

# SİYAH ÇAYLARIN AROMA MADDELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMA\*

## RESEARCH ON THE AROMA COMPOUNDS OF BLACK TEA

Eda ÇİĞDEM, Ali BAYRAK

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü - Ankara

**ÖZET:** Araştırmada, Ortodoks yöntemiyle üretilen ve iki fabrikadan (Selimiye ve Çayeli) alınan 7'şer pasaj çay kullanılmıştır. Bu çayların ekstraktları, Likens-Nickerson aparatı kullanılarak, aynı anda destilasyon-ekstraksiyon (SDE) yöntemi ile elde edilmiştir. Ekstraktların uçucu aroma bileşenleri, gaz kromatografi (GC) ve gaz kromatografi / kütle spektrometre (GC / MS) ile analiz edilmiştir.

Çay örneklerinin analizi sonucu, alkoller, aldehitler, asitler, hidrokarbonlar, ketonlar, laktanlar ve fenolikler grubunda olan 25 ile 38 arasında değişen uçucu aroma bileşeni teşhis edilmiştir. Bu bileşenlerden oranı % 5 ve daha çok olanlar, büyüken küçüğe, Selimiye fabrikası çaylarında benzoik asit, trans-2-hekzenal,  $\alpha$ -ionon; Çayeli fabrikası çaylarında benzoik asit, trans-2-hekzenal, guayakol, hekzanoik asit, dekanolik asit, cis-3-hekzen-1-ol ve siklohekzenoldür.

**ABSTRACT:** Seven tea samples produced with the Orthodox Method from each of the Çayeli and Selimiye plants were used in this research. The extracts of these tea samples were obtained with the simultaneous steam distillation and extraction (SDE) method by using Likens-Nickerson apparatus. Volatile aroma compounds of the extracts were analyzed with gas chromatography (GC) and gas chromatography / mass spectrometer (GC/MS).

As a result of analysis of tea samples, 25 to 38 volatile aroma compounds including alcohols, aldehydes, acids, hydrocarbons, ketones, lactones and phenolics groups were identified and quantified. Aroma compounds which account for 5 % or more in total, from the highest to the lowest, were benzoic acid, E-2-hexenal,  $\alpha$ -ionone in Selimiye plant teas and benzoic acid, E-2-hexenal, guaiacol, hexanoic acid, decanoic acid, Z-3-hexen-1-ol, cyclohexanol in Çayeli plant teas.

### GİRİŞ

Çay, *Thea sinensis*(L.) veya (=Camellia sinensis)'in kurutulmuş yapraklarının sıcak su ile demlenmiş (infüzyon) şeklidir.

Ticarette çaylar, orjin ülke veya yetiştirilen bölgeye göre tanımlanır. Üç çeşit çay vardır. Fermente çay (siyah çay), fermente olmamış çay ( yeşil çay) ve yarı fermente ( oolong veya pouchong ) çay.

Çayı karakterize eden bileşik grupları, genel olarak uçucu aroma maddeleri, tat maddeleri (ağız boşluğu trigeminal algıları) ve renk maddeleri olup, bunlardan özellikle aroma ve tat maddeleri bitkideki protein, karbonhidrat ve lipid metabolizması sonucu oluşurlar (BAYRAK 2003).

Aroma bileşenlerinin çoğu, çayın işlenmesi sırasında terpen glikozitlerden (TAKEO 1981),doymamış yağ asitlerinden (RAVICHANDRAN 2002), karotenoidlerden ve amino asitlerden oluşur.

Birçok araştırmacı çaydaki uçucular arasında önemli yeri olan trans-2-hekzenalin, çay yapraklarında bir esansiyel yağ asiti olan linolenik asitin lipoksigenaz enzimi etkisiyle oksidasyona uğrayarak parçalanması sonucu oluştuğunu bildirmiştir (HATANAKA ve KAJIWARA 1981, KAJIWARA vd 1982, FERNANDO ve ROBERTS 1984). Aynı şekilde oleik asitten n-nonanal ve n-nonanol, palmitoleik asitten n-heptanal ve n-heptanol, benzer şekilde linoleik asitten 1-okten-3-one ve 1-oktan-3-ol, linolenik asitten de 1-penten-3-one, 1-penten-3-ol, cis-3-penten-1-ol ve cis-3-penten-1-one izomeraz ve oksidoredüktaz aktivitesiyle oluşur (RAVICHANDRAN ve PARTHIBAN 1998).

Siyah çayda oksidasyon süresince aldehit derişiminin artması, amino asitlerin azalması, bunların önemli aroma ön maddeleri olduğunu gösterir (SCHREIER 1988). Strecker parçalanması, soldurma ve özellikle oksidasyonda önemli rol oynar (SAIJO ve TAKEO 1970).

\* Bu çalışma Eda ÇİĞDEM'in Yüksek Lisans Tezinin bir bölümüdür.

RAVICHANDRAN ve PARTHIBAN (1998), taze çay yapraklarında yüksek miktarda hekzanol, hekzenal, hekzenol, hekzenal ve metil salisilat bulunduğunu, yeşil yaprakların toplanması sırasındaki mekanik zedelenmenin istenmeyen aroma oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir.

Normal toplama olgunluğundaki çay filizlerinde linalol içeriği fazla, trans-2-hekzenal içeriği azken, çok olgun çay filizlerinde bu oluşumun tersi gerçekleşmiştir (FERNANDO ve ROBERTS 1984).

Çay işleme yöntemlerinden CTC yöntemi ile işlenen çaylar, Ortodoks yöntemi ile işlenenlere göre daha düşük aromalı olup (TAKEO ve MAHANTA 1983), nedeni Ortodoks yönteminde daha fazla soldurma, uzun süreli yavaş kavrıma ve daha uzun oksidasyon olduğu için, lipit parçalanması daha çok olmakta, dolayısıyla hoş aroma veren bileşenlerin daha çok oluşmasından (RAVICHANDRAN 2002) ileri gelmektedir.

## MATERYAL ve YÖNTEM

Araştırmada kullanılan çay örnekleri, Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne ait Ortodoks yöntemi ile üretim yapan Selimiye ve Çayeli fabrikalarından temin edilmiştir.

Bu fabrikalar aynı bölgede olmakla birlikte, Selimiye fabrikası yüksek bölgelerin çayını, Çayeli fabrikası ise sahil bölgelerin çaylarını işlemektedir.

Çalışma iki fabrikadan 7 farklı pasaj çay olmak üzere (2x7) toplam 14 örnek üzerinde, iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada çay örnekleri işletmelerden alındıktan sonra Ankara'ya getirilmiş, uygun koşullarda ve cam kavanozlar içinde muhafaza edilmiştir. Örneklerin ekstraktları, KAWAKAMI vd (1995) tarafından önerilen Likens-Nickerson (SDE) aparatı ile elde edilmiş ve kahverengi şişelerde +4 °C'da buzdolabında muhafaza edilmiştir.

İkinci aşamada gaz kromatografisi çalışması yapılmıştır. Bütün standart maddelerin ve örneklerin tek tek alıkonma zamanları belirlendikten sonra aynı alıkonma zamanında gelen numune pikleri, adı bilinen standart maddenin ismi ile isimlendirilmiş ve değerlendirilmiştir. Kantitatif değerlendirme ise entegratörden alınan çıktılardan yararlanılarak yapılmıştır. Bazı bileşenlerin teşhisleri, standart madde bulunamaması nedeniyle gaz kromatografisi / kütle spektrometresi ile yapılmıştır.

Gaz kromatografi analiz şartları aşağıdaki gibidir.

Cihaz	: Model Thermo Quest 2000
Kolon	: DB Wax, 60m, 0,25 mm iç çap, 0,25 µm film kalınlığı
Dedektör	: FID (Alev iyonlaştırılmalı dedektör)
Taşıyıcı gaz	: Azot
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 1 mL/ dakika
Split oranı	: 1/80
Dedektör sıcaklığı	: 250°C
Enjeksiyon sıcaklığı	: 250°C
Kolon sıcaklığı	: Sıcaklık programlı, 80°C'da 5 dakika beklemeli(1.0°C/dakika artışla) 200°C'a ayarlı, bu sıcaklıkta 65 dakika beklemeli.
Enjeksiyon hacmi	: 1 µL

## ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, Ortodoks yöntemi ile elde edilen 2001 yılı ürünü siyah çayların ekstraktlarında gaz kromatografi ve gaz kromatografi / kütle spektrometre (GC/MS) si ile teşhis edilen uçucu aroma maddeleri belirlenmiş ve fabrika isimlerine göre Çizelge 1 ve 2'de verilmiştir.

Bileşim analizleri yapılan çaylarda % 1'in altında, %1-5 arasında, %5 ve daha çok bulunan bileşenler, fabrikalara göre Çizelge 3 ve 4' de verilmiştir.

Çizelge 1. Selimiye Fabrikası Çaylarındaki Aroma Bileşenlerinin Oranı, %

Bileşenin adı	Pasajlar						
	1	2	3	4	5	6	7
Kamfen	2,82	0,22	1,61	4,26	0,29	1,40	1,55
1-penten-3-ol	1,82	0,11	0,56	-	-	1,29	0,73
trans-2-hekzenal	3,01	0,16	0,51	2,48	0,08	6,90	1,03
Amil alkol	0,49	0,12	0,69	1,27	0,12	0,06	0,69
4-pentenal	0,62	0,05	-	1,13	-	2,29	-
1-hekzanol	-	-	0,32	0,19	-	3,54	0,23
cis-3-hekzen-1-ol	3,63	0,04	0,27	4,11	0,08	0,35	0,34
Asetik asit	1,18	0,13	0,90	2,10	0,12	0,64	0,50
cis-6-nonenal	0,63	-	-	0,31	-	0,20	-
Furfural	-	-	-	-	-	-	-
Linalol oksit	0,97	-	0,30	2,35	-	2,22	0,18
2,4-heptadienal	1,49	0,07	-	1,17	-	-	-
Benzaldehit	1,07	0,06	0,43	1,62	0,09	-	0,36
Linalol	1,28	-	-	1,07	-	0,36	-
n-oktanol	0,21	-	-	0,67	-	0,21	-
Siklohekzanol	1,18	0,08	-	1,79	-	0,17	-
Bütirik asit	0,31	0,06	0,47	0,42	0,07	-	0,28
Dimetilsülfoksit	2,26	0,73	3,64	3,52	0,80	0,13	2,82
Feniletülasetat	-	-	-	-	-	0,05	-
δ-nonalakton	0,49	-	0,23	1,06	0,11	-	-
Terpineol	0,12	-	-	0,20	-	0,06	-
γ-hekzalakton	0,20	-	0,28	0,42	-	0,11	-
Valeraldehit	0,11	0,09	-	-	0,07	-	0,20
Valerik asit	-	-	0,24	0,53	0,06	0,19	0,28
Geranial	0,26	0,05	-	-	-	0,19	0,17
Epoksilinalol	0,44	-	0,97	0,55	0,19	0,28	0,84
Sitronellol	1,28	0,19	0,70	0,65	0,19	0,66	0,78
Metil salisilat	-	-	-	-	-	-	-
Nerol	0,87	0,12	0,34	0,97	0,16	0,21	0,39
Hekzanal	1,36	0,31	0,91	4,79	0,24	1,55	1,21
Hekzanoik asit	-	0,75	-	-	-	-	-
Guayakol	4,10	-	2,00	2,61	0,90	1,46	2,05
Geraniol	-	0,06	-	-	-	-	-
α-iyonon	2,81	-	1,16	3,78	0,27	6,34	1,04
trans-2-dekenal	-	0,04	0,20	-	-	-	-
Feniletüalalkol	0,13	0,09	0,32	0,33	-	-	0,31
Jasmon	0,74	0,35	1,73	1,27	0,30	0,50	0,83
cis-β-iyonon	-	0,09	1,73	-	0,09	-	-
trans-β-iyonon	0,39	0,06	1,51	1,37	-	0,14	1,51
Nerolidol	0,28	0,06	0,42	0,14	0,45	0,07	0,15
Oktanal	0,56	0,07	2,59	1,32	0,88	0,35	3,08
Oktanoik asit	-	0,27	1,32	-	0,39	-	1,11
Nonanoik asit	0,19	0,10	1,16	0,23	0,35	0,05	0,98
Dekanoik asit	1,75	2,54	3,47	2,59	2,82	0,52	3,20
Benzoik asit	3,69	26,15	31,23	16,71	60,46	20,36	32,40

Çizelge 2. Çayeli Fabrikası Çaylarındaki Aroma Bileşenlerinin Oranı, %

Bileşenin adı	Pasağlar						
	1	2	3	4	5	6	7
Kamfen	3,54	1,30	0,45	0,67	1,34	0,34	1,19
1-penten-3-ol	0,88	0,07	0,16	0,26	-	0,08	0,31
trans-2-hekzenal	14,75	4,85	0,16	0,28	0,22	0,31	0,15
Amil alkol	0,91	0,14	0,46	0,40	0,08	0,08	0,30
4-pentalen	0,85	0,11	0,23	0,24	-	-	0,54
1-hekzanoil	0,14	-	-	-	-	-	-
cis-3-hekzen-1-ol	5,33	0,57	-	-	0,94	0,04	1,77
Asetik asit	1,61	0,23	0,23	0,32	0,16	0,08	1,42
cis-6-nonenal	-	-	-	-	-	-	0,53
Furfural	1,63	-	-	-	-	0,03	2,21
Linalol oksit	-	0,35	-	-	0,14	-	-
2,4-heptadienal	1,31	0,26	0,18	0,20	-	0,03	1,29
Benzaldehit	1,74	0,44	0,31	0,15	0,02	0,03	0,70
Linalol	0,65	0,16	-	0,14	0,02	-	0,85
n-oktanol	0,34	0,08	-	-	-	-	0,79
Siklohekzanoil	5,06	0,60	0,44	2,43	0,04	0,35	4,34
Bütirik asit	0,72	0,05	-	0,21	0,02	0,03	1,02
Dimetilsülfoksit	-	1,17	-	-	0,40	0,42	-
Feniletilasetat	-	-	-	-	-	-	-
δ-nonalakton	0,55	0,11	-	0,14	0,02	-	0,63
Terpineol	0,22	0,04	-	-	-	-	0,25
γ-hekzalakton	0,21	0,08	-	-	-	-	0,25
Valeraldehit	0,55	-	0,30	-	0,04	-	0,68
Valerik asit	0,41	0,10	0,16	-	-	0,04	-
Geranial	-	0,13	-	0,32	0,03	0,05	0,66
Epoksilinalol	0,16	0,93	0,63	-	0,29	-	0,23
Sitronelloil	1,80	0,51	-	1,09	0,02	0,19	3,15
Metil salisilat	0,11	-	-	0,18	-	-	0,20
Nerol	1,10	0,12	0,29	0,93	0,22	0,17	0,20
Hekzenal	1,70	0,70	0,57	2,05	0,87	0,36	4,65
Hekzanoik asit	6,57	-	1,83	-	-	-	-
Guayakol	-	0,81	-	4,26	0,22	0,90	9,18
Geraniol	-	0,03	0,14	0,32	0,03	0,03	0,19
α-iyonon	3,16	0,68	0,49	1,54	0,12	-	5,07
trans-2-dekenal	-	-	1,11	0,17	0,02	-	-
Feniletilalkol	-	-	-	0,21	-	0,05	0,25
Jasmon	0,93	0,17	1,01	1,85	0,10	0,21	1,09
cis-β-iyonon	0,14	-	0,29	0,35	0,03	0,04	0,27
trans-β-iyonon	0,24	0,14	0,30	1,56	0,18	0,30	1,90
Nerolidol	-	0,05	1,73	0,34	0,01	0,10	0,57
Oktanal	-	1,01	0,43	0,28	-	1,10	1,47
Oktanoik asit	0,36	0,71	0,90	-	-	-	-
Nonanoik asit	0,32	0,05	0,97	0,42	0,16	0,08	0,49
Dekanoik asit	2,80	0,50	6,26	6,22	1,08	1,26	4,52
Benzoik asit	4,71	7,28	38,15	36,32	9,54	30,51	2,21

Çizelge 3. Selimiye Fabrikası Çaylarındaki Aroma Bileşenlerinin Oranlarına Göre Sınıflandırılması, %

	1>	1-5	5<
Kamfen	Hekzanal	Kamfen	trans-2-hekzenal
1-penten-3-ol	Hekzanoik asit	1-penten-3-ol	$\alpha$ -iyonon
trans-2-hekzenal	Guayakol	trans-2-hekzenal	Benzoik asit
Amil alkol	Geraniol	Amil alkol	
4-pentenal	$\alpha$ -iyonon	4-pentenal	
1-hekzanol	trans-2-dekenal	1-hekzanol	
cis-3-hekzen-1-ol	Feniletialkol	cis-3-hekzen-1-ol	
Asetik asit	Jasmon	Asetik asit	
cis-6-nonenal	cis- $\beta$ -iyonon	Linalol oksit	
Linalol oksit	trans- $\beta$ -iyonon	2,4-heptadienal	
2,4-heptadienal	Nerolidol	Benzaldehit	
Benzaldehit	Oktanal	Linalol	
Linalol	Oktanoik asit	Sikloheksanol	
n-oktanol	Nonanoik asit	Dimetilsülfoksit	
Sikloheksanol	Dekanoik asit	$\delta$ -nonalakton	
Bütirik asit	Hekzanoik asit	Sitronello	
Dimetilsülfoksit		Hekzanal	
Feniletilasetat		Guayakol	
$\delta$ -nonalakton		$\alpha$ -iyonon	
Terpineol		Jasmon	
$\gamma$ -heksalakton		cis- $\beta$ -iyonon	
Valeraldehit		trans- $\beta$ -iyonon	
Valerik asit		Oktanal	
Geraniol		Oktanoik asit	
Epoksilinalol		Nonanoik asit	
Sitronello		Dekanoik asit	
Nerol		Benzoik asit	

Toplam 14 örnek üzerinde yapılan çalışmada çay pasajlarında teşhis edilen bileşenlerin sayısı 25 ile 38 arasındadır. Selimiye fabrikasında belirlenen bileşenlerin ortalama oranı % 55,37 iken, Çayeli fabrikasında işlenen çaylarda bu oran % 45,88'dir. Teşhisi yapılan 25 ile 38 arasındaki bileşenin kimyasal sınıflaması Çizelge 5.' de verilmiştir.

### Alkoller

Selimiye fabrikasında işlenen çay ekstraktlarında 8 ve Çayeli fabrikasında işlenen çay ekstraktlarında 5 alkol bileşeninin oranları %1'in üzerinde saptanmıştır. Bunlar alifatik alkollerden amil alkol(1-pentanol), 1-penten-3-ol, 1-hekzanol, cis-3-hekzen-1-ol; aromatik alkollerden sikloheksanol; monoterpen alkollerden linalol, sitronello ve nerol; seskiterpen alkollerden nerolidol çay örneklerinde teşhis edilmiştir.

Bu çalışmada çayın uçucu aromatik maddelerini karakterize eden en önemli alkol bileşenleri, bir alifatik alkol olan amil alkol, seskiterpen alkol olan nerolidol ve monoterpen alkol olan geranioldür.

Çay örneklerinde belirlenen en yüksek orandaki alkol bileşenleri, Selimiye fabrikası çaylarında cis-3-hekzen-1-ol % 4,11 (2.pasaj), 1-hekzanol % 3,54 (6.pasaj), linalol oksit % 2,35 (4.pasaj); Çayeli fabrikası çaylarında cis-3-hekzen-1-ol % 5,33 (1.pasaj), sikloheksanol % 5,06 (7.pasaj), sitronello % 3,15 (7.pasaj) dır.

KAWAKAMI vd (1995), yarı fermente çay olan Ogonkei çaylarından SDE yöntemi ile elde edilen ekstraktlarda uçucu aroma bileşimini %2,19 linalol, %38,10 nerolidol, %0,61 geraniol, %0,43 nerol, %1,40 benzil alkol, %0,21 oktanol olarak bulmuşlardır.

Çizelge 4. Çayeli Fabrikası Çaylarındaki Aroma Bileşenlerinin Oranlarına Göre Sınıflandırılması, %

1>	1-5	5<
Kamfen	Kamfen	trans-2-hekzenal
1-penten-3-ol	trans-2-hekzenal	cis-3-hekzen-1-ol
trans-2-hekzenal	Asetik asit	Sikloheksanol
Amil alkol	Furfural	Hekzanoik asit
4-pentenal	2,4-heptadienal	Guayakol
1-hekzanol	Benzaldehit	Dekanoik asit
cis-3-hekzen-1-ol	Sikloheksanol	Benzoik asit
Asetik asit	Bütirik asit	
cis-6-nonenal	Dimetilsülfoksit	
Furfural	Sitronello	
Linalol oksit	Nerol	
2,4-heptadienal	Hekzanal	
Benzaldehit	Hekzanoik asit	
Linalol	Guayakol	
n-oktanol	$\alpha$ -iyonon	
Sikloheksanol	trans-2-dekenal	
Bütirik asit	Jasmon	
Dimetilsülfoksit	trans- $\beta$ -iyonon	
Feniletilasetat	Nerolidol	
$\delta$ -nonalakton	Oktanal	
Terpineol	Dekanoik asit	
$\gamma$ -heksalakton	Benzoik asit	
Valeraldehit		
Valerik asit		
Geraniol		
Epoksilinalol		
Sitronello		
Metil salisilat		
Nerol		
Hekzanal		
Guayakol		
Geraniol		
$\alpha$ -iyonon		
trans-2-dekenal		
Feniletialkol		
Jasmon		
cis- $\beta$ -iyonon		
trans- $\beta$ -iyonon		
Nerolidol		
Oktanal		
Oktanoik asit		
Nonanoik asit		
Dekanoik asit		

Çizelge 5. Çaylarda Belirlenen Bileşenlerin Kimyasal Sınıfları

Alkoller	Aldehitler	Asitler
1-penten-3-ol	trans-2-hekzenal	Asetik asit
Amil Alkol	4-pentenal	Bütirik asit
1-hekzanol	cis-6-nonenal	Hekzanoik asit
cis-3-hekzen-1-ol	Furfural	Oktanoik asit
Linalol oksitler	Benzaldehit	Dekanoik asit
n-oktanol	Valeraldehit	Benzoik asit
Siklohekzanol	Geranial	Valerik Asit
Terpineol	Hekzanal	
Epoksilinalol	trans-2-dekenal	<b>Ketonlar</b>
Sitronellol	Oktanal	Jasmon
Nerol		$\alpha$ -yonon
Geraniol	<b>Hidrokarbonlar</b>	cis- $\beta$ -iyonon
Feniletüalkol	Kamfen	trans- $\beta$ -iyonon
Nerolidol		
	<b>Fenolikler</b>	<b>Laktonlar</b>
<b>Esterler</b>	Guayakol	$\delta$ -nonalakton
Feniletüasetat		$\gamma$ -heksalakton
Metilsalisilat	<b>Sülfürlü bileşenler</b>	
	Dimetilsülfoksit	

Yapılan başka bir çalışmada, Ortodoks yöntemi ile işlenen farklı çay çeşitlerinde (Assam, Assam hibrit, China hibrit) 1-penten-3-ol %0,17-0,63, linalol %1,56-3,93, geraniol %0,05-0,21, benzil alkol %0,22-1,71, cis-3-hekzenol %0,24-0,93 belirlenmiştir (HAZARIKA vd 1984).

Siyah çay olan Darjeeling çaylarının demlenmesi ile elde edilen demde 38 bileşen, SDE yöntemi ile elde edilen ekstraktta 52 bileşen tanımlanmıştır. Demleme ile elde edilen ekstraktlarda belirlenen temel bileşenler oranlarına göre sırasıyla linalol oksit, geraniol, trans-geranik asit, linalol, trans-2-hekzenoik asit, benzil alkol, hekzenoik asit, 2-feniletanol, trans-3-hekzenoik asit ve 2,6-dimetil-3,7-oktadien-2,6-diol iken, SDE yöntemi ile tespit edilen temel bileşenler geraniol, linalol, linalol oksit ve metilsalisilatır (KAWAKAMI vd. 1995).

MA vd.(2001) çayın işlenmesi sırasında aroma oluşumu üzerine yaptıkları araştırmada linalol, geraniol, 2-feniletanol ve benzil alkolün,  $\beta$ -primeverozitleri (6-O- $\beta$ -D-ksilopiranozil- $\beta$ -D-glukopiranozitler) gibi glikozidik aroma ön maddeleri tespit etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar disakarit glikozitlerin aroma ön maddelerini hidrolize eden spesifik bir glikozidaz olarak düşünülen  $\beta$ -primeverozidazı belirlemişlerdir.

Bu sonuçlara göre, bulgularımızdaki özellikle 1-penten-3-ol ve cis-3-hekzen-1-ol literatür değerlerinden oldukça yüksektir. Bunun işleme yöntemi farklılığından ileri gelebileceği düşünülecektir.

Geraniol yerine geraniolün stereozomeri olan nerol bulunmuştur. Bunun nedeni, geraniolün tamamen izomerleşip, bulunduğu ortama gülsü koku yanında geraniolden daha çok "taze" özellik veren nerole dönüşmüş olabileceği şeklindedir.

Yaygın olarak parfümeri, kozmetik ve sabun endüstrisinde kullanılan, yılan yılan, akasya ve tuberosa gibi çiçek yağlarında saptanan benzil alkol de hiçbir çay örneğinde belirlenememiştir. Bunun nedeni ise, benzil alkolün yavaş oksidasyonla benzaldehite ve benzoik asite dönüşmüş olabileceği şeklindedir. Ayrıca siyah çayın aroması üzerine toplanan çay yapraklarının olgunluğu, soldurma ile su oranının azalması, soldurma derecesi, anaerobik koşulların oluşması ve uygun seviyedeki oksidasyonun olumlu etkileri araştırmacılar tarafından özellikle vurgulanmıştır.

### Aldehitler

Selimiye ve Çayeli fabrikalarında işlenen çay örneklerinde % 1'in üzerinde sırası ile 8 ve 5 aldehit bileşeni saptanmıştır.

Alifatik (trans-2-hekzenal, hekzanal, oktanal, 2,4,-heptadienal, trans-2-dekenal, 4-pentenal), aromatik (benzaldehit) ve oksijenli diğer aldehitler (furfural) bu bileşik grubunun büyük kısmını, uçucu aromatik maddelerin ise, örneklere göre değişmekle birlikte, önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Selimiye fabrikası çaylarında belirlenen en yüksek orandaki aldehit bileşenleri, % 6.90 trans-2-hekzenal (6.pasaj), % 4.79 hekzanal (4.pasaj), % 3.08 oktanal (7.pasaj); Çayeli fabrikası çaylarında % 14.75 trans-2-hekzenal (1.pasaj), % 4.65 hekzanal (7.pasaj), % 2.21 furfural (7.pasaj) dir.

SDE yöntemi ile elde edilen farklı Darjeeling çayları üzerinde yapılan bir araştırmada, hekzanal % 1,63-4,88, trans-2-hekzenal % 1,11-10,59, benzaldehit %0,24-0,32, 2,4-heptadienal % 0,41-0,80 bulunmuştur (KAWAKAMI vd 1995). Bu çalışmadan da başta genetik özelliğin ve diğer özelliklerin uçucu aroma bileşenleri üzerine önemli etkisinin olduğu anlaşılmaktadır.

Ortodoks yöntemi ile işlenen farklı yüksekliklerdeki Darjeeling çaylarının uçucu aroma maddeleri üzerine yapılan bir başka çalışmada hekzenal % 0,59-0,83, trans-2-hekzenal % 1,90-3,30, benzaldehit % 0,26-0,38 bulunduğu bildirilmiştir (MAHANTA ve BARUAH 1988). Bu sonuçlardan da görüleceği gibi, farklı yüksekliklerin teşhis edilen aldehit bileşenlerinde farklılık yaratmadığı, fakat oranları üzerine etkili olduğu söylenebilir.

Bulgularımızla literatür verileri karşılaştırıldığında çok büyük farklılıkların olmadığı anlaşılmakla birlikte, bazı pasajlardaki trans-2-hekzenal, 2,4-heptadienal ve benzaldehit oranları daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçların yüksek çıkmasının muhtemel nedeninin, çay yaprağında aroma ön maddesi olan amino asitlerin ve lipitlerin çeşit ve oranlarının yüksek olması ve bu öğelerin işlem aşamaları boyunca çeşitli aldehitlere dönüşümleri ile ilgili olduğu sanılmaktadır.

Sonuç olarak Türk çaylarında değişik kimyasal sınıflardan aldehitlerin bulunduğu, çaydaki aroma maddelerinden bir grup bileşiği temsil ettiği, oransal olarak yüksek olduğu, çay bitkisinde işleme sırasında oluşan 2.tip sentez ürünü olduğu ve kaliteye tamamlayıcı bir özellik kazandırdığı anlaşılmaktadır.

### Asitler

Selimiye ve Çayeli fabrikalarında işlenen çay örneklerinde sırasıyla 5 asit bileşeni ve diğerinde de yine 5 asit bileşeni %1'in üzerinde saptanmıştır.

Bu asitlerden asetik, bütirik, hekzanoik, oktanoik, nonanoik ve dekanolik asitler alifatik asitler grubunda, benzoik asit ise aromatik asitler grubunda bulunur.

Uçucu asitler ya alifatik asitlerin büyük kısmı gibi doğal olarak yağ asitlerinin biyosentezi veya  $\beta$ -oksidasyonu ya da aldehitlerin indirgenmesi (RENNER ve MELCHER 1978) veya lipitlerin termal ve enzimatik parçalanması sonucu ikinci ürün olarak oluşurlar (GROSCH 1982).

Çay örneklerinde belirlenen en yüksek orandaki asit bileşenleri, Selimiye fabrikasında işlenen çay örneklerinde % 60,46 benzoik asit (5.pasaj), % 3,47 dekanolik asit (3.pasaj), % 2,10 asetik asit (4.pasaj); Çayeli fabrikasında işlenen çay örneklerinde ise % 38,15 benzoik asit (3.pasaj), % 6,57 hekzanoik asit (1.pasaj), % 6,26 dekanolik asit (3.pasaj) dir.

Oolong Çin çayı olan Ogonkei çayının SDE ve demlenmiş demi üzerinde yapılan çalışmada asitlerin oranları sırasıyla hekzanoik asit % 1,46, % 2,63 , oktanoik asit % 0,16, % 0,36 ve nonanoik asit % 0,14, % 0,21 dir (KAWAKAMI vd 1995). Bu sonuçlardan görüleceği gibi SDE yöntemi ile ekstrakte edilen çaylarda daha düşük oranda asit bileşenleri belirlenmiştir.

Güney Afrika'da yetiştirilen Rooibos çayı üzerine yapılan bir çalışmada SDE yöntemi ile elde edilen ekstraktın bileşimi % 5,39 asetik asit, % 0,56 propiyonik asit, % 0,40 pentanoik asit, % 3,78 hekzanoik asit, % 2,45 oktanoik asit, % 1,34 nonanoik asit, % 0,78 dekanolik asit olarak bulunmuştur (KAWAKAMI vd 1993).

Çizelge 1 ve 2 incelendiğinde pasajların hepsinde tüm asitler içerisinde aromatik bir asit olan benzoik asitin yüksek oranlarda bulunduğu görülecektir. Çalışma konusu çaylarda en yüksek bulunan benzoik asitin, yapılan çalışmalarda çay aroması ve bileşenleri arasında sıkça bulunan bir bileşen olmadığı anlaşılmaktadır. Bulunan bu sonucun muhtemelen destilasyon-ekstraksiyon sırasında esterlerin hidrolizi ile oluşabileceği, ayrıca bazı uçucu yağlarda ve reçinelerde doğal olarak bulunduğu da bildirilmiştir (GUENTHER 1955). Ancak Selimiye fabrikası çaylarında teşhis edilen benzoik asit oranlarının çoğunun Çayeli fabrikası çaylarındakilerden daha yüksek oranlarda olduğu görülecektir. Ayrıca Selimiye fabrikası çaylarında hekzanoik asit tespit edilemezken, Çayeli fabrikasında daha yüksek oranda dekanolik asit tespit edilmiştir. İki fabrika arasındaki bu farklılığın nedeni, çayların yetiştiği bölgelerin yükseklik farkından kaynaklanabileceği gibi, çay bitkisinin genetik özellikleri, toprak vb faktörlerden de kaynaklanabileceği şeklindedir.

Bulgularımız, Türk çaylarının alifatik ve aromatik asitler bakımından oldukça zengin olduğunu bunun da tat üzerine oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

### Ketonlar

Selimiye ve Çayeli fabrikalarında işlenen çay örneklerinde sırasıyla 4 keton bileşeni ve 3 keton bileşeni % 1'in üzerinde saptanmıştır.

Bu asitlerden  $\alpha$ -iyonon, cis-  $\beta$ -iyonon ve trans- $\beta$ -iyonon, iyonon türevleri grubunda, jasmon ise alifatik aldehitler grubunda bulunur.

Çay örneklerinde belirlenen en yüksek orandaki keton bileşenleri, Selimiye fabrikasında işlenen çay örneklerinde % 6,34  $\alpha$ -iyonon (6.pasaj), %1,73 cis- $\beta$ -iyonon ve % 1,73 jasmon (3.pasaj); Çayeli fabrikasında işlenen çay örneklerinde ise % 5,07  $\alpha$ -iyonon (7.pasaj), %1,90 trans- $\beta$ -iyonon (7.pasaj) ve % 1,85 jasmon (4.pasaj) dır.

Ogonkei çayları üzerine yapılan bir çalışmada (Kawakami vd 1995), % 0,59  $\alpha$ -iyonon, % 1,12  $\beta$ -iyonon ve % 0,12 jasmon bulunmuştur.

CTC yöntemi ile işlenen farklı klon çaylarda % 0,12-0,56  $\alpha$ -iyonon, % 0,19-0,43  $\beta$ -iyonon bulunmuştur (RAVICHANDRAN ve PARTHIBAN 1998).

Bulgularımızla literatür verileri karşılaştırıldığında, daha yüksek oranda keton bileşeninin teşhis edildiği anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak, okside olmuş çay flavanollerini, çayın oksidasyonu sırasında karotenlerin oksidatif parçalanmasına neden olduğu için, karotenoitlerin parçalanması için temel olan sıcaklık, oksijen ve pH (MUGGLER vd 1969) gibi kriterler yanında, işleme sırasındaki koşulların özellikle de oksidasyon süresinin karoten parçalanması üzerine dolayısıyla da keton ve bunlardan oluşan oksidasyon ürünleri (tiasonon, dihidroaktinidol, epoksiyonon vb) üzerine etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle, oksidasyon süresi aroma oluşumunda belirleyici olabilecek bir etkidir denebilir.

### Diğerleri

Selimiye ve Çayeli fabrikalarında işlenen çay örneklerinde değişik kimyasal sınıflardan teşhisi yapılan bileşenlerden % 1 ve daha çok oranında bulunanların isim ve oranları pasaj numaraları ile birlikte aşağıda verilmiştir. % 1'den daha düşük oranda olan bileşenler ise tüm bileşenler içinde Çizelge 3 ve 4'de verilmiştir.

#### Selimiye

Kamfen.....2,82 (1)<sup>a</sup>, 1,61 (3) , 4,26 (4) , 1,40 (6) , 1,55 (7)

Dimetilsülfoksit..... 2,26 (1) , 3,64 (3) , 3,52 (4) , 2,82 (7)

$\beta$ -nonalakton..... 1,06 (4)

Guayakol ..... 4,10 (1) , 2,00 (3) , 2,61 (4) , 1,46 (6) , 2,05 (7)

#### Çayeli

Kamfen.....3,54 (1) , 1,30 (2) , 1,34 (5) , 1,19 (7)

Dimetilsülfoksit..... 1,17 (2)

Guayakol .....4,26 (4) , 9,18 (7)

<sup>a</sup>Parantez içindeki rakamlar pasaj numaralarını göstermektedir.

Çay örneklerinde hidrokarbonlardan kamfen, kükürtlü bileşiklerden dimetilsülfoksit, laktonlardan  $\delta$ -nonalakton, ketonlardan  $\alpha$ -iyonon, trans- $\beta$ -iyonon ve fenolik bileşiklerden guayakol diğerleri başlığı altında toplanmıştır.

Bu bileşenlerden laktonların, çok sevilen tat-koku özellikleri nedeniyle meyvemsi ve çiçeksi özellik verdikleri için ürünlerde bulunmaları arzu edilir.

Siyah çayın uçucu aroma maddeleri arasında alifatik ve aromatik hidrokarbonlar eser miktarda bulunur, duyum eşik değerleri yüksek olduğundan önemleri azdır. Ancak yine de aroma üzerinde tamamlayıcı etkileri vardır.

Aslında uçucu aroma maddelerinden hiçbiri tek başına aroma oluşturmada etken değildir. Aroma bütünlüğü ve dolgunluğu bileşik gruplarının tümünün belirli oranlarda bir arada bulunmalarıyla meydana gelir.

Rooibos çayları üzerine yapılan bir çalışmada (KAWAKAMI vd 1993) % 9,22 guayakol bulunduğu bildirilmiştir. Dimetilsülfoksit, kamfen ve  $\delta$ -nonalakton bileşenlerini karşılaştırmak için literatürde herhangi bir değer bulunamamıştır.



Bu bileşenlerin ya yaprakta bulunan aroma ön maddelerinden veya ikincil ürün olarak, çay işleme basamaklarında çeşitli dönüşüm yollarıyla oluştuğu anlaşılmaktadır.

Fenolik bileşiklerin bir kısmı doğal sentez ürünü olarak oluşurken, uçucu fenoliklerin önemli bir kısmı, özellikle fenolik asit türevleri kurutma işlemi sürecinde oluşur (MAHANTA vd 1985). Siyah çayda fenolik bileşiklerin bir bölümü doğal biyosentez ürünleri olarak meydana gelir, ama çeşitli fenolik uçucular, özellikle fenolik asit türevleri (bazı metoksifenoller gibi) kurutma prosesi boyunca oluşur (TRESSL vd 1976). Çünkü fenolik bileşikler çaydaki uçucu yağların yüksek kaynama noktalı fraksiyonlarında meydana gelir (NATARAJAN vd 1974).

Çaylarda uçucu fenoliklerin özellikle guayakolün yüksek oranda çıkması, çiçeksi ve meyvemsi kokuya sahip çaylar üretildiğinin bir göstergesidir.

Sonuç olarak, literatür verileriyle de kıyaslandığında Türk çaylarının, bazı bileşenler hariç (trans-2-hekzenal, benzoik asit) nicel ve nitel olarak benzer bileşim gösterdiği ve hatta benzaldehit,  $\beta$ -iyonon, nonanoik asitçe daha iyi tat ve aroma potansiyeline sahip olduğu anlaşılmaktadır.

## KAYNAKLAR

- FERNANDO, V. and ROBERTS, G. R. 1984. The effect of process parameters on seasonal development of flavour in black tea. *J.Sci.Food Agric.* 35: 71-76.
- GROSCH, W. 1982. Lipit degradation products and flavours. In: Morton ID, MacLeod A.J.(eds) *Food flavours. Part A-Introduction.* Elsevier, Amsterdam, 325 sayfa.
- GUENTHER, E. 1955. *The essential oils. Vol I.,* Van Nostrand Company, New York, 427 sayfa.
- HATANAKA, A. and KAJIWARA, T. 1981. Occurrence of (E)-3-hexenal in *Thea sinensis* leaves. *Z.Naturforsch.* 36B: 755-758.
- HAZAKRIKA, M., MAHANTA, P. K. and TAKEO, T. 1984. Studies on some volatile flavour constituents in Orthodox black teas of various clones and flushes in North-east India. *J.Sci.Food Agric.* 35: 1201-1207.
- KAJIWARA, T., SEIKYA, J., ASANO M. and HATANAKA, A. 1982. Enantioselectivity of enzymatic cleavage reaction of 13-hydroperoxy linolenic acid to C-6 aldehyde and 12-oxo acid in tea chloroplasts. *Agric. Biol. Chem.* 46: 3087-3088.
- KAWAKAMI, M., KOBAYASHI, A. and KATOR, K. 1993. Volatile constituents of Rooibos Tea (*Aspalathus linearis*) as affected by extraction process. *J.Agric. Food Chem.* 41: 633-636.
- KAWAKAMI, M., GANGULY, N. S., BANERJEE, J. and KOBAYASHI, A. 1995. Aroma composition of Oolong tea and black tea by brewed extraction method and characterizing compounds of Darjeeling tea aroma. *J. Agric. Food Chem.* 43: 200-207.
- MA, S., WATANABE, N., YAGI, A. and SAKATA, K. 2001. The (3R,9R)-3-hydroxy-7,8-dihydro- $\beta$ -ionol disaccharide glycoside is an aroma precursor in tea tea leaves. *Phytochemistry.* 56: 819-825.
- MAHANTA, P. K., HAZARIKA, M. and TAKEO, T. 1985. Flavour volatiles and lipids in various components of tea shoots *Camellia sinensis*, (L.), O. Kuntze. *J. Sci.Food Agric.* 36: 1130-1132.
- MAHANTA, P. K. and BARUAH, S. 1988. Flavour volatiles of Assam CTC black teas manufactured from different plucking standards and Orthodox teas manufactured from different altitudes of Darjeeling. *J. Sci. Food Agric.* 45: 317-324.
- MUGGLER-CHAVAN, F., VIANI, R., BRICOUT, J., MARION, J. P., MECHTLER, H., REYMOND, D. and EGLI, R. 1969. Sur la composition de l'arome de thé (3). Identification de deux cétones apparantées aux ionones. *Helv. Chim. Acta.* 52: 549-550.
- NATARAJAN, C., ANANDARAMAN, S. and SHANKARANAYARANA, M. 1974. Tea flavor. *Biochem. Rev.* 45: 10-36.
- RAVICHANDRAN, R. and PARTHIBAN, R. 1998. The impact of processing techniques on tea volatiles. *Food Chemistry.* 62(3): 347-353.
- RAVICHANDRAN, R. 2002. Carotenoid composition, distribution and degradation to flavour volatiles during black tea manufacture and the effect of carotenoid supplementation on tea quality and aroma. *Food Chemistry.* 78: 23-28.
- RENNER, E. and MELCHER, F. 1978. Untersuchungen über die Minorfettsäuren des Milchfettes. *Milchwissenschaft.* 33: 281-284.
- SAJO, R. and TAKEO, T. 1970. The formation of aldehydes from amino acids by tea leaves extracts. *Agric. Biol. Chem.* 34: 227-233.
- SCHREIER, P. 1988. *Modern methods of plant analysis. New series, Vol.8;* Springer, Berlin, 296 sayfa.
- TAKEO T. 1981. Production of linalool and geraniol by hydrolytic breakdown of bound forms in disrupted tea shoots. *Phytochemistry.* 20: 2145-2146.
- TAKEO, T. and Mahanta, P. K. 1983. Comparison of black tea aromas of Orthodox and CTC tea and of black teas made from different varieties. *J.Sci.Food Agric.* 34: 307-310.
- TRESSL, R., KOSSA, T., RENNER, R. and KOPPLER, H. 1976. Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen über die Bildung von Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln. *Z Lebensm Unters Forsch.* 162: 123-130.