

## ÇEŞİTLİ SAKE ÖRNEKLERİNDE AROMA MADDELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

### RESEARCHES ON THE AROMASUBSTANCES OF DIFFERENT SAKE SAMPLES

İsmail YAVAŞ<sup>1</sup>, Adolf RAPP<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Ankara.

<sup>2</sup> Institut für Lebensmittelchemie der Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe/B.R. Deutschland

**ÖZET:** Çeşitli sake örneklerinin aroma maddeleri yönünden zenginleştirilmesinden sonra gazkromatografik ve masspektrometrik araştırmalarla çok sayıda uçucu aroma bileşenleri ayrılabilmiş ve bazıları tanımlanmıştır. 45 bileşenin kantitatif değerlendirilmesinde olduğu gibi aromagramların karşılaştırılması, kantitatif olarak aroma maddeleri yönünden çeşitli örnekler arasında çok açık farklılıklar olduğunu göstermektedir. Bazı bileşenlerde orijinal (Japonya'da üretilmiş) sake örneği ile Türk sake örnekleri arasında belirgin farklılıklar bulunmaktadır. Japon sakesinin Türk sake örneklerine oranla göze batan bir şekilde az miktarda Diethylsuccinat ve fazla miktarda 3-Hidroksibutirikasit etilesteri ile 3-Metil-1-butil asetat içerdiği açıkça görülmektedir.

**SUMMARY:** With gaschromatographic and massspectrometric investigations of different sake samples, which were enriched with aromasubstances, many volatile aroma components were separated and some of them were identified. Comparison of aromagrammes, as well as the quantitative evaluation of 45 components, it was found a great deal of differentiations of quantitative aromasubstances, among the different sake samples. On some components between the original (from Japan) and Turkish samples, determined differentiations were found. From the point of some aromacomponents at the Japan sakes, proportioned to the Turkish sakes, notable differentiations were identified. In the Japan sakes, on the contrary of Turkish sakes, certain low amount of Diethylsuccinate, highly amount of 3-Hydroxybutyric acid ethylester and 3-Methyl-1-butylacetate were identified.

## GİRİŞ

Sake, şarap benzeri bir içki olup, özellikle Uzakdoğu'da (Japonya ve Çin'de) pirinçten üretilir. Yerine ve zamanına göre sıcak, ılık ya da soğuk içilir (FIDAN, 1967). Buharlanmış ve pişirilmiş pirinç amilolitik enzimlerle (*Aspergillus oryzae* katılımlıyla) nişastanın büyük bir bölümünün fermente olabilir şekerlere dönüştürülmesi ve saf maya (*Saccharomyces saké*) ile fermentasyonu sonucunda elde edilir (HERRMANN, 1983).

Sake fermentasyonunun karakteristik özelliği pirinç nişastasının şekerlenmesi ve maya tarafından yapılan fermentasyon olayının bir arada gerçekleşmesidir.

Ortaya konan bu çalışmada, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde daha önceden üretilmiş olan sake örnekleri ile orijinal bir Japon sakesinde uçucu aroma bileşenlerinin karşılaştırılması olarak araştırılması amaçlanmıştır.

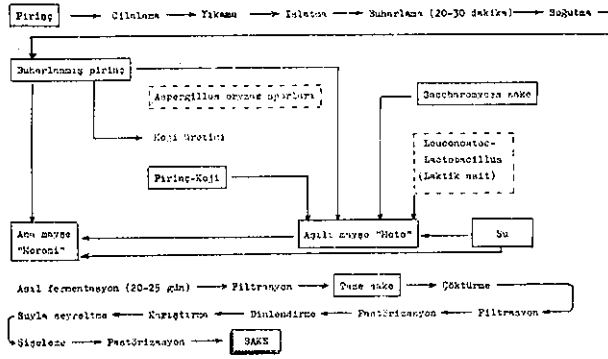
## MATERYAL VE YÖNTEM

- Orijinal sake örneği: Japonya'da üretilmiş olup, "Gekkeikan Sake Company, Fushimi/Kyoto" firması tarafından üretilmiştir.

- Türk sake örnekleri: Araştırmada, KANGAL (1986) tarafından yürütülen yüksek lisans tez çalışmasında üretilen sake örneklerinden 7'si kullanılmıştır. Araştırmamızda Türk sakeleri olarak belirtilen bu sakeler KODAMA ve YOSHIZAWA (1977)'ya göre koji, moto ve moromi fermentasyonları sonunda üretilmiştir. Bu sake üretim aşamaları aşağıda verildiği gibi kısaca özetlenebilir:

Sake üretiminde ilk aşama olan olan "koji" elde edilmesi için pirinç önce yıkanmış, su içinde bekletilmiş ve suyu süzildikten sonra buharlanarak pişirilmiştir. 28°C'de 7-8 gün süreyle (*Aspergillus oryzae* ile) küflendirilmiş pirinç (koji), yine yıkanmış ve buharlanarak pişirilmiş pirinç, maya, laktik asit, amonyum nitrat ve su katımından sonra 15-18°C'de 14 gün süreyle fermentasyona bırakılarak "moto" elde edilmiştir.

"Moromi" fermentasyonu ise KODAMA (1970)'ya göre moto, buharla pişirilmiş pirinç, koji, su ve % 30-40 oranında partiler halinde şeker katımının ardından 8-18°C'de 25 gün devam etmiştir. Fermentasyonun sonuna doğru yalnız buharda pişirilmiş pirinç ve son 1-2 günde % 30-40



Şekil 1. Sake üretimi akış şeması (Rehm 1980; Herrmann, 1983)

oranında etil alkol katılmış, fermentasyonun tamamlanmasından sonra ürün sentetik torbalardan süzülüş, pastörize edilmiş ve güneş görmeyen mahzenlerde 13-18°C'de 40 gün süreyle muhafaza edilmiştir. Dinlendirme sonunda su katılarak alkol dereceleri % 16'ya düşürülmüş ve aktif kömürden geçirilerek şişelenmiştir.

Sake üretimi konusunda genel bir akış şeması aşağıda Şekil 1'de verilmiştir.

### Analiz yöntemleri

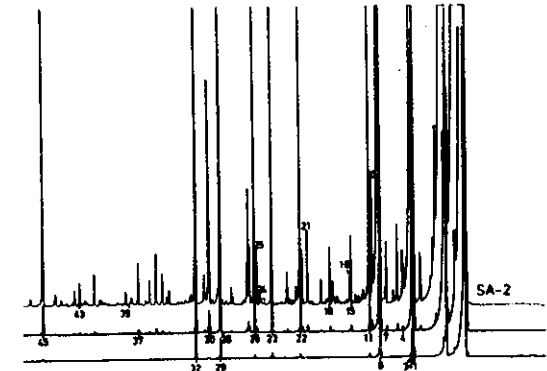
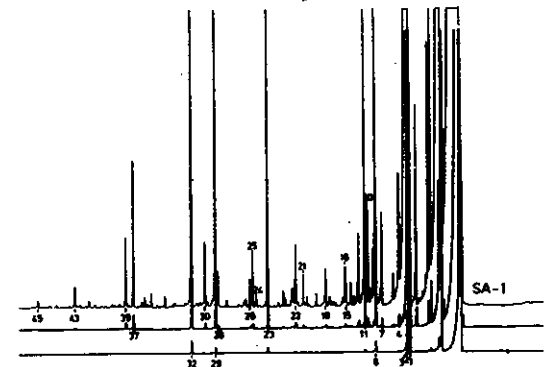
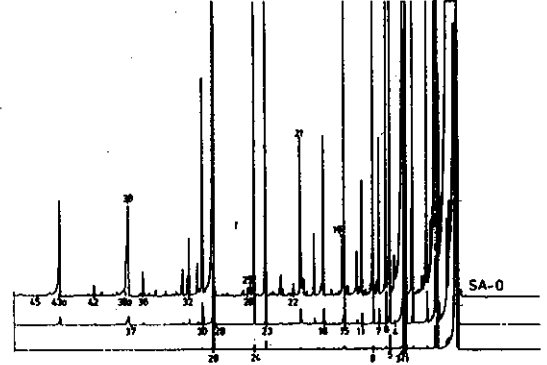
- Alkol tayini: Alkol miktarları damıtma yöntemiyle bulunmuştur (AKMAN, 1962; HENNIG ve JAKOB, 1973; RAPP, 1985; VOGT ve ark. 1984).

- Aroma maddelerinin ekstraksiyonu ve gazkromatografik tayini için; aroma maddeleri RAPP ve ark. (1976) tarafından geliştirilen yöntemlerden birine göre freon (Triklorfluormetan)'la ekstrakte edilerek, elde olunan bu aroma ekstraktları başka bir yöntemle gerek kalmadan doğrudan doğruya kullanılmıştır.

Gazkromatografik ayırma, kapilar kolonlarda (60 m DB-5 "fused silica"; dakikada 5°C artışla 50-180°C; taşıyıcı gaz: Hidrojen; detektör: FID) gerçekleştirilmiştir. Aroma maddelerinin kantitatif tayini için gazkromatografi yardımıyla birbirinden ayrılan bileşenlerin pik yükseklikleri ölçülmüş ve ekstraksiyondan önce katılan iç standardın (2,6-Dimetil-5-hepten-2-ol) 100 mm pik yüksekliğine oranla relatif olarak hesaplanmıştır.

- Aroma maddelerinin saptanması: Tanık unsurlara göre karşılaştırma sonunda aroma bileşenlerinin belirlenmesi masspektrometre yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma koşulları:

30 m DB-5 "fused silica" kapilar kolon,  
Sıcaklık: 50-180°C, dakikada 2°C artış,  
Taşıyıcı gaz: Helyum



Şekil 2. Çeşitli sake örneklerinde aroma bileşenleri  
SA-0 = Orijinal Japon sake örneği  
SA-1 ve SA-2 = Türkiye'de üretilen sake örnekleri

Gazkromatografik ve masspektrometrik analizler için Freon ekstraksiyonu hem çabuk yöntem (RAPP ve ark., 1994), hem de RAPP ve ark. (1976) tarafından açıklanan 20 saatlik sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemine göre yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırma kapsamına alınan sake örneklerinde 15,5°/15,5°deki alkol miktarları hacmen, orijinal Gekkeikan Sake Company ürünü sake örneğinde (SA-0) % 14,5, Türk sake örneklerinde ise % 14,0 (SA-1 ve SA-4), % 14,5 (SA-5), % 15,0 (SA-6), % 15,5 (SA-2 ve SA-3) ve % 16,0 (SA-7) olarak bulunmuştur. Sakenin bileşiminin yer aldığı bir eserde (VOGT, 1968) alkol miktarının 121,2 g/l yani hacmen % 15,15 olduğu belirtilmektedir.

Çabuk ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen aroma ekstraktlarının kapilar kromatografik ayırımına gelince, 60 m DB-5 "fused silica" ayırma kolonuyla sayıları 80'in üzerinde aroma komponentleri birbirinden ayrılabilmiştir (Şekil 2). Bu komponentlerin önemli bir kısmı tanımlanmış ve katılan iç standarda göre kantitatif olarak tayin edilmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Çeşitli sake örneklerinde uçucu komponentler

Pik No	Gazkromatografik ve Masspektrometrik olarak tanımlanan komponentler	Standarda (= 100 mm) göre pik yükseklikleri							
		Japonya'da üretilmiş orijinal sake (SA-0)	Türkiye'de üretilmiş olan sakeler						
			Sake-1	Sake-2	Sake-3	Sake-4	Sake-5	Sake-6	Sake-7
1	1,1-Dietoksi etan	51	540	119	636	216	20	187	6
2	3-Metil-1-butanol	165	1586	977	1393	714	200	67	82
3	2-Metil-1-butanol	681	574	431	333	204	69	31	29
4	i-Butirikasit etilesteri	3	17	7	37	15	3	8	1
5	i-Butil asetat	16	4	12	32	2	4	5	3
6	2,3-Butandiol	34	0,2	2	12	0,5	1	2	1
7	Butirikasit etilesteri	17	15	9	28	112	1	4	0,4
8	Laktikasit etilesteri	40	190	1613	275	79	19	162	23
10	Asetik asit	0,7	16	17	13	10	13	1	9
11	2-Furankarboksaldehid	12	48	70	48	16	2	14	2
13	59,45,58,57,71,75,86	0,2	1	1	1	1	0,2	6	0,1
14	1-Heksanol	1	3	1	2	1	0,5	2	0,4
15	3-Metil-1-butil asetat	40	3	10	4	1	0,6	0,9	0,4
16	2-Metil-1-butil asetat	6	6	4	4	3	0,6	3	0,4
18	43,103,44,57,59,87,117	17	6	9	6	1	3	0,3	2
19	Kaproik asit	6	2	3	2	1	2	0,8	1
20	Kaproik asit etilesteri	1	1	0,3	1	1	0,5	14	0,5
21	Dihidro-2-furanon = (γ-Butirolacton)	17	5	11	6	4	11	1	6
22	Benzaldehid	1	10	68	34	3	1	7	3
23	STANDARD = 2,6-Dimetil-5-hepten-2-ol	100	100	100	100	100	100	100	100
24	3-Hidroksibutirikasit etilesteri	55	1	1	2	0,2	3	0,3	2
25	5-Metil-dihidro-2-furanon	0,6	9	8	7	9	7	12	5
26	43,61,58,75,88,115	0,6	4	63	6	5	1	10	2
27	41,39,69,98,101,43 (Furanon)	0,5	1	18	3	0,8	1	2	2
28	87,43,60,45,88,102	0,5	5	0,7	9	5	3	2	6
29	2-Feniletanol	750	105	334	548	28	187	75	206
30	82,39,54,112,67	23	10	36	27	8	9	1	10
31	Kaprilik asit	3	0,5	4	2	0,7	1	1	0,8
32	Dietilsüksinat	6	225	413	333	178	135	47	233
33	Benzoik asit etilesteri	2	0,3	1	2	0,5	0,8	0,3	0,8
34	Kaprilik asit etilesteri	0,2	1	2	3	1	2	0,9	1
36	Feniletik asetat	2	1	4	3	0,4	0,3	1	0,8
37	85,57,39,101,122	0,2	24	6	30	26	18	10	31
38	87,43,70,55,105,122	9	-	-	-	-	-	-	-
38a	101,91,55,77,122,150	4,5	-	-	-	-	-	-	-
39	72,114,43,55,102	0,3	11	0,9	8	14	11	0,6	22
42	91,92,45,65,120	1	0,3	0,7	1	0,2	0,8	0,5	0,5
43	Kaprik asit	-	3	3	3	4	6	0,5	7
43a	85,57,102,131	10	-	-	-	-	-	-	-
44	101,80,70,43,128	0,4	0,3	0,7	1	0,2	0,5	0,3	0,5
45	107,77,138,39,51,91	0,1	1	46	3	1	1	2	1

Şekil 2'de farklı sake örneklerinin karşılaştırılması, uçucu aroma bileşiminde hem iki Türk sake örneği (SA-1 ve SA-2), hem de Türk sake örnekleriyle Japonya'da üretilmiş olan orijinal sake (SA-0) örneği arasında açık farklılıklar olduğunu göstermektedir. Orijinal sake örneği (SA-0) ile karşılaştırıldığında Sake-1 (SA-1)'de 11 (2-Furankarboksaldehit) ile 32 (Dietilsüksinat) ve Sake-2 (SA-2)'de 11 (2-Furankarboksaldehid), 26, 32 (Dietilsüksinat) ve özellikle 45 no.lu bileşim bileşiminde çok yüksek miktarlardadır.

Çizelge 1'deki bulgularda da görüldüğü gibi, orijinal sake örneği (SA-0) ile Türk sake örnekleri (Sake-1'den Sake-7'ye kadar) arasında, özellikle aşağıdaki bileşim bileşimlerinde belirgin farklılıklar saptanmıştır:

Sake-0 (orijinal sake örneği), açıkça görülen yüksek miktarlarda 3-Metil-1-butanol (Komp. 2), 3-Metil-1-butanol asetat (Komp. 15), Komponent 18, 3-Hidroksibutirikasit etilesteri (Komp. 24), 2-Feniletanol (Komp. 29), Komponent 38, 38a ve 43a içermektedir. Buna karşın Sake-0 örneği, özellikle Dietilsüksinat (Komp. 32) miktarı yönünden, araştırmaya alınan tüm Türk sake örneklerinden daha düşük değerlere sahiptir.

Çizelge 1'de gösterilen ve tipik fermentasyon unsurları olarak tanımlanan bileşim bileşimleri şunlardır: 3-Metil-1-butanol, 2-Metil-1-butanol, 2-Feniletanol, asetatlar (Komp. 5, 15, 16 ve 36), yağ asitleri ve bunların etilesterleri (Komp. 19, 31, 43, 20, 34, Laktikasit etilesteri). Furan bileşimleri (Komp. 11, 21, 25) şeker metabolizması, daha doğrusu hidroksi yağ asitleri ürünleri olup lakton oluşumunda rol oynarlar.

Bu araştırmada sake örneklerinde saptanan bileşim bileşimlerinin bazıları (Çizelge 1), AKIYAMA ve ark. (1983) tarafından da ispatlanmıştır.

### Teşekkür

Bu araştırmanın gerçekleşmesi için Federal Almanya'da gazkromatografik bazı analizlerin uygulanması olanakını sağlayan "Bundesanstalt für Züchtungsforschung an Kulturpflanzen, Institut für Rebenzüchtung Geilweilerhof" adlı araştırma enstitüsü ile Karlsruhe Üniversitesi Gıda Kimyası Enstitüsüne (Institut für Lebensmittelchemie der Universität Karlsruhe) teşekkürü bir borç biliriz.

### KAYNAKLAR

- AKIYAMA et al., 1983. In: "Volatile compounds in food, Eds. S. Van Straten ve H. Maarse", Division for Nutrition and Research TNO, Zeist.
- AKMAN, A.V., 1962. Şarap Analiz Metodları. A.Ü.Ziraat Fakültesi Yayınları: 33, Ankara, 111 sayfa.
- FİDAN, I., 1967. Uzak Doğu'da Bir İçki Sake, Ziraat Teknolojisi Dergisi 1(2), 8-10
- HENNIG, K., L.JAKOB, 1973. Untersuchungsmethoden für Wein und ähnliche Getränke, 6. Auflage, Verlag Eugen Ulmer Stuttgart, 188 sayfa.
- HERRMANN, K., 1983. Exotische Lebensmittel, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 175 sayfa.
- KANGAL, G., 1986. Ülkemizde Sake Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 48 sayfa.
- KODAMA, K., 1970. Sake Yeast" in, The Yeast. Vol. 3, Eds. A. H.Rose ve J.S. Harrison", Academic Press London, 225-282.
- KODAMA, K., K.YOSHIZAWA, 1977. Sake "in Alcoholic Beverages, Economic Microbiology, -Vol. 1, Ed. A.H. Rose", Academic Press London, New York, San Fransisco, 423-475.
- RAPP, A., 1985. Weinanalytik "in Analytiker Taschenbuch, Band 5, Eds. W.Fresenius, H.Günzler, W.Huber, I.Lüderwald, G.Tölg ve H.Wisser", Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 237-285.
- RAPP, A., H.HASTRICH, L.ENGEL, 1976. Gaschromatographische Untersuchungen über die Aromastoffe von Weinbeeren. I. Anreicherung und kapillarchromatographische Auftrennung, Vitis 15, 29-36.
- RAPP, A., İ.YAVAŞ, H.HASTRICH, 1994. Einfache und schnelle Anreicherung ("Kaltronmethode") von Aromastoffen des Weines und deren quantitative Bestimmung mittels Kapillargaschromatographie, Deut. Lebensm.-Rundsch. 90(6), 171-174.
- REHM, H.J., 1980. Industrielle Mikrobiologie, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 560-563.
- VOGT, E., 1968. Wein I, Weinbau und Weinbereitung, "in Handbuch der Lebensmittelchemie, Band VII, Alkoholische Genussmittel, Ed. J. Schormüller", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- VOGT, E., L.JAKOB, E.LEMPERLE, E.WEISS, 1984. Der Wein. Bereitung, Behandlung, Untersuchung, Verlag Eugen Ulmer Stuttgart, 302 sayfa.