart kimyasal madde ile), ±: Standart sapma, S: Saptanamadı, öd: önemli değil, \* : istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ), F: Varyans analizine göre farklılık durumu.

#### 4.2.2. Emir üzüm çekirdek yağının aroma profili

Emir üzüm çekirdeğinden soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda 11 adet alkol, 9 adet ester, 7 adet aldehit, 8 adet karboksilik asit, 4 adet keton, 2 adet lakton, 3 adet uçucu fenol, 2 adet piranon ve 1 adet furan olmak üzere toplamda 47 adet aroma bileşiği tespit edilmiştir. Aynı çekirdeklerden soğuk ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağda ise 13 adet alkol, 11 adet ester, 7 adet karboksilik asit, 4 adet keton, 3 adet aldehit, 2 adet uçucu fenol, birer adet terpen, lakton ve furan olmak üzere 43 adet aroma bileşiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi her iki yöntemde de miktarlar göz önüne alındığında alkoller en yüksek miktarlarda bulunan bileşikler olmuşlardır. Toplamda alkol bileşiklerinin miktarları soğuk yöntemde 25485.57 µg/kg (%34.97), soxhlet yönteminde ise 43766.76 µg/kg (%73.22) olarak bulunmuştur. Alkol bileşikleri arasında 2-hekzanol her iki yöntemle elde edilen yağlarda en yüksek miktara sahip bileşik olarak tespit edilmiştir. Ester bileşiklerinde, soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda miktar olarak en fazla bulunan bileşik meyvemsi kokuya sahip etil oktanoat (1016.79 µg/kg) ve soğuk yöntemle elde edilen yağda ise etil heksanoat (871.87 µg/kg)'tır. İki yöntem ile elde edilen yağlarda en yüksek miktarda bulunan aldehit bileşiği, yine heksanal'dır. Ayrıca, soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda soğuk yöntemle göre daha fazla miktarda aldehit bileşiği elde edilmiştir. Bunun nedeninin literatürde belirtildiği gibi yağ asitlerinin sıcaklığın etkisiyle β-oksidasyonuna uğramaları ve aldehit miktarlarını artırmalarından kaynaklanmaktadır (Salter ve ark., 1989).

Çalışmanın sonucunda soğuk yöntemle elde edilen Emir üzüm çekirdek yağında tespit edilen tek terpen bileşiği ise sitronellol'dür. Bu terpen bileşiğinin miktarı 56.20 µg/kg'dır (Çizelge 4.2.). Bu bileşik aynı zamanda literatürde şarapta da belirlenmiştir (Selli ve ark., 2006). Ayrıca her iki yöntemde de 4 adet (asetoin, 2-oktanon, 2-nonanon, asetofenon) keton belirlenmiş ve toplam keton miktarları soxhlet yöntemi sonucu 2229.20 µg/kg, soğuk yöntem sonucu ise 1591.21 µg/kg olarak bulunmuştur. Emir çeşidi üzüm çekirdeklerinden soxhlet yöntemiyle yapılan

ekstraksiyonda belirlenen ve literatürde peynir üzerine yapılan çalışmalarda sıkça rastlanan, tereyağı ve peynir kokularına sahip ketonlardan olan 2-nonanon bileşiğinin miktarı diğer çeşitlere göre istatistiksel olarak daha yüksek bulunmuştur (Fisher ve Scott, 1997; Moio ve ark., 2000; Qian ve Reineccius, 2003). Soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda 2 adet lakton ( $\gamma$ -bütirolakton, pantolakton), soğuk yöntemle elde edilen yağda ise sadece  $\gamma$ -bütirolakton tespit edilmiş miktarları ise sırasıyla 841.77 ve 152.60  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak belirlenmiştir. Laktonlar, mikrobiyal aktivite (lipid oksidasyon) veya sıcaklık sonucu oluşan aroma maddeleridir. Hidroksi asitler herhangi bir aromaya sahip değildir fakat sıcaklık ile aromatik olan laktonlara dönüşürler (Reineccius, 2016). Benzer şekilde çalışmamızda da laktonların miktarında sıcaklık uygulaması ile artış olduğu görülmektedir.

Soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda soğuk yöntemle elde edilen yağdan farklı olarak piranonlar (maltol ve piranon) tespit edilmiş ve bu bileşiklerin miktarı ise 1773.46  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak bulunmuştur. Pirononların soxhlet sonucu elde edilen yağda bulunmaları uygulanan sıcaklık uygulamaları ile ilişkilendirilmektedir (Koehler and Odell, 1970). Oluşan 5-fenil-2(5H)-furanon miktarı ise soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda, soğuk yöntemle göre daha fazla olmuş miktarları ise sırasıyla 184.21 ve 169.27  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak bulunmuştur. Literatür çalışmalarında da sıcaklık uygulamasıyla furan miktarında artış olduğu bildirilmiştir (Reineccius, 2016).

Çizelge 4.2. Emir üzümünün iki farklı yöntemle elde edilmiş çekirdek yağı aroma profili

	LRI <sup>1</sup>	Bileşik adı	Soğuk eks. <sup>2</sup>	Soxhlet eks. <sup>2</sup>	F	Tanımlama <sup>3</sup>
		<b>Alkoller</b>				
1	1170	3-Penten-2-ol	378.03 <sup>b</sup> ±0.41	265.58 <sup>a</sup> ±6.85	*	LRI, MS, Std.
2	1211	3-Hekzanol	9919.64 <sup>b</sup> ±3.56	15336.25 <sup>a</sup> ±0.80	*	LRI, MS, Tent.
3	1217	2-Hekzanol	11229.25 <sup>b</sup> ±5.55	17863.94 <sup>a</sup> ±3.78	*	LRI, MS, Std.
4	1218	İzoamil alkol	211.38±3.47	S	öd	LRI, MS, Std.
5	1273	2-Heptanol	120.57±2.17	S	öd	LRI, MS, Std.
6	1342	3-Metil siklopentanol	376.62 <sup>b</sup> ±3.49	832.89 <sup>a</sup> ±0.85	*	LRI, MS, Tent.
7	1359	1-Hekzanol	964.65 <sup>b</sup> ±8.09	1869.45 <sup>a</sup> ±0.81	*	LRI, MS, Std.
8	1391	2-Bütoksi etanol	S	92.83±1.59	öd	LRI, MS, Std.
9	1430	1-Okten-3-ol	280.88 <sup>b</sup> ±1.24	481.99 <sup>a</sup> ±3.25	*	LRI, MS, Std.
10	1635	1,2-Etandiol	119.55±10.05	S	öd	LRI, MS, Std.
11	1759	2-Heptanol	120.57±2.17	S	öd	LRI, MS, Std.
12	1776	2-Fenil-2-propanol	S	120.25±7.26	öd	LRI, MS, Tent.
13	1786	Bütoksi etoksi etanol	48.47 <sup>b</sup> ±7.11	166.57 <sup>a</sup> ±5.17	*	LRI, MS, Tent.
14	1861	Benzil alkol	142.96 <sup>b</sup> ±9.70	421.18 <sup>a</sup> ±7.79	*	LRI, MS, Std.
15	1923	Fenil etil alkol	1693.59 <sup>b</sup> ±0.70	6315.83 <sup>a</sup> ±9.87	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>25485.57<sup>b</sup>±58.20</b>	<b>43766.76<sup>a</sup>±67.90</b>	*	
		<b>Esterler</b>				
16	1126	İzoamil asetat	527.27 <sup>b</sup> ±1.80	448.30 <sup>a</sup> ±3.70	*	LRI, MS, Std.
17	1226	Bütil bütanoat	S	275.73±3.98	öd	LRI, MS, Std.
18	1240	Etil hekzanoat	871.87 <sup>b</sup> ±1.95	903.95 <sup>a</sup> ±4.77	*	LRI, MS, Std.
19	1276	Hekzil asetat	132.09±3.30	S	öd	LRI, MS, Std.
20	1430	Etil oktanoat	566.35 <sup>b</sup> ±7.12	1016.79 <sup>a</sup> ±3.19	*	LRI, MS, Std.
21	1631	Etil nonanoat	116.70±6.71	S	öd	LRI, MS, Std.
22	1652	Etil dekanoat	325.16 <sup>b</sup> ±1.62	706.17 <sup>a</sup> ±5.13	*	LRI, MS, Std.
23	1690	Dietil suksinat	S	185.34±1.97	öd	LRI, MS, Std.
24	1786	Fenil etil asetat	185.34 <sup>b</sup> ±6.73	187.75 <sup>a</sup> ±2.15	*	LRI, MS, Std.
25	1861	Bütil bütanoat	273.14±5.64	S	öd	LRI, MS, Std.

26	2130	Fenoksi etanol asetat	136.23 <sup>a</sup> ±14.84	81.50 <sup>b</sup> ±4.92	*	LRI, MS, Tent.
27	2259	Etil palmitat	184.96 <sup>a</sup> ±2.80	166.35 <sup>b</sup> ±5.22	*	LRI, MS, Std.
28	2511	Etil linoleat	120.14±2.69	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>3439.25<sup>b</sup>±55.20</b>	<b>3971.87<sup>a</sup>±35.03</b>	*	
		<b>Aldehitler</b>				
29	1078	Hekzanal	1436.77 <sup>b</sup> ±5.91	1597.96 <sup>a</sup> ±0.41	*	LRI, MS, Std.
30	1334	(E)-2-Heptenal	43.90±5.59	S	öd	LRI, MS, Std.
31	1395	Nonanal	556.63 <sup>b</sup> ±2.41	798.98 <sup>a</sup> ±2.01	*	LRI, MS, Std.
32	1414	(E,E)-2,4-Hekzadienal	S	59.35±8.54	öd	LRI, MS, Std.
33	1532	2-Nonenal	S	490.73±0.2	öd	LRI, MS, Std.
34	1650	Benzen asetaldehit	S	200.52±5.74	öd	LRI, MS, Std.
35	1805	(E,E)-2,4-Dekadienal	S	109.08±5.66	öd	LRI, MS, Std.
36	2545	Vanillin	S	63.45±8.74	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>2037.30<sup>b</sup>±13.90</b>	<b>3320.07<sup>a</sup>±31.3</b>	*	
		<b>Terpenler</b>				
37	1771	Sitronellol	56.20±4.67	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>56.20±4.67</b>	<b>0.00</b>	öd	
		<b>Ketonlar</b>				
38	1245	Asetoin	135.73 <sup>b</sup> ±1.63	316.83 <sup>a</sup> ±10.68	*	LRI, MS, Std.
39	1285	2-Oktanon	161.39 <sup>b</sup> ±0.63	295.44 <sup>a</sup> ±7.36	*	LRI, MS, Std.
40	1415	2-Nonanon	1152.82 <sup>b</sup> ±10.45	1463.18 <sup>a</sup> ±2.62	*	LRI, MS, Std.
41	1645	Asetofenon	141.27 <sup>b</sup> ±7.45	153.75 <sup>a</sup> ±6.70	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>1591.21<sup>b</sup>±20.16</b>	<b>2229.20<sup>a</sup>±27.36</b>	*	
		<b>Karboksilik asitler</b>				
42	1686	İzovalerik asit	196.53 <sup>b</sup> ±2.11	446.77 <sup>a</sup> ±11.06	*	LRI, MS, Tent.
43	1730	Pentanoik asit	81.44 <sup>b</sup> ±1.37	101.16 <sup>a</sup> ±10.28	*	LRI, MS, Std.
44	1855	Hekzanoik asit	1186.37 <sup>b</sup> ±10.08	1620.83 <sup>a</sup> ±7.05	*	LRI, MS, Std.

45	1960	Heptanoik asit	S	432.67±6.49	öd	LRI, MS, Std.
46	1990	Oktanoik asit	226.75 <sup>b</sup> ±9.24	273.31 <sup>a</sup> ±2.86	*	LRI, MS, Std.
47	2169	Nonanoik asit	216.44±5.84	213.06±1.25	öd	LRI, MS, Std.
48	2314	Dekanoik asit	133.03±1.69	136.13±1.00	öd	LRI, MS, Std.
49	2449	Dodekanoik asit	202.86 <sup>a</sup> ±0.04	128.33 <sup>b</sup> ±4.18	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>2243.43<sup>b</sup>±30.37</b>	<b>3352.26<sup>a</sup>±44.17</b>	*	
		<b>Laktonlar</b>				
50	1612	γ-Bütürolakton	152.60 <sup>b</sup> ±1.96	699.69 <sup>a</sup> ±10.38	öd	LRI, MS, Std.
51	1998	Pantolakton	S	142.08±0.81	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>152.60<sup>b</sup>±1.96</b>	<b>841.77<sup>a</sup>±11.19</b>	*	
		<b>Uçucu Fenoller</b>				
52	1973	Fenol	44.06±7.55	43.19±0.34	öd	LRI, MS, Std.
53	2189	Karvakrol	S	70.71±0.53	öd	LRI, MS, Tent.
54	2277	2,4-Ditert bütül fenol	130.65 <sup>b</sup> ±9.50	217.72 <sup>a</sup> ±2.13	*	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>	<b>174.71<sup>b</sup>±17.04</b>	<b>331.61<sup>a</sup>±3.00</b>	*	
		<b>Furanlar</b>				
55	1740	5-Fenil-2-furanon	169.27 <sup>b</sup> ±7.62	184.21 <sup>a</sup> ±3.13	*	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>	<b>169.27<sup>b</sup>±7.62</b>	<b>184.21<sup>a</sup>±3.13</b>	*	
		<b>Piranonlar</b>				
56	1947	Maltol	S	51.98±2.21	öd	
57	2295	Piranon	S	1721.48±0.93	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>0</b>	<b>1773.46±3.14</b>	öd	LRI, MS, Tent.
		<b>Genel Toplam</b>	<b>34971.52<sup>b</sup>±208.71</b>	<b>59771.22<sup>a</sup>±291.80</b>	*	

<sup>1</sup>Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapilar kolon üzerinde hesaplanmıştır. <sup>2</sup>Konsantrasyonlar üç tekerrürün ortalaması alınarak µg/kg cinsinden verilmiştir. <sup>3</sup>Tanımlama: Tanımlama metotları; LRI (Linear alıkonma indeksi): LRI (linear retention index); MS tent, (MS ile tentatif tanımlama); std (standart kimyasal madde ile), ±: Standart sapma, S: Saptanamadı, öd: önemli değil, \*: istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ), F: Varyans analizine göre farklılık durumu.

### 4.2.3. Sangiovese üzüm çekirdek yağının aroma profili

Sangiovese üzüm çekirdeğinden soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda 10 adet alkol, 7 adet ester, 6 adet aldehit, 5 adet terpen, 5 adet karboksilik asit, 3 adet keton, 3 adet lakton, 2 adet uçucu fenol, 2 adet furan ve 2 adet piranon bileşiği olmak üzere toplamda 45 adet bileşik belirlenmiştir. Aynı çekirdeklerden soğuk yöntem ile elde edilen yağda ise 10 adet alkol, 10 adet ester, 7 adet karboksilik asit, 6 adet terpen, 2 adet aldehit, 2 adet uçucu fenol, 1 adet keton, 1 adet furan ve 1 adet lakton olmak üzere 40 adet aroma bileşiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi bu üzüm çeşidinin çekirdek yağında her iki yöntemle elde edilen yağlarda en fazla miktarda tespit edilen bileşik grubu diğer örneklerde olduğu gibi alkoller olmuştur. Soxhlet ile elde edilen yağda belirlenen toplam alkol bileşiği miktarı 30815.3 µg/kg iken, soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda bu miktar 14281.23 µg/kg olarak bulunmuştur. Alkol bileşikleri arasında ise miktarsal olarak en fazla olan bileşik her iki yöntemle elde edilen yağda 2-hekzanol olmuş, miktarı ise soxhlet yönteminde 14335.32 µg/kg, soğuk yöntemde 6979.98 µg/kg'dır. Belirlenen ester bileşiklerine bakıldığında, soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda en fazla fenoksi etil asetat (2941.57 µg/kg), soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda ise etil oktanoat (1160.84 µg/kg) olarak bulunmuştur. Her iki yöntemde elde edilen yağda en yüksek miktarda tespit edilen aldehit bileşiği yeşil, kesilmiş çimen kokuları veren hekzanal'dır ve bu bileşiğin miktarı soxhlet ekstraksiyonu sırasında uygulanan ısı işlem sonucunda artmıştır. Terpen bileşikleri için, her iki yöntem ile elde edilen yağlarda, miktarsal olarak en fazla bulunan bileşik olan ve turunçgil kokuları veren  $\alpha$ -karyofilen bileşiğidir. Soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda  $\alpha$ -karyofilen miktarı 836.38 µg/kg, soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda ise miktarı 720.48 µg/kg olarak bulunmuştur. Bu bileşiğin ardından  $\Delta$ -kadinen ve (*E*)- kalamenen bulunan diğer terpen bileşikleri olmuştur.

Soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda 3 adet keton bulunmuş ve miktarsal olarak en yüksek olanı 2-nonanon (988.28 µg/kg) olmuştur. Soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda ise keton bileşiklerinden sadece 2-nonanon belirlenmiş, miktarı

ise 285.84 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Karboksilik asitlerin toplam miktarı ise soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda 2894.86 µg/kg, soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda 1383.54 µg/kg olarak bulunmuş, her iki yöntemle elde edilen yağda miktarsal olarak en baskın asit hekzanoik asit olmuştur.

Soğuk ekstraksiyon sonucunda elde edilen yağda 1 adet lakton bileşiği ( $\gamma$ -bütürolakton) belirlenmiş ve miktarı ise 127.30 µg/kg olarak hesaplanmıştır. Soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda ise 3 adet lakton bileşiği ( $\gamma$ -bütürolakton,  $\Delta$ -valerolakton, pantolakton) belirlenmiş, miktarsal olarak ise en fazla olan bileşik  $\gamma$ -bütürolakton (170.75 µg/kg) olmuştur. Yağlarda tespit edilen furan bileşiklerine baktığımızda soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda 2 adet furan bileşiği tespit edilmiş, toplam miktar 749.74 µg/kg olarak bulunmuştur. Bu yağda miktarsal olarak en fazla bulunan furan bileşiği ise soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda tespit edilemeyen 2-pentil furan (549.65 µg/kg) bileşiği olmuştur. Sıcaklık uygulaması sonucu oluşan piranon bileşikleri ise sadece soxhlet yöntemi ile elde edilen yağlarda tespit edilmiş, toplam miktarları 773.77 µg/kg olarak hesaplanmıştır. Tespit edilen 2 furan bileşiğinden maltol 56.08 µg/kg, piranon ise 717.69 µg/kg olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.3. Sangiovese üzümünün iki farklı yöntemle elde edilmiş çekirdek yağı aroma profili

	LRI <sup>1</sup>	Bileşik adı	Soğuk eks. <sup>2</sup>	Soxhlet eks. <sup>2</sup>	F	Tanımlama <sup>3</sup>
		<b>Alkoller</b>				
1	1170	3-Penten-2-ol	327.11±6.57	306.17±3.15	öd	LRI, MS, Std.
2	1211	3-Hekzanol	5547.50 <sup>b</sup> ±11.40	12721.84 <sup>a</sup> ±8.01	*	LRI, MS, Tent.
3	1217	2-Hekzanol	6979.98 <sup>b</sup> ±13.16	14335.32 <sup>a</sup> ±9.25	*	LRI, MS, Std.
4	1342	3-Metil siklopentanol	267.32 <sup>b</sup> ±10.95	590.81 <sup>a</sup> ±7.81	*	LRI, MS, Std.
5	1359	1-Hekzanol	365.84 <sup>b</sup> ±15.28	1001.06 <sup>a</sup> ±7.17	*	LRI, MS, Std.
6	1391	2-Bütoksi etanol	S	48.36±5.23	öd	LRI, MS, Std.
7	1430	1-Okten-3-ol	140.11 <sup>b</sup> ±18.24	247.59 <sup>a</sup> ±5.59	*	LRI, MS, Std.
8	1273	2-Heptanol	89.83±5.16	S	öd	LRI, MS, Std.
9	1776	2-Fenil-2-propanol	S	121.29±2.79	öd	LRI, MS, Tent.
10	1786	2-Dodekanol	78.16±14.94	S	öd	LRI, MS, Std.
11	1861	Benzil alkol	127.98 <sup>b</sup> ±7.16	236.70 <sup>a</sup> ±8.68	*	LRI, MS, Std.
12	1923	Fenil etil alkol	357.40 <sup>b</sup> ±5.95	1206.18 <sup>a</sup> ±10.93	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>14281.23<sup>b</sup>±108.81</b>	<b>30815.34<sup>a</sup>±68.60</b>	*	
		<b>Esterler</b>				
13	1126	İzoamil asetat	261.69 <sup>b</sup> ±12.01	630.54 <sup>a</sup> ±1.55	*	LRI, MS, Tent.
14	1226	Bütil bütanoat	S	417.58±8.59	öd	LRI, MS, Std.
15	1240	Etil hekzanoat	756.30±10.96	S	öd	LRI, MS, Std.
16	1276	Hekzil asetat	200.05 <sup>a</sup> ±15.39	114.88 <sup>b</sup> ±10.19	*	LRI, MS, Std.
17	1430	Etil oktanoat	1160.84 <sup>a</sup> ±16.90	458.70 <sup>b</sup> ±2.73	*	LRI, MS, Std.
18	1631	Metil benzoat	S	104.27±2.23	öd	LRI, MS, Std.
19	1650	Etil benzoat	678.26 <sup>b</sup> ±10.01	860.55 <sup>a</sup> ±7.58	*	LRI, MS, Std.

20	1652	Etil dekanoat	826.12±9.62	S	öd	LRI, MS, Std.
21	1754	Benzil asetat	45.22±13.64	S	öd	LRI, MS, Std.
22	1786	Fenil etil asetat	125.37±7.77	S	öd	LRI, MS, Std.
22	2130	Fenoksi etil asetat	1100.32 <sup>b</sup> ±12.01	2941.57 <sup>a</sup> ±5.44	*	LRI, MS, Tent.
23	2511	Etil laureat	102.63±16.37	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>5256.81<sup>b</sup>±124.68</b>	<b>5528.09<sup>a</sup>±38.31</b>	*	
		<b>Aldehitler</b>				
24	1078	Hekzanal	1310.77 <sup>b</sup> ±7.87	2147.32 <sup>a</sup> ±3.36	*	LRI, MS, Std.
25	1334	( <i>E</i> )-2-Heptenal	S	403.63±7.08	öd	LRI, MS, Std.
26	1395	Nonanal	258.82 <sup>b</sup> ±6.89	458.50 <sup>a</sup> ±6.15	*	LRI, MS, Std.
27	1483	( <i>E,E</i> )-2,4-Heptadienal	S	219.84±4.38	öd	LRI, MS, Std.
28	1532	2-Nonenal	S	434.44±3.10	öd	LRI, MS, Std.
29	1702	( <i>E,E</i> )-2,4-Nonadienal	S	116.98±2.39	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>1569.59<sup>b</sup>±14.76</b>	<b>3780.71<sup>a</sup>±26.46</b>	*	
		<b>Terpenler</b>				
30	1459	$\alpha$ -Kübeben	136.81 <sup>b</sup> ±14.03	178.15 <sup>a</sup> ±12.31	*	LRI, MS, Tent.
31	1493	$\alpha$ -Kopaen	149.31±13.95	169.31±5.26	öd	LRI, MS, Std.
32	1612	( <i>E</i> )-Karyofilen	121.57±18.97	S	öd	LRI, MS, Std.
33	1705	$\alpha$ -Karyofilen	720.48 <sup>b</sup> ±6.15	836.38 <sup>a</sup> ±7.05	*	LRI, MS, Std.
34	1781	$\Delta$ -Kadinen	520.49 <sup>a</sup> ±10.21	397.02 <sup>b</sup> ±7.36	*	LRI, MS, Std.
35	1835	( <i>E</i> )- Kalamenen	232.90 <sup>b</sup> ±16.48	378.57 <sup>a</sup> ±2.89	*	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>	<b>1881.56±79.80</b>	<b>1959.43±34.87</b>	öd	
		<b>Ketonlar</b>				
36	1285	2-Oktanon	S	170.00±4.27	öd	LRI, MS, Std.

37	1415	2-Nonanon	285.84 <sup>b</sup> ±0.59	988.28 <sup>a</sup> ±1.50	*	LRI, MS, Std.
38	1645	Asetofenon	S	140.33±4.41	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>285.84<sup>b</sup>±0.59</b>	<b>1298.61<sup>a</sup>±10.18</b>	*	
		<b>Karboksilik asitler</b>				
39	1686	İzovalerik asit	165.45±3.59	S	öd	LRI, MS, Tent.
40	1730	Pentanoik asit	34.45 <sup>b</sup> ±11.72	119.90 <sup>a</sup> ±3.87	*	LRI, MS, Std.
41	1855	Hekzanoik asit	668.80 <sup>b</sup> ±7.90	1488.71 <sup>a</sup> ±9.41	*	LRI, MS, Std.
42	1990	Oktanoik asit	158.07 <sup>b</sup> ±5.33	375.10 <sup>a</sup> ±0.34	*	LRI, MS, Std.
43	2169	Nonanoik asit	48.75 <sup>b</sup> ±4.28	193.45 <sup>a</sup> ±2.38	*	LRI, MS, Std.
44	2314	Dekanoik asit	199.77 <sup>b</sup> ±4.76	324.84 <sup>a</sup> ±8.76	*	LRI, MS, Std.
45	2449	Benzoik asit	77.69±11.35	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>1383.54<sup>b</sup>±48.93</b>	<b>2894.86<sup>a</sup>±16.76</b>	*	
		<b>Laktonlar</b>				
46	1612	γ-Bütrolakton	127.30 <sup>b</sup> ±11.74	170.75 <sup>a</sup> ±4.09	*	LRI, MS, Std.
47	1784	Δ-Valerolakton	S	85.18±3.76	öd	LRI, MS, Std.
48	1998	Pantolakton	S	126.95±2.46	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>127.30<sup>b</sup>±11.74</b>	<b>382.89<sup>a</sup>±10.31</b>	*	
		<b>Uçucu Fenoller</b>				
49	1973	Fenol	25.23 <sup>b</sup> ±8.75	44.05 <sup>a</sup> ±0.19	*	LRI, MS, Std.
50	2189	Karvakrol	S	142.36±6.01	öd	LRI, MS, Tent.
51	2277	2,4 Ditert bütül fenol	63.86±10.84	S	öd	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>	<b>89.08<sup>b</sup>±10.59</b>	<b>186.41<sup>a</sup>±6.20</b>	*	

<b>Furanlar</b>						
52	1235	2-Pentil furan	S	549.65±6.58	öd	LRI, MS, Tent.
53	1740	5-Fenil-2(5H)-furanon	78.90 <sup>b</sup> ±8.16	200.09 <sup>a</sup> ±0.32	*	LRI, MS, Tent.
<b>Toplam</b>			<b>78.90<sup>b</sup>±8.16</b>	<b>749.74<sup>a</sup>±6.90</b>	*	
<b>Piranonlar</b>						
54	1947	Maltol	S	56.08±3.51	öd	LRI, MS, Std.
55	2295	Piranon	S	717.69±3.96	öd	LRI, MS, Tent.
<b>Toplam</b>			<b>0</b>	<b>773.77±7.47</b>	öd	
<b>Genel Toplam</b>			<b>24953.84<sup>b</sup>±417.1</b>	<b>50571.15<sup>a</sup>±56.7</b>	*	

<sup>1</sup>Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapılar kolon üzerinde hesaplanmıştır. <sup>2</sup>Konsantrasyonlar üç tekerrürün ortalaması alınarak µg/kg cinsinden verilmiştir. <sup>3</sup>Tanımlama: Tanımlama metotları; LRI (Linear alıkonma indeksi); LRI (linear retention index); MS tent, (MS ile tentatif tanımlama); std (standart kimyasal madde ile), ±: Standart sapma, S: Saptanamadı, öd: önemli değil, \* : istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ), F: Varyans analizine göre farklılık durumu.

**4.2.4. Moscatello üzüm çekirdek yağının aroma profili**

Moscatello üzüm çekirdeğinden soxhlet yöntemi ile elde edilen yağlarda 10 adet alkol, 7 adet ester, 3 adet aldehit, 3 adet terpen, 5 adet karboksilik asit, 3 adet keton, 2 adet lakton ve 1 adet uçucu fenol olmak üzere toplamda 34 adet bileşik bulunmuştur. Aynı çekirdeklerden soğuk yöntem ile elde edilen yağda ise 10 adet alkol, 8 adet ester, 4 adet karboksilik asit, 3 adet terpen, 2 adet aldehit, 3 adet uçucu fenol, 2 adet keton, 1 adet lakton olmak üzere 33 adet aroma bileşiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.4).

Her iki yöntemle elde edilen yağlarda en fazla miktarda tespit edilen bileşik grubu alkoller olmuştur. Soxhlet ile elde edilen yağda belirlenen toplam alkol bileşiği miktarı 43515.45 µg/kg iken, soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda bu miktar 20504.94 µg/kg olarak bulunmuştur. Alkol bileşikleri arasında ise miktarsal olarak en fazla olan bileşik her iki yöntemle elde edilen yağda 2-hekzanol olmuştur. 2-Hekzanol miktarı soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda 20972.59 µg/kg iken soğuk yöntemle elde edilen yağda 9175.02 µg/kg olarak belirlenmiştir. Öte yandan 3-Penten-2-ol, izoamil alkol ve benzil alkol gibi bazı alkoller Moscatello çeşidi üzümün çekirdek yağlarında istatistiksel açıdan diğer çeşitlerin çekirdek yağlarına göre daha yüksek miktarlarda bulunmuştur. Daha önce Pinot Noir üzüm çeşidinde de belirlenen bu bileşiklerden 3-penten-2-ol ve benzil alkolün çiçeksi, izoamil alkol'ün ise tatlı ve meyvemsi kokulara sahip olduğu bilinmektedir (Yuan ve Qian, 2016).

Soxhlet yöntemiyle elde edilen yağda tespit edilen esterler arasında miktarsal olarak en fazla bulunan bileşikler etil oktanoat (1037.54 µg/kg), izoamil asetat (839.19 µg/kg) ve ardından etil benzoat (613.16 µg/kg) olmuştur. Soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda ise en fazla bulunan ester bileşikleri etil oktanoat, etil hekzanoat ve etil dekanooat olarak bulunmuş miktarları ise sırasıyla 1797.62, 768.20 ve 666.07 µg/kg olarak hesaplanmıştır.

Her iki yöntemle elde edilen yağda miktarsal olarak en fazla bulunan aldehit bileşiği hekzanal olarak tespit edilmiş, miktarı ise soxhlet yöntemi ile elde

edilen yağda 2762.95 µg/kg, soğuk ekstraksiyon sonucu elde edilen yağda ise 2089.73 µg/kg olarak bulunmuştur. Her iki yöntemle elde edilen yağda da linalol, germakren ve  $\Delta$ -kadinen belirlenen terpen bileşikleri olmuşlardır. Soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda en fazla bulunan terpen bileşiği çiçeksi ve turunçgil kokuları veren linalol (770.24 µg/kg) iken, soğuk ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağda, literatürde defne yaprağında da tespit edilmiş (Kılıç ve ark., 2004), odunsu kokular verdiği bilinen germakren (502.71 µg/kg) olmuştur.

İki yöntemle elde edilen yağlarda en yüksek miktarda bulunan keton bileşiği 2-nonanon olmuştur. Bu bileşiğin miktarı soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda 1189.62 µg/kg, soğuk ekstraksiyon ile elde edilen yağda 1117.89 µg/kg olarak bulunmuştur. Her iki yöntemle edilen yağlarda karboksilik asitler arasından en yüksek miktara sahip olan bileşiğin hekzanoik asit, ardından oktanoik asit olduğu bulunmuştur.

Soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda 2 adet lakton ( $\gamma$ -bütirolakton ve pantolakton) bulunmuşken, soğuk ekstraksiyon sonucu elde edilen yağda, üzüm çeşitlerinden elde edilmiş çekirdek yağlarıyla benzer olarak  $\gamma$ -bütirolakton bileşiği tespit edilmiştir. Soğuk ekstraksiyon sonucu elde edilen yağda fenol, karvakrol ve 2,4-ditert bütil fenol olmak üzere 3 uçucu fenol bileşiği bulunmuşken, soxhlet yöntemi ile elde edilen yağda bu uçucu fenol bileşiklerinden sadece fenol bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Moscatello çeşidi üzümünün iki farklı yöntemle elde edilmiş çekirdek yağı aroma profili

	LRI <sup>1</sup>	Bileşik adı	Soğuk eks. <sup>2</sup>	Soxhlet eks. <sup>2</sup>	F	Tanımlama <sup>3</sup>
		<b>Alkoller</b>				
1	1170	3-Penten-2-ol	475.17±1.00	484.44±7.50	öd	LRI, MS, Std.
2	1211	3-Hekzanol	8899.29 <sup>b</sup> ±2.23	17378.21 <sup>a</sup> ±12.59	*	LRI, MS, Tent.
3	1217	2-Hekzanol	9175.02 <sup>b</sup> ±1.68	20972.59 <sup>a</sup> ±11.89	*	LRI, MS, Std.
4	1218	İzoamil alkol	392.05±0.76	S	öd	LRI, MS, Std.
5	1273	2-Heptanol	43.25±2.06	S	öd	LRI, MS, Std.
6	1342	3-Metil siklopentanol	349.66 <sup>b</sup> ±2.35	1067.92 <sup>a</sup> ±11.65	*	LRI, MS, Tent.
7	1359	1-Hekzanol	572.81 <sup>b</sup> ±8.60	1411.04 <sup>a</sup> ±10.94	*	LRI, MS, Std.
8	1430	1-Okten-3-ol	85.05 <sup>b</sup> ±8.75	337.04 <sup>a</sup> ±4.64	*	LRI, MS, Std.
9	1759	α-Kumil alkol	S	245.02±0.32	öd	LRI, MS, Std.
10	1786	Bütoksi etoksi etanol	S	297.84±3.27	öd	LRI, MS, Tent.
11	1861	Benzil alkol	472.24 <sup>a</sup> ±2.72	316,37 <sup>b</sup> ±7.73	*	LRI, MS, Std.
12	1923	Fenil etil alkol	318.56 <sup>b</sup> ±1.49	831.11 <sup>a</sup> ±1.56	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>20504.94<sup>b</sup>±31.64</b>	<b>43515.45<sup>a</sup>±64.46</b>	*	
		<b>Esterler</b>				
13	1126	İzoamil asetat	410.78 <sup>b</sup> ±2.34	839.19 <sup>a</sup> ±5.21	*	LRI, MS, Tent.
14	1226	Bütil bütanoat	S	523.51±8.81	öd	LRI, MS, Std.
15	1240	Etil hekzanoat	768.20±2.74	S	öd	LRI, MS, Std.
16	1276	Hekzil asetat	179.52±5.82	S	öd	LRI, MS, Std.
17	1430	Etil oktanoat	1797.62 <sup>a</sup> ±3.80	1037.54 <sup>b</sup> ±3.54	*	LRI, MS, Std.
18	1650	Etil benzoat	S	613.16±3.47	öd	LRI, MS, Std.
19	1652	Etil dekanoat	666.07 <sup>a</sup> ±7.0	418.89 <sup>b</sup> ±0.26	*	LRI, MS, Std.
20	1786	Fenil etil asetat	142.81±10.24	139.6±6.46	*	LRI, MS, Std.

21	1851	Etil dodekanoat	S	S	öd	LRI, MS, Tent.
22	2130	Fenoksi etil asetat	389.97 <sup>a</sup> ±7.82	77.49 <sup>b</sup> ±4.77	*	LRI, MS, Tent.
23	2259	Etil palmitat	100.53±5.83	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>5196.03<sup>a</sup>±61.47</b>	<b>3649.38<sup>b</sup>±32.52</b>	*	
		<b>Aldehitler</b>				
24	1078	Hekzanal	2089.73 <sup>b</sup> ±8.84	2762.95 <sup>a</sup> ±3.97	*	LRI, MS, Std.
25	1395	Nonanal	535.95 <sup>a</sup> ±0.57	490.73 <sup>b</sup> ±12.41	*	LRI, MS, Std.
26	1532	2-Nonenal	S	480.72±0.19	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>2625.68<sup>b</sup>±9.41</b>	<b>3734.41<sup>a</sup>±16.57</b>	*	
		<b>Terpenler</b>				
27	1537	Linalol	485.96 <sup>b</sup> ±9.27	770.24 <sup>a</sup> ±1.33	*	LRI, MS, Std.
28	1715	Germakren	502.71 <sup>a</sup> ±2.52	238.06 <sup>b</sup> ±0.40	*	LRI, MS, Tent.
29	1781	Δ-Kadinen	181.09 <sup>b</sup> ±10.47	255.92 <sup>a</sup> ±2.00	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>1169.76<sup>b</sup>±22.26</b>	<b>1264.22<sup>a</sup>±3.73</b>	*	
		<b>Ketonlar</b>				
30	1285	2-Oktanon	S	414.36±5.16	öd	LRI, MS, Std.
31	1415	2-Nonanon	1117.89 <sup>a</sup> ±3.02	1189.62 <sup>b</sup> ±1.09	*	LRI, MS, Std.
32	1645	Asetofenon	186.75±7.24	184.70±1.72	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>1304.64<sup>b</sup>±10.25</b>	<b>1788.68<sup>a</sup>±7.97</b>	*	
		<b>Karboksilik asitler</b>				
33	1686	İzovalerik asit	59.21 <sup>b</sup> ±5.78	161.67 <sup>a</sup> ±2.98	*	LRI, MS, Tent.
34	1855	Hekzanoik asit	454.63 <sup>b</sup> ±6.86	1173.50 <sup>a</sup> ±0.67	*	LRI, MS, Std.

35	1990	Oktanoik asit	189.41 <sup>b</sup> ±10.23	486.12 <sup>a</sup> ±5.41	*	LRI, MS, Std.
36	2169	Nonanoik asit	98.22 <sup>b</sup> ±6.38	162.27 <sup>a</sup> ±3.40	*	LRI, MS, Std.
37	2314	Dekanoik asit	S	91.21±3.36	öd	LRI, MS, Std.
<b>Toplam</b>			<b>801.47<sup>b</sup>±29.24</b>	<b>2074.77<sup>a</sup>±15.82</b>	*	
<b>Laktonlar</b>						
38	1612	γ-Bütürolakton	78.36 <sup>b</sup> ±4.30	251.65 <sup>a</sup> ±2.55		LRI, MS, Std.
39	1998	Pantolakton	S	46.77±2.20	öd	LRI, MS, Std.
<b>Toplam</b>			<b>78.36<sup>b</sup>±4.30</b>	<b>298.42<sup>a</sup>±4.75</b>	*	
<b>Uçucu Fenoller</b>						
40	1973	Fenol	39.08±9.59	36.12±1.19	öd	LRI, MS, Std.
41	2189	Karvakrol	109.48±0.93	S	öd	LRI, MS, Tent.
42	2277	2,4-Ditert bütül fenol	151.30±9.74	S	öd	LRI, MS, Tent.
<b>Toplam</b>			<b>299.85<sup>a</sup>±20.26</b>	<b>36.12<sup>b</sup>±1.19</b>	*	
<b>Genel Toplam</b>			<b>30674.09<sup>b</sup>±188.85</b>	<b>56563.98<sup>a</sup>±154.45</b>	*	

<sup>1</sup>Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapilar kolon üzerinde hesaplanmıştır. <sup>2</sup>Konsantrasyonlar üç tekerrürün ortalaması alınarak µg/kg cinsinden verilmiştir. <sup>3</sup>Tanımlama: Tanımlama metotları; LRI (Linear alıkonma indeksi): LRI (linear retention index); MS tent, (MS ile tentatif tanımlama); std (standart kimyasal madde ile), ±: Standart sapma, S: Saptanamadı, öd: önemli değil, \* : istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ), F: Varyans analizine göre farklılık durumu.

Soğuk yöntemle elde edilen yağlarda, Öküzgözü üzüm çekirdek yağında toplamda 59207.58 µg/kg, Emir çekirdek yağında 34971.52 µg/kg, Sangiovese çekirdek yağında 24953.84 µg/kg ve Moscatello çekirdek yağında 30674.09 µg/kg aroma maddesi tespit edilmiştir. Soxhlet yöntemiyle elde edilen yağlarda ise toplam aroma maddesi miktarlarında belirgin bir artış saptanmıştır. Önceki çalışmalarda da Soxhlet yönteminin kısa süreli ve yağ veriminin yüksek olmasından dolayı etkili bir yöntem olduğu, fakat ekstraksiyon sırasında uygulanan ısı işlem nedeniyle bazı aroma maddelerinin yapısını değiştirdiği bildirilmektedir (Yağın ve ark., 2016). Bu yöntemle elde edilen yağlarda Öküzgözü, Emir, Sangiovese ve Moscatello çeşitlerinde sırasıyla 87463.52 µg/kg, 59771.22 µg/kg, 50571.15 µg/kg ve 56361.45 µg/kg olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Öküzgözü üzüm çekirdeği yağında her iki yöntemde de aroma maddeleri diğer üzümlerin çekirdek yağlarına göre daha yüksek miktarlarda bulunmuştur.

Bu çalışmada her iki yöntemle 4 farklı üzüm çeşidinden elde edilen yağların tamamında alkoller en yüksek miktarda bulunmuştur (Çizelge 4.5 ve 4.6). Bu bileşikler içerisinde yağ örneklerinde linoleik ve linolenik asitin lipoksijenaz enzimi ile parçalanması sonucu oluşan en önemli alkol bileşiği olarak bildirilen hekzanol (Rowe, 2005) ve izomerleridir. Çalışmada, 2-hekzanol bileşiğinin 4 farklı üzüm çekirdek yağının temel alkol bileşiği olduğu saptanmıştır. Bu bileşiğin miktarı soğuk ekstraksiyon yönteminde diğer yöntemlere göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Çekirdek yağlarında 2-hekzanol'ü miktarsal olarak yine benzer özelliklere sahip bir alkol bileşiği olan 3-hekzanol bileşiği izlenmektedir. Örneklerde dikkati çeken bir diğer alkol bileşiği ise fenil etil alkol'dür. Aromatik bir alkol olan fenil etil alkol gıdalara kazandırdığı çiçeksi (gül) kokulardan dolayı önemli bir aroma maddesidir. Bu alkolün miktarı da Soxhlet yöntemiyle elde edilen yağlarda daha yüksektir. Çeşitler bazında her iki yöntemle elde edilen yağ örnekleri kıyaslandığında fenil etil alkolün en fazla bulunduğu örnek olan Öküzgözü üzümlerini Emir ve Sangiovese çeşitleri izlenmektedir.

Örneklerde ester bileşikleri alkollerden sonra en fazla bulunan aroma grubunu oluşturmuştur (Çizelge 4.5. ve 4.6.). Bu aroma maddeleri gıdalara meyvemsi kokular kazandıran önemli bileşiklerdir (Marquez ve ark., 2014). Özellikle soxhlet yöntemi ile elde edilmiş yağlarda önemli miktarlarda etil dekanolat, etil hekzanoat, etil nonanoat, dietil suksinat gibi düz zincirli yağ asitlerinin etil esterleri ve yüksek alkollerin asetatları belirlenmiştir. Bu esterler literatürde üzüm çekirdek yağlarında, üzüm şıralarında ve alkol fermentasyonu ürünü olan ve farklı üzümlerle elde edilmiş şaraplarda da yaygın olarak belirlenmiştir (Ferreira ve ark., 2000; Komes ve ark., 2006; Selli ve ark., 2006; Marquez ve ark., 2014; Yalçın ve ark., 2016). Çeşitler arasında Öküzgözü'nden elde edilen yağ örnekleri diğer üç yağ örneğine oranla oldukça yüksek miktarda ester bileşikleri içermiştir. Bu çeşidin toplam ester miktarı soğuk ekstraksiyonda 21997.64 µg/kg ve Soxhlet yöntemi ile elde edilmiş yağlarda ise 31072.65 µg/kg'dır. Diğer üç farklı yağ örneklerinde ise bu bileşiklerin miktarı 3439,25-5528.09 µg/kg arasında değişmiştir. Bu veriler ışığında Öküzgözü çekirdek yağı sahip olduğu ester bileşikleri ile diğer yağ örneklerinden ayrılmaktadır. Benzer bulgular Yalçın ve ark. (2016) tarafından da bildirilmiştir.

Ketonlar, çalışmada belirlenen bir diğer önemli aroma grubudur. Çizelgelerin tamamında görüldüğü gibi soxhlet yönteminde uygulanan ısı işleme bağlı olarak yağ asitlerinin parçalanması sonucu oluşan, tereyağı ve karamel kokularına sahip ketonların miktarında da istatistiksel açıdan önemli bir artış gerçekleşmiştir. 2-Nonanon her iki yöntemle elde edilen yağlarda miktar olarak en fazla bulunan keton bileşiği olmuştur. Yağ asitlerinin ısıyla parçalanması sonucu aldehit ve ketonlar başta olmak üzere birçok farklı aroma bileşiği açığa çıkmaktadır. Bunların yanı sıra bu reaksiyon sonucu alkoller,  $\gamma$ -laktonlar ve asitler de oluşmaktadır (Salter ve ark., 1989).

Aldehit bileşikleri içerisinde çalışmada her iki yöntemde de en fazla hekzanal ve nonanal belirlenmiştir. Isıl işleme elde edilen yağlarda bu bileşiklerin hem sayısı, hem de miktarları önemli düzeylerde artmıştır. İki ve daha fazla çift

bağa sahip yağ asitlerinden metilen gruba bağlı hidrojenin kopması daha kolay olacağından özellikle çoklu doymamış yağ asitlerinde (PUFA) oksidasyon gerçekleşme oranı tekli doymamış yağ asitlerine (MUFA) göre daha yüksektir (Lignou ve Parker, 2016). Yine benzer Şekilde, Şarapta yapılan bir çalışmada lipoksijenaz enziminin linoleik ve linolenik asiti hidroperoksitlere parçalaması ve devamında hidroperoksit liyaz enzimi yardımıyla yeşil, kesilmiş çimen kokuları veren hekzanal gibi aldehitlerin ve bazı esterlerin oluőtukları belirlenmiştir (Deluc ve ark., 2009).



Çizelge 4.5. Öküzgözü, Emir, Sangiovese ve Moscatello üzümlerinden Soğuk ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen çekirdek yağlarında tespit edilen aroma maddeleri

No	LRI <sup>1</sup>	Aroma Maddeleri		Konsantrasyon <sup>2</sup> (µg/kg)			F	Tanımlama <sup>3</sup>
		Öküzgözü	Emir	Sangiovese	Moscatello			
<b>Alkoller</b>								
1	1170	3-Penten-2-ol	290,61 <sup>c</sup> ±0,45	378,03 <sup>b</sup> ±0,41	327,11 <sup>bc</sup> ±2,20	475,17 <sup>a</sup> ±1,00	*	LRI, MS, Std.
2	1211	3-Hekzanol	8627,89 <sup>a</sup> ±7,59	9919,64 <sup>a</sup> ±3,56	5547,50 <sup>b</sup> ±11,40	8899,29 <sup>a</sup> ±2,23	*	LRI, MS, Tent.
3	1217	2-Hekzanol	10230,14 <sup>a</sup> ±1,57	11229,25 <sup>a</sup> ±5,55	6679,98 <sup>b</sup> ±13,16	9175,02 <sup>a</sup> ±1,68	*	LRI, MS, Std.
4	1218	İzoamil alkol	236,47 <sup>b</sup> ±11,00	211,38 <sup>b</sup> ±3,47	S	392,05 <sup>a</sup> ±0,76	*	LRI, MS, Std.
5	1273	2-Heptanol	S	120,57 <sup>a</sup> ±2,17	89,83 <sup>ab</sup> ±5,16	43,25 <sup>b</sup> ±2,06	*	LRI, MS, Std.
6	1342	3-Metil siklopentanol	411,94 <sup>a</sup> ±9,07	376,62 <sup>a</sup> ±3,49	267,32 <sup>b</sup> ±10,95	349,66 <sup>ab</sup> ±2,35	*	LRI, MS, Tent.
7	1359	1-Hekzanol	989,13 <sup>a</sup> ±3,25	964,65 <sup>a</sup> ±8,09	365,84 <sup>c</sup> ±15,28	572,81 <sup>b</sup> ±8,60	*	LRI, MS, Std.
8	1430	1-Okten-3-ol	164,98 <sup>b</sup> ±2,33	280,88 <sup>a</sup> ±1,24	140,11 <sup>b</sup> ±18,24	85,05 <sup>c</sup> ±8,75	*	LRI, MS, Std.
9	1413	2-Dodekanol	S	S	78,16±14,94	S	öd	LRI, MS, Std.
10	1635	1,2-Etandiol	S	119,55±10,05	S	S	öd	LRI, MS, Std.
11	1759	α-kumil alkol	S	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.
12	1786	Bütoksi etoksi etanol	S	48,47±7,11	S	S	öd	LRI, MS, Tent.
13	1861	Benzil alkol	55,82 <sup>c</sup> ±4,97	142,96 <sup>b</sup> ±9,70	127,98 <sup>b</sup> ±7,16	472,24 <sup>a</sup> ±2,72	*	LRI, MS, Std.
14	1923	Fenil etil alkol	2195,27 <sup>a</sup> ±3,01	1693,59 <sup>b</sup> ±0,70	357,40 <sup>c</sup> ±14,96	318,56 <sup>c</sup> ±1,49	*	LRI, MS, Std.
<b>Toplam</b>			<b>23786.52±46.33</b>	<b>25485.57±58.20</b>	<b>14281,23±111.01</b>	<b>20504.94±31.64</b>		
<b>Esterler</b>								
15	1126	İzoamil asetat	905,23 <sup>a</sup> ±6,14	527,27 <sup>b</sup> ±1,80	261,69 <sup>c</sup> ±12,01	410,78 <sup>b</sup> ±5,21	*	LRI, MS, Tent.
16	1240	Etil hekzanoat	1335,68 <sup>a</sup> ±0,22	871,87 <sup>b</sup> ±1,95	756,30 <sup>b</sup> ±10,96	768,20 <sup>b</sup> ±2,74	*	LRI, MS, Std.
17	1255	İzoamil bütanoat	126,90±4,28	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.
18	1276	Hekzil asetat	503,43 <sup>a</sup> ±0,86	132,09 <sup>c</sup> ±3,30	200,05 <sup>b</sup> ±15,39	179,52 <sup>bc</sup> ±5,82	*	LRI, MS, Std.

19	1430	Etil oktanoat	7216,86 <sup>a</sup> ±4,21	566,35 <sup>b</sup> ±7,12	1160,84 <sup>bc</sup> ±16,90	1797,62 <sup>b</sup> ±3,80	*	LRI, MS, Std.
20	1526	Etil nonanoat	358,95 <sup>a</sup> ±15,48	116,70 <sup>b</sup> ±6,71	96,73 <sup>b</sup> ±27,94	S	*	LRI, MS, Std.
21	1650	Etil benzoat	S	S	678,26±10,01	416,34±10,38	öd	LRI, MS, Std.
22	1652	Etil dekanoat	8596,58 <sup>a</sup> ±10,62	325,16 <sup>b</sup> ±1,62	826,12 <sup>b</sup> ±9,62	666,07 <sup>b</sup> ±7,00	*	LRI, MS, Std.
23	1686	Dietil suksinat	196,03±2,30	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.
24	1754	Benzil asetat	S	S	45,22±13,64	S	öd	LRI, MS, Std.
25	1786	Fenil etil asetat	893,15 <sup>a</sup> ±9,67	185,34 <sup>b</sup> ±6,73	125,37 <sup>b</sup> ±7,77	142,81 <sup>b</sup> ±10,24	*	LRI, MS, Std.
26	1835	Etil dodekanoat	842,46±13,94	S	S	S	öd	LRI, MS, Tent.
27	1861	Bütül bütanoat	44,80±11,16	273,14±5,64	S	324,18±6,29	*	LRI, MS, Std.
28	2130	Fenoksi etil asetat	37,36 <sup>c</sup> ±7,39	136,23 <sup>bc</sup> ±14,84	1100,32 <sup>a</sup> ±12,01	389,97 <sup>b</sup> ±7,82	*	LRI, MS, Tent.
29	2259	Etil palmitat	498,77 <sup>a</sup> ±11,08	184,96 <sup>b</sup> ±2,80	S	100,53 <sup>b</sup> ±5,03	*	LRI, MS, Std.
30	2449	Etil laureat	S	120,14±2,69	102,63±16,37	S	öd	LRI, MS, Std.
31	2511	Etil linoleat	441,46±9,40	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>21997,64±108,53</b>	<b>3439,25±55,20</b>	<b>5256,81±124,68</b>	<b>5196.03±61.47</b>		
		<b>Aldehitler</b>						
32	1078	Hekzanal	1763,10 <sup>ab</sup> ±5,68	1436,77 <sup>b</sup> ±5,91	1310,77 <sup>b</sup> ±7,87	2089,73 <sup>a</sup> ±8,84	*	LRI, MS, Std.
33	1334	(E)-2-Heptenal	114,28±2,15	43,90±5,59	S	S	öd	LRI, MS, Std.
34	1395	Nonanal	651,34 <sup>a</sup> ±7,67	556,63 <sup>a</sup> ±2,41	258,82 <sup>b</sup> ±20,57	535,95±0,57 <sup>b</sup>	*	LRI, MS, Std.
35	1702	(E,E)-2,4-Nonadienal	144,16±9,65	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>2952,88±31,32</b>	<b>2037.30±13.90</b>	<b>1569,59±14,76</b>	<b>2625.68±9.41</b>		
		<b>Terpenler</b>						

36	1459	$\alpha$ -kübeben	S	S	136,81 $\pm$ 14,03	S	öd	LRI, MS, Tent.
37	1493	$\alpha$ -kopaen	S	:	149,31 $\pm$ 13,95	S	öd	LRI, MS, Std.
38	1537	Linalol	S	:	S	485,96 $\pm$ 9,27	öd	LRI, MS, Std.
39	1612	(E)-karyofilen	S	S	121,57 $\pm$ 18,97	S	öd	LRI, MS, Std.
40	1702	$\alpha$ -karyofilen	S	S	720,48 $\pm$ 6,15	S	öd	LRI, MS, Std.
41	1715	Germakren	S	S	S	502,71 $\pm$ 2,52	öd	LRI, MS, Tent.
42	1771	Sitronellol	116,79 $\pm$ 6,66	56,20 $\pm$ 4,67	S	S	öd	LRI, MS, Std.
43	1805	Deltakadinen	S	S	520,49 $\pm$ 10,21	181,09 $\pm$ 10,47	öd	LRI, MS, Std.
44	1835	(E)-calamene	S	S	232,90 $\pm$ 16,48	S	öd	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>	<b>116,79<math>\pm</math>6,66</b>	<b>56,20<math>\pm</math>4,67</b>	<b>1881,56<math>\pm</math>79,80</b>	<b>1169,76<math>\pm</math>22,26</b>		
		<b>Ketonlar</b>						
45	1245	Asetoin	123,07 $\pm$ 3,41	135,73 $\pm$ 1,63	S	S	öd	LRI, MS, Std.
46	1285	2-Oktanon	S	161,39 $\pm$ 0,63	S	S	*	LRI, MS, Std.
47	1415	2-Nonanon	301,91 <sup>b</sup> $\pm$ 10,19	1152,82 <sup>a</sup> $\pm$ 10,45	285,84 <sup>b</sup> $\pm$ 0,59	1117,89 <sup>a</sup> $\pm$ 3,02	*	LRI, MS, Std.
48	1645	Asetofenon	S	141,27 $\pm$ 7,45	S	186,75 $\pm$ 7,24	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>424,99<math>\pm</math>13,60</b>	<b>1591,21<math>\pm</math>20,16</b>	<b>285,84<math>\pm</math>0,59</b>	<b>1304,64<math>\pm</math>10,25</b>	*	
		<b>Karboksilik asitler</b>						
49	1686	İzovalerik asit	267,15 <sup>a</sup> $\pm$ 1,40	196,53 <sup>b</sup> $\pm$ 2,11	143,04 <sup>c</sup> $\pm$ 18,19	59,21 <sup>d</sup> $\pm$ 5,78	*	LRI, MS, Tent.
50	1730	Pentanoik asit	S	81,44 $\pm$ 1,37	34,45 $\pm$ 11,72	S	öd	LRI, MS, Std.
51	1855	Hekzanoik asit	1457,85 <sup>a</sup> $\pm$ 5,15	1186,37 <sup>a</sup> $\pm$ 10,08	668,80 <sup>b</sup> $\pm$ 7,90	454,63 <sup>b</sup> $\pm$ 6,86	öd	LRI, MS, Std.
52	1960	Heptanoik asit	46,02 $\pm$ 9,22	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.

53	1990	Oktanoik asit	484,75 <sup>a</sup> ±10,64	226,75 <sup>b</sup> ±9,24	158,07 <sup>b</sup> ±5,33	189,41 <sup>b</sup> ±27,05	*	LRI, MS, Std.
54	2169	Nonanoik asit	118,21 <sup>b</sup> ±0,02	216,44 <sup>a</sup> ±5,84	48,75 <sup>c</sup> ±4,28	98,22 <sup>b</sup> ±6,38	*	LRI, MS, Std.
55	2314	Dekanoik asit	268,90 <sup>a</sup> ±2,89	133,03 <sup>b</sup> ±1,69	199,71 <sup>b</sup> ±4,76	S	*	LRI, MS, Std.
55	2420	Benzoikasit	S	202,86±0,04	75,45±15,87	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>2642,89±29,32</b>	<b>2243,43±30,37</b>	<b>1383,54±48,93</b>	<b>801,47±29,24</b>		
		<b>Laktonlar</b>						
56	1612	γ-Bütirolakton	165,42 <sup>a</sup> ±3,85	152,60 <sup>ab</sup> ±1,96	127,30 <sup>b</sup> ±11,74	78,36 <sup>c</sup> ±4,30	*	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>165,42±3,85</b>	<b>152,60±1,96</b>	<b>127,30±11,74</b>	<b>78,36±4,30</b>		
		<b>Uçucu Fenoller</b>						
57	1973	Fenol	22,41 <sup>b</sup> ±5,27	44,06 <sup>a</sup> ±7,55	25,23 <sup>b</sup> ±8,75	39,08 <sup>a</sup> ±9,59	*	LRI, MS, Std.
58	2189	Karvakrol	S	S	S	109,48±0,93	öd	LRI, MS, Tent.
59	2277	2,4-Ditert bütıl fenol	98,04 <sup>b</sup> ±6,14	130,65 <sup>ab</sup> ±9,50	63,86 <sup>c</sup> ±10,84	151,30 <sup>a</sup> ±9,74	*	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>	<b>120,45±11,41</b>	<b>174,71±17,04</b>	<b>89,08±10,59</b>	<b>299,85±20,26</b>		
		<b>Furanlar</b>						
60	1740	5-Fenil-2-furanon	S	169,27±7,62	78,90±8,16	S	öd	LRI, MS, Tent.
		<b>Toplam</b>	<b>S</b>	<b>169,27±7,62</b>	<b>78,90±8,16</b>	<b>S</b>		
		<b>Genel toplam</b>	<b>59207,58±251,02</b>	<b>34971.52±208.71</b>	<b>24953,84±419,26</b>	<b>30674.09±188.85</b>		

<sup>1</sup>Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapılar kolon üzerinde hesaplanmıştır. <sup>2</sup>Konsantrasyonlar üç tekerrürün ortalaması alınarak µg/kg cinsinden verilmiştir. <sup>3</sup>Tanımlama: Tanımlama metotları; LRI (Linear alıkonma indeksi); LRI (linear retention index); MS tent, (MS ile tentatif tanımlama); std (standart kimyasal madde ile), ±: Standart sapma, S: Saptanamadı, öd: önemli değil, \* : istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ), F: Varyans analizine göre farklılık durumu.

Çizelge 4.6. Öküzgözü, Emir, Sangiovese ve Moscatello üzümlerinden Soxhlet yöntemiyle elde edilen çekirdek yağlarında tespit edilen aroma maddeleri

No	LRI <sup>1</sup>	Aroma Maddeleri		Konsantrasyon <sup>2</sup> (µg/kg)			F	Tanımlama <sup>3</sup>
		Sınıflandırma	Öküzgözü	Emir	Sangiovese	Moscatello		
<b>Alkoller</b>								
1	1170	3-Penten-2-ol	264.69 <sup>b</sup> ±7.11	265.58 <sup>b</sup> ±6.85	306.17 <sup>b</sup> ±3.15	484.44 <sup>a</sup> ±7.50	*	LRI, MS, Std.
2	1211	3-Hekzanol	12369.74 <sup>ab</sup> ±5,09	15336.25 <sup>ab</sup> ±0.8	12721.84 <sup>b</sup> ±8.01	17378.21 <sup>a</sup> ±12.59	*	LRI, MS, Tent.
3	1217	2-Hekzanol	14987.51 <sup>ab</sup> ±6,62	17863.94 <sup>ab</sup> ±3.8	14335.32 <sup>b</sup> ±9.25	20972.59 <sup>a</sup> ±11.89	*	LRI, MS, Std.
4	1342	3-Metil siklopentanol	884.10 <sup>ab</sup> ±3.92	832.89 <sup>b</sup> ±0.85	590.81 <sup>c</sup> ±7.81	1067.92 <sup>a</sup> ±11.65	*	LRI, MS, Tent.
5	1359	1-Hekzanol	2553.09 <sup>a</sup> ±4,57	1869.45 <sup>b</sup> ±0.81	1001.06 <sup>c</sup> ±7.17	1411.04 <sup>bc</sup> ±10.94	*	LRI, MS, Std.
6	1391	2-Bütoksi etanol	S	92.83±1.59	48.36±5.23	S	öd	LRI, MS, Std.
7	1430	1-Okten-3-ol	516.98 <sup>a</sup> ±3.06	481.99 <sup>a</sup> ±3.25	247.59 <sup>c</sup> ±5.59	337.04 <sup>b</sup> ±4.64	*	LRI, MS, Std.
8	1759	α-Kumil alkol	S	S	S	245.02±0.32	öd	LRI, MS, Std.
9	1776	2-Fenil-2-propanol	107.44 <sup>a</sup> ±6.66	120.25 <sup>a</sup> ±7.26	121.29 <sup>a</sup> ±2.79	S	öd	LRI, MS, Tent.
10	1786	Bütoksi etoksi etanol	S	166.57±5.17	S	297.84±3.27	öd	LRI, MS, Tent.
11	1861	Benzil alkol	200.27 <sup>c</sup> ±8.84	421.18 <sup>a</sup> ±7.79	236.70 <sup>c</sup> ±8.68	316,37 <sup>b</sup> ±7.73	*	LRI, MS, Std.
12	1923	Fenil etil alkol	8453.20 <sup>a</sup> ±3.50	6315.83 <sup>b</sup> ±9.87	1206.18 <sup>c</sup> ±10.93	831.11 <sup>c</sup> ±1.56	*	LRI, MS, Std.
<b>Toplam</b>			<b>40337.02±49.37</b>	<b>43766.76±67.9</b>	<b>30815.34±68.6</b>	<b>43515.45±64.46</b>		
<b>Esterler</b>								
13	1126	İzoamil asetat	2099.38 <sup>a</sup> ±27.55	448.30 <sup>b</sup> ±3.70	630.54 <sup>b</sup> ±1.55	839.19 <sup>b</sup> ±5.21	*	LRI, MS, Tent.
14	1226	Bütil bütanoat	1425.76 <sup>a</sup> ±13.19	275.73 <sup>b</sup> ±3.98	417.58 <sup>b</sup> ±8.59	523.51 <sup>b</sup> ±8.81	*	LRI, MS, Std.
15	1240	Etil hekzanoat	3993.29±3.77	903.95±4.77	S	S	öd	LRI, MS, Std.
16	1276	Hekzil asetat	1081.31±11.91	S	114.88±10.19	S	öd	LRI, MS, Std.
17	1430	Etil oktanoat	8569.72 <sup>a</sup> ±6.98	1016.79 <sup>b</sup> ±3.19	458.70 <sup>b</sup> ±2.73	1037.54 <sup>b</sup> ±3.54	*	LRI, MS, Std.

18	1631	Metil benzoat	S	S	104.27±2.23	S	öd	LRI, MS, Std.
19	1650	Etil benzoat	S	S	860.55±7.58	613.16±3.47	öd	LRI, MS, Std.
20	1652	Etil dekanoat	9402.22 <sup>a</sup> ±10.71	706.17 <sup>b</sup> ±5.13	S	418.89 <sup>b</sup> ±0.26	*	LRI, MS, Std.
21	1690	Dietil suksinat	417.59±5.15	185.34±1.97	S	S	öd	LRI, MS, Std.
22	1786	Fenil etil asetat	1492.40 <sup>a</sup> ±2.61	187.75 <sup>b</sup> ±2.15	S	139.6 <sup>b</sup> ±6.46	*	LRI, MS, Std.
23	1851	Etil dodekanoat	836.19±3.81	S	S	S	öd	LRI, MS, Tent.
24	2130	Fenoksi etil asetat	103.99 <sup>b</sup> ±11.97	81.50 <sup>b</sup> ±4.92	2941.57 <sup>a</sup> ±5.44	77.49 <sup>b</sup> ±4.77	*	LRI, MS, Tent.
25	2259	Etil palmitat	361.68±11.72	166.35±5.22	S	S	öd	LRI, MS, Std.
26	2511	Etil linoleat	760.32±7.44	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.
		<b>Toplam</b>	<b>31072.65<sup>a</sup>±125.5</b>	<b>3971.87±35.03</b>	<b>5528.09±38.31</b>	<b>3649.38±32.52</b>		
		<b>Aldehitler</b>						
27	1078	Hekzanal	3525.75 <sup>a</sup> ±2.59	1597.96 <sup>d</sup> ±0.41	2147.32 <sup>c</sup> ±3.36	2762.95 <sup>b</sup> ±3.97	*	LRI, MS, Std.
28	1291	Oktanal	818.38±8.20	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.
29	1334	(E)-2-Heptenal	346.76±6.31	S	403.63±7.08	S	öd	LRI, MS, Std.
30	1395	Nonanal	1609.41 <sup>a</sup> ±4.54	798.98 <sup>b</sup> ±2.01	458.50 <sup>c</sup> ±6.15	490.73 <sup>bc</sup> ±12.41		LRI, MS, Std.
31	1414	(E,E)-2,4-Hekzadienal	S	59.35±8.54	S	S	öd	LRI, MS, Std.
32	1483	(E,E)-2,4-Heptadienal	S	S	219.84±4.38	S	öd	LRI, MS, Std.
33	1532	2-Nonenal	502.79 <sup>a</sup> ±9.71	490.73 <sup>a</sup> ±0.2	434.44 <sup>a</sup> ±3.10	480.72 <sup>a</sup> ±0.19	öd	LRI, MS, Std.
34	1650	Benzen asetaldehit	237.25±5.64	200.52±5.74	S	S	öd	LRI, MS, Std.
35	1702	(E,E)-2,4 Nonadienal	386.92±6.97	S	116.98±2.39	S	öd	LRI, MS, Std.
36	1805	(E,E)-2,4-Dekadienal	98.15±4.01	109.08±5.66	S	S	öd	LRI, MS, Std.
37	2545	Vanillin	S	63.45±8.74	S	S	öd	LRI, MS, Std.

		<b>Toplam</b>	<b>7635.28±55.47</b>	<b>3320.07±31.3</b>	<b>3780.71±26.46</b>	<b>3734.41±16.57</b>			
		<b>Terpenler</b>							
38	1459	$\alpha$ -Kübeben	S	S	178.15±12.31	S	öd	LRI, MS, Tent.	
39	1493	$\alpha$ -Kopaen	S	S	169.31±5.26	S	öd	LRI, MS, Std.	
40	1537	Linalol	S	S	S	770.24±1.33	öd	LRI, MS, Std.	
41	1705	$\alpha$ -Karyofilen	S	S	836.38±7.05	S	öd	LRI, MS, Std.	
42	1715	Germakren	S	S	S	238.06±0.40	öd	LRI, MS, Tent.	
43	1771	Sitronellol	94.02±15.47	S	S	S	öd	LRI, MS, Std.	
44	1781	$\Delta$ -Kadinen	S	S	397.02±7.36	255.92±2.00	öd	LRI, MS, Std.	
45	1835	(E)-Kalamenen	S	S	378.57±2.89	S	öd	LRI, MS, Tent.	
		<b>Toplam</b>	<b>94.02±15.47</b>	<b>S</b>	<b>1959.43±34.87</b>	<b>1264.22.35±3.73</b>			
		<b>Ketonlar</b>							
46	1245	Asetoin	247.66±10.99	316.83±10.68	S	S	öd	LRI, MS, Std.	
47	1285	2-Oktanon	S	295.44 <sup>b</sup> ±7.36	170.00 <sup>c</sup> ±4.27	414.36 <sup>a</sup> ±5.16	*	LRI, MS, Std.	
48	1415	2-Nonanon	984.33 <sup>b</sup> ±0.99	1463.18 <sup>a</sup> ±2.62	988.28 <sup>b</sup> ±1.50	1189.617 <sup>b</sup> ±1.09	*	LRI, MS, Std.	
49	1645	Asetofenon	341.53 <sup>a</sup> ±13.90	153.75 <sup>b</sup> ±6.70	140.33 <sup>b</sup> ±4.41	184.70 <sup>b</sup> ±1.72	*	LRI, MS, Std.	
		<b>Toplam</b>	<b>1573.52±25.88</b>	<b>2229.20±27.36</b>	<b>1298.61±10.18</b>	<b>1788.68±7.97</b>	*		
		<b>Karboksilik asitler</b>							
50	1686	İzovalerik asit	S	446.77±11.06	S	161.672±2.98	öd		
51	1730	Pentanoik asit	289.57 <sup>a</sup> ±6.41	101.16 <sup>b</sup> ±10.28	119.90 <sup>b</sup> ±3.87	S	*		
52	1855	Hekzanoik asit	3151.24 <sup>a</sup> ±6.50	1620.83 <sup>b</sup> ±7.05	1488.71 <sup>b</sup> ±9.41	1173.501 <sup>b</sup> ±0.67	*		

53	1960	Heptanoik asit	235.02±13.37	432.67±6.49	S	S	öd
54	1990	Oktanoik asit	983.74 <sup>a</sup> ±9.54	273.31 <sup>cd</sup> ±2.86	375.10 <sup>bc</sup> ±0.34	486.12 <sup>b</sup> ±5.41	*
55	2169	Nonanoik asit	338.87 <sup>a</sup> ±12.41	213.06 <sup>b</sup> ±1.25	193.45 <sup>b</sup> ±2.38	162.27 <sup>b</sup> ±3.40	*
56	2314	Dekanoik asit	391.72 <sup>b</sup> ±9.44	136.13 <sup>cd</sup> ±1.00	324.84 <sup>a</sup> ±8.76	91.206 <sup>c</sup> ±3.36	*
57	2449	Dodekanoik asit	151.81±12.16	128.33±4.18	S	S	öd
		<b>Toplam</b>	<b>5541.97±70.38</b>	<b>3352.26±44.17</b>	<b>2894.86±16.76</b>	<b>2074.77±15.82</b>	
		<b>Laktonlar</b>					
58	1612	γ-Bütürolakton	675.91 <sup>a</sup> ±8.47	699.69 <sup>a</sup> ±10.38	170.75 <sup>b</sup> ±4.09	251.65 <sup>b</sup> ±2.55	*
59	1784	Δ-Valerolakton	S	S	85.18±3.76	S	öd
60	1998	Pantolakton	77.15 <sup>b</sup> ±10.69	142.08 <sup>a</sup> ±0.81	126.95 <sup>a</sup> ±2.46	46.77 <sup>c</sup> ±2.20	*
		<b>Toplam</b>	<b>753.06±19.06</b>	<b>841.77±11.19</b>	<b>382.89±10.31</b>	<b>298.42±4.75</b>	
		<b>Uçucu Fenoller</b>					
61	1973	Fenol	53.56 <sup>a</sup> ±5.93	43.19 <sup>b</sup> ±0.34	44.05 <sup>b</sup> ±0.19	36.12 <sup>c</sup> ±1.19	*
62	2189	Karvakrol	155.93 <sup>a</sup> ±4.85	70.71 <sup>b</sup> ±0.53	142.36 <sup>a</sup> ±6.01	S	*
63	2277	2,4-Ditert bütül fenol	69.36±12.69	217.72±2.13	S	S	öd
		<b>Toplam</b>	<b>278.84±23.47</b>	<b>331.61±3.00</b>	<b>186.41±6.20</b>	<b>36.12±1.19</b>	
		<b>Furanlar</b>					
64	1235	2-Pentil furan	S	S	549.65±6.58	S	öd
65	1740	5-Fenil-2-furanon	287.03 <sup>a</sup> ±3.81	184.21 <sup>b</sup> ±3.13	200.09 <sup>b</sup> ±0.32	S	*
		<b>Toplam</b>	<b>287.03±3.81</b>	<b>184.21±3.13</b>	<b>749.74±6.90</b>	<b>0</b>	

<b>Piranonlar</b>								
66	1947	Maltol	S	51	56.08±3.51	S	öd	
67	2295	Piranon	S	1721.48±0.93	717.69±3.96	S	öd	
		<b>Toplam</b>	<b>0</b>	<b>1773.46±3.14</b>	<b>773.77±7.47</b>	<b>0</b>		
<b>Genel Toplam</b>			<b>87463.52a±226.63</b>	<b>59771.22±291.8</b>	<b>50571.15±56.7</b>	<b>56361.45±154.4</b>		

<sup>1</sup>Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapilar kolon üzerinde hesaplanmıştır. <sup>2</sup>Konsantrasyonlar üç tekerrürün ortalaması alınarak µg/kg cinsinden verilmiştir. <sup>3</sup>Tanımlama: Tanımlama metotları; LRI (Linear alıkonma indeksi): LRI (linear retention index); MS tent, (MS ile tentatif tanımlama); std (standart kimyasal madde ile), ±: Standart sapma, S: Saptanamadı, öd: önemli değil, \* : istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ), F: Varyans analizine göre farklılık durumu.

Çalışmada soğuk yöntemle yapılan ekstraksiyonda piranon bileşiği bulunmamışken, soxhlet ekstraksiyonu sonucunda Emir ve Sangiovese üzüm çekirdek yağlarında piranonlar olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada da bulunan ketonlar, furanlar ve piranonlar gibi aroma bileşiklerinin büyük bir bölümü Maillard reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Furanonlar ve piranonlar karamel aroması veren oksijen içeren heterosiklik bileşiklerdir (Reineccius, 2016).

Ayrıca, sıcaklığın etkisiyle yağ asitlerinde gerçekleşen  $\beta$ -oksidasyonu sonucu oluşan bir diğer aroma grubu da laktonlardır (Reineccius, 2016). Bu çalışmada soxhlet uygulaması sonucu elde edilen yağda 3 adet lakton tespit edilmiş ( $\gamma$ -bütirolakton,  $\Delta$ -valerolakton, pantolakton) soğuk ekstraksiyon sonucu elde edilen yağda ise soxhlet yöntemiyle elde edilen yağların yalnızca dörtte biri miktara sahip  $\gamma$ -bütirolakton bulunmuştur.

Üzüm çekirdek yağlarında tespit edilen bir diğer önemli aroma grubu terpenler olmuştur. Meyvelere genellikle hoşça giden turunçgil kokularını veren terpen bileşikleri bu çalışmada İtalyan üzüm çekirdekleri yağlarında önemli miktarlarda tespit edilmiştir. Öküzgözü ve Emir üzümlerin terpen bileşikleri açısından oldukça zayıf oldukları belirlenmiştir. Özellikle Sangiovese çeşidi üzümün çekirdek yağı terpenler açısından zengin olduğu ve bu yağları karakterize eden temel aroma maddeleri olduğu saptanmıştır. Bu yağ örneğinde tespit edilen turunçgil kokuları veren  $\alpha$ -karyofilen ve tatlı, otsu kokulara sahip sitronellol bileşiği aynı zamanda soğuk sıkma yöntemiyle kumkat kabuğundan elde edilen yağda da tespit edilmiştir (Choi, 2005).

**5. SONUÇLAR**

Bu çalışmada, ülkemizin önemli şaraplık üzüm çeşitlerinden “Öküzgözü” ve “Emir” ile İtalya’nın önemli şaraplık siyah üzüm çeşidi Sangiovese ve İtalya’nın beyaz şaraba işlenen önemli üzüm çeşitlerinden biri olan Moscatello üzümünün iki farklı şekilde çekirdek yağları elde edilmiş ve bu yağların aroma profilleri GC-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Üzüm çekirdeklerinde yağ eldesinde, soxhlet yöntemi ve soğuk yöntem olmak üzere 2 farklı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmadan elde edilen bulgulara göre;

- Ü Üzüm çekirdek yağlarının profilini soxhlet ve soğuk ekstraksiyon yöntemleri önemli düzeyde etkilemiştir. Isıl işlem uygulanan soxhlet yönteminde aroma maddelerinin hem miktarı ve hem de sayısı artmıştır.
- Ü Öküzgözü çeşidi üzüm çekirdeklerinden elde edilen yağ soğuk ve soxhlet yönteminde sırasıyla % 14.08 ve 12.11 olarak bulunmuştur. Öküzgözü üzüm çekirdek yağlarında, diğer çeşitlerin çekirdek yağlarında bulunan ester miktarlarından daha yüksek miktarlarda ester bulunmuş ve bu bileşiklerin Öküzgözü çekirdek yağını karakterize ettiği saptanmıştır. Her iki yöntemde de ester bileşikleri arasında meyvemsi kokuya sahip etil dekanat en yüksek miktarda bulunan ester bileşiği olurken, bu bileşiği meyvemsi ve çiçeksi kokulara sahip etil oktanoat takip etmiştir.
- Ü Emir çeşidi üzüm çekirdeklerinden elde edilen yağ, soğuk ve soxhlet yönteminde sırasıyla % 9.65 ve 11.53 olarak bulunmuştur. Bu çeşitte soxhlet yöntemiyle elde edilen yağlarda belirlenen toplam yüksek alkol bileşiği miktarı diğer çeşitlerden daha yüksektir.
- Ü Sangiovese üzüm çekirdeklerinden soğuk yöntemle ve soxhlet yöntemiyle elde edilen yağların aroma profilleri incelendiğinde, bu çekirdek yağında aroma maddeleri içerisinde diğer üzüm çeşitlerine göre

oldukça fazla terpen bileşiği bulunmuş ve bu yağı karakterize ettiği saptanmıştır. Terpen bileşikleri içerisinde  $\alpha$ -kübeben,  $\alpha$ -kopaen,  $\alpha$ -karyofilen ve (*E*)-kalamenen sadece Sangiovese üzüm çekirdeği yağlarında tespit edilen terpen bileşikleri olmuşlardır.

- Ü Moscatello üzüm çekirdek yağında soğuk yöntemle %16.55, soxhlet yöntemiyle %13.50 verimle yağ elde edilmiştir. Bu yağların aroma miktarları diğer üç üzüm çeşidinden elde edilen yağlarda olduğu gibi toplam aroma maddesi miktarı ekstraksiyon yöntemine göre önemli farklılıklar göstermiştir.
- Ü Elde edilen yağın kullanım amacına göre ekstraksiyon yöntemleri seçilmeli; kozmetik amaçlı kullanılacak yağ için daha yüksek verimli ekstraksiyonlar tercih edilip, gıda olarak tüketilecek yağlar için soğuk ve çözgen kullanılmayan yöntemler tercih edilmesi önerilmektedir.
- Ü Benzer çalışmalar sürdürülmeli ve özellikle bu yağları karakterize eden aroma-aktif bileşikler olfaktometrik yöntemlerle bundan sonraki çalışmalarda araştırılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Akgün, N., and Akgün, M., 2006. Extraction Of Grape Seed By Supercritical Carbon Dioxide. *Sigma*, 4.
- Alimentarius, C., 2001. Codex standard for named vegetable oils, Codex Stan 210-1999. *Codex Alimentarius*, 8: 11-25.
- Ariga, T., 2004. The antioxidative function, preventive action on disease and utilization of proanthocyanidins. *Biofactors* 21: 197–201.
- Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K, Norulaini, N.A.N., and Omar, A.K.M., 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials. *Journal of Food Engineering*, 117: 426-436.
- Barbieri, L., Andreola, F., Lancellotti, I., and Taurino, R., 2013. Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste management*, 33(11): 2307-2315.
- Beveridge, T.H.J., Girard, B., Kopp, T., and Drover, J.C.G., 2005. Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: Varietal effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 1799–1804.
- Bhirud, P. R., Sosulski, F. W., and Sosulski, K., 1993. Optimizing assay and extraction of lipoxygenase in wheat germ. *Journal of food science*, 58(5): 1090-1094.
- Bombai, G., Pasini, F., Verado, V., Sevindik, O., Foggia, M.D., Tessarin, P., Bregoli, A.M., Taddei, P., Caboni, M.F., and Rombola, A.D., Monitoring of compositional changes during berry ripening in grape seed extracts of cv. Sangiovese (*Vitis vinifera* L.), *Journal of the Science of Food and Agriculture*, (in press).

- Brianceau, S., Turk, M., Vitrac, X., and Vorobiev, E., 2015. Combined densification and pulsed electric field treatment for selective polyphenols recovery from fermented grape pomace. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 29: 2-8.
- Cao, X., and Ito, Y., 2003. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1021(1): 117-124.
- Castellarin, S. D., Bavaresco, L., Falginella, L., Gonçalves, M.I.V.Z., and Di Caspero, G., 2012. Phenolics in Grape Berry and Key Antioxidants. Geros, H., Chaves, M. M., Delrot, S., Bentham Science Publishers 89–110
- Choi, H. S., 2005. Characteristic odor components of kumquat (*Fortunella japonica Swingle*) peel oil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(5), 1642-1647.
- Conde, C., Silva, P., Fontes, N., Dias, A.C.P., Tavares, R.M., Sousa, M.J., Agasse, A. Delrot, and S. Gerós, H., 2007. Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality.
- Crews, C., Hough, P., Godward, J., Brereton, P., Lees, M., Guiet, S., and Winkelmann, W., 2006. Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 6261–6265.
- Çelik, H., ve ark., 2010. Bağcılığın geliştirilmesi yöntemleri ve üretim hedefleri. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası VII. Teknik Kongresi. Bildiriler Kitabı-1: 493-513.
- Da Porto, C., Porretto, E., and Decorti, D., 2013. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(4): 1076-1080.

- Deluc, L. G., Quilici, D. R., Decendit, A., Grimplet, J., Wheatley, M. D., Schlauch, K. A., Merillion, J-M., Cushman, J.C., and Cramer, G. R., 2009. Water deficit alters differentially metabolic pathways affecting important flavor and quality traits in grape berries of Cabernet Sauvignon and Chardonnay. *BMC genomics*, 10(1), 212.
- Demirtaş, İ., Pelvan, E., Özdemir, İ.S., Alaşalvar, C., and Ertuş, E., 2013. Lipid characteristics and phenolics of native grape seed oils grown in Turkey. *European Journal of Lipid Science and Technology* 115: 641–647.
- Ebeler, S.E., Terrien, M.B., and Butzke, C. E., 2000. Analysis of brandy aroma by solid phase microextraction and liquid–liquid extraction. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(5): 625-630.
- Engel, W., Bahr, W., and Schieberle, P., 1999. Solvent assisted flavour evaporation—a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. *European Food Research and Technology*, 209(3-4): 237-241.
- FAO 2014. Year Production, Statistics, FAOSTAT, Grape Production. <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E> Erişim tarihi: 5 Mayıs 2015.
- Fernandes, L., Casal, S., Cruz, R., Pereira, J.A., and Ramalhosa, E., 2013. Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. *Food Research International*, 50: 161–166.
- Ferreira, V., López, R., and Cacho, J.F., 2000. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(11): 1659-1667.
- Fiori, L., 2007. Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43: 43-54.
- Fisher, C., and Scott, T.R. *Food flavours: Biology and chemistry*. Royal Society of Chemistry. RSC Paperbacks, 1997.

- Gallander, J.F., and Peng, A. C., 1980. Lipid and fatty acid compositions of different grape types. *American Journal of Enology and Viticulture*, 31(1): 24-27.
- García, E., Chacón, J.L., Martínez, J., and Izquierdo, P.M., 2003. Changes in volatile compounds during ripening in grapes of Airén, Macabeo and Chardonnay white varieties grown in La Mancha region (Spain). *Food science and technology international*, 9(1): 33-41.
- Gómez-Caravaca, A.M., Verardo, V., and Caboni, M. F., 2010. Chromatographic techniques for the determination of alkyl-phenols, tocopherols and other minor polar compounds in raw and roasted cold pressed cashew nut oils. *Journal of Chromatography A*, 1217(47): 7411-7417.
- Gölküçü, M., Tokgöz, H., ve Çelikyurt, M.A., 2005. Nar Çekirdeğinin Bazı Özellikleri Ve Nar Çekirdeği Yağının Yağ Asiti Bileşimi. *Derim*, 22(2): 33-40.
- Güçlü, G., Sevindik, O., Kelebek, H., and Selli, S., 2016. Determination of Volatiles by Odor Activity Value and Phenolics of cv. Ayvalik Early-Harvest Olive Oil. *Foods*, 5(3): 46.
- Gümüş, S.G., and Gümüş, A.H., 2008. The wine sector in Turkey: survey on 42 wineries. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 14(6): 549-556.
- Hanganu, A., Todaşcă, M.C., Chira, N.A., Maganu, M., and Roşca, S., 2012. The compositional characterisation of Romanian grape seed oils using spectroscopic methods. *Food Chemistry* 134: 2453–2458.
- Horvath, G., Wessjohann, L., Bigirimana, J., Jansen, M., Guisez, Y., Caubergs, R., and Horemans, N., 2006. Differential distribution of tocopherols and tocotrienols in photosynthetic and non-photosynthetic tissues. *Phytochemistry*, 67(12): 1185-1195.

- Karaman, S., Karasu, S., Tornuk, F., Toker, O.S., Geçgel, Ü., Sağdıç, O., Özcan, N., and Gül, O., 2015. Recovery potential of cold press byproducts obtained from the edible oil industry: Physicochemical, bioactive, and antimicrobial properties. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 63: 2305–2513.
- Kelebek, H. and Selli, S., 2011. Determination of volatile, phenolic, organic acid and sugar components in a Turkish cv. Dortyol (*Citrus sinensis* L. Osbeck) orange juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(10): 1855-1862.
- Kılıç, A., Hafizoğlu, H., Kollmannsberger, H., and Nitz, S., 2004. Volatile constituents and key odorants in leaves, buds, flowers, and fruits of *Laurus nobilis* L. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(6):1601-1606.
- Kiritsakis, A.K., 1998. Flavor components of olive oil—A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(6): 673-681.
- Komes, D., Ulrich, D., and Lovric, T., 2006. Characterization of odor-active compounds in Croatian Rhine Riesling wine, subregion Zagorje. *European Food Research and Technology*, 222(1-2): 1-7.
- Kunter, B.K., ve Cantürk S. N., 2013. Üzüm Tanesinin Histokimyasal Yapısı. Iğdır Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Dergisi, 3(2): 17-24,
- Lachman, J., Hejtmánková, A., Hejtmánková, K., Horníčková, S., Pivec, V., Skala, O., Dědina, M., and Příbyl, J., 2013. Towards complex utilisation of winemaking residues: Characterisation of grape seeds by total phenols, tocals and essential elements content as a by-product of winemaking. *Industrial Crops and Products*, 49: 445–453.
- Lachman, J., Hejtmánková, A., Táborský, J., Kotíková, Z., Pivec, V., Štřalková, R., Vollmannová, A., Bojňanská, T., and Dědina, M., 2015. Evaluation of oil content and fatty acid composition in the seed of grapevine varieties. *Food Science and Technology*, 63: 620–625

- Lutterodt, H., Slavin, M., Whent, M., Turner, E., and Yu, L., 2011. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. *Food Chemistry*, 128: 391–399.
- Malićanin, M., Rac, V., Antić, V., Antić, M., Palade, L. M., Kefalas, P., and Rakić, V., 2014. Content of antioxidants, antioxidant capacity and oxidative stability of grape seed oil obtained by ultra sound assisted extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(6): 989-999.
- Marquez, A., Serratos, M.P., Merida, J., Zea, L., and Moyano, L., 2014. Optimization and validation of an automated DHS–TD–GC–MS method for the determination of aromatic esters in sweet wines. *Talanta*, 123: 32-38.
- Matthäus, B., 2008. Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight?. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(7): 645-650.
- Mattivi, F., Vrhovsek, U., Masuero, D., and Trainotti, D., 2009. Differences in the amount and structure of extractable skin and seed tannins amongst red grape varieties. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 15: 27-35.
- Moio, L., Piombino, P., Addeo, F., 2000. Odour-impact compounds of Gorgonzola cheese. *Journal of Dairy Research*, 67(02): 273-285.
- Nakamura, Y., Tsuji, S., and Tonogai, Y., 2003. Analysis of proanthocyanidins in grape seed extracts, health foods and grape seed oils. *Journal of Health Sciences*, 49: 45-54.
- Oliveira, D.A., Salvador, A.A., Smânia, A., Smânia, E.F., Maraschin, M., and Ferreira, S.R., 2013. Antimicrobial activity and composition profile of grape (*Vitis vinifera*) pomace extracts obtained by supercritical fluids. *Journal of biotechnology*, 164(3): 423-432.
- Oomah, B.D., Liang, J., Godfrey, D., and Mazza, G., 1998. Microwave heating of grapeseed: Effect on oil quality. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 46: 4017-4021.

- Palma, M., Taylor, L.T., Varela, R.M., Cutler, S. J., and Cutler, H.G., 1999. Fractional extraction of compounds from grape seeds by supercritical fluid extraction and analysis for antimicrobial and agrochemical activities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(12): 5044-5048.
- Pardo, J.E., Fernández, E., Rubio, M., Alvarruiz, A., and Alonso, G.L., 2009. Characterization of grape seed oil from different grape varieties (*Vitis vinifera*). *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111: 188–193
- Park, H.J., and Cha, H.C., 2003. Flavonoids from leaves and exocarps of the grape Kyoho. *Korean Journal of Biological Sciences*, 7(4): 327-330.
- Parpinello, G.P., Rombolà, A.D., Simoni, M., and Versari, A., 2015. Chemical and sensory characterization of Sangiovese red wines: Comparison between biodynamic and organic management. *Food Chemistry*, 167: 1–8.
- Pehlivan, E.C., ve Uzun, H.İ., 2015. Shiraz üzüm çeşidinde salkım seyreltmesinin verim ve kalite özellikleri üzerine etkileri. *YYÜ Tarım Bilimleri Dergisi*, 25(2): 119-126.
- Qian, M. and Reineccius, G.A., 2003. Quantification of aroma compounds in Parmigiano Reggiano cheese by a dynamic headspace gas chromatography-mass spectrometry technique and calculation of odor activity value. *Journal of dairy science*, 86(3): 770-776.
- Reineccius, Gary. *Flavor chemistry and technology*. CRC press, 2016
- Rowe, David J., ed. *Chemistry and technology of flavors and fragrances*. Oxford:: Blackwell, 2005.
- Rubio, M., Alvarez-Ortí, M., Alvarruiz, A., Fernández, and E., Pardo, J. E., 2009. Characterization of oil obtained from grape seeds collected during berry development. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 2812–2815.
- Sabir, A., Ünver, A., and Kara, Z., 2012. The fatty acid and tocopherol constituents of the seed oil extracted from 21 grape varieties (*Vitis* spp.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92: 1982–1987.

- Schieber, A., Marx, M., and Carle, R., 2002. Simultaneous determination of carotenes and tocopherols in ATBC drinks by high-performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 76(3): 357-362.
- Selli, S., Canbas, A., Cabaroğlu, T., Erten, H., and Günata, Z., 2006. Aroma components of cv. Muscat of Bornova wines and influence of skin contact treatment. *Food Chemistry*, 94(3): 319-326.
- Semerci, A., Kızıltuğ, T., Çelik, A.D., ve Kiracı, M.A., 2015. Türkiye bağcılığının genel durumu. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 20 (2): 45–51.
- Shiiba, K., Negishi, Y., Okada, K., and Nagao, S., 1991. Purification and characterization of lipoxygenase isozymes from wheat germ. *Cereal Chemistry Journal*, 68(2): 115-122.
- Shiozaki, S., and Murakami, K., 2016. Lipids in the seeds of wild grapes native to Japan: *Vitis coignetiae* and *Vitis ficifolia* var. ganebu. *Scientia Horticulturae*, 201: 124–129.
- Sofi, F.R., Raju, C.V., Lakshmisha, I.P., and Singh, R.R., 2016. Antioxidant and antimicrobial properties of grape and papaya seed extracts and their application on the preservation of Indian mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) during ice storage. *Journal of food science and technology*, 53(1): 104-117.
- Soto, M.L., Falqué, E., and Domínguez, H., 2015. Relevance of natural phenolics from grape and derivative products in the formulation of cosmetics. *Cosmetics*, 2(3): 259-276.
- Tangolar, S.G., Özogul, F., Tangolar, S., and Yağmur, C., 2011. Tocopherol content in fifteen grape varieties obtained using a rapid HPLC method. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(4): 481-486.
- Tangolar, S.G., Özoğul, Y., Tangolar, S., and 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.

- Teixeira, A., Baenas, N., Dominguez-Perles, R., Barros, A., Rosa, E., Moreno, D. A., and Garcia-Viguera, C., 2014. Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters: a review. *International journal of molecular sciences*, 15(9): 15638-15678.
- Tüik, 2015. <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist>, Erişim Tarihi: 10 Aralık 2016.
- Vouillamaoz, J.F., Monaco, A., Constantini, L., Stefanini, M., Scienza, A., Grandi, M. S., 2015. The parentage of 'Sangiovese', the most important Italian wine grape. *Vitis-Journal of Grapevine Research*, 46(1): 19.
- Wampler, T.P., 2002. Analysis of food volatiles using headspace-gas chromatographic techniques. *Techniques for Analyzing Food Aroma*, 27-58.
- Salter, L.J., Whitfield, F.B., Donald S.M., 1989. Volatile compounds produced in maillard reactions involving glycine, ribose and phospholipid. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 46(2): 227-242.
- Xu-Yan, D., et al., 2012. The impact of processing on the profile of volatile compounds in sesame oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(3): 277-286.
- Yalçın, H., Kavuncuoğlu, H., Ekici, L., and Sağdıç, O., 2016. Determination of Fatty Acid Composition, Volatile Components, Physico-Chemical and Bioactive Properties of Grape (*Vitis vinifera*) Seed and Seed Oil. *Journal of Food Processing and Preservation* (doi: 10.1111/jfpp.12854).
- Yuan, F. and Qian, M.C., 2016. Aroma Potential in Early-and Late-Maturity Pinot noir Grapes Evaluated by Aroma Extract Dilution Analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, 64(2): 443-450.



## ÖZGEÇMİŞ

02.02.1992 yılında Adana'da doğdum. Üniversiteye kadar tüm öğrenim hayatımı Adana'da geçirdim. 2009 yılında Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimime başladım ve 2015 yılında mezun oldum. 2015 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladım ve 04/01/2017'de mezun oldum.

