



***Gyromitra* Mantarının Uçucu Aroma Bileşenlerinin Tepe Boşluğu Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (HS-GC/MS) Tekniği ile Belirlenmesi**

Hatıra Taşkın^{1*}, Gökhan Baktemur², Ebru Kafkas³, Saadet Büyükalaca³

¹Niğde Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü, 51240 Niğde, Türkiye

²Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 80000 Osmaniye, Türkiye

³Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, 01330 Adana, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Geliş 17 Eylül 2013
Kabul 12 Ekim 2013
Çevrimiçi baskı, ISSN: 2148-127X

Anahtar Kelimeler:

Asetik asit
Asit aldehit
HS-GC/MS
Gyromitra

* Sorumlu Yazar:

E-mail: hatirataskin1@gmail.com

ÖZET

Gyromitra mantarı ülkemizde ve birçok ülkede yenilebilir olarak değerlendirilmeye beraber zehirli mantarlar arasında yer almaktadır. Bu çalışma, 2011 yılında Türkiye'den toplanan *Gyromitra* mantarının uçucu aroma bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla Çukurova Üniversitesi Bahçe Bitkileri Bölümü'nde yapılmıştır. Çalışmanın materyalini Adana ilinden toplanmış olan *Gyromitra* mantarları oluşturmuştur. Uçucu aroma bileşenleri, Tepe Boşluğu Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (Headspace Gas Kromatografi Mass Spectrometry, HS-GC/MS) tekniği ile belirlenmiştir. Araştırma sonucunda 24 farklı uçucu aroma bileşeni tespit edilmiştir. Tespit edilen aroma bileşenleri arasında fenol %47,10 oran ile en yüksek değere sahip olmuştur. Fenol, Karbamik asit metil ester (%14,12), Asetik asit (%4,47), 1-Octen-3-ol (%4,14) ve Asit aldehit (%4,10) ile takip edilmiştir. Fenol antioksidan bir bileşiktir ve anti kanserojen etkiye sahiptir. 1-Octen-3-ol mantarlarda yaygın olarak bulunan alkollerdendir. Asetik Asit ve Asit aldehit ise zehirli bileşiklerdendir. *Gyromitra* mantarında fenol ve 1-Octen-3-ol oranının yüksek çıkması aromalı ve sağlık açısından önemli bir mantar olduğunu gösterse de, Asetik asit ve Asit aldehit gibi zehirli bileşikler içermesi tüketilmesindeki risk faktörlerini artırmaktadır.

Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology, 1(1): 8-11, 2013

Determinaton of Volatile Aroma Components of *Gyromitra* Mushroom Using Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry (HS-GC/MS)

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 September 2013

Accepted 12 October 2013

Available online, ISSN: 2148-127X

Keywords:

Acetic acid
Acetaldehyde
HS-GC/MS
Gyromitra

* Corresponding Author:

E-mail: hatirataskin1@gmail.com

ABSTRACT

Gyromitra is one of the poisonous mushrooms with being evaluated as edible mushrooms in Turkey and in many countries. This study was performed to determine volatile aroma compounds of *Gyromitra* collected from Turkey at Horticulture Department of Çukurova University, Adana-Turkey in 2011. *Gyromitra* mushroom samples collected from Adana province of Turkey were used as material. Volatile aroma compounds were determined using Headspace Gas Kromatografi Mass Spectrometry (HS-GC/MS) technique. Twenty-four different volatile aroma compounds were detected in this study. Phenol was identified as the major aroma component at 47.10% content. This compound was followed with Carbamic acid methyl ester (14.12%), Acetic acid (4.47%), 1-Octen-3-ol (4.14%) and Acetaldehyde (4.10%). Phenol is an antioxidant compound and it has anti-carcinogenic effect. 1-Octen-3-ol is an alcohol which commonly found in mushroom. Acetic acid and Acetaldehyde are poisonous compounds. Although high number of phenol and 1-Octen-3-ol in *Gyromitra* fungus is displayed as flavor and significant in terms of health, containing toxic compounds such as acetic acid and the acid aldehide raises the risk factors in exhaustion.

Giriş

Discinaceae familyasında yer alan *Gyromitra* mantarı, kahverengi beyin benzeri şapkaya ve krem rengi bir sapa sahiptir (Arshadi ve ark., 2006). Bu mantar Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa Ülkeleri (Toth ve ark., 1992) ve Türkiye gibi birçok ülkede kuzu göbeği mantarı zannedilerek tüketilmektedir. Genellikle kuzugöbeği mantarının görüldüğü bölgelerde ve aynı zamanlarda, yani ilkbahar sezonunda oluşmaktadır. Bu nedenle kuzu göbeği mantarı toplayan orman köylüleri bu mantarı da toplayarak tüketmektedirler. *Gyromitra* mantarı kuzu göbeği mantarı ile yakın ilişkili olması nedeni ile bu iki mantar cinsi birbiri ile sıklıkla karıştırılmaktadır. Bu iki mantar arasındaki en kolay morfolojik ayırım metodu, karpoforların boyuna kesitini incelemektir. Kuzu göbeği mantarının iç kısmı boşken, *Gyromitra* mantarının iç kısmı doludur. *Gyromitra* mantarı halk arasında yenilebilir olarak değerlendirilmekte, zehirli olduğu bilinmemektedir. Lezzetli olmasına karşın, Ethylidene gyromitrin: acetaldehyde-N-methyl-N-formylhydrazone içerir ve IUPAC'a göre 2-ethylidene-1-methylhydrazide (Arshadi ve ark., 2006) zehirlidir. Gyromitrin uçucudur ve kaynama noktasının 18,9°F olması nedeni ile pişirme esnasında buharlaşmaktadır. Ancak yemek pişirme esnasında tamamı buharlaşmayabilir, yemeğin suyunda kalabilir ya da pişirme esnasında yemeği pişiren kişi etkilenebilir (Pilz ve ark., 2007). Taze, çiğ ve tamamen işlenmemiş *Gyromitra* mantarı toksik etkilere sahiptir (Pyysalo ve Niskanen, 1977). Gyromitrin konsantrasyonu irklara ve türlere göre değişmektedir (Pilz ve ark., 2007). Gyromitrin'in toksik etkileri ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Arshadi ve ark., 2006; Nagel ve ark., 1977; Pyysalo ve Niskanen, 1977; Andary ve Private, 1985). Ayrıca çiğ *Gyromitra esculenta*'nın kanserojen etkileri Toth ve ark., (1992) ve Nagel ve ark., (1977) tarafından çalışılmıştır. Pyysalo (1976) tarafından Perkin Elmer 270B GLC-MS sistem ile *Gyromitra esculenta*'nın uçucu aroma bileşenleri ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Ancak *Gyromitra* mantarı ile ilgili çalışmalar genellikle toksik maddelerin belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu nedenle bu çalışmada Türkiye'nin Adana ilinden toplanmış olan *Gyromitra* mantarlarının tüm uçucu aroma bileşiklerinin HS-GC/MS tekniği ile belirlenmesi amaçlanmıştır. GC/MS sistemi birçok araştırmacı tarafından farklı mantarların aroma bileşiklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Cho ve ark., 2007, 2008; Pinho ve ark., 2008; Li-Juan ve ark., 2010; Leffingwell ve ark., 2011)

Materyal ve Metot

Çalışmada materyal olarak Adana ilinden toplanmış olan taze *Gyromitra* mantarları kullanılmıştır (Şekil 1). *Gyromitra* mantarları Nisan ayında toplanarak aynı gün içerisinde laboratuvara getirilmiş ve analizler için hazırlanmıştır. Örnekler, porselen havanda homojenize edilmiştir. Bu homojenattan 5 g örnek alınarak tartılmış ve üzerine 1 ml NaCl (%36) eklenmiştir. Uçucu aroma bileşikleri otomatik Tepe Boşluğu Gaz Kromatografi Kütle Spektrofotometre tekniği ile analiz edilmişlerdir (Perkin Elmer TurboMass Clarus 600 GC/MS ve HS-40 Trap). Ekstraksiyonlar ve okumalar 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Kolon olarak HP-5 MS (30 m×0,25 mm×0,25

µm) kapiler kolonu kullanılmış ve taşıyıcı gaz olarak Helyum (He) gazı kullanılmıştır (1 ml/dak). İnjektör sıcaklığı 250°C olmuş ve splitless injeksiyon yapılmıştır. Fırın sıcaklığı 50°C'den başlayıp dakikada 4°C artarak 200°C'ye ulaşmış ve detektör sıcaklığı ise 280°C'de analizler yapılmıştır. Uçucu aroma bileşikleri kütle spektrumlarına göre NIST, Wiley, Flavor kütüphaneleri kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 1. *Gyromitra* mantarının görünümü

Bulguları ve Tartışma

Bu çalışmada 24 adet farklı gruplarda yer alan uçucu bileşik veya aroma maddesi tanımlanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. *Gyromitra* mantarı içerisinde bulunan Asetik asit ve Asetaldehit toksik maddelerdir. Asetaldehit, N-methyl-N-formylhydrazone 37°C'de farklı asidik koşullarda metilhidrazine dönüştüğü ve bu bileşiğin hamster ve farelerde tümörü teşvik ettiği bilinmektedir (Nagel ve ark., 1977). Ancak günümüze kadar insanlarda kansere yol açtığı veya sebep olduğu ile ilgili herhangi bir bulguya rastlanmamıştır (Arshadi ve ark., 2006). Asetaldehit, N-methyl-N-formylhydrazone, List ve Luft tarafından *Gyromitra* mantarından izole edilerek Gyromitrin olarak isimlendirilmiştir. *Gyromitra* mantarının Gyromitrin içeriği Arshadi ve ark., (2006) tarafından 40-732 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada *Gyromitra* mantarının Asetaldehit ve Asetik Asit içeriği sırası ile %4,37 ve %4,76 olarak belirlenmiştir.

Gyromitra mantarı içerisinde alkol olarak 1-Octen-3-ol, 3-Octanol ve 2-Octen-1-ol tespit edilmiştir. 1-Octen-3-ol (mantar, yağ, reçineli), 3-Octanol (meyveli, morina karaciğeri yağı, turuncgiller, hafif cevizli, mantarsal), 1-Octanol (meyveli-çiçeksi, tatlı sabun, portakal, mumlu, tatlı), 1-Octen-3-one (kaynatılmış mantar, metalik, mantarsal, yabancı mantar), 3-Octanone (meyveli, tatlı, küflü, çiçek, lavanta, tatlı ester), 2-Octen-3-ol ve 3-Octanal mantarda en yaygın şekilde bulunan ve tanınan aroma bileşenleridir (Taylor ve Linforth, 2010; Jong ve Birmingham, 1993). Bu bileşikler içerisinde 1-Octen-3-ol, mantarlarda aroma oluşumunda görev alan en yaygın mantar alkolüdür. Tespit edilen alkoller içerisinde 1-Octen-3-ol %4,14'lük bir oran ile en yüksek oranda bulunan alkol olmuştur. 1-Octen-3-ol, %2,28'lik oran ile

Ethyl amyl carbinol ve %1,93'lük oran ile 3-Octanol tarafından takip edilmiştir. Toplam aroma içerisinde alkollerin oranı %12,37 olmuştur.

Fenol (2,6-bis (1, 1-dimethylethyl)-4-methyl Phenol) toplam aroma içerisinde %47,10'luk değer ile majör aroma bileşeni olarak belirlenmiştir. Fenolik bileşikler mantarlarda en önemli antioksidant içerikli bileşikler olarak tanımlanmışlardır (Tsai ve ark., 2009, Lee ve ark., 2010). Ester bileşikleri toplam aroma içerisinde %17,78'lik oran ile temsil edilmişler ve bu maddeler içerisinde %14,12'lik oran ile Carbamic acid, methyl ester en fazla bulunan ester bileşiği olmuştur. Asitler tüm aroma içerisinde %6,65, ketonlar %2,97 ve alhehitler %4,10'luk oranlara sahip olmuşlardır.

Ek olarak *Gyromitra* mantarı içerisinde Nitrogen oxide, Oxirane, Tert-Butyldimethylsilanol (alkol), 3-Sulfanylvaline, Methanamine (azotlu bileşik), Trimethylsilyl (florid), Tetradeceane, Heptadecane, Eicosane, 1,1-Dimethyldiborane-D6, 1-(1-Adamantyl) Ethanamine (azotlu bileşik), (R)-(-)-2-Amino-1-propanol (alkol) maddeleri de tespit edilmiştir. Bu maddelerin oranı, toplam aroma içerisinde %0,11 olmuştur.

Taşkın (2013) tarafından *Gyromitra* mantarının yakın ilişkili olduğu *Morchella* (kuzu göbeği) mantarının uçucu aroma bileşikleri HS-GC/MS tekniği kullanılarak

belirlenmiş ve 31 adet uçucu aroma maddesi tanımlanmıştır. *Gyromitra* mantarında olduğu gibi kuzu göbeği mantarında da fenol ve 1-Octen-3-ol oran olarak en yüksek uçucu aroma maddeleri olmuşlardır. Bu maddelerden fenolün oranı kuzu göbeği mantarının *Morchella esculenta* türünde %50,888, *M. elata* türünde %58,293 olurken; 1-Octen-3-ol'ün oranı *M. esculenta*'da %15,500, *M. elata*'da %5,660 olarak tespit edilmiştir. Ancak kuzu göbeği mantarında Asetik asit ve Aset aldehit maddelerine rastlanılmamıştır. Her iki çalışmanın sonuçları birlikte değerlendirildiğinde kuzu göbeği mantarının yenilebilir, *Gyromitra* mantarının ise zehirli grupta olduğu bilgisi desteklenmiştir.

Gyromitra mantarının yüksek oranda 1-Octen-3-ol içermesi aromalı bir mantar; yüksek oranda fenol içermesi de antioksidan olarak değerlendirilebilecek bir mantar olduğunu göstermektedir. Ayrıca içerdiği alkoller, esterler, aldehit ve diğer maddeler aromalı bir mantar olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak tüm bu bileşenlerle birlikte Asetik asit ve Asit aldehit içermesi *Gyromitra* mantarını riskli gruba girdirmektedir. Çalışma sonuçları, ülkemizde kuzu göbeği mantarının bir türü olarak tanınarak tüketilen bu mantarın yenilemez grupta olduğunu açıkça göstermektedir.

Çizelge 1. *Gyromitra* mantarının uçucu aroma bileşenleri içeriği

Bileşik Adı	DAZ*	% Alan
Alkoller		
1-Octen-3-ol	7,263	4,14
3-Octanol	7,680	1,93
2-Octen-1-ol	9,674	1,22
2-Decen-1-ol	9,698	1,33
Ethyl Amyl Carbinol	7,680	2,28
Silenediol	3,632	1,47
Asitler		
Acetic Acid	3,275	4,47
12-Methylaminolauric acid	2,285	2,18
Esterler		
Carbamic acid, methyl ester	2,261	14,12
1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester	30,465	0,32
2-Ethylhexyl salicylate	29,153	0,38
Carbonic acid, decyl isobutyl ester	18,773	0,50
Sulfurous acid, decyl pentyl ester	24,247	0,54
Methoxy-phenyl-;Methyl N-hydroxybenzenecarboximidoate	5,946	1,92
Ketonlar		
3-Octanone	7,451	2,50
1-Hydroxybicyclo (3.3.1) Nonan-3-One	13,160	0,47
Aldehit		
Acetaldehyde	2,490	4,10
Diğer bileşikler		
1-Octanamine	2,478	1,12
n-Hexylmethanamine	3,094	1,77
2-Propanamine	3,149	1,92
2,6-bis (1, 1-dimethylethyl)-4-methyl Phenol	22,211	47,10
2,6-DI-T-Butyl-4-Methylene-2,5-Cyclohexadiene 1 one; BHT	21,329	0,48
Trimethylsilyl flüoride	2,744	3,17
N-ethyl-1,3-dithioisindoline	10,079	0,46
Diğer bileşikler		0,11

*DAZ: Dedektörde algılanma zamanı

Kaynaklar

- Andary C, Privat G. 1985. Variations of Monomethylhydrazine content in *Gyromitra esculenta*. Mycologia 77(2): 259-264.
- Arshadi M, Nilsson C, Magnusson B. 2006. Gas chromatography–mass spectrometry determination of the pentafluorobenzoyl derivative of methylhydrazine in false morel (*Gyromitra esculenta*) as a monitor for the content of the toxin gyromitrin. Journal of Chromatography A. 1125: 229-233.
- Cho IH, Lee SM, Kim SY, Choi HK, Kim KO, Kim YS. 2007. Differentiation of aroma characteristics of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) of different grades using Gas Chromatography-Olfactometry and sensory analysis. J Agric Food Chem 55: 2323-2328.
- Cho IH, Namgung HJ, Choi HK, Kim YS. 2008. Volatiles and key odorants in the pileus and stipe of pine-mushroom (*Tricholoma matsutake* Sing.). Food Chemistry 106: 71–76.
- Jong SC, Birmingham JM. 1993. Mushrooms as a source of natural flavor and aroma compounds, pp. 345-366. In: Chang, Buswell, Chiu, (Eds.). Mushroom biology and mushroom production. Chinese University Press, Pekin.
- Lee H, Kalaras M, Beelman R. 2010. Antioxidant properties of ergothioneine and total phenols in mushroom extracts. Annual IFT Meeting, 17-20 July 2010, Chicago.
- Leffingwell JC, Alfrod ED. 2011. Volatile constituents of the giant puffball mushroom (*Calvatia gigantea*). Leffingwell Reports, Vol 4.
- Li-Juan L, Gung-Zhu J. 2010. GC-MS Analysis of volatile compounds in fruitbodies of *Tricholoma matsutake* Sing. Food Science Vol:31, No:08.
- Nagel D, Wallcave L, Toth B, Kupper R. 1977. Formation of Methylhydrazine from Acetaldehyde N-Methyl-N-formylhydrazone, a component of *Gyromitra esculenta*. Cancer Research 37: 3458-3460.
- Pilz D, Mclain R, Alexander S, Villarreal-Ruiz L, Berch S, Wurtz TL, Parks CG, McFarlane E, Baker B, Molina R, Smith JE. 2007. Ecology and management of morels harvested from the forests of western north America. General Technical Report, PNW-GTR-710. United States Department of Agriculture, Forest Service, Pacific Northwest Research Station, Portland.
- Pinho PG, Ribeiro B, Gonçalves RF, Bapista P, Valentão P, Seabra RM, Andrade PB. 2008. Aroma compounds in eleven edible mushroom species: relationship between volatile profile and sensorial characteristics. Expression of Multidisciplinary Flavour Science, 12th Weurman Flavour Research Symposium.
- Pyysalo H. 1976. Identification of volatile compounds in seven edible fresh mushrooms. Acta Chemica Scandinavica 30: 235-244.
- Pyysalo H, Niskanen A. 1977. On the occurrence of N-Methyl-N-formylhydrazones in fresh and processed false morel, *Gyromitra esculenta*. J Agric Food Chem 25(3): 644-647.
- Taylor AJ, Linforth RST. 2010. Food Flavour Technology. Second Edition, Wiley-Black Well, 359 p.
- Taşkın H. 2013. Detection of volatile aroma compounds of Morchella by Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry (HS-GC/MS). Not Bot Horti Agrobo 41(1): 122-125.
- Toth B, Patil K, Pyysalo H, Stessman C, Gannett P. 1992. Cancer induction in mice by feeding the raw false morel mushroom *Gyromitra esculenta*. Cancer Research 52: 2279-2284.
- Tsai SY, Huan SJ, Lo SH, Wu TP, Lian PY, Mau JL. 2009. Flavour components and antioxidant properties of several cultivated mushrooms. Food Chemistry 113: 578-584.