



**T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI SOĞUTMA ŞEKİLLERİNİN (HAVA ile SOĞUTMA ve SIVI
AZOT ile SOĞUTMA) ANTAKYA KAHVESİNİN UÇUCU ve AROMA
AKTİF BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Çise EMİRLEROĞLU

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2021**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI SOĞUTMA ŞEKİLLERİNİN (HAVA ile SOĞUTMA ve SIVI
AZOT ile SOĞUTMA) ANTAKYA KAHVESİNİN UÇUCU ve AROMA
AKTİF BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Çise EMİRLEROĞLU
ORCID: 0000-0002-6077-3836

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Prof. Dr. Yahya Kemal AVŞAR
ORCID: 0000-0003-0271-1490

HATAY
ARALIK-2021

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Çise EMİRLEROĞLU

ÖZET

FARKLI SOĞUTMA ŞEKİLLERİNİN (HAVA ile SOĞUTMA ve SIVI AZOT ile SOĞUTMA) ANTAKYA KAHVESİNİN UÇUCU ve AROMA AKTİF BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Türk kahvesinden daha yüksek sıcaklıklarda kavrulan Antakya Kahvesi daha koyu renkte ve daha acı tatta olan yöresel bir kahvedir. Ancak uygulanan yüksek sıcaklıklardan dolayı hava ile soğutma uzun sürmekte ve kahvenin aroması ve lezzetinin kontrol edilmesi zorlaşmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada ekonomik öneme sahip Antakya Kahvesi çekirdeklerinin kavrulduktan hemen sonra hava (HS) ile veya sıvı azotla (SAS) soğutularak iki farklı şekilde soğutmanın uçucu bileşen ve aroma aktif maddeleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yüksek vakum distilasyon tekniği ile hazırlanan örneklerdeki uçucu bileşenler gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile, aroma aktif bileşikler ise gaz kromatografisi-olfaktometre (GC-O) teknikleri belirlenmiştir.

Sonuçlar, kahve örneklerinde toplam olarak 9 alifatik, 8 homosiklik ve 32 heterosiklik uçucu bileşenin varlığını göstermiştir. Hava soğutmalı örneklerde 19,73 mg kg⁻¹, sıvı azot soğutmalı örneklerde ise 19,71 mgkg⁻¹ düzeyinde uçucu bileşen belirlenmiştir. Uygulanan soğutma uygulamalarının toplam uçucu bileşen miktarları üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır ($p>0,05$). Furanlar, uçucu bileşenler üzerinde en yüksek miktarda tespit edilen kimyasal grup olmuştur. Furanlar, HS örneklerinde toplam uçucu bileşenlerin %44,15'ini, SAS örneklerinde ise %45,20'sini oluşturmıştır. Furanları, sırasıyla pirazinler ve piroller takip etmiştir.

Olfaktometre portunda ise toplamda 28 aroma aktif bileşen belirlenmiştir. HS örneklerinde 27, SAS örneklerinde ise 19 aroma aktif bileşen belirlenmiştir. Aroma aktif bileşenlerden 9'u (tiyofen, propanoik asit, 2-formil-1-metilpirol, 2-etil-6-metil-pirazin, fenol, 2-asetilpirol, 2-metoksifenol, 3-etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 3-hidroksi-2-metil-4H-piran-4-on) yalnızca hava ile soğutmada tespit edilirken, indol yalnızca azot ile soğutulan öğütülmüş kahve çekirdeklerinde tespit edilmiştir. Olfaktometre portunda GC-MS'de belirlenemeyen tiyofen ve 2-izobutil-3-metoksipirazin bileşikleri de belirlenmiştir. Tiyofen yalnızca hava ile soğutulan kahvede (HS) 'soğan' aromasını, 2-izobutil-3-metoksipirazin ise farklı şekillerde soğutulan kahvelere 'yeşil biber' aroması vermektedir.

2021, 41 sayfa

Anahtar kelimeler: Antakya kahvesi, soğutma, sıvı nitrojen, uçucu bileşenler, aroma aktif bileşenler

ABSTRACT

The EFFECT of DIFFERENT COOLING TECHNIQUES (AIR COOLING or LIQUID NITROGEN COOLING) on VOLATILE and AROMA ACTIVE COMPOUNDS of ANTAKYA COFFEE

Antakya coffee is a traditional coffee that is subject to a higher roasting temperature than Turkish coffee; thus, it is darker and bitter. Depending on the ambient temperature, the effectiveness of air cooling fluctuates resulting in difficulty in controlling the aroma profile and flavor of Antakya coffee. In this study, therefore, the volatile and aroma active compounds of Antakya coffee which were immediately cooled either by air (HS) or in liquid nitrogen (SAS) were determined. Volatiles were extracted using a high vacuum distillation technique and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry for volatiles and gas chromatography-olfactometry techniques for aroma active compounds.

The results showed the presence of a total of 9 aliphatic, 8 homocyclic and 32 heterocyclic volatile compounds in the coffee samples. The volatile component was determined as 19.73 mg kg⁻¹ in AS and 19.71 mg kg⁻¹ in SAS samples. The applied cooling applications did not have a significant effect on the total amount of volatile components ($p>0.05$). Furans were the chemical group with the highest amount detected in volatile compounds. Furans constituted 44.15% of the total volatile components in HS samples and 45.20% in SAS samples. The furans were followed by pyrazines and pyrroles, respectively.

A total of 28 aroma active ingredients were determined in the olfactometer port. 27 aroma active components were determined in HS samples and 19 in SAS samples. 9 of the aroma active compounds (thiophene, propanoic acid, 2-formyl-1-methyl pyrrole, 2-ethyl-6-methyl-pyrazine, phenol, 2-acetylpyrrole, 2-methoxy phenol, 3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopentene-1-one, 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one) was detected only in HS, while indole was detected only in SAS coffee samples. Thiophene and 2-isobutyl-3-methoxypyrazine compounds that could not be detected in GC-MS were also detected in the olfactometer port. Thiophene imparts an 'onion' flavor only to air-cooled coffee (HS), while 2-isobutyl-3-methoxypyrazine imparts a 'green pepper' flavor to coffees cooled in both ways.

2021, 41 pages

Key Words: Antakya coffee, cooling, liquid nitrogen, volatile compounds, aroma active compounds

TEŞEKKÜR

Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan, araştırmalarım ve tezimin yazımı süresince yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Yahya Kemal AVŞAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca gaz kromatografisi-kütle spektrometresi çalışmalarında bana yardımcı olan Tarla Bitkileri Araştırma Görevlisi Pelin BAHADIRLI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen aileme, eşim İbrahim EMİRLEROĞLU'na ve kızım Zuhale EMİRLEROĞLU'na sonsuz teşekkür ederim. Bu tezi, tüm öğrenim hayatım boyunca maddî, manevî büyük fedakârlıklar yaparak benim bu noktaya gelmemi sağlayan aileme, geç saatlere kadar laboratuvarında çalışmamı tamamlarken sabırla beni bekleyen ve her zaman destekleyen canım eşime, zamanından çaldığım yine de eve geldiğimde kollarını açıp beni bekleyen melek kızıma ve herşeyden habersiz olan çekirdek ailemin en küçük bireyi karnımdaki İNCİR'e ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	12
3.1. Materyal	12
3.2. Yöntem	12
3.2.1. Örnek Hazırlama	12
3.2.2. Yüksek Vakum Distilasyon (HVT).....	12
3.2.3. Uçucu Bileşenlerin Miktarının Belirlenmesi.....	14
3.2.4. Gaz Kromatografisi-Olfaktometri (GC-O).....	14
3.2.5. Aroma Aktif Maddelerin Tanımlanması	15
3.2.6. Aroma Ekstraksiyon Dilüsyon Analizi (AEDA).....	15
3.2.7. İstatistiksel Analizler	15
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	16
4.1. Uçucu Bileşikler	16
4.1.1. Alifatik Bileşikler.....	16
4.1.1.1. Asitler.....	16
4.1.1.2. Ketonlar.....	17
4.1.1.3. Diğer Alifatik Bileşikler.....	17
4.1.2. Siklik Bileşikler.....	20
4.1.2.1. Homosiklik Bileşikler	20
4.1.2.2. Heterosiklik Bileşikler	20
4.1.2.2.1. Furanlar	20
4.1.2.2.2. Pirazinler	21
4.1.2.2.3. Piroller	28
4.1.2.3. Diğer Aromatik Heterosiklik Bileşikler	28
4.2. Aroma Aktif Bileşikler.....	31
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	34
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin asit bileşen içerikleri.....	19
Çizelge 4.2. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin keton bileşen içerikleri.	23
Çizelge 4.3. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin diğer alifatik bileşen içerikleri.....	24
Çizelge 4.4. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin homosiklik bileşen içerikleri.	25
Çizelge 4.5. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin furan içerikleri.	26
Çizelge 4.6. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin pirazin içerikleri.	27
Çizelge 4.7. Kavurmadan sonra hava (HS)veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin pirol içerikleri.	29
Çizelge 4.8. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin diğer heterosiklik bileşen içerikleri.	30
Çizelge 4.9. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin aroma aktif bileşen içerikleri.....	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS).....	13
Şekil 3.2. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (Thermo Fisher Scientific, ABD)..	13
Şekil 3.3. Gaz kromatografisi-olfaktometri (Shimadzu GC2010, Japonya).	14
Şekil 3.4. Gaz kromatografisi-olfaktometri ile koklama.....	15
Şekil 4.1. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi kullanılarak yüksek vakum distilasyon (HVT) yöntemi ile belirlenen hava ile soğutulmuş (HV) Antakya kahvesine ait kromatogram.	18
Şekil 4.2. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi kullanılarak yüksek vakum distilasyon (HVT) yöntemi ile belirlenen sıvı azot ile soğutulmuş (SAS) Antakya kahvesine ait kromatogram.	18

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

AEDA	: Aroma Ekstraksiyon Dilüsyon Analizi
AID	: Alev İyonizasyon Dedektörü (Flame Ionization Detector)
FDF	: Flavor Dilüsyon Faktörü
GC	: Gaz Kromatografisi
HS	: Hava Soğutma
HVT	: Yüksek vakum transfer (High Vacuum Transfer)
MS	: Kütle Spektrometresi
O	: Olfaktometri
RM	: Referans madde
RI	: Alıkonma İndeksi (Retention Index)
SAS	: Sıvı Azot Soğutma
SHS	: Statik tepeboşluğu (Static Head Space)
SPME	: Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (Solid Phase Micro Extraction)
T	: Tentatif
m	: mili
L	: Litre
g	: gram
K	: Kilo
μ	: Mikron
β	: Beta

1. GİRİŞ

Kahve, *Rubiaceae* ailesine ait *Coffea* cinsi bir ağacın meyve çekirdeklerinden hazırlanan bir içecektir. Ticareti yapılan *Coffea Arabica* ve *Coffea Robusto* olmak üzere önemli iki türü vardır. Dünyada senede ortalama 400 milyar fincan tüketildiği ve sudan sonra en çok tercih edilen içecek olduğu düşünülmektedir (Fernandes ve ark., 2005). Kahve bitkisi ticari değeri olan 2 çeşide sahip olmasına rağmen kahve içeceğinin kavurma dereceleri, öğütme farklılıkları ve pişirme tekniklerine göre birçok türü bulunmaktadır.

Uluslararası düzeyde kahvemizin Türk kahvesi olarak bilinmesinin sebebi kahve cinsi ince öğütülmesi ve pişirme tekniğinin ülkemize ait olmasıdır. Kahve Hatay kültüründe ise (Şahin, 2015) tarafından sözlü görüşmede aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

“Kahve, Hatay mutfak geleneğinin ayrılmaz bir parçasıdır kültürüdür. Hatay denilince bildiğimiz Türk kahvesi geleneği dışında çifte kavrulmuş, kaynatılmış ve köpüksüz kahve ikramı akla gelir. Bilindiği üzere Ülkemiz genelinde köpüklü ve fincanda ikram edilen kahve yaygındır. Eve gelen misafir çayın yanında kahve ile ağırlanır. Hatay’da kahvenin tadı, iki kez kavrulmuş veya çifte kavrulmuş ya da çifte çekilmiş olmasından dolayı biraz daha acıdır. Ancak bu kültürün parçası olanlar için bu acılık sıradanlaşmıştır. Üstelik kahve denilince genelde bir tepsiye dizilen kahve fincanları ve tam ortaya yerleştirilen su bardağı eşliğinde servis geleneği en yaygın olanıdır. Hatay’da bu yaygın geleneğin yanında süvari olarak adlandırılan, çay bardağında içilen kahve ikramı da sıkça tercih edilen bir servis şeklidir. Özellikle Antakya’da ‘süvari’ dediğiniz zaman sizin çay bardağı ile kahve istediğiniz hemen anlaşılmaktadır. Ancak bu bardaklar son dönem kalın ve büyükçe olan cam bardaklardan değil, bilinen klasik cam çay bardaklarıdır. Günün her saati her misafire kahve ikram edilmeden gönderilmez. Gelen misafire, kaynamış mı köpüklü mü, fincan mı süvari mi diye de sorulur ve yudumlanarak sohbete devam edilir.”

Kahve bitkisinin çeşidi, yetiştirilme koşulları, işleme yöntemleri, kavurma derecesi, partikül büyüklüğü ve demleme yöntemi kahvenin duyu özelliklerini etkileyen faktörlerdir (Illy ve Viani, 2005). Genel olarak bakıldığında kavurma ile birlikte ısıya maruz kalan kahve çekirdeklerinde hücre yapısının patlamasıyla birlikte çekirdekte kimyasal olarak bağlanan aromatik bileşiklerin serbest kaldığı

düşünülmektedir (Bhumiratana ve ark., 2011). Kavurma sırasında kahve çekirdeklerinden nem uzaklaştırıldıkça nişastanın şekere dönüşümüyle birlikte karamelizasyon başlar ve 205°C ye ulaşıldığında ısı ayrışma sonucu gerçekleşen kimyasal değişimle karbon dioksit, aldehytler, ketonlar, eterler, asetik asit, metanol, yağlar, gliserol gibi uçucu bileşikler ortaya çıkar. Bu kimyasal değişim devam ettikçe farklı sıcaklıklarda farklı uçucu bileşiklerin oluşmasıyla birlikte çekirdekte lezzet ve koku değişimi gerçekleşmektedir (Illy ve Viani, 2005). Kavrulma sırasında açığa çıkan uçucu bileşikler demleme sırasında mevcut kılmak müşteri tercihi açısından ticari kriter olarak düşünülmektedir (Bhumiratana ve ark., 2011).

Kahvenin aromasını oluşturan uçucu bileşiklerin pek çoğu kavrulma sırasında parçalanmak suretiyle reaksiyona giren ve kompleks karışımlar oluşturan bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Uçucu bileşiklerin son kompozisyonunu etkileyen faktörlerden biri de depolama koşullarıdır. Kavrulmuş kahve oksijene ve su buharına çok duyarlı bir üründür. Çok kolay nem çeker. Ayrıca içerdiği karbondioksit gazını depolama sürecinde yitirir. Uçan karbondioksit gazı kavrulmuş kahvenin lezzetini oluşturan uçucu bileşenlerin bir bölümünü de birlikte sürükler. Bu nedenle koruyucu gaz (karbondioksit) eşliğinde ambalajlama tercih edilmeli veya vakum ambalajlama uygulanmalıdır (Üçüncü, 2000).

Kahve aroması her zaman için araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu amaçla 1960 yılından beri değişik ekstraksiyon teknikleri kullanılarak uçucu bileşikler belirlenmiştir (Zlatkis ve ark., 1960; Lopez-Darias ve ark., 2011; Mondello ve ark., 2005; Rocha ve ark., 2004; Maeztu ve ark., 2001; Deibler ve ark., 1998; Bicchi ve ark., 1997). Günümüze kadar kahvede 800 civarında uçucu bileşiğin belirlendiği bildirilmektedir (Sunarharum ve ark., 2014).

Ancak, Türk kahvesinin uçucu bileşenleri ve aroma aktif bileşenleri üzerindeki çalışmalar yok denecek kadar azdır. Amanpour ve Selli (2015), Türk kahvesi ile French press kahve arasındaki uçucu ve aroma aktif bileşikler sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile karşılaştırır iken, Arkadaş ve Avşar (2018) yüksek vakum tekniği kullanılarak Antakya kahvesinin üretimi esnasındaki uçucu bileşen profilindeki değişimi göstermişlerdir.

Antakya kahvesi ticari popülaritesi giderek artan ve gastroturizmde önemli bir marka haline gelen Antakya mutfağının ve günlük yaşantısının ayrılmaz parçası ve geleneksel bir içecektir. Antakya kahvesi normal Türk kahvesinden daha yüksek

sıcaklıklarda kavrulmaktadır. Türk Kahvesi 200-210 °C kavurma sıcaklığına sahipken Antakya Kahvesi ikinci çıtırdamadan sonra 235-240 °C civarında kavrulmaktadır. Uygulanan yüksek kavurma sıcaklığı nedeniyle Antakya kahvesi daha koyu renkte ve tadı daha acıdır.

Antakya kahvesinin standart bir aromada üretilmesinde sorunlar ile karşılaşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kavrulan kahve çekirdekleri çevre havası soğutma ile soğutulmaktadır. Ancak hava sıcaklığındaki mevsimsel değişimlerden dolayı kahvenin aromasının tam ayarlanamadığı üreticiler tarafından bildirilmektedir. Bu neden ile bu araştırmada geleneksel hava ile soğutmaya alternatif olarak sıvı azot ile soğutmanın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hava ile soğutma ve sıvı azot içinde soğutmanın Antakya kahvesinin uçucu bileşen ve aroma aktif bileşenler üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Merritt ve ark. (1963), öğütülmüş kavrulmuş kahve içerisindeki uçucu bileşikler yüksek vakum altında ekstrakte ederek 20'den fazla bileşiğin varlığını göstermiştir. Tanımlanan bileşikler arasında, furanlar, aldehitler, esterler, alkoller, nitriller ve sülfür bileşikleri bulunmaktadır.

Semmelroch ve Grosch (1995), olfaktometrik teknikler kullanarak, 2,3-butandion, 2,3-pentadion, 3-metil-2-butanliol, metiyonal, 2-furfurilol ve 3-merkaptio-3-metilbutilformatın Arabica ve Robusta kahvelerin aromasında anahtar rol oynadığını belirlemişlerdir.

Gretsch ve ark. (2000), beş farklı ekstraksiyon yöntemi, (karbondioksit ile süper kritik akışkan ekstraksiyonu, eşzamanlı distilasyon ekstraksiyonu, basınç altında geri kazanımı ve su veya organik solvent ile vakum buhar distilasyonu) karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar buhar ve vakum distilasyonunun kahve aromasını en yakın şekilde sağladığını göstermiştir.

Sanz ve ark. (2001), kavrulmuş öğütülmüş Arabica kahvesi içindeki uçucuları statik tepe boşluğu ile ekstraksiyon yöntemi ile analiz ettiklerinde 90 ° C'de 80 ° C veya 60 ° C'den daha fazla uçucu bileşik meydana belirlendiğini rapor etmişlerdir. Araştırmacılar, kahvede 26 furan, 20 keton, 20 pirazin, 9 alkol, 9 aldehit, 8 ester, 6 pirol, 6 tiyofen, 4 sülfür bileşiği, 3 benzenik bileşik, 2 fenolik bileşik, 2 piridin, 2 tiazol, 1 oksazol, 1 lakton, 1 alkan, 1 alken ve 1 asit olmak üzere 122 uçucu bileşik tespit edilmiştir.

Baggenstoss ve ark. (2008), kavurma işlemlerinin zaman-sıcaklık kombinasyonlarının kahve içerisindeki aroma oluşumunun kinetiğine etkisi araştırmıştır.. Düşük sıcaklıkta kavurma süresi ile yüksek sıcaklıkta-kısa süre kavurmanın aroma profili ve kahve çekirdeklerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli farklılıklar yarattığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta kavurmayla heksanal, piridin ve dimetil trisülfid konsantrasyonları artmaya devam eder iken diğer uçucu bileşenlerin miktarlarının azaldığını tespit etmişlerdir.

Korhonová ve ark. (2009), tepe boşluklu katı faz mikro ekstraksiyonu gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile birleştirilmiş, 30 ticari olarak temin edilebilir kahve numunesindeki uçucu bileşiklerin tayininde uygulanmıştır. Altı uçucu bileşiğin (asetik asit, 2-metilpirazin, furfural, 2-furfuril alkol, 2,6-dimetilpirazin, 5-metilfurfural)

Arabika ve Robusta kahveyi birbirinden ayırmak ve karakterize etmek için en uygun belirteçler olarak seçilmiştir. Bu bileşenlerin kahve çeşitliliği veya coğrafi kökeni ayırt etmek için kullanılabileceğinin bildirmişlerdir.

Oliveira ve ark. (2009), kavrulmuş arpayla yapılan hileli kahve karışımlarını belirlemek için yaptıkları çalışmada kavurma derecesinin en yüksek olduğu durumlarda, karışık kavrulmuş kahve numunelerinde kavrulmuş arpanın daha kolay ayırt edilebildiğine ulaşılmıştır.

Orecchio ve ark., (2009), kahve çekirdeklerinin kavrulma süresi arttıkça polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi istenmeyen bileşimlerin oluşmasına neden olabileceğini belirtmişlerdir. İncelenen 28 bileşiğin toplam konsantrasyonu, kahve demindeki konsantrasyonların (Σ PAH) toplamı olarak ifade edildiğinde 0.52 ila 1.8 $\mu\text{g} / \text{L}$ arasında; kanserojen PAH'lar ise 0.008 ila 0.060 $\mu\text{g} / \text{L}$ arasında değişmiştir. Sonuçlar, kahvenin kanserojen PAH'ların günlük insan alımı için çok önemli olmayan miktarlarla bulunduğunu göstermiştir.

Bhumiratana ve ark. (2011), Etiyopya, Hawaii ve El Salvador yeşil kahve çekirdeklerinde kahve aromasının gelişimi üzerine kavurma, öğütme ve demleme derecesinin etkisini araştırmıştır. ANOVA ile yeşil tanede kahve ile alakalı aromatik özelliklerinin düşük olduğunu ve yeşil, küf, toprak ve ekşi aromatikler açısından yüksek olduğunu göstermiştir. Genel olarak, hafif kavurmayla her aşamada daha tatlı bir aroma algılanmış olup daha koyu kavurmalarda ise kahve tüketicileri (kahve, kavrulmuş, yanmış) gibi tipik "kahve" özelliklerini daha çok algılamıştır.

Chin ve ark. (2011), kahve içerisindeki uçucu bileşenleri, hem GC-olfaktometri (GC-O) hem de 2D GC-alev iyonizasyon algılama ($\text{GC} \times \text{GC-FID}$) içeren bir kombine sistem kullanılarak analiz etmiştir. Kahve aromasından sorumlu koku verici maddelerin özellikle 2-metil-2-butenal, 2- (metoksimetil) -furan, dimetil trisülfid, 2-etil-5-metil-pirazin, 2-oktenal, 2-furankarboksaldehit, 3-merkapt-3-metil-1-bütanol , 2-metoksi-3-(2-metilpropil) -pirazin, 2-furanmetanol ve izovalerik asit olduğu saptanmıştır.

Kıvançlı (2011), HS-SPME/GC-MS tekniği ile hafif, orta ve koyu kavrulmuş Türk tarzı hazırlanmış kahve numunelerinden furanlar, pirazinler, piroller, fenoller, piridinler, ketonlar, oksimler, alkoller, aldehitler, tiofenler, benzenler ve terpenler de dahil olmak üzere 65 tane uçucu bileşik izole edilmiştir.

Makri ve ark. (2011), Yunan kahve örnekleri sabit su aktiviteleri a_w (0.15, 0.22, 0.33, 0.52) ile dengelenmiş ve sabit sıcaklıklarda (25, 35, 45 ° C) depolanmıştır. Araştırmacılar, furfuralin depolama sırasında Yunan kahvelerinin bayatlamasına iyi bir işaret olarak kabul edilmiş; kahvede aroma kaybı oranı sabitleri, k_{vol} ile ifade edilmiştir.

Ribeiro ve ark. (2011), 12 aylık periyot boyunca 3 aylık aralıklarda taneler onların su içeriğini, rengini, elektriksel iletkenliğini, potasyum liksiviasyonunu ve şeker içeriğini belirlemek için incelenmiş ve duyu analizi yapılmıştır. Kontrollü atmosfer içerisindeki kahve çekirdeklerinin duyu analizi orta örnekleme durumunun en iyi sonucu verdiğini göstermiştir. Bu analizin sonuçları, CO₂ ile hava geçirmez torbalarda depolama tekniğinin, kahve çekirdeğinin duyu kalitesini korumak için kullanılan yöntemlerin etkinliğini potansiyel olarak artırabildiğini göstermiştir.

Pacetti ve ark. (2012), Arabica kahvenin fiyatı Robusta'nın iki katından fazla olduğundan, kavrulmuş kahve karışımı kompozisyonunun hızlı ve güvenilir bir yöntemle belirlenmesi için İtalyan Espresso kahvesi ticari karışımları üzerine çalışmıştır. Kahve (K) 'nin pik alanları toplamının 16-O-metilkafestol (16MCF) ın pik alanlarına bölündüğü bir GC-FID yöntemi geliştirilmiştir. İç/dış standart kullanılmamıştır. Bilinen bileşime sahip karışımlarda 34 örnek ve saf çeşitlerden 48 numune $R^2 = 0.998$ olan bir kübik polinom fonksiyonu oluşturmak için kullanılmıştır. Kavurma koşulları sonuçları etkilememiştir. Sekiz ticari harmanlama (% 0-90 Robusta arasında değişen oranda) göz önüne alındığında, iddia edilen ile tahmin edilen bileşim arasında hiçbir önemli fark bulunamamıştır ($P = 0.817$).

Cheong ve ark. (2013) dört Asya kahvesi çeşidinin uçucu ve fenolik bileşenlerini karşılaştırmıştır. Tayland'dan (Doi Chang), Endonezya'dan (Sidikalang ve Sidikalang Kopi Luwak) ve Çin'den (Yunnan) Arabica kahve çekirdeklerinin uçucu bileşenleri diklorometan kullanılarak özütlenmiş ve duyu verileriyle ilişkilendirilmiştir. Saptanan uçucu bileşiklerin toplam konsantrasyonları 1239.04 ppm (Yunnan), 1084.18 ppm (Doi Chang), 1016.17 ppm (Sidikalang) ve 845.53 (Sidikalang Kopi Luwak) olmuştur. Sidikalang kahve çekirdeğinin toplam polifenol içeriğinin, dört kahve çeşidi arasında en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Miyazato ve ark. (2013), kavrulmuş Brezilya Arabica kahvesinde aroma aktif bileşikler araştırılmıştır. Kavrulmuş ve demlenmiş kahveden ekstrakte edilen uçucu yağ Aroma Seyreltme Ekstresi Analizi (AEDA) uygulanmış ve

34 aroma aktif bileşik ortaya koyulmuştur. Bunların arasında keskin kokulu bilinmeyen bir koku-aktif bileşik tespit edilmiştir. Uçucu yağ, silika jel kolon kromatografisi ile fraksiyonlaştırılmıştır. Önemli miktarda bileşik ihtiva eden fraksiyonda gaz kromatografisi-olfaktometri (GC-O) ve çok boyutlu gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (MDGC-MS) ile başlangıçta sıklık 1,4-diketon, cis-2,6-dimetil-1,4-sikloheksandion tanımlanmıştır. Örnek deneyler cis-2,6-dimetil-1, 4-sikloheksandionun alkali koşullar altında şekerlerin, özellikle de monosakaritlerin termal bozunması yoluyla oluştuğunu ortaya koymuştur. Ayrıca monosakaritlerin termal degradasyon ürünleri olan 2-hidroksi-3-pentanon ve 1-hidroksi-2-propanonun cis-2,6-dimetil-1,4-sikloheksandionun oluşumu ile yakından ilişkili olduğu ortaya koyulmuştur.

Özdestan (2014), 9 biyoaktif amin ve beş mineralin seviyelerinin yanı sıra farklı markalarda yerli ve yabancı Türk kahvelerinde pH, renk, toplam kül ve kuru madde içeriklerini belirlemişlerdir. Çalışılan dokuz biyoaktif aminden, pütresin, kadavrain, tiramin ve serotonin tüm kahve numunelerinde tespit edilmiştir. Serotonin, hem öğütülmüş hem de demlenmiş kahvelerde egemen olan biyoaktif amin olarak saptanmıştır. Öğütülmüş kahve içerisindeki toplam amin seviyeleri 126.0 mg / kg'dan 352.2 mg/kg'a değişmiştir. Demlenmiş kahve içerisindeki toplam amin seviyeleri 5.679mg /L'den 48.88mg /L'ye değişmiştir.

Petisca ve ark. (2013), öğütülmüş kahvede ve Espresso kahvesinde sırasıyla 113 ve 105 uçucu bileşik tespit edilmiştir. Temel Bileşen Analizi (PCA) 'ndan elde edilen sonuçlar, furanlar ve pirollerin düzeylerinin Espresso örneklerinde daha yüksek olduğunu, buna karşın pirazinlerin ve ketonların öğütülmüş kahvede daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur.

Piccino ve ark. (2014), kahve çeşidi Bourbon Caturra, 31°C ila 62°C arasında değişen altı servis sıcaklığında değerlendirilmiştir. 50° C nin üzeri sıcaklıklarda alifatik ketonlar, alkilpirazinler, bazı furanlar ve piridinler, en belirgin biçimde arttığını tespit etmişlerdir.

Kıvançlı ve Elmacı (2014), Türk kahvesinin lezzetini oluşturan uçucu bileşenlerinin gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) analizi ile saptanmasında en uygun izolasyon yönteminin belirlenmesi amacıyla çalışma yapmıştır. Türk kahvesi örneğinde direkt tepe boşluğundan izolasyon yöntemiyle 25, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle 29, HS/SPME izolasyon yöntemiyle PA fiber kullanılarak 14,

PDMS/DVB fiber kullanılarak 49, DVB/CAR/PDMS fiber kullanılarak 65, CAR/PDMS fiber kullanılarak 63 adet uçucu bileşen izole edilmiştir.

Ludwig ve ark. (2014), Arabica ve Robusta kahveleri içerisindeki toplam 622 uçucu bileşik statik tepe boşluğu-gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (SH-GC-MS) ile kahvesinde tanımlanmış ve miktarlandırılmıştır. ABTS (2,2'-Azino-bi (3-etilbenzo-tiyazonil-6-sülfonik asit) diamonyum tuzu) ve DPPH (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil) metodu ile antioksidan aktivitesi en yüksek heteosiklik bileşikler (7 Furan (F), 3 piroller (Py) ve 2 tiyofen (Th)), aldehitler (5) ve diketonlar (2) farklı konsantrasyonlarda model sistemlerinde değerlendirilmiştir. Tüm heterosiklik uçucu maddelerin (Fu-Py-Th) sahip olduğu model sisteminin en aktif olduğu ve bunu piroller ve furanların izlediği saptanmıştır. Tiofenler, 100 kat da dahil olmak üzere tüm konsantrasyonlarda radikal süpürücü olarak etkisiz bulunmuştur. Aldehit ve ketonların heterosiklik uçucu maddelere kıyasla önemsiz aktiviteler gösterdiği saptanmıştır.

Rendon ve ark. (2014), lipit oksidasyonunun doğal kahveyi ve çekilmiş doğal kahveyi nasıl etkilediğini, araştırdığı çalışmada kahve aromasını oksidatif prosesle tutarlı olduğu saptanmış bu nedenle oksidasyonun aynı zamanda hücresel yapının kaybı, çekirdeklerin canlılığı ve duyuşal değişimlerden sorumlu olacağı tespit edilmiştir.

Amanpour ve Selli (2015), iki farklı kahve demleme yöntemiyle elde edilen Türk kahvesi (TC) ve Fransız pres kahvesini (FPC), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi tekniği ile analiz etmiştir. Uçucu bileşiklerin ekstre edilmesi için diklorometan ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapılmıştır. Furanlar, laktonlar, fenolik bileşikler, piridinler, pirazinler, asitler, siklopentenler, piroller, furanonlar, ketonlar, alkoller, aldehitler ve tioller içeren toplam 60 ve 58 uçucu bileşik sırasıyla TC ve FPC' de tanımlanmış ve nicelleştirilmiştir. Tespit edilen bileşikler arasında furanlar en yüksek seviyelerde bulunmuş, bunu takiben laktanlar bulunmuştur. Furfuril alkol, γ -butirolakton, piridin, heksadekanoik asit, maltol, 2-metil pirazin ve furfuril asetat her iki kahvede de büyük miktarda bulunmuştur. Her iki numunenin de uçucu profillerinin oldukça benzer olduğu gözlenmiştir. Koku aktivitesi değerlerine (OAVs) göre, 13 uçucu bileşiğin OAV' lerinin 1 den büyük olduğu ve guaiacol, 2,3-butandion ve furfuril asetatın her iki kahve numunesindeki en yüksek koku aktivitesi değerlerine sahip olduğu saptanmıştır.

Çağlarırnak ve Ünal (2015) kahvenin son aromasını üzerinde kavurma işleminin önemli olduğunu saptanmış, ısıtılma işlemine bağılı olarak yeni bazı bileşenlerin oluştuğı ifade edilmiştir.

Bressanello ve ark. (2016), kahve uçucu fraksiyonunun kimyasal bileşimini duyuşal özellikleriyle ilişkilendirmeyi amaçlamıştır ve nihai hedef insan duyuş profillemesini tamamlayıcı bir enstrümantal analiz yaklaşımı geliştirmektir. Kahvenin aroması ve lezzeti öğütölmüş kahvede HS-SPME ve demlenmiş kahvede ise SBSE / SPME örnekleme ile GC-MS'i kombine ederek değeriendirilmiştir. Belirli duyuşal özelliklere sahip kavruşmuş kahve numuneleri analiz edilmiş, üç örnekleme elde edilen kimyasal sonuçlar, çok değışkenli analiz ile karşılaştırılmış ve örneklerin duyuşal özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Üç örnekleme yaklaşımı arasındaki farklılara rağmen, veri işlemede üç yöntemin örnek ayırımı için yararlı olan aynı tür kimyasal bilgileri sağladığı ve bunların kahve aroması ve lezzetini örnekleme için birbirlerinin yerine kullanılabileceğı saptandı.

Dulsat-Serra ve ark. (2016), koku eşiklerinin aşırı düşük olması nedeniyle, çok düşük konsantrasyonlarda bile önemli bir duyuşal etkiye sahip tiyoller üzerine çalışmıştır. Tiyoller, kahve kavurma işlemi sırasında oluşur ve tipik "kahve" ve "kavruşmuş" kokulardan sorumlu önemli koku maddeleri olarak tanımlanır ve bu da kahvenin duyuşal özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Özellikle reaktifler ve oksidasyona eğilimli olurlar; kavruşmuş kahve depolanırken ve bir demlenmiş kahve hazırladıktan sonra hızlı tükenmeleri, duyuşal kalitenin azalması ve kahvenin bayatlaması ile ilişkilendirilmiştir. Bu sebeplerden dolayı, onların oluşum ve bozulma mekanizmalarını belirlemenin kahvenin duyuşal kalitesini korumamıza ve duyuşal özelliklerini modüle etmemize yardımcı olabileceğini tespit etmiştir. Kahve aroması son yıllarda çokça incelenmiş ve belli uçucu tiyollerin rolünün en üst düzeyde olduğu açıkça görölmüştür.

Mortas ve ark. (2016), farklı miktarda şeker (20 mL kahveye 0, 2, 4 veya 8 g) içeren geleneksel yöntemle hazırlanmış Türk kahvesi ve hazır kahve örneklerinin demlenme prosesinin 5-hidroksimetilfurfural, 2-furilmetilketon ve 2-furoik asit seviyelerine etkisini, diyet dizisi detektörü ile yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile analiz etmişlerdir. Furfurallerdeki en yüksek değışim, sırasıyla 8 g şeker içeren geleneksel ve hazır Türk Kahvesi örneğinde gözlenmiştir. Sonuçlar hem geleneksel

olarak hazırlanmış hem de hazır Türk kahvesi örneklerinde, şeker konsantrasyonu arttıkça 5-hidroksimetilfurfural, 2-furilmetilketon ve 2-furoik asit konsantrasyonlarının arttığını göstermiştir. Kahve demleme metodu ve şeker konsantrasyonunun, Türk kahvesinin furfural içerikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu saptanmıştır ($p<0.05$). Geleneksel olarak hazırlanan ve hazır Türk kahvesi örnekleri için, Türk popülasyonu için günlük furfural alımı, 8.14-13.54 ve 9.36-10.25 $\mu\text{g/kg}$ vücut ağırlığı olarak hesaplanmıştır ve bu değerin günlük furfural alımı kabul edilebilir günlük alım değeri olan vücut ağırlığı başına 0.5 mg'ın altında olduğu ortaya konulmuştur.

Yang ve ark. (2016), aynı kaynaktan elde edilen kahve çekirdeklerini beş yaygın kahve kavurma kusuruyla (açık, yakılmış, koyu, fırında pişmiş ve az gelişmiş) ilgili aroma bileşiklerini tanımlamak için altı zaman-sıcaklık profili kullanarak kavurmuştur. Otuz yedi uçucu aroma bileşiği daha önce kahve kokularına sahip oldukları belirlendiği ve tüm demlenmiş kahvelerde tanımlandığı temel alınarak seçilmiş; bu aroma bileşikleri tepe boşluğu mikro katı ekstraksiyonu ile gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak değerlendirilmiştir. 37 önemli aroma bileşiğinden bazılarının, her bir kahve kavurma hatasında belirgin bir şekilde değiştiği gözlenmiştir. Açık kavurma için indol, yakılmış için 4-etil-2-metoksifenol, koyu için fenol, fırında pişmiş için maltol ve az gelişmiş için 2,5-dimetilfuran belirgin şekilde değişen bileşikler olarak saptanmıştır.

Dong ve ark. (2017), oda sıcaklığında kurutma (RTD), güneş kurutma (SD), ısı pompalı kurutma (HPD), sıcak hava kurutma (HAD) ve dondurarak kurutma (FD) gibi farklı kurutma tekniklerinin, biyoaktif bileşenler, yağ asidi kompozisyonu ve kahve çekirdeklerinin uçucu bileşik profiline etkisini araştırmıştır. Veriler FD'nin yağ, organik asitler ve tekli doymamış yağ asitlerini korumanın etkili bir yöntemi olduğunu göstermiştir. HAD ise çoklu doymamış yağ asitleri ve amino asitleri tutmak için ideal olarak bulunmuştur. Farklı kurutulmuş kahve çekirdeklerinde 62 tane uçucu bileşik tespit edilmiştir. Kahve çekirdeklerinden HPD ile en fazla sayıda uçucu bileşik, FD ile ise en yüksek uçucu içeriği elde edilmiştir. Ana bileşen analizi, HPD, SD ve RTD yöntemleri arasında yakın ilişki olduğunu göstermiştir; FD ve HAD yöntemleri ise anlamlı derecede farklı bulunmuştur.

Lee ve ark. (2017), kahve kavurma işlemini tersine çevirmiş kavurma işlemine başlamadan önce öğütme yapılmıştır. Fizikokimyasal özellikler ve uçucu bileşik analizi geleneksel ve ters kahve kavurma işlemi ile hazırlanan kahve üzerinde yürütülmüştür.

Geleneksel işlemle (C kontrol) kavrulmuş ve öğütülmüş kahve ve ters yönteminde (R tersi) ile hazırlanan önce öğütülmüş sonra kavrulmuş olmak üzere iki kahve örneği alınmıştır. Sıcaklığının ve kavurma süresinin işareti olarak ticari kahvedeki L^* değeri kullanılmıştır. R parçacık boyutu, %21,0 oranında C'den anlamlı derecede düşük bulunmuştur ($p < 0.05$). Trigonellin miktarı C'de (264.23 $\mu\text{g/g}$) R'den anlamlı derecede düşük bulunmuştur ($p < 0.05$). L^* değeri, nem içeriği ve pH'lar gibi diğer özellikler iki kahve numuneleri arasında anlamlı farklılık göstermemiştir ($p > 0.05$). İki örnekte uçucu lezzet bileşiği profilleri biraz farklı bulunmuş, bu da potansiyel lezzet farklılıklarına işaret etmiştir.

Page ve ark. (2017), atık Espresso kahve telvesinin antioksidan aktivitesinin 18.4 ile 23.6 (mg özü mg DPPH-1) ve güneş koruyucu faktörü 2.27 ile 2,76 arasında değiştiğini göstermiştir.

He ve ark. (2018), Arabica kahvenin aroaması üzerine maltoz ve lizin amino asitinin etkisini belirlemişlerdir. Maltoz ve Lizin kombinasyonunun kahvede pH ve kahverengileşmeyi önemli derecede ($p \leq 0.05$) etkilediği saptanmıştır. Doksan altı aromatik uçucu madde izole edilmiş ve tanımlanmıştır. On iki uçucu bileşik profili, koku ile bileşik içeriği arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur. Sonuçlar, reaktiflerin farklı kombinasyonunun, özellikle 2:1 ve daha üzerindeki lizin/maltoz oranının genel aroma kalitesini değiştirdiğini göstermiştir.

Kim ve ark. (2018), farklı derecelerde kavrulmuş kahve numunelerinde kahve aromasına katkı sağlayan uçucuların belirlenmesi için kolorimetrik sensör dizisi (CSA) geliştirmiştir. Strecker aldehitleri ve α -diketonlar, orta derece kavurmada diğer kavurma derecelerindekilere göre belirgin olarak daha yüksek olarak bulunmuştur.

Arkadaş ve Avşar (2018), yüksek vakum distilasyon ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi kullanarak Antakya kahvesinin üretim aşamaları boyunca uçucu bileşenleri belirledikleri çalışmada, 35 uçucu bileşiğin (5 pirol, 9 pirazin, 10 furan ve 9 oluşumunu göstermişlerdir. Araştırmacılar uçucu bileşiklerin kahve tanesinin kavurma sıcaklığının 140°C 'ye ulaştıktan sonra oluşmaya başladığını, sıcaklık arttıkça bir yandan yeni bileşikler oluşur iken diğer yandan da bir kısmının azaldığını göstermişlerdir. Araştırma sonucunda aynı zamanda furanların miktar olarak en çok oluşan kimyasal bileşik olduğu saptanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada kullanılacak örnekler, *Coffee Arabica* kahve çekirdeklerinin 235 °C de/5 dak kavrulduktan sonra (TKM-60X, Toper kahve makineleri, İzmir) hava (HS) ile ve sıvı azot içinde (SAS) ile 2 farklı şekilde soğutulmasıyla elde edilmiştir. Kahve çekirdekleri Esmergil Baharat San. ve Tic firmasından (Antakya, Hatay) temin edilmiştir.

Bir kilogram kahve çekirdeği 235 °C de 5 dakika kavrulduktan sonra kavurma tepsisinde 500 gramı hava ile soğutmaya bırakılarak oda sıcaklığına gelinceye kadar beklemeye alınmış, geri kalan 500 gramı ise yüksek kavurma sıcaklığının ardından kavurma tepsisine alınıp, üzerine 5 litre Sıvı Azot azar azar eklenip -196 °C ye soğutulmuştur. Aynı işlem 3 kez tekrarlanıp toplamda 3 kilogram kahve çekirdeği ve 15 litre sıvı azot kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örnek Hazırlama

50 gr kahve çekirdeği 20 sn öğütölüp 10 sn bekletilerek 3 tekrar ile toz haline getirilmiştir. Teflon kap içerisine alınan ekstrakt üzerine 100 mL dietil eter ve 5 µL 2-octanol eklenerek 15 dk karıştırıcıda çalkalanıp 10 dk santrifüj edilmiştir. Fazlarına ayrılan ekstrakt 300 ml lik camlarda toplanmıştır. Kalan ekstrakt üzerine 100 mL dietil eter eklenip aynı işlemler tekrarlanmıştır. Elde edilen ekstrakt N₂ gazı altında 1 mL ye koyulaştırılmıştır.

3.2.2. Yüksek Vakum Distilasyon (HVT)

Kahve örneklerinde bulunan uçucu bileşenler yüksek vakum düzeneği kullanılarak Karagöl-Yüceer ve ark. (2002) göre belirlenmiştir (Şekil 3.1). Uçucu bileşenlerin tespiti için; hazırlanan ekstrakt, vakum distilasyon balonu içerisine eklenip sıvı azot içinde dondurulmuştur. Daha sonra vakum distilasyon ünitesine bağlandıktan sonra 2 saat oda sıcaklığında 2 saat 40°C’de 10⁻¹ torrda distile edilmiştir. Elde edilen distilat daha sonra azot gazı altında 1 mL’ye konsantre edilmiştir.



Şekil 3.1. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Gaz kromatografisi kütle spektrometresi (Şekil 3.2) analizlerinde ISQ kütle spektrometresi Trace GC Ultra'dan (Thermo Fisher Scientific) oluşan GC-MS kullanılmıştır. Uçucu bileşenlerin seperasyonunda ise HP-INNOWax (60m x 0,25mm, 0.50 μ m film kalınlığında) silika kapiler kolon (Hewlett Packard, USA) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz akış hızı 1.6 mL/dk dır. Fırın sıcaklığı 50°C'ye ayarlanıp 2 dakika bu sıcaklıkta tutulmuş, sonra dakikada 5°C arttırarak 90°C'ye kadar çıkarılmış, ardından dakikada 2°C arttırılarak 220°C'ye çıkarılıp bu sıcaklıkta 15 dakika tutulmuştur. Enjeksiyon portunun sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmıştır. Uçucu bileşiklerin belirlenmesinde Wiley 7 ve NIST0.5 kütüphanelerinden faydalanılmıştır.



Şekil 3.2. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (Thermo Fisher Scientific, ABD)

3.2.3. Uçucu Bileşenlerin Miktarının Belirlenmesi

Uçucu bileşenlerin maddelerin miktarının belirlenmesi ekstraksiyon esnasında eklenen GC-MS ile saptanan iç (internal) standardın (5 µL 2-octanol) alanı ve GC-MS de elde edilen aroma aktif maddelerin alanları kullanılarak aşağıdaki formüle göre bağlı olarak hesaplanmıştır (Avşar ve ark., 2004).

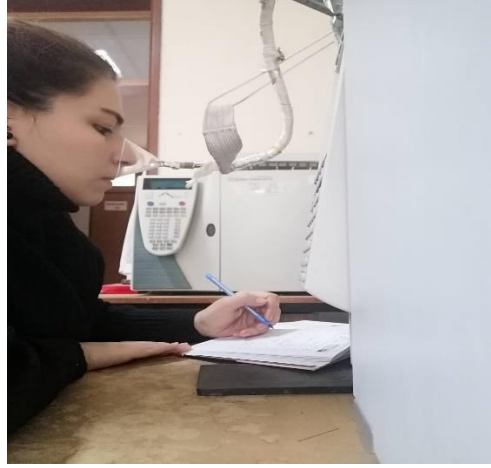
$$\text{Relatif mikt. } (\mu\text{g/kg}) = \frac{\text{Aroma aktif maddenin alanı}}{\text{İç standardın alanı}} \times \text{İç standardın mikt.} \times \text{düzeltme faktörü} \quad (3.2)$$

3.2.4. Gaz Kromatografisi-Olfaktometri (GC-O)

Olfaktometrik analizlerin gerçekleştirilmesinde, Shimadzu GC 2010 model (Japonya) gaz kromatografisi ve olfaktometri aparatı kullanılmıştır (Şekil 3.3). Çalışma şartları ve analizler Avşar ve ark. (2004)'a göre gerçekleştirilmiştir. Olfaktometrik analizler, polar kolon (HP5 30 m * 0,25 mm * 0,25 µm) ile gerçekleştirilmiştir. Fırın programı 40°C'de 5 dakika bekleme, 10°C/dak artış ile 200°C'ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 15 dakika bekleme şeklindedir. Enjeksiyon portu ve FID dedektör sıcaklığı sırasıyla 240° ve 250°C'dir. Örnekler iki kişi tarafından en az ikişer kez koklanmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.3. Gaz kromatografisi-olfaktometri (Shimadzu GC2010, Japonya).



Şekil 3.4. Gaz kromatografisi-olfaktometri ile koklama.

3.2.5. Aroma Aktif Maddelerin Tanımlanması

Aroma aktif maddeler kütle spektrometresi sonuçları (MS), bileşiğin alıkonma indeksi ve koku özellikleri yardımıyla belirlenmiştir. Alıkonma indeksinin hesaplanmasında C₈-C₄₀ alkan serisi kullanılmıştır (Van Den Dool ve Kratz, 1963). Alıkonma indeksi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

3.2.6. Aroma Ekstraksiyon Dilüsyon Analizi (AEDA)

Aroma aktif bileşiklerin aromaya katkısını belirlemek için aroma ekstraksiyon dilüsyon analizi yapılmıştır. Örnekler hem splittless hem de split (1:5, 1:25, 1:125, 1:625) modda enjekte edilere koklamalar yapılmıştır (Deibler ve ark., 1999).

3.2.7. İstatistiksel Analizler

Elde edilen veriler SPSS for Windows (SPSS Inc., USA) version 20 paket programı kullanılarak tanımlayıcı istatistik yapılmıştır. Örnekler arasındaki farklılık t-testi ile ortaya konmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Uçucu Bileşikler

Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi kullanılarak HVT yöntemi ile ekstrakte edilen Antakya kahvesi ekstraktlarında uçucu bileşikleri belirlenmiştir (Şekil 4.1 ve 4.2). GC-MS sonuçlarına göre Antakya kahvesinde 56 uçucu bileşik saptanmıştır. Bunlardan 54 uçucu bileşik hava ile soğutulan (HS) kahve çekirdeklerinde tespit edilirken, 50 uçucu bileşik sıvı azot ile soğutulan (SAS) kahve çekirdeklerinde tespit edilmiştir. Uçucu bileşikler başlıca olarak alifatik bileşikler (asitler, ketonlar), homo- (fenolik ve siklik hidrokarbonlar) ve heterosiklik bileşikler (furanlar, pirazinler, piroller) olmak üzere 3 ana kimyasal sınıftan oluşmaktadır. Benzer şekilde Petisca ve ark. (2013), kahvedeki uçucu bileşiklerin başlıcalarının profilini değerlendirmiş piroller, piridinler, pirazinler, ketonlar, hidrokarbonlar, aldehytler gibi kimyasal gruplardan oluştuğunu saptamıştır.

4.1.1. Alifatik Bileşikler

4.1.1.1. Asitler

Farklı teknikler ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin asit içerikleri Çizelge 4.1 de verilmiştir. Çizelgenden görüleceği gibi asetik asit, izovalerik asit ve 7-hydroxy-6-methyl- 2,4-octadienoic asit ve hem HS hem SAS örneklerinde belirlenir iken, propanoik asit sadece HS örneklerinde belirlenmiştir. Propanoik asit hariç diğer asitlerin konsantrasyonlarının her iki örnekte de önemli oranda değişmediği saptanmıştır ($p>0,05$). Ancak, HS örneklerin daha asidik bir karakter olma eğiliminde olduğu gözlenmektedir. Şöyleki, asit bileşikler HS'deki uçucu bileşiklerin %6,1'ni SAS örneklerinde ise %4,2sini oluşturmaktadır.

Türk ve Antakya kahvesindeki asitlerin varlığı hem Amanpour ve Selli (2015) hem de Arkadaş ve Avşar (2018) tarafından gösterilmiştir. Türk kahvesinde asetik asit, izovalerik asit ve heksadekanoik asit (Amanpour ve Selli, 2015) belirlenir iken öğütülmüş Antakya kahvesinde sadece asetik asit tespit edilmiştir (Arkadaş ve Avşar, 2018). Başka bir araştırmada (Günay ve Avşar, 2019) ise Antakya kahvesinde 1, 5, 10, 15 ve 20. günler asit tespit edilmemiş 30. gün ise sadece 129,2 µg/kg asetik asit tespit edilmiştir.

Bakteriyel fermentasyon sonucu oluşan propiyonik ve bütirik asitler, kahve çekirdeklerine difüzyon ile geçerek kalite kaybına neden olabilmektedirler (Silva, 2008). Dolayısıyla söz konusu çalışmaya dayanarak hava ile soğutulan kahvelerin asit içeriğindeki bu farklılıkların küçük üreticilerin farklı kavurma sıcaklığı uygulamalarından kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü diğer araştırmalarda da kullanılan kahve örneklerinin farklı üreticilerden temin edildiği belirtilmiştir.

4.1.1.2. Ketonlar

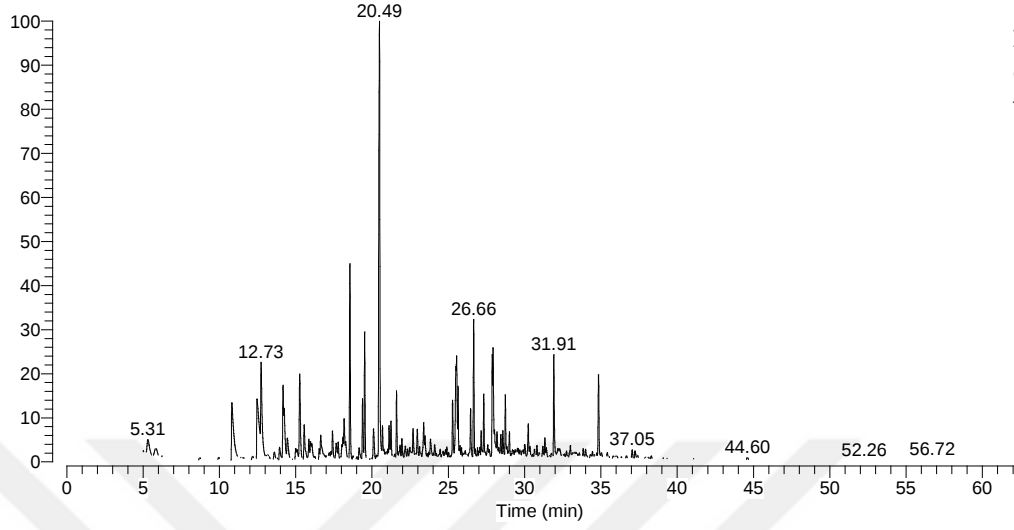
Farklı teknikler ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin keton içerikler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgenden görüleceği gibi 1-hidroxy-2-propanone, 1-(acetyloxy)-2-propanone hem HS hem SAS örneklerinde belirlenir iken ve 1-(acetyloxy)-2-butanone sadece HS örneklerinde belirlenmiştir. Keton bileşikler uçucu bileşiklerinin HS örneklerinde %5,7, SAS örneklerinde ise %5,0 ni oluşturmaktadır.

Her iki örneğin ortak ketonlarının veya toplam miktarları arasındaki farkın önemli oranda değişmediği saptanmıştır ($p>0,05$). Petisca ve ark. (2013) ve Amanpour ve Selli (2015) çalışmalarında öğütülmüş kahvede keton bileşen içeriklerine rastlamış ama diğer bileşenlere oranla daha az konsantrasyonda olduğunu belirtmişlerdir.

4.1.1.3. Diğer Alifatik Bileşikler

Farklı teknikler ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin diğer alifatik bileşen içerikleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Örneklerin her ikisinde de (HS ve SAS) 1 ester (acetic acid, ethyl ester), 1 alkan (2,2,4,6,6-pentamethyl-heptane) ve 1 alkol (2,3-butanediol) belirlemiştir. Bu bileşiklerin miktarları üzerine soğutma göre tekniklerinin istatistiksel açıdan önemli bir farkı belirlenmemiştir ($p>0,05$).

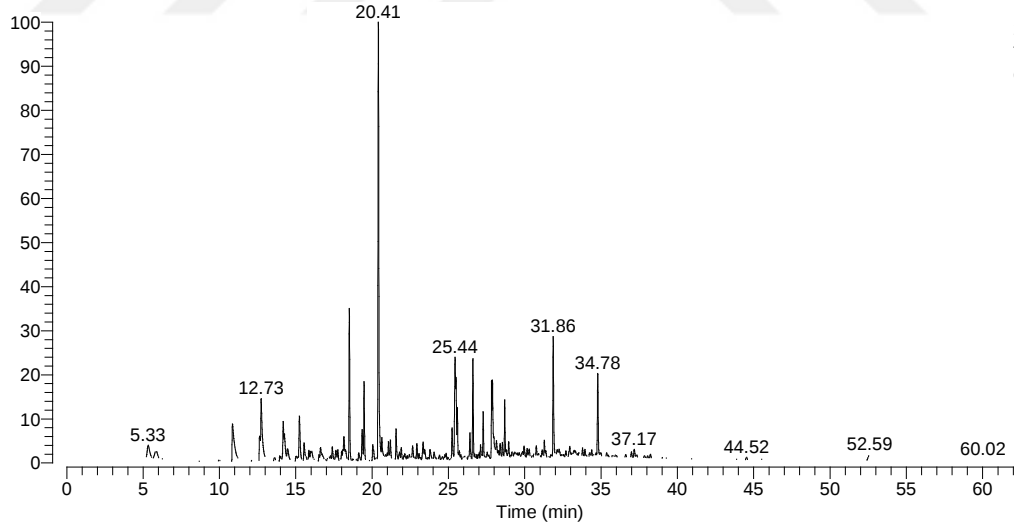
RT: 0.00 - 62.03 SM: 9G



NL:
4.00E9
TIC MS
cise_cof_01
_02

Şekil 4.1. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi kullanılarak yüksek vakum distilasyon (HVT) yöntemi ile belirlenen hava ile soğutulmuş (HV) Antakya kahvesine ait kromatogram.

RT: 0.00 - 62.01 SM: 9G



NL:
2.67E9
TIC MS
cise_cof_A_
1

Şekil 4.2. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi kullanılarak yüksek vakum distilasyon (HVT) yöntemi ile belirlenen sıvı azot ile soğutulmuş (SAS) Antakya kahvesine ait kromatogram.

Çizelge 4.1. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin asit bileşen içerikleri.

Bileşik	CAS ¹	RI ²	RI _{REF} ³	HS	SAS	<i>p</i> - değeri ⁴
				mg kg ⁻¹		
Asetik asit	64-19-7	1301	1401	0,72±0,520	0,42±0,017	0,372
Propanoik asit	79-09-4	1391	1486	0,05±0,073	-	
İzovalerik asit	503-74-2	1522	1621	0,37±0,087	0,33±0,099	0,682
TOPLAM				1,14	0,75	0,990
¹ CAS, Chemical Abstracts Service; ² RI, örneğin alıkonma indeksi; ³ RI _{REF} , Alıkonma İndeksi (www.pubchem.com 'dan alınmıştır); ⁴ <i>p</i> - değeri, >0,05 ise istatistiksel açıdan önemli fark yoktur.						

4.1.2. Siklik Bileşikler

4.1.2.1. Homosiklik Bileşikler

Farklı şekillerde soğutulan Antakya kahvesi örneklerinde 8 farklı homosiklik bileşik belirlemiştir (Çizelge 4.4). Bu bileşiklerden 4'ü fenolik (2-metoxi-phenol, phenol, 4-ethyl-2-methoxy-phenol ve 2-methoxy-4-vinylphenol) 4'ü siklikhidrokarbon (2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one ve 2-hydroxy-3-methyl 2-cyclopenten-1-one ve cyclopenten-1-carboxylic acid) bileşiğidir. Homosiklik bileşikler uçucu bileşiklerin HS örneklerinde %15,3'nü SAS örneklerinde ise %15,6'sını oluşturmaktadır.

Fenoller klorojenik asitlerin (özellikle ferulik, kafeik ve kinik asitlerin) termal bozunmasından kaynaklanır (Bicho ve ark., 2013). İstatistiksel analizler farklı soğutma tekniklerinin Antakya kahvesindeki homosiklik bileşikler üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir ($p>0,05$). Fenolik bileşiklerin varlığı hem Türk kahvesinde (Amanpour ve Selli, 2015) hem de çifte kavrulmuş Antakya kahvesinde (Arkadaş ve Avşar, 2018) gösterilmiştir.

4.1.2.2. Heterosiklik Bileşikler

4.1.2.2.1. Furanlar

Furanlar, kimyasal olarak O-içeren heterosiklik organik bileşikler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Maga ve Katz, 1979). Fırınlanmış ve kavrulmuş ürünlerde yüksek konsantrasyonlarda tespit edilir. Karbonhidratların, amino asitlerin, askorbik asit, çoklu doymamış yağ asitleri veya karotenoidlerin termal bozunmasından oluşabilmektedir (Yaylayan, 2006). Furanlar, malt ve tatlı kavrulmuş aromalar sergiler (Akiyama ve ark., 2007).

Farklı teknikler ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin furan içerikleri Çizelge 4.5' de verilmiştir. HS ve SAS örneklerinde 10 furan ortak olarak belirlenmiş olup, 2 furan bileşeni (furan-2-carbaldehyde ve 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2h)-furanone) yalnızca HS örneklerinde belirlenmiştir. Günay ve Avşar (2019) ın da çalışmalarında tespit edildiği üzere, bu çalışmada da furan-2-ylmethanol en yüksek miktarda bulunan furan bileşiğidir ve toplam furan bileşiklerinin yaklaşık %53'ünü oluşturmaktadır.

Furanlar öğütülmüş Antakya kahvesinde tespit edilen uçucu bileşenler içerisinde en yüksek oranda saptanan bileşiklerdir. Toplam uçucu bileşiklerin yaklaşık olarak her iki örnekte de %42 civarındadır.

Furanların Antakya kahvesindeki kavrulma esnasındaki oluşumu Arkadaş ve Avşar (2018) tarafından, Türk kahvesi ve French press kahvesindeki varlığı da Amanpour ve Selli (2015) tarafından gösterilmiştir. Amanpour ve Selli (2015) Türk kahvesinde 8 furan (furfurilmetil eter, furfural, furfuril metil sülfat, 2-asetilfuran, furfuril asetat, 5-metil-2-furfural, furfuril alkol, hidroksimetilfurfural) belirlemişlerdir. Sonuçlarımıza uygun olarak, araştırmacılar furanlar arasında en yüksek miktarın furfuril alkole ait olduğunu bunu furfuril asetatın takip ettiğini belirtmişlerdir. Arkadaş ve Avşar (2018) ise öğütülmüş Antakya kahvesinde 10 furan (2- (metoksimetil)furan, dihidro-2-metil-3-furanon, 2-furfuril-1-metilsülfür, 2-asetilfuran, furfuril asetat, 2-furfuril furan, 5-metil-furfural, 2-furanmetil propiyonat, 2-furanmetanol ve 2-furaldehit) belirlemişlerdir. Bu araştırmacıların, daha fazla furan belirlemesinin nedeni daha güçlü bir teknik olan yüksek vakum ekstraksiyon tekniğini kullandıklarından kaynaklandığı söylenebilir.

4.1.2.2.2. Pirazinler

Farklı teknikler ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin pirazin içerikleri Çizelge 4.6' de verilmiştir. Toplam 12 pirazin belirlenmiş olup, 2-etil-3,5-dimetilpirazine bileşeni yalnızca azot ile soğutulan (SAS) Antakya kahvesi örneğinde saptanmıştır. Pirazinler tanımlanmış uçucu bileşikler arasında N-içeren en önemli heterosiklik gruplardan biridir (Maga, 1982). Nitekim toplam uçucu bileşikler içinde pirazinler HS örneklerinde %13'ü SAS örneklerinde ise %15 olarak belirlenmiştir.

Pirazinlerin oluşumu için birkaç yol vardır. Genellikle dikarbonil bileşikler ve amino asitlerin Strecker parçalanması ile oluşur (Sohn and Ho, 1995). Alternatif oluşum yolu ise amino asitlerin pirolizidir (Wang and Odell, 1973). Pirazinler, α -amino asitler ile karbonhidratların kompleks interaksiyonları sonucu oluşur (Flament, 2002). Fındıksı, kavrulmuş, kahve, toprak kokuları ile ilişkilendirilir (Schenker ve ark., 2002).

Türk ve Antakya kahvesindeki pirazilerin varlığı hem Amanpour ve Selli (2015) hem de Arkadaş ve Avşar (2018) tarafından gösterilmiştir. Amanpour ve Selli (2015) çalışmalarında 9 pirazin (pirazin, 2-metilpirazin, 2,5-dimetilpirazin, 2,6-dimetilpirazin,

2,3-dimetilpirazin, 2-etil-6-metilpirazin, 2-etil-3-metilpirazin, 2,3,5-tirmetilpirazin ve 2-asetil-3-metilpirazin) rapor etmişlerdir.

Arkadaş ve Avşar (2018) de çifte kavrulmuş Antakya kahvesinde 9 pirazin (pirazin, 2-metilpirazin, 2-etilpirazin 2,5-dimetilpirazin, 2,6-dimetilpirazin, 2,3-dimetilpirazin, 2-etil-6-metilpirazin, 2-etil-3-metilpirazin, 2,3,5-tirmetilpirazin belirlemişlerdir. Araştırmacılar pirazinler arasında en yüksek miktarın 2-metilpirazine ait olduğunu belirtmişlerdir. Baggenstoss ve ark. (2008), kahvenin depolama boyunca aroma maddeleri değişimi üzerine yaptığı araştırmada 2-etil-3-metil pirazinin dengeli bir şekilde azalmadığını, düzensiz artış ve azalışlar gösterdiğini tespit etmiştir.



Çizelge 4.2. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin keton bileşen içerikleri.

Bileşik	CAS ¹	RI ²	RI _{REF} ³	HS	SAS	<i>p</i> - değeri ⁴
				mg kg ⁻¹		
1-Hidroksi-2-propanon	116-09-6	1352	-	0,08±0,067	-	
1-(Asetiloksi)-2-propanon	592-20-1	1587	1484	0,86±0,172	0,83±0,264	0,861
1-(Asetiloksi)-2-butanon	1575-57-1	1682	1554	0,23±0,050	0,22±0,077	0,787
TOPLAM				1,17	1,05	0,761

¹ CAS; Chemical Abstracts Service; ² RI, örneğin alıkonma indeksi; ³RI_{REF} Alıkonma İndeksi (www.pubchem.com'dan alınmıştır); ⁴ *p*- değeri; >0,05 ise istatistiksel açıdan önemli fark yoktur

Çizelge 4.3. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin diğer alifatik bileşen içerikleri.

	Bileşik	CAS ¹	RI ²	RI _{REF} ³	HS	SAS	<i>p</i> - değeri ⁴
					mg kg ⁻¹		
1	Etil asetat	141-78-6	912	912	0,19±0,053	0,20±0,094	0,879
2	2,2,4,6,6-Pentamethyl-heptan	13475-82-6	970	957	0,15±0,019	0,19±0,063	0,340
3	2,3-Butanediol	513-85-9	1570	1570	0,04±0,062	0,07±0,083	0,653
	TOPLAM				0,38	0,46	0,667

¹ CAS; Chemical Abstracts Service; ² RI, örneğin alıkonma indeksi; ³RI_{REF} Alıkonma İndeksi (www.pubchem.com'dan alınmıştır); ⁴ *p* >0,05 ise istatistiksel açıdan önemli fark yoktur

Çizelge 4.4. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin homosiklik bileşen içerikleri.

Bileşik	CAS ¹	RI ²	RI _{REF} ³	HS	SAS	<i>p</i> - değeri ⁴
				mg/kg		
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	1121-05-7	1726	1582	0,07±0,057	0,05±0,063	0,513
3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	21835-01-8	1777	1891	0,28±0,056	0,29±0,095	0,948
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	80-71-7	1894	-	0,37±0,119	0,34±0,144	0,789
2-Metoksifenol	90-05-1	1907	1887	0,66±0,535	0,35±0,275	0,452
Fenol	108-95-2	1977	1977	0,39±0,110	0,39±0,152	0,056
4-Etil-2-metoksifenol	2785-89-9	2064	-	0,39±0,227	0,50±0,232	0,588
2-Metoksi-4-vinilfenol	7786-61-0	2092	2138	0,88±0,326	1,15±0,425	0,468
1-Siklopenten karboksilik asit	1560-11-8	2124	-	0,12±0,060	0,17±0,050	0,267
TOPLAM				3,16	3,24	0,947

¹ CAS, Chemical Abstracts Service; ² RI, örneğin alıkonma indeksi; ³RI_{REF}, Alıkonma İndeksi (www.pubchem.com'dan alınmıştır); ⁴ *p*>0,05 ise istatistiksel açıdan önemli fark yoktur.

Çizelge 4.5. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin furan içerikleri.

Bileşik		CAS ¹	RI ²	RI _{REF} ³	HS	SAS	p –değeri ⁴
					mg kg ⁻¹		
1	Furfuril format	13493-97-5	1487	1480	0,19±0,041	0,11±0,071	0,066
2	Furfuril metil sülfid	1438-91-1	1502	1530	0,10±0,051	0,14±0,045	0,356
3	Furfural	98-01-1	1517	1503	0,10±0,093	-	-
4	Furfuril asetat	623-17-6	1540	1541	1,47±0,142	1,74±0,502	0,428
5	Furfuril propioanat	623-19-8	1618	1620	0,25±0,050	0,26±0,097	0,935
6	Furfuril alkol	98-00-0	1644	1665	4,73±1,441	4,90±1,297	0,862
7	2-Furfuril-5-metil-furan	13678-51-8	1651	1655	0,14±0,029	0,16±0,063	0,662
8	5-Metil furfural	620-02-0	1703	1676	0,40±0,087	0,32±0,190	0,597
9	Dihidro-2(3H)-furanon (<i>γ</i> bütrolakton)	96-48-0	1951	-	1,00±0,250	1,01±0,321	0,969
10	Furaneol	3658-77-3	1987	1988	0,10±0,044	-	-
11	3,4-Dimetil-2,5-furandion	766-39-2	2031	-	0,14±0,034	0,15±0,050	0,764
12	3-Metil-4-propil-2,5-furandion	16493-20-2	2098	-	0,08±0,043	0,12±0,044	0,287
TOPLAM					8,71	8,91	0,785

¹ CAS; Chemical Abstracts Service; ² RI, örneğin alıkonma indeksi; ³RI_{REF} Alıkonma İndeksi (www.pubchem.com'dan alınmıştır); ⁴ p> 0,05, önemsiz.

Çizelge 4.6. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin pirazin içerikleri.

	Bileşik	CAS ¹	RI ²	RI _{REF} ³	HS	SAS	<i>p</i> -değeri ⁴
					mg kg ⁻¹		
1	Metilpirazin	109-08-0	1309	1309	0,69±0,70	0,88±0,267	0,311
2	2,6-Dimetil-pirazin	108-50-9	1360	-	0,49±0,138	0,64±0,388	0,809
3	2,5-Dimetil-pirazin	123-32-0	1363	1628	0,25±0,133	0,20±0,196	0,480
4	Etilpirazin	13925-00-3	1370	1370	0,15±0,034	0,16±0,034	0,810
5	2,3-Dimetil-pirazin	5910-89-4	1391	-	0,01±0,027	0,02±0,044	0,766
6	2-Etil-6-metil-pirazin	13925-03-6	763	-	0,29±0,050	0,35±0,125	0,559
7	2-Etil-5-metil-prazin	13360-64-0	1423	-	0,07±0,056	0,06±0,071	0,964
8	2-Etil-3-metil-pirazin	15707-23-0	1430	-	0,06±0,051	0,08±0,051	0,642
9	3-Etil-2,5-dimetil-pirazin	13360-65-1	1455	-	0,19±0,039	0,23±0,080	0,606
10	2-Etil-3,5-dimetil-pirazin	13925-07-0	-	-	-	0,10±0,070	-
11	2-Metil-5-(1-propenil)-pirazin	18217-82-8	1795	1693	0,14±0,034	0,10±0,061	0,268
12	Pirazinkarboksamid	98-96-4	1943	1755	0,33±0,095	0,32±0,132	0,895
TOPLAM					2,67	3,12	0,721

¹ CAS; Chemical Abstracts Service, ² RI, Alıkonma İndeksi (www.pubchem.com'dan alınmıştır); ³RI_{REF} referans madde Alıkonma İndeksi; ⁴ ; ⁴ *p*> 0,05, önemsiz

4.1.2.2.3. Piroller

Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvesinin pirol içerikleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Pirol, 2-formil-1-metilpirol, 1-furfurilpirol, 2-formilpirol, 3-etil-4-metil-1H-pirol-2,5-dion ve 2-asetilpirol olmak üzere 6 adet pirol tespit edilmiştir. *N*- içeren heterosiklik bileşiklerden olan piroller, bir amino asit ile bir dikarbonil arasında Strecker degradasyonu yoluyla oluşur (Buffo and Cardelli-Freire, 2014). Piroller kavrulmuş kahvede bulunur ve hoşla gitmeyen bir kokuya sahiptir (Çağlarırnak ve Ünal, 2015).

Türk ve Antakya kahvesindeki pirollerin varlığı hem Amanpour ve Selli (2015) hem de Arkadaş ve Avşar (2018) tarafından gösterilmiştir. Amanpour ve Selli (2015) Türk kahvesinde 4 pirol belirlemiştir. Bunlar 1-metilpirol, 2-formil-1-metil pirol, pirol [1H-pirol] ve N-furfuril piroldur. Araştırmacılar piroller arasında en yüksek miktarın 1H-pirol’e ait olduğunu bunu 2-formil-1-metil pirol’ ün takip ettiğini belirtmişlerdir. Arkadaş ve Avşar (2018) ise öğütölmüş Antakya kahvesinde 5 pirol belirlemiştir. Bunlar 2-formil-1-metilpirol, pirol, 3-asetil-1-pirol, 2-formilpirol, 1-furfurilpiroldür.

Kahve fenolik bileşikler dahil olmak üzere yüksek oranda biyoaktif bileşen içerir. Kavurma sırasında fenolik bileşikler daha küçük uçuculara ayrılır. Kahveye baharat, tütün, yanık, odunsu gibi aroma karakteristikleri verir (Preedy, 2015).

4.1.2.3. Diğer Aromatik Heterosiklik Bileşikler

Farklı şekillerde soğutulan Antakya kahvelerinde tespit edilen diğer aromatik heterosiklik bileşikler Çizelge.4.8’ de belirtilmiştir. Hava veya azot ile soğutulan kahve çekirdeklerinde toplam 8 aromatik heterosiklik bileşik tespit edilmiştir. Bunlardan çizelgede de göröldüğü üzere 1 tanesi yalnızca (maltol) hava ile soğutulan Antakya kahvesi örneklerinde saptanmıştır.

Çizelge 4.7. Kavurmadan sonra hava (HS)veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin pirol içerikleri.

Bileşik		CAS ¹	RI ²	RI _{REF} ³	HS	SAS	<i>p</i> -değeri ⁴
					mg kg ⁻¹		
1.	Pirol	109-97-7	1451	1470	0,02±0,039	-	-
2.	2-Formil-1-metilpirol	1192-58-1	1748	1661	0,17±0,032	0,19±0,062	0,768
3.	1-Furfurilpirol	1438-94-4	1911	-	0,30±0,075	0,35±0,079	0,462
4.	2-Formilpirol	1003-29-8	2039	2039	0,21±0,121	0,16±0,062	0,510
5.	3-Etil-4-metil-1H-pirol-2,5-dion	20189-42-8	-	-	-	0,01±0,022	-
6.	2-Asetilpirol	1072-83-9	1999	-	0,59±0,166	0,64±0,163	0,647
TOPLAM					1,29	1,37	0,833

¹ CAS; Chemical Abstracts Service; ² RI, örneğin alıkonma indeksi; ³RI_{REF} Alıkonma İndeksi (www.pubchem.com'dan alınmıştır);; ⁴ *p*- değeri; >0,05 ise istatistiksel açıdan önemli fark yoktur.

Çizelge 4.8. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin diğer heterosiklik bileşen içerikleri.

Bileşik	CAS ¹	RI ²	RI _{REF} ³	HS	SAS	<i>p</i> - değeri ⁴
				mg kg ⁻¹		
Piridin	110-86-1	1223	1224	0,50±0,120	0,57±0,211	0,693
3-Hidroksi-2-metil-4-piranon	118-71-8	2001	-	0,60±0,338	-	-
3-methyl-5-cinnolinamine	NA	2096	-	0,09±0,056	0,12±0,051	0,457
İndol	120-72-9	2400	2398	0,04±0,067	0,12±0,041	0,212
TOPLAM				1,23	0,81	0,865

¹ CAS; Chemical Abstracts Service; ² RI, örneğin alıkonma indeksi; ³RI_{REF} Alıkonma İndeksi (www.pubchem.com'dan alınmıştır); ⁴ *p*- değeri; >0,05 ise istatistiksel açıdan önemli fark yoktur

4.2. Aroma Aktif Bileşikler

Çizelge 4.9’da Antakya kahvesinin aromasına katkıda bulunan 29 aroma aktif bileşik ve bunların aroma özellikleri ile aromaya bulundukları katkı verilmiştir. Çizelgeden görüleceği gibi bu bileşikler arasında aroma üzerinde en büyük etkisi olanlar 2,3-butanediol, furfural, dihidro-2(3H)-furanon, 2-metilpirazin, 1-(asetiloksi)-2-butanon, furfuril asetat, 3-etil-2,5-dimetil-pirazin, 5-metil-6,7-dihidro-(5H)-siklopentapirazin’lerdir. Farklı soğutma şekillerinde kahve aromasına katkı açısından söz konusu bileşiklerde herhangi bir değişiklik olmazken, 2-etil-6-metil-pirazin, tiyofen, propanoik asit, 2-formil-1-metilpirol, fenol, 2-asetilpirol, 2-metoksifenol, 3-etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on ve maltolun yalnızca hava ile soğutulan kahve çekirdeklerinde, indole ise yalnızca azot ile soğutulan kahve çekirdeklerinde ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Çizelgede de görüleceği üzere tiyofen ve 2-izobutil-3-metoksipirazin bileşiklerine GC-MS’de tespit edilmemesine karşın olfaktometre portunda ve tentatif olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9. Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin aroma aktif bileşen içerikleri.

	Bileşik	CAS	RI _{REF} ²	RI ³	HS	SAS	Koku tanımı	I ⁴
					Log ₅ FD ¹			
1	Asetik asit	64-19-7	600	614	0	0	<i>tereyağimsı</i>	O,RI,RM,MS
2	Tiyofen	110-02-1	645	645	0	-	<i>soğan</i>	O,RI,RM
3	Propanoik asit	79-09-4	668	638	0	-	<i>keskin</i>	O,RI,RM,MS
4	2,3-Butanediol	513-85-9	769	770	3	3	<i>meyvemsı</i>	O,RI,RM,MS
5	İzovalerik asit	503-74-2	834	826	3	3	<i>peynirimsi</i>	O,RI,RM,MS
6	2-Metilpirazin	109-08-0	825	824	3	3	<i>findığımsı</i>	O,RI,RM,MS
7	Furfural	98-01-1	830	838	3	3	<i>meyvemsı</i>	O,RI,RM,MS
8	Dihidro-2(3H)-furanon (γ -butirilakton)	96-48-0	891	871	3	3	<i>karamel</i>	O,RI,RM,MS
9	2,5-Dimetil pirazin	123-32-0	895	970	3	2	<i>kavrulmuş</i>	O,RI,RM,MS
10	Etil pirazin	13925-00-	906	910	0	0	<i>findığımsı</i>	O,RI,RM,MS
11	2-Okzo-butilasetat	1575-57-1	933	934	3	3	<i>sülfür</i>	O,RI,RM,MS
12	2-Etil-5-metil-pirazin	13360-64-	960	964	2	2	<i>şekerli,keskin</i>	O,RI,RM,MS
13	2-Formil-1-metilpirol	1192-58-1	970	967	0	-	<i>findığımsı</i>	O,RI,RM,MS
14	Furfuril asetat	623-17-6	974	978	3	3	<i>kavrulmuş</i>	O,RI,RM,MS
15	2-Etil-6-metil-pirazin	13925-03-	1003	100	3	-	<i>yanmış</i>	O,RI,RM,MS
16	2-Hidroksi-3-metil-2-	80-71-7	1006	100	0	0	<i>yanmış</i>	O,RI,RM,MS
17	2,5-dimetil-4-hidroksi-3(2H)-furanon (<i>furaneol</i>)	3658-77-3	1058	105	0	3	<i>karamel</i>	O,RI,RM,MS

¹⁾ Flavor dilüsyon faktörü (Log₅); ²⁾ Referans alıkonma indeksi, www.pubchem.com'dan alınmıştır; ³⁾ Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-5 kolon kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi; ⁴⁾ I, Bileşenin belirlenme şekli: O: Olfaktometrik; RI, Alıkonma İndeksi; MS, kütle spektrometresi; RM, referans maddenin alıkonma indeksi.

Çizelge 4.9. (Devam) Kavurmadan sonra hava (HS) veya sıvı azot (SAS) ile soğutulmuş Antakya kahvelerinin aroma aktif bileşen içerikleri.

	Bileşik	CAS	RI _{REF}	RI ³	HS	AS	Koku tanımı	I ⁴
					Log ₃ FD ¹			
18	3-Etil-2,5-dimetil pirazin	13360-65-1	1051	1051	3	3	<i>findığımsı</i>	O,RI,RM,MS
19	Fenol	108-95-2	956	1050	0	-	<i>kimyasal</i>	O,RI,RM,MS
20	2-Etil-3,5-dimetil pirazin	13925-07-0	1060	1059	2	3	<i>yanık</i>	O,RI,RM,MS
21	2-Asetilpirol	1072-83-9	1034	1071	0	-	<i>findığımsı</i>	O,RI,RM,MS
22	Furfuril propionat	623-19-8	1065	1082	0	0	<i>kahve</i>	O,RI,RM,MS
23	2-Metoksifenol	90-05-1	1071	1092	0	-	<i>dumanlı</i>	O,RI,RM,MS
24	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-	21835-01-8	1100	1105	0	-	<i>tatlı</i>	O,RI,RM,MS
25	3-Hidroksi-2-metil-4H-piran-4-	118-71-8	1092	1108	0	-	<i>karamel</i>	O,RI,RM,MS
26	5-metil-6,7-dihidro-(5H)-	23747-48-0	1111	1128	3	3	<i>taze yer fıstığı</i>	O,RI,RM,MS
27	2-isobutil-3-metoksi pirazin	24683-00-9	1156	1146	0	0	<i>yeşil biber</i>	O,RI, RM
28	İndol	120-72-9	1280	1252	-	0	<i>meyvems</i>	O,RI,RM,MS

¹⁾ Flavor dilüsyon faktörü (Log₅); ²⁾ Referans alıkonma indeksi, www.pubchem.com'dan alınmıştır; ³⁾Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-5 kolon kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi; ⁴⁾ I, Bileşenin belirlenme şekli: O: Olfaktometrik; RI, Alıkonma İndeksi; MS, kütle spektrometresi; RM, referans madde

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu araştırmada kavruktan sonra farklı teknikler (hava ve sıvı azot) ile soğutulmuş Antakya kahvesinin uçucu ve aroma aktif bileşenlerindeki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır.

GC-MS sonuçlarına göre kavurmuş kahve çekirdeklerinde 9 alifatik, 8 homosiklik ve 32 heterosiklik bileşikler olmak üzere Antakya kahvelerinde toplam 49 farklı bileşen belirlenmiştir. Uçucu bileşen miktarı HS örneklerinde 19.73 mgkg^{-1} , SAS örneklerinde ise 19.71 mgkg^{-1} olarak belirlenmiştir. Farklı soğutma tekniklerinin toplam uçucu bileşen miktarı üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür ($p>0,05$)

Kimyasal sınıfına göre HS ve SAS örneklerinin sırasıyla %13,6'sını ($2,69 \text{ mgkg}^{-1}$) ve %11,5'ini ($2,26 \text{ mgkg}^{-1}$) alifatik, %15,9 ($3,14 \text{ mgkg}^{-1}$) ve 16,4 ($3,24 \text{ mgkg}^{-1}$) homosiklik ve %70,5 ($13,9 \text{ mgkg}^{-1}$) ve %72,1'ini ($14,21 \text{ mgkg}^{-1}$) heterosiklik bileşikler oluşturmuştur. Tüm bileşenler içerisinde en yüksek miktarda tespit edilen bileşik furanlar olmuştur. Furanlar HS örneklerinde %44,15, SAS örneklerinde ise %45,20'sini oluşturmuştur. Furanları sırasıyla pirazinler ve pirollar takip etmektedir. Pirazinler HS örneklerde toplam bileşenlerin %13,53'nü, SAS örneklerinde ise %15,80'ini oluşturmuştur. Pirollar için ise yüzde oranlar HS için %6,53 ve SAS için %6,95 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel analizler farklı soğutma tekniklerinin uçucu bileşiklerin kimyasal sınıfı düzeyinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir ($p>0,05$).

GC-O analizlerinde toplamda 28 aroma aktif bileşen tespit edilmiştir. HS örneklerinde 27 olup, SAS örneklerinde ise 19 aroma aktif bileşen belirlenmiştir. Aroma aktif bileşenlerden 9'u (tiyofen, propanoik asit, 2-formil-1-metilpirol, 2-etil-6-metil-pirazin, fenol, 2-asetilpirol, 2-metoksifenol, 3-etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 3-hidroksi-2-metil-4H-piran-4-on) yalnızca hava ile soğutmada tespit edilirken, indol yalnızca azot ile soğutulan öğütülmüş kahve çekirdeklerinde tespit edilmiştir. Olfaktometre portunda GC-MS'de belirlenemeyen tiyofen ve 2-izobutil-3-metoksipirazin bileşikleri de belirlenmiştir. Tiyofen yalnızca hava ile soğutulan kahvede (HS) 'soğan' aromasını, 2-izobutil-3-metoksipirazin ise farklı şekillerde soğutulan kahvelere 'yeşil biber' aroması vermektedir.

Sonuçlardan anlaşılabileceği üzere her ne kadar farklı soğutma (HS ve SAS) uygulamalarının toplam uçucu bileşenlerin miktarı üzerinde etkisi olmasa da uçucu bileşen ve aroma aktif bileşenler üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Ancak, GC-MS

ve GC-O teknikleri ile ortaya konan bu farklılığın, demlenmiş kahve üzerinde etkisinin olup olmadığının ortaya konması gerekmektedir.

Dolayısı ile giderek ekonomik olarak önemli olması nedeniyle Antakya kahvesinin aroması üzerinde daha fazla sayıda çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır. Özellikle değişik ekstraksiyon teknikleri ve modelleme çalışmaları ile aromatik parmak izinin netleştirilmesine gerek vardır. Gelecekte yapılacak bu çalışmalar ile Antakya kahvesinin coğrafi işaretleme sistemi ile tescil edilerek bölgesel kalkınmaya katkıda olabileceği mümkündür.



KAYNAKLAR

- Akiyama, M., Murakami, K., Ikeda, M., Iwatsuki, K., Wada, A., Tokuno, K., Onishi, M. and Iwabuchi, H., 2007. Analysis of the headspace volatiles of freshly brewed arabica coffee using solid-phase microextraction, **Journal of Food Science**, 72: 388–396.
- Amanpour, A. and Selli, S., 2015. Differentiation of volatile profiles and odor activity values of Turkish Coffee and French Press coffee. **Journal of Food Processing and Preservation**, 40: 1116–1124.
- Arkadaş, M. and Avşar YK., 2018. Formation of volatile compounds in double roasted Antakya coffee. **Journal of Nutrition, Food Research and Technology**, 1(1):19–22.
- Avsar, Y.K., Karagul-Yuceer, Y., Drake, M.A., Singh, T.K., Yoon, Y. and Cadwallader, K.R., 2004. Characterization of nutty flavor in Cheddar cheese. **Journal of Dairy Science**, 87(7), pp.1999–2010.
- Baggenstoss, J., 2008. **Coffee roasting and quenching technology formation and stability of aroma compounds**. ETH Zurich University Doctoral Thesis.
- Benkovic, M. and Tušek, A.J., 2018. Regression Models for Description of Roasted Ground Coffee Powder Color Change during Secondary Shelf-Life as Related to Storage Conditions and Packaging Material. **Beverages**, 4(1): 1–16.
- Bhumiratana, N., Adhikari, K. and Chambers, E., 2011. Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee. **LWT-Food Science and Technology**, 44(10): 2185–2192.
- Bicchi, C.P., Panero, O.M., Pellegrino, G.M. and Vanni, A.C., 1997. Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction-gas chromatography and principal component analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 45(12): 4680–4686.
- Bicho N.C., Leitão A.E., Ramalho J.C., et al. Impact of roasting time on the sensory profile of Arabica and Robusta coffee. **Ecology of Food and Nutrition**, 52(2):163–177.
- Bressanello, D., Liberto, E., Cordero, C., Rubiolo, P., Pellegrino, G., Ruosi, MR. and Bicchi, C., 2016. Coffee aroma: Chemometric comparison of the chemical information provided by three different samplings combined with GC–MS to describe the sensory properties in cup. **Food Chemistry**, 1;214:218–226.
- Buffo R.A. and Cardelli-Freire, C., 2014. Coffee flavour: an overview. **Flavour and Fragrance Journal**, 19(2):99–104.
- Cheong, M.W., Tong, K.H., Ong, J.J.M., Liu, S.Q., Curran, P. and Yu, B., 2013. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International**, 51(1): 388–396.
- Chin, S., Eyres, G. T. and Marriott, P. J., 2011. Identification of potent odourants in wine and brewed coffee using gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, 1218(42): 7487–7498.
- Cserhádi, T., 2010. **Chromatography of Aroma Compounds and Fragrances**. Springer, 383s, Budapest.
- Çağlarırnak, N. ve Ünal, K., 2015. Kahvenin aroma bileşikleri ve kahve aromasını etkileyen faktörler. **The Journal of Food**, 18:(6) 403–408.

- Deibler, K.D., Acree, T.E. and Lavin, E.H., 1998. Aroma analysis of coffee brew by gas chromatography-olfactometry. **Developments in Food Science**, 40: 69-78.
- Deibler KD, Acree T and Lavin EH (1999). Solid phase microextraction application in gas chromatography olfactometry dilution analysis. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. 47: 1616–1618.
- Dong, W., Hu, R., Chu, Z., Zhao, J. And Tan, L., 2017. Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. **Food Chemistry**, 234: 121-130.
- Dulsat-Serra, N., Quintanilla-Casas, B. and Vichi, S., 2016. Volatile thiols in coffee: A review on their formation, degradation, assessment and influence on coffee sensory quality. **Food Research International**, 89(2): 982-988.
- FAO,2016.<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>
Erişim Tarihi: 04.12.2018
- Fernandes, A.P., Santos, M.C., Lemos, S.G., Ferreira, M.M., Nogueira, A.R.A. and Nóbrega, J.A., 2005. Pattern recognition applied to mineral characterization of Brazilian coffees and sugar-cane spirits. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 60(5): 717-724.
- Flament, I. and Bessire Thomas, Y., 2002. **Coffee Flavour Chemistry**. Wiley, New York, NY.
- Gretsch, C., Sarrazin, C. and Liardon, R., 2000. Evolution of coffee aroma characteristics during roasting. **Association Scientifique Internationale pour le Cafe**: 27–34.
- He, Y., Zhang, H., Wen, N., Hu, R., Wu, G., Zeng, Y., Li, X. and Miao X., 2018. Effects of maltose and lysine treatment on coffee aroma by flash gas chromatography electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal Science Food and Agriculture**, 98: 154–165.
- Korhoňová, M., Hron, K., Klimčíková, D., Müller, L., Bednář, P. and Barták, P., 2009. Coffee aroma statistical analysis of compositional data. **Talanta**,80(2): 710-715.
- Kıvançlı, J., 2011. Türk kahvesinin karakteristik lezzetinin GC/MS ve lezzet profili analizi tekniği ile belirlenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Kıvançlı, J. ve Elmacı, Y., 2014. Türk Kahvesinin Lezzetini Oluşturan Uçucu Bileşenlerin Belirlenmesinde Uygun Yöntemin Seçilmesi. **Akademik Gıda**, 12(3): 6-15.
- Kim, SY., Ko, JA., Kang, BS. and Park, HJ., 2018. Prediction of key aroma development in coffees roasted to different degrees by colorimetric sensor array. **Food Chemistry**, 240: 808-816.
- Illy, A. and Viani, R., 2005. Espresso Coffee: The Science of Quality. **Elsevier Academic Press**, pp. 16–19.
- Lee, SJ., Kim, MK. and Lee, KG., 2017. Effect of reversed coffee grinding and roasting process on physicochemical properties including volatile compound profiles. **Innovative Food Science&Emerging Technologies**, 44: 97-102.
- López-Darias, J., Anderson, J.L., Pino, V. and Afonso, A.M., 2011. Developing qualitative extraction profiles of coffee aromas utilizing polymeric ionic liquid sorbent coatings in headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical chemistry**,401(9): 2965-2976.
- López-Galilea, I., Fournier, N., Cid, C. and Guichard, E., 2006. Changes in Headspace Volatile Concentrations of Coffee Brews Caused by the Roasting Process and the

- Brewing Procedure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 54(22):8560-6.
- Ludwig, I. A., Sánchez, L. and De Peña, M.P., 2014. Contribution of volatile compounds to the antioxidant capacity of coffee. **Food Research International**, 61: 67-74
- Maeztu, L., Sanz, C., Andueza, S., Paz de Pena, M., Bello, J. and Cid, C., 2001. Characterization of espresso coffee aroma by static headspace GC-MS and sensory flavor profile. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49(11): 5437-5444.
- Maga, J.A., 1982. Pyrazines in foods: an update. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition** 16:1-48.
- Maga, J.A. and Katz, 1979. Furans in food. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 11(4):355-400.
- Makri, E., Tsimogiannis, D., Dermesonluoglu, E. K. and Taoukisa P. S., 2011. Modeling of Greek coffee aroma loss during storage at different temperatures and water activities. **Procedia Food Science**, 1: 1111-1117.
- Merritt, C., Bazinet, M. L., Sullivan, J. H. and Robertson, D. H., 1963. Mass Spectrometric Determination of Volatile Components from Ground Coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 11(2): 152-155.
- Miyazato, H., Nakamura, M., Hashimoto, S., and Hayashi, S., 2013. Identification of the odour-active cyclic diketone cis-2,6-dimethyl-1,4cyclohexanedione in roasted Arabica coffee brew. **Food Chemistry**, 15;138(4):2346-55.
- Mondello, L., Costa, R., Tranchida, P.Q., Dugo, P., Lo Presti, M., Festa, S., Fazio, A. and Dugo, G., 2005. Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library. **Journal of separation science**, 28(9-10): 1101-1109.
- Mortas, M., Gül, O., Yazıcı, F. ve Dervisoglu, M., 2016. Effect of brewing process and sugar content on 5-hydroxymethylfurfural and related substances from Turkish coffee. **International Journal of Food Properties** 20(8): 1866-1875.
- Oliveira, R.C.S., Oliveira, L.S., Franca, A.S. and Augusti, R., 2009. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. **Journal of Food Composition and Analysis**, 22(3): 257-261.
- Orecchio, S., Ciotti, V.P. and Culotta, L., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources. **Food and Chemical Toxicology**, 47: 819-826.
- Özdestan Ocak, Ö., 2014. Evaluation of bioactive amine and mineral levels in Turkish coffee, **Food Research International**, 61: 167-175.
- Üçüncü, M., 2000. Gıdaların ambalajlanması. **Ege Üniversitesi Basımevi**, 700 s, İzmir.
- Pacetti, D., Boselli, E., Balzano, M. and Frega, N.G., 2012. Authentication of Italian Espresso coffee blends through the GC peak ratio between kahweol and 16-O-methylcafestol. **Food Chemistry**, 135(3):1569-74.
- Page, J.C., Arruda, N.P. and Freitas, S.P., 2017. Crude ethanolic extract from spent coffee grounds: volatile and functional properties. **Waste Management**, 69: 463-469.
- Petisca, C., Pérez-Palacios, T., Farah, A., Pinho, O. and Ferreira, I., 2013. Furans and other volatile compounds in ground roasted and espresso coffee using headspace

- solid-phase microextraction: Effect of roasting speed. **Food and Bioproducts Processing**, 91(3): 233-241.
- Piccino, S., Renaud, B., Descroix, F., Cheong Sing, A.S., 2014. Aromatic composition and potent odorants of the "specialty coffee" brew "Bourbon Pointu" correlated to its three trade classifications. **Food Research International**, 61:264-271.
- Preedy, V., 2015. **Coffee in Health and Disease Prevention**. (V. Preedy, Editör). Academic Press, 1080s, London.
- Rendón, MY., de Jesus Garcia Salva, T. and Bragagnolo, N., 2014. Impact of chemical changes on the sensory characteristics of coffee beans during storage. **Food Chemistry**, 147:279-86.
- Ribeiro, F.C., Borém, F.M., Giomo, G.S., Ribeiro De Lima, R., Ribeiro Malta, M. and Figueiredo, L.P., 2011. Storage of green coffee in hermetic packaging injected with CO₂. **Journal of Stored Products Research**, 47(4):341-348.
- Rocha, S., Maeztu, L., Barros, A., Cid, C. And Coimbra M.A., 2004. Screening and distinction of coffee brews based on headspace solid phase microextraction/gas chromatography/principal component analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 84: 43–51.
- Santos, J.R., Lopo, M., Rangel, A. and Lopes, J.A., 2015. Exploiting near infrared spectroscopy as an analytical tool for on-line monitoring of acidity during coffee roasting. **Food Control**, 60: 408-415.
- Sanz, C., Ansorena D., Bello, J. and Cid, C., 2001. Optimizing headspace temperature and time sampling for identification of volatile compounds in ground roasted Arabica coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49(3): 1364-9
- Schenker, S., Heinemann, C., Huber, M., Pompizzi, R., Perren, R and Escher, R., 2002. Impact of roasting conditions on the formation of aroma compounds in coffee beans. **Journal of Food Science**, 67(1): 60-66.
- Semmelroch, P. and Grosch, W., 1995. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples. **LWT-Food Science and Technology**, 28(3): 310-313.
- Silva, C.F., Batista, L.R., Abreu, L.M., Dias, E.S., Schwan, R.F. (2008) Succession of bacterial and fungal communities during natural coffee (*Coffea arabica*) fermentation. **Food Microbiology**, 25 (8), 951-957
- Sohn, M., and Ho, C.T., 1995. Ammonia Generation during Thermal Degradation of Amino Acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 43(12): 3001-3003.
- Sunarharum, W.B., Williams, D.J. and Smyth, H.E., 2014. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. **Food Research International**, 62, pp.315-325.
- TS 13423, 2010. Kahve-Öğütülmüş. Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Cad., Ankara.
- Wang, P.S. ve Odell, G.V., 1973. Formation of pyrazines from thermal treatment of some amino-hydroxy compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 21(5):868-70.
- Van Den Dool, H. and Kratz, P.D., 1963. A Generalization of the Retention Index System Including Linear Temperature Programmed Gas-Liquid Partition Chromatography. **Journal Chromatography A**, 11: 463-471.
- Yaylayan, V.A., 2006. Precursors, formation and determination of furan in food. **J Verbrauch Lebensm**, 1: 5–9.

- Yang, N., Liu, C., Kreuzfeldt Degn, T., Munchow, M. and Fisk, I., 2016. Determination of volatile marker compounds of common coffee roast defects. **Food Chemistry**, 211: 206–214.
- Zlatkis, A. and Sivetz, M., 1960. Analysis of coffee volatiles by gas chromatography. **Journal of Food Science**, 25(3): 395-398.

