



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TAZE, KURUTULMUŞ MARAŞ KIRMIZI BİBERİ VE
İSOT BAHARATININ UÇUCU BİLEŞİK VE AROMA PROFİLİNİN
BELİRLENMESİ**

VURAL TARLA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY

ARALIK - 2011

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TAZE, KURUTULMUŞ MARAŞ KIRMIZI BİBERİ VE İSOT BAHARATININ
UÇUCU BİLEŞİK VE AROMA PROFİLİNİN BELİRLENMESİ

VURAL TARLA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Doç. Dr. Yahya Kemal AVŞAR danışmanlığında hazırlanan bu tez, 12/12/2011 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yahya Kemal AVŞAR
Başkan

Doç. Dr. Sebahattin ÇÜRÜK
Üye

Doç. Dr. Zehra AYHAN
Üye

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhan ÜREMİŞ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma M.K.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir.

Proje No:1002-Y-0109

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. İsoğ Üreğimi	7
2.1.1. Geleneksel İsoğ Üreğimi.....	7
2.1.2. Endüstriyel İsoğ Üreğimi.....	8
2.2. Kırmızı Biber ve İsoğ ile İlgili Çalışmalar.....	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Materyal	17
3.1.1. Biber ve İsoğ Örneğleri	17
3.2. Yönteğ	18
3.2.1. Kromatografik Analizler	18
3.2.1.1. Örneğ Hazırlama	
3.2.2.2. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GK/KS)	
Analizleri	21
3.2.2.3. Gaz Kromatografisi/Olfaktometri (GK/O) Analizleri .	22
3.2.3. Uçucu Bileşiklerin Miktarının Belirlenmesi	23
3.2.4. Aroma Aktif Bileşiklerin Belirlenmesi	23
3.2.5. İstatistiksel Analizler	24
4. ARAşTIRMA BULGULARI VE TARTIşMA	25
4.1. Toplam Kurumadde İçeşiğı	25
4.2. Taze Kırmızı Biber, Kurutulmuş Kırmızı Biber ve İsoğ Baharatının	
Uçucu Bileşenleri ve Miktarının Belirlenmesi	25
4.2.1. Nötröl/Bazik Fraksiyon	25
4.2.1.1. Taze Kırmızı Biber	25
4.2.1.2. Kurutulmuş Kırmızı Biber	29

4.2.1.3. İ sot	31
4.2.2. Asidik Fraksiyon	34
4.2.2.1. Taze Kırmızı Biber	34
4.2.2.2. Kurutulmuş Kırmızı Biber	34
4.2.2.3. İ sot	37
4.3. Taze Kırmızı Biber, Kurutulmuş Kırmızı Biber ve İ sot Baharatının Aroma Profilinin Belirlenmesi	39
4.3.1. Nötral/Bazık Faz	39
4.3.2. Asidik Faz	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47
TEŞEKKÜR	54
ÖZGEÇMİŞ	55

ÖZET

TAZE, KURUTULMUŞ MARAŞ BİBERİ VE İSOT BAHARATININ UÇUCU BİLEŞİK VE AROMA PROFİLİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada, isot baharatının üretimi esnasında oluşan uçucu bileşenler ve aroma profilindeki değişimler belirlenmiştir. Bu amaçla Kahramanmaraş yöresi tescilli çeşitlerinden Maraş biberi (*Capsicum annum* L.) kullanılmıştır. Taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatından alınan örnekler solvent ekstraksiyonu, yüksek vakum distilasyonu, fraksiyonlama işlemlerinden geçirilerek analize hazır hale getirilmiştir. Ekstraktlar gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ve gaz kromatografisi-olfaktometre ile analiz edilerek, uçucu bileşenler ve bunlar içerisindeki aroma aktif olanlar belirlenmiştir.

Sonuçlar, işleme boyunca uçucu ve aroma aktif bileşenlerin sayısında ve miktarında artışlar meydana geldiğini göstermiştir. En önemli değişimler, kırmızı biberin kurutulması ve isotun fermentasyonu/yanması esnasında gözlenmiştir. Kırmızı biberin “yeşil” aromatik karakteri olgunlaşma ve işleme boyunca kaybolmuş, bunun yerini “kavrulmuş”, “karamelize” ve “asidik” bir karakter almıştır. Olfaktometrik analizler isotun aromasının kompleks olduğunu, özellikle Maillard reaksiyonu ve Strecker parçalanması sonucu oluşan heterosiklik bileşiklerin (pirazinler, piroller, tiazoller) ve uçucu organik asitlerin (asetik asit ve 3-metilbütanoik asit) başlıca rol oynadığını göstermiştir.

2011, 55 sayfa

Anahtar kelimeler: isot, Kahramanmaraş biberi, *Capsicum annum* L, aroma profili, gaz kromatografisi/kütle spektrometresi, gaz-kromatografisi/olfaktometre, yüksek vakum distilasyonu.

ABSTRACT

DETERMINATION OF VOLATILE AND AROMA ACTIVE COMPOUNDS OF FRESH, DRIED MARAŞ RED PEPPER AND ISOT SPICE

This study aimed to determine the volatile and aroma active compounds of isot during its production. For this purpose, a local red pepper (*Capsicum annum* L.) variety (Maraş pepper) was used. Red pepper, dried red pepper and isot were extracted with diethyl ether, distilled by a high vacuum distillation system and fractionated as neutral/basic and acidic. The extracts were injected to gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography/olfactometry in order to determine volatile and aroma active compounds, respectively.

Results showed that during processing both the number and amount of volatile compounds increased. The most important changes were observed during drying of red pepper and so-called burning stages of isot. Maillard reaction and Strecker degradation products (particularly heterocyclic compounds like pyrazines, aromatic aldehydes) due to heating were formed and dominated the aroma together with acidic compounds (particularly acetic acid and 3-methylbutanoic acid). Eventually, “green” note of red pepper disappeared and a “caramelized”, “roasted” and “acidic” character began to form starting from the drying process and much more during so-called burning stage of isot.

2011, 55 pages

Key words: isot, Maraş pepper, (*Capsicum annum* L.), aroma profile, gas chromatography/mass spectrometry, gas chromatography/olfactometry, high vacuum distillation.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AEDA	Aroma Ekstraksiyon Dilüsyon Analizi
FDF	Flavor Dilüsyon Faktörü
GK-KS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
GK-O	Gaz kromatografisi-Olfaktometri
ILE	İzolösin Amino Asidi
LEU	Lösin Amino Asidi
MET	Metiyonin Amino Asidi
RI	Alıkonma İndeksi (Retention Indeks)
TYR	Tirozin Amino Asidi

ÇİZELGELER DİZİNİ

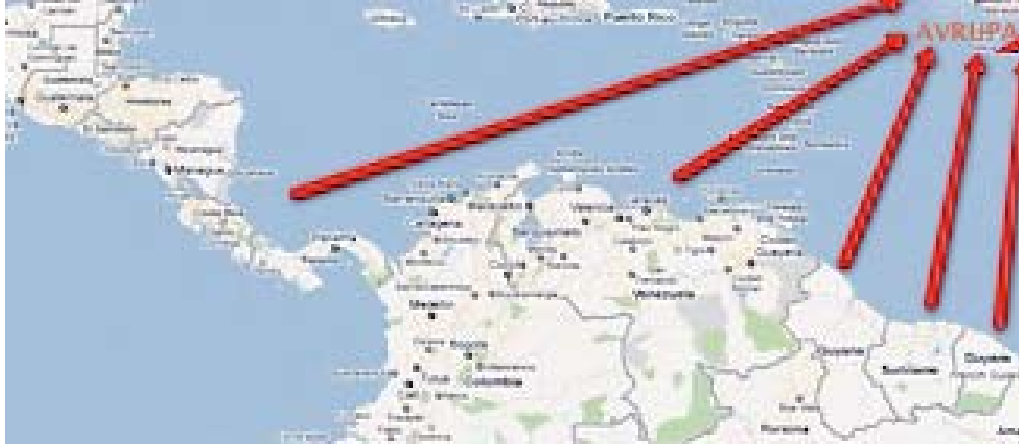
		Sayfa
Çizelge 1.1.	2010 TUIK Baharat raporu	3
Çizelge 2.1.	Isıl işlem süresince kırmızı biberde sıcaklık değişimi	11
Çizelge 4.1.	Taze kırmızı biberin nötral/bazik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları	27
Çizelge 4.2.	Kurutulmuş kırmızı biberin nötral/bazik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları	30
Çizelge 4.3.	İsot baharatının nötral/bazik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları	32
Çizelge 4.4.	Taze kırmızı biberin asidik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları	36
Çizelge 4.5.	Kurutulmuş kırmızı biberin asidik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları	36
Çizelge 4.6.	İsot baharatının asidik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları	38
Çizelge 4.7.	Gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile, taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatı ekstraktlarının nötral/bazik fazında saptanan aroma-aktif bileşiklerinin alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları	40
Çizelge 4. 8.	Gazkromatografisi-olfaktometri (GK/O) tekniği ile taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatı ekstraktlarının asidik fazında saptanan aroma-aktif bileşiklerinin alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Biberin dünyaya yayılması 1
Şekil 1.2.	Biberin Avrupa’da yayılması 2
Şekil 1.3.	Dünyada biber üreten ülkeler ve üretim miktarları 2
Şekil 1.4.	Maraş biberi 4
Şekil 2.1.	Maraş biberinin kurutulması ve dibekte dövülmesi..... 7
Şekil 2.2.	Endüstriyel biber işleme tesisi 8
Şekil 2.3.	İsot üretim aşamaları 10
Şekil 3.1.	Biber örnekleri 17
Şekil 3.2.	Örnek hazırlama protokolü 19
Şekil 3.3.	Yüksek vakum distilasyon aparatı 20
Şekil 3.4.	Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi cihazı 21
Şekil 3.5	Gaz Kromatografisi/Olfaktometre cihazı 23
Şekil4.1	Taze kırmızı biberin nötral/bazik fraksiyon kromatogramı 26
Şekil 4.2	Kurutulmuş kırmızı biberin nötral/bazik fraksiyon kromatogramı 26
Şekil 4.3	İsot baharatının nötral/bazik fraksiyon kromatogramı 26
Şekil 4.4	Taze kırmızı biberin asidik fraksiyon kromatogramı 35
Şekil 4.5	Kurutulmuş kırmızı biberin asidik fraksiyon kromatogramı 35
Şekil 4.6	İsot baharatının asidik fraksiyon kromatogramı 35

1. GİRİŞ

Dünyanın çeşitli dillerinde farklı isimlerle tanımlanan kırmızı biberin anavatanı tropik ve subtropik Amerika kıtası olup, And dağlarından, yabani olarak yaklaşık 10.000 yıldır yetişmektedir. Kırmızı biber, buradan Güney Amerika'ya, Meksika'dan Kolombiya'nın içlerine kadar uzanan tropik bir bölgeye yayılmıştır (Şekil 1.1) (Seidemann, 2005). Meksika'da yapılan arkeolojik kazılarda MÖ 7000'li yıllara ait Aztek yazıtlarında biber bitkisinden sözedilmektedir (Dasgupta ve Fowler, 1997). Amerika'nın en eski kültür bitkileri arasında, yer alan biber bitkisi M.Ö 5000 ve 3000 li yıllarda kıtanın yerlileri halkları, tarafından lezzet artırmak ve tıbbi amaçlarla kullanılmıştır (Raghavan, 2007).



Şekil 1.1. Biberin dünyaya yayılması.

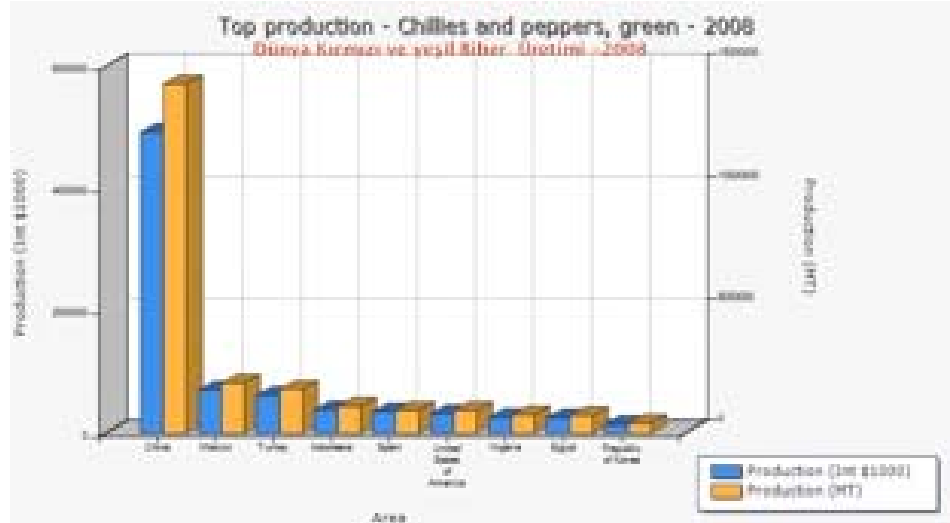
Kırmızı biber, Kristof Kolomb'un Amerika kıtasını keşfinden sonra yapılan kolonizasyon seferi sonucu Avrupa'ya getirilmiştir. İspanyol ve Portekiz ticaret yolları aracılığıyla Asya ve Afrika'ya kadar yayılmış ve yavaş yavaş, bir baharat olarak, tüm dünyaya dağılmıştır (Azcarate ve Barringer, 2010). İspanya'ya 1493'de, İngiltere'ye 1548'de, Orta Avrupa'ya 1585'de ulaşmıştır. Bu bitkinin Avrupa'dan dünyada en çok sevildiği yer olan Hindistan'a Portekizliler tarafından 17.yy'da götürüldüğü düşünülmektedir. Osmanlı İmparatorluğu zamanında, özellikle 16. yy'da Orta Avrupa ülkeleri ile kurulan sıkı işbirliği sonucunda biber önce İstanbul'a getirilmiş ve buradan da Anadolu'ya yayılmıştır (Şekil 1.2) (Verit ve ark., 2001). Bu gün yaklaşık olarak 20

biber türünün dünya çapında dağıldığı sanılmaktadır. Bunlar içerisinde en yaygın olan beşi, *Capsicum annuum*, *Capsicum frutescens*, *Capsicum chinense*, *Capsicum pendulum* ve *Capsicum pubescens*'dir (De Amit, 2003).



Şekil 1.2. Biberin Avrupa'da yayılması.

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre Türkiye, dünyanın en önemli biber üreticileri arasındadır (Şekil 1.3). Türkiye, 2008 yılında 28.483.822 ton olarak gerçekleşen dünya biber üretiminin hemen hemen %50'sini tek başına karşılayan Çin ve Meksikanın ardından üçüncü sırada yer almaktadır. Ülkemiz, geçen yıl ürettiği 1.837.003 ton biber ile dünya üretiminde



Şekil 1.3. Dünyada biber üreten ülkeler ve üretim miktarları (FAO, 2009).

%6.45’lik bir paya sahip olmuştur (Çizelge 1.1). Türkiye’yi, üretimleri ancak 1.000.000 ton civarında olan İspanya, ABD ve Mısır takip etmektedir. İlk 20’ye giren diğer ülkelerin üretimleri 300.000 tonun altında kalmaktadır. Kurutulmuş kırmızı biber üretiminde ise 753.000 ton ile Hindistan ilk sırada yer alırken, bu ülkeyi 187.000 ve 117.000 ton üretim ile Çin ve Bangladeş izlemektedir. Türkiye 13.000 ton kırmızı biber üretimiyle 18.sırada yer almaktadır (FAO, 2008).

Çizelge1.1. 2010 TUIK Baharat Raporu (Kırmızı biber Üretim alanları ve üretim miktarı-TUIK 2011)

	Kırmızı biber			Kırmızı biber	
Yıl	Alan (Dekar)	Üretim (Ton)	Yıl	Alan (Dekar)	Üretim (Ton)
1988	63 670	20 953	2000	80 940	21 340
1989	86 200	21 303	2001	90 000	20 000
1990	83 610	24 216	2002	70 000	30 000
1991	68 020	20 921	2003	100 000	40 000
1992	60 790	16 136	2004	71 600	30 000
1993	56 400	14 492	2005	78 000	45 000
1994	58 810	14 878	2006	66 960	45 861
1995	57 840	13 887	2007	71 285	67 213
1996	61 520	14 750	2008	77 747	60 000
1997	63 200	14 466	2009	91 372	196 900
1998	61 900	14 333	2010	104 049	186 272
1999	57 730	16 080			

Kaynak: Tarım İstatistikleri Özeti.

(1) Veriler 2004 yılından itibaren derlenmeye başlanmıştır.

Ülkemiz açısından kendi adıyla da anılan Maraş kırmızı biberinin özel bir yeri ve konumu vardır. Kahramanmaraş'ın toprak ve iklimi gibi ekolojik özellikleri; çok iyi bir renk yanında, mükemmel bir lezzet, aroma, acılık ve iyi bir baharat kalitesini ortaya çıkarmaktadır (Şekil 1.4). Bu özelliklerinden dolayı 2002 yılında Coğrafi İşaretleme kapsamında tescillenmiştir. Üretimi Kahramanmaraş'ın yanında, Gaziantep, Adıyaman, Kilis ve Şanlıurfa'da yapılmaktadır. Maraş biberi taze olarak tüketildiği gibi, kurutularak ve öğütülerek kırmızı pul biber ve fermente edilerek de geleneksel baharatlarımızdan isota işlenmektedir.



Şekil 1.4. Maraş biberi

İsot baharatı ağırlıklı olarak Şanlıurfa ve çevresinde yetiştirilen kırmızı biberin isil işleminden geçirilip üretilmesi sonucu, kendine has renk (siyah - mor), tat, acı, koku ve aroması olan Urfa orijinli, Güneydoğu Anadolu bölgesine özgü yöresel bir baharattır. Yaygın olarak çiğköfte de kullanılmasına karşılık, günümüzde pek çok yemekte ve salatada kullanımı yaygınlaşmaktadır. Uzunca yıllar Şanlıurfa ve civarında evlerde geleneksel yöntemlerle üretilen isot, bu gün artık modern işletmelerde de üretilmekte, baharat pazarında yerini genişletmektedir. Bu gün baharatlık kırmızı biber piyasasında 1. sırayı pul, daha sonra toz ve üçüncü sırayı ise isot almaktadır. İsot baharatının üretimdeki payı baharatlık kırmızı biber üretiminin %8-12'yi oluşturmaktadır (Duman ve ark., 2009). Yöresel bir ürün olmasına rağmen, son yıllarda

Türkiye'nin birçok yerinde çiğ köfte ve lahmacunda yaygın olarak kullanımı ve Türk vatandaşlarının yoğun olarak yaşadığı ülkelerin talepleri bu artışın sebebi olarak görülebilir.

Ülkemizde yetiştirilen kırmızı biber ve isot baharatı üzerinde yapılan araştırmalar;ürünün gıda güvenliği açısından durumunu ortaya koymak (Erdoğrul, 2000; Kambur ve ark. 2005), bileşimini belirlemek (Kadalkal ve ark. 2001; Kuşçu, 2002), ve değişik teknikler kullanarak ürünün kurutulması konusu (Koç ve ark. 2003)ile sınırlıdır. Bazı araştırmacılar ise isotun orijini, hammadde ile ilgili sıkıntıları, yapım şekilleri-yöreleri, taklit ve sektör sorunlarını vurgulayarak, sektörde uygulabilecek olası önerileri tartışmışlardır (Duman, 2001, 2009; Hayoğlu ve ark., 2005).

Ülkemizdeki kırmızıbiber ürünleri ve isot aroması üzerinde araştırma bulunmamaktadır. Oysa özellikle hem kırmızı biberin olgunlaşması hem de isot üretimi esnasında, ürünün renk ve aromasını etkileyen birçok biyokimyasal olayların meydana geldiği gözlenmektedir. Bilindiği gibi sebzeler ve meyveler, genetik, olgunluk, büyüme koşulları, gibi birçok faktör tarafından etkilenen ve birçok biyokimyasal reaksiyonun meydana geldiği karmaşık bir olgunlaşma süreci geçirerek kendisine özgü tat ve kokuyu kazanırlar(Hui, 2010). Yine üretim sırasında meyve ve sebzelerde, çarpma, kesme, kabuk soyma, dilimleme v.b. gibi mekanik zedelenmeler sonucu bazı renk ve aroma değişimleri kendini göstermektedir. Enzimatik esmerleşme de denilen bu reaksiyonlarda fenolik maddeler ve spesifik oksidasyon enzimleri rol oynamaktadır (Cemeroğlu ve Acar, 1986).Pek çok gıda maddesinin esas lezzeti, aroması, tadı ve rengi; gıdanın hazırlanması ve işlenmesi sırasında oluşmaktadır. Bunlara örnek olarak fermente gıdalar ve ısıt işleme görmüş ürünler verilebilir. Özellikle ısıt işleme görmüş ürünlerde Maillard reaksiyonu ürünler ile yağların termal oksidasyon ürünleri aromayı karakterize etmektedir.

Maraş biberinden üretilen isotta, yukarıda belirtilen, mekanizmaların birçoğu (biberin bitki üzerinde olgunlaşması, kurutma, parçalama, ısıt işleme) yer alması beklenmektedir.Bu nedenle bu araştırmada, birinci amaç olarak, Türkiye piyasasında satışa sunulan kaliteli bir isot baharatını karakterize eden aroma aktif bileşiklerinin yüksek vakum distilasyon tekniği, gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GK/KS) ve gaz kromatografisi/olfaktometri (GK/O) teknikleri kullanılarak, belirlenmesine çalışılmıştır. Araştırmada olanaklar kapsamında isotun üretiminde kullanılan

kurutulmuş kırmızı biber ve hammadde olarak kullanılan taze kırmızı biberin de aroma profilleri belirlenerek, üretim esnasında isotta aroma oluşumu da takip edilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışma ile elde edilecek veriler ile isotüretiminin aroma bakımından önemli aşamaları ortaya konulacağı gibi, üretimin aroma açısından optimizasyonu ve standardizasyonuna yönelik yeni bir bakış açısı kazanılacaktır. Ayrıca, konunun bilimsel alanda paylaşılması ile geleneksel ürünlerimizden isot baharatının dünya literatüründe tanıtımı yapılacaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. İ sot Üretimi

2.1.1. Geleneksel İ sot Üretimi

Geleneksel isot üretiminde Şanlıurfa yöresine has dolmalık, kırmızı acı biber kullanılır. Toplanan biberler yıkanırken, kontamine olmuş ve yeşil biberler ayıklanır. Biberlerin sap kısmı, tokmaklarla vurularak patlatılır ya da çekilip ayıklanır. Bıçaklarla dilimlenen biberler, tohumundan ayıklanır. Ayıklanmış, tohum ve saplarından temizlenmiş biberler bezler üzerine serilerek kurutmaya bırakılır. Nemi yaklaşık olarak % 20 civarına düştüğünde toplanan isot, bu sefer ya büyük naylon çuvallara ya da plastik sergilere alınıp her tarafı sıkıca kapatıldıktan sonra, güneş altında, ısıtma işlemi bırakılır. Gündüzleri üstü kısa sürelerle açılarak nemi alınır, geceleri üzeri bezlerle kapatılarak sıcaklık korunur. Bu işlem birkaç gün, yanma gerçekleşene kadar, sürdürülür (Şekil 2.1a). Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra biber kurutulup, kurutma işlemi biber avuç içine alınıp sıkıldığında avuç içine batıyorsa tamamlanır. Kurumuş biber taş dibeklerde dövülerek pul haline getirilir (Şekil 2.1b).



Şekil 2.1. Maraş biberinin kurutulması (a) ve dibeklerde dövülmesi (b).

2.1.2 Endüstriyel İsot Üretimi

Endüstriyel isot üretimi, kırmızı pul biber üretim tesislerinde gerçekleştirilmektedir. Modern işletmelerin pek çoğu çiftçiden satın aldıkları taze kırmızı biberi, mekanik kurutucularda kurutup pul bibere veya isota işlemektedirler. Özellikle Gaziantep, Kahramanmaraş ve Şanlıurfa illerinde geleneksel yöntem olan, ürünün toprağa serilerek, güneşte kurutulması işlemi, yerini bez ve beton sahalarda kurutmaya veya bantlı kurutuculara bırakmıştır. Modern işleme yöntemleriyle birlikte, ürün kalitesinde iyileşmeler sağlanmış ve en önemli sorun olarak kabul edilen “aflatoksin” sorunu kırmızıbiber için çözülmeye başlamıştır.

Toz, pul biber ve isot üretim işlemleri, Temmuz ayından itibaren olgunlaşmış, büyümüş ve koyu kırmızı renge ulaşmış bulunan biberlerin toplanmasıyla başlar. Biberlerin ilk olgunlaşanlarının toplanıldığı bu dönemde, yani ilk hasatta, tüm ürünün yaklaşık %60'ı olan en kaliteli ürüne ulaşılır. Yörede önceki yıllarda üç hasat yapılır iken, son yıllarda, yağışlar erken başladığından, yalnızca iki hasat yapılmaktadır. Hasadın ardından toplanan yaş kırmızı biberler plastik kasalar ya da torbalarla biber işleme tesislerine taşınır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Endüstriyel biber işleme tesisi.

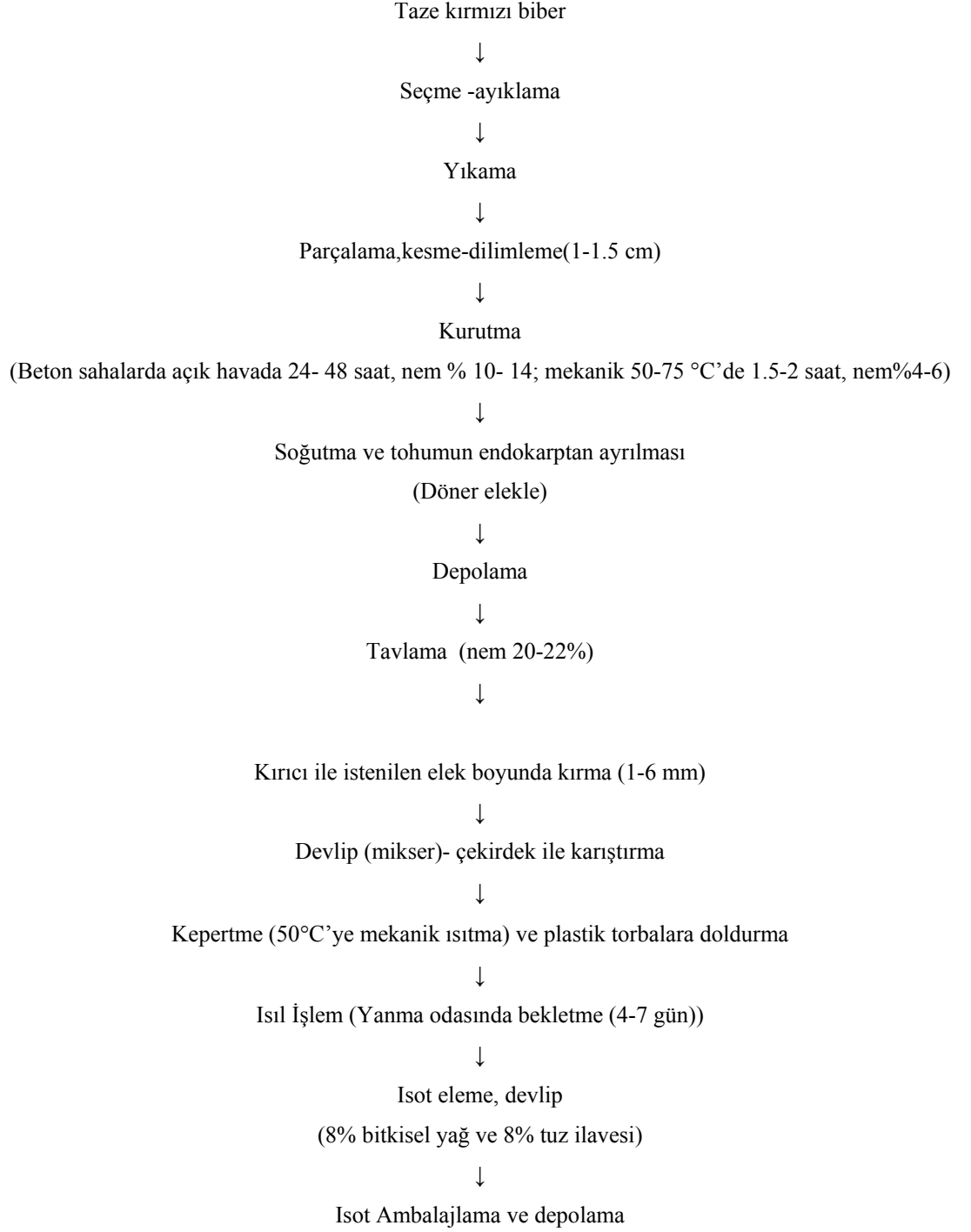
Tarlada olgunlaşan kırmızı yaş biber meyveleri toplanıp kasalara doldurularak işletmelere ulaştırılır. Ürün kalitesine göre fiyatlandırılır. Bu nokta biber işletmeleri için oldukça önemlidir. Çünkü tarladan gelen yaş kırmızı biber meyvelerinin deforme olmamaları, küflenme ve çürüme olmaması gereklidir.

İsot üretimi birçok aşaması vardır. Bunlar ayıklama, yıkama, parçalama, kurutma, soğutma, tavlama, kırma, çekirdek ile karıştırma, kepertme, fermentasyon/yanma, eleme, devlip ve ambalajlama aşamalarıdır (Şekil 2.3).

Ayıklama aşamasında, işletmeye getirilen taze kırmızıbiberler sap kısımlarından ayrılırlar. Bu aşamada deforme olmuş meyveler ayıklanır. Bu aşama genellikle işletme dışından yapılmaktadır. Çoğunlukla kadın işçiler tarafından yapılan işlem sürekli denetlenmekte ve mümkün olduğunca kısa zamanda yapılmaktadır. Sap kısmının ayrılması sebebiyle meyve yaralanmakta ve bu durum meyvenin mikroorganizmalar tarafından bozulmasını kolaylaştırmaktadır. Bu tür istenmeyen durumlar için çalışanların hijyen kurallarına uymaları sağlanmalıdır. Sap kısımları ayrılmış meyveler işletmeye alınır. İşleme hattı başlamış olur. Burada seçme-kontrol hattında son bir kez gözden kaçan istenmeyen meyveler seçilerek ayrılır.

Seçme-kontrol bandından seçilip ayıklanan meyveler konveyör tarafından yıkama makinesine gider burada tazyikli su ile yıkanır. Yıkama işlemi döner fırçalarla yapılmaktadır. Konveyör tarafından parçalanma makinesine taşınan meyveler burada yaklaşık olarak 1-1.5 cm boyutunda dilimlere ayrılır. Bunun amacı kurumayı hızlandırmak ve homojenleştirmektir. Bantlı taşıyıcıyla kurutucu içerisine taşınan parçalanmış biber meyveleri burada sıcak hava aracılığıyla kurutulur. Kurutma işlemi sürekli işlemle yapılır, kurutucunun içerisine giren ürün bantlar aracılığıyla taşınıp kurutulur. Kurutma işlemi 50-75°C arasında yapılır ve nem oranı % 4-6 civarına düşer. Kırmızı biber için kurutma sıcaklığı olarak seçilen 50 ile 75°C aralığının en yüksek antioksidan kapasitesi ile en iyi renk özellikleri sağladığı (yüksek ASTA ve kroma değerleri) ve nihai ürün elde etmek için optimum koşullar olduğu belirtilmiştir (Simal ve ark., 2005).

Fırında kuru olarak çıkan ürün vakum sistemiyle siklonlardan geçirilip bir taraftan soğutulur, diğer yandan tohum (çekirdek) ve kurumuş meyve parçaları kısmı ayrılır ve ham madde çuvallanır. Bu aşamada hammaddede aflatoksin analizi yapılır ve ürün parti numarasına göre depolanır.



Şekil 2.3. Endüstriyel isot üretim aşamaları.

İsot üretiminde depolanan hammadde üretim alanına alınarak, tavlama işlemi uygulanır. Tavlama işlemi ile hammaddede %4-6 olan başlangıç nem oranı %20-22 civarına çıkarılır. Bunun amacı istenilen elek numarasıyla kırma işlemi yapmaktır. Bu aşamada mikroorganizmaların artışı önlemek için tavlama işleminde tuzlu su kullanılır. Tavllanmış ham madde yaprak kırıcıya gönderilir burada istenen elek numarasına göre kırılır. Bu işlem çekirdek (tohum) ve kurumuş meyve parçaları için ayrı ayrı uygulanır. Tohum değirmen taşı aracılığıyla kırılır. Kırılan çekirdek ve kurumuş meyve parçaları istenilen oranda karıştırılıp ağır ağır kepertme denilen makinede sıkıştırılıp ısıtılır (50°C). Yaklaşık 50 kg'lık çuvallara basılarak ağızları dikilir ve izole edilmiş bir odaya ya da biber çöpleri doldurulmuş çuvallarla izole edilmiş bir alana alınır, üzerleri sıkıca kapatılır. Yaklaşık 96 saat burada bekletilir. Isıl işlem süresince isot sıcaklık değişimi aşağıdaki şekilde olmaktadır. Yanma odasından çıkarılan ürün 8% oranda bitkisel yağ ve tuz ile yine kepertme makinesinden geçirilip, paketlenir.

Çizelge 2.1. Isıl işlem süresince kırmızı biberde sıcaklık değişimi.

Gün	Ölçüm saati	Sıcaklık (°C)
1.gün	13.30	50
2.gün	13.30	69
3.gün	13.30	79
4.gün	13.30	92
5.gün	13.30	88

2.2. Kırmızı Biber ve İsot İle ilgili Çalışmalar

İsotla ilgili ülkemizde yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Yapılan çalışmalarda geleneksel ve endüstriyel yöntemler ile üretilmiş isot baharatının kimyasal bileşimleri karşılaştırılmıştır (Hayoğlu ve ark., 2005) ve isotun üretimi esnasında meydana gelmesi olası biyokimyasal reaksiyonlar tartışılmıştır (Duman ve ark., 2009).

Kırmızı biber üzerinde ülkemizde ve dünyada yapılan araştırmaların önemli bir kısmı kırmızı biberin geleneksel veya yeni yöntemler ile kurutulması ve kullanılan yöntemlerin son ürünün kalitesi üzerine etkisi üzerinedir. Bu kapsamda kırmızı biberin

sıcak hava ile kurutulması(Doğantan, 1986; Doymaz ve Pala, 2002; Vega Galvez, 2008),güneş altında geleneksel olarak yavaş (P  rez-Galvez ve ark., 2005), dondurarak (Alves Filho ve ark., 2007), güneş enerjisi (Koç ve ark., 2007), mikrodalga-sıcak havanın kombine uygulaması (Karaaslan ve ark., 2008; Soysal ve ark., 2009; Yelmen ve ark., 2011) ve kızılötesi ışınlar ile kurutma (Nasroglu ve ark., 2008; Kowalski ve Mierzwa., 2011) yöntemleri denenmiş ve son ürün üzerindeki etkileri ortaya konmaya   alı  lmı  tır.

Konvensiyonel kurutucular ile yapılan çalışmalar, 50 ile 75  C aralığında yapılan kurutmanın, biberin hem en yüksek antioksidan kapasitesinin hem de en iyi renk özelliklerinin muhafaza edileceği optimum sıcaklık aralığı olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Simal ve ark., 2005). Her ne kadar kurutma işlemi ile yeni bir ürün elde edilmekte ve taze kırmızı biberin raf ömrü artırılmakta ise de biberlerin askorbik asit kapasitesinde %85 civarında azalmaya neden olmaktadır (Kuşçu, 2002).

Gıda güvenliği yönünden yapılan çalışmalar ülkemizde satılan kurutulmuş kırmızı biber ürünlerinin (toz ve pul biber)   zellikle mikrobiyolojik açıdan riskta  ımakta olduğunu göstermiştir. Nitekim, Ankara (Erol ve ark, 1999), Kahramanmaraş (Erdo  rul, 2000), Diyarbakır (Vural, 2004), Bitlis (Elmalı ve Yaman, 2005), Bursa (Temelli ve Anar, 2002), Tekirdağ (Coşkun, 2010) ve Iğdır (Ulukanlı ve ark., 2005) piyasalarında satışa sunulan kırmızı toz ve pul biberlerin örneklerinde, yüksek oranda mezofil aerofilik bakteri, koliform, ve küfler ilee *Bacillus cereus* ve *S. aureus* gibi patojenlerin varlığı gösterilmiştir.

Benzer şekilde, uygun hasat, depolama ve kurutma gibi önemli üretim parametrelerin uygulanmadığı durumlarda, kurutulmuş kırmızı biber ürünlerinin aflatoksin içeriği insan sağlığı açısından riskli olabilmektedir (  oks  yler, 1999; Duman, 2001). Bu kapsamda yapılan   alı  malar, Kayseri’de tüketime sunulan kırmızı biber örneklerinin %6’sının (Kambur ve ark., 2006), İstanbul piyasalarında ise %18’nin (Aydın ve ark., 2007) aflatoksin B₁ miktarının yasal düzeyin üzerinde olduğunu göstermiştir.

İlk olarak gaz kromatografisinin ve son 20 yılda da olfaktometrinin kullanılması ile biber ve ürünlerinin, uçucu ve aroma aktif bileşikleri konusunda çalışmalar yapılmaya ba  lanmı  tır. Kırmızı biber ve ürünleri konusunda çalışmaları sınırlı

olduğundan burada dolmalık biber gibi diğer biber çeşitleri de kaynak taramasına dahil edilmiştir.

Biberlerde uçucu bileşikler ve dolayısıyla aroma profili birçok faktörün etkisi altındadır. Bu faktörlerin biri uçucu bileşiklerin ve aromanın biberin çeşidine ve analiz tekniğine göre değişmesidir (Sousa ve ark., 2006). Şöyle ki; tepeboşluğu katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi kullanılarak *Capsicum chinense* sp. biberlerinin kırmızı, sarı ver mor çeşitlerinde 34 (Sousa ve ark., 2006); farklı taze Calabrian biber çeşitlerinde (Naso di cane, Vulcan ve Corno di capra) 64 (Zino ve ark., 2009); Güney Amerika mutfağında kullanılan Ají (*Capsicum baccatum* L. var. *pendulum*) ve Rocoto'ya (*Capsicum pubescens* R. & P.) ait farklı genotiplerde 200'den fazla (Kollmansberger ve ark., 2011); coğrafi kökenleri farklı biber çeşitlerinde (annum, chinense, frutescens) 300'den fazla (Rodriguez-Burruezo ve ark., 2010); veolgun Scotch Bonnet kırmızı biber çeşidinde 70 farklı uçucu bileşik tespit edilmiştir (Gahungu ve ark., 2011). Kimi araştırmacılar tarafından ise eş zamanlı distilasyon ve ekstraksiyon tekniği kullanılarak 3 farklı *Capsicum frutescens* L. varyetesinde toplam 172 uçucu bileşen rapor edilirken (Quijano ve Pino, 2010), aynı teknik ve aynı varyete ile araştırma yapan diğer bir grup araştırmacı 85 farklı uçucu bileşik rapor etmişlerdir (Liu ve ark., 2009). Dinamik tepe boşluğu kullanılarak Tobasco biberi (*Capsicum frutescens*) tohumlarında ise 65 uçucu bileşen tanımlanmıştır (Ingham ve ark., 1993).

Kırmızı biberlerden tanımlanan uçucu bileşikler, esterler ve terpenoidler, azot ve kükürt bileşikleri, fenol türevleri, karotenoidler, lipoksigenaz türevleri, karboniller, alkoller ve diğer hidrokarbonlar gibi geniş bir kimyasal grubu oluşturmaktadırlar.

Uçucu bileşik profilindeki bu farklılıklar biberlerin aroma profilinde farklılığa yol açmaktadır. Nitekim, *C. chinense*'in içerdiği esterlerden dolayı kuvvetli bir meyvemsi/ekzotik aromaya sahip oldukları, And çeşitlerinin daha fazla toprak/sebze/dolmalık biber aromasına sahip olduğubildirilmiştir (Zino ve ark., 2009). Rocoto genotiplerinde ise ek olarak "salatalık" kokusu bulunmuştur. Benzer şekilde, *C. chinense* ve *C. frutescens* çeşitleri meyveli/egzotik aromalı olarak tanımlanmış, çeşitli esterler ve iyononların bu aromaya katkıda bulundukları gösterilmiştir (Rodriguez-Burruezo ve ark., 2010).

Olfaktometrik çalışmalar *C. pubescens*in aromasının 2-metilpirazinlerden ve lipoksigenaz parçalanma ürünlerinden (2-nonenal, 2,6-nonadienal gibi) oluştuğunu, *C.*

baccatum aromasının ise başlıca 2-heptatiyol, 3-izobütil-2-metoksipirazin ve bir dizi fenolik (guaiakol) ve terpenoidlerden (α -pinen, 1,8-sineol, linalool) oluşturduğunu göstermiştir (Kollmansberger ve ark., 2011).

Biberlerin uçucu bileşenlerinin miktar ve çeşidinde hem de aromasında etkili olan bir diğer faktör ise olgunlaşma sürecidir. Çin acı biberinde (*C. annuum* L. var. *longum* Sendt) eş zamanlı distilasyon ve ekstraksiyon tekniği kullanılarak yeşil halde iken 22, olgunlaşma boyunca 44, tam olgunlaştığında 61 olmak üzere toplam 81 farklı uçucu bileşik tespit edilmiştir (Liu ve ark., 2010). Araştırmacılar, yeşil biberlerde hekzenal, 2-hekzenal ve 2-metil-hekzil, olgunlaşma ortasında 2-pentanol, olgunlaşmasını tamamlamış kırmızı biberlerde ise yüksek miktarlarda 3-hekzen-1-ol saptamışlardır. Aynı teknik kullanılarak, yerli Çin acı biberinde ise (*Capsicumfrutescens*) 40 bileşik yeşil aşamada, 53 bileşik renk dönümü aşamasında ve 65 bileşik kırmızı renk aşamasında saptanmıştır (Liu ve ark., 2009). Olgunlaşma boyunca aldehitlerin ve ketonların miktarında artış, alkollerin ve esterlerin miktarında azalma, aromatik bileşiklerin ise tamamen kayboldukları gözlenmiştir (Liu ve ark., 2009).

Kırmızı acı biberin (*Capsicum annum* var *annum* cv. Quali) aromasında rol oynayan 6 ana bileşik (hekzenal, 2-izobütil-3-metoksipirazin, 2,3-bütandion, 3-karen, *t*-2-hekzenal ve linalool) üç olgunlaşma (yeşil, turuncu ve kırmızı) döneminde de tespit edilmesine karşın, bu bileşiklerin miktarları olgunlaşma süresinde değişiklik göstermektedir (Mazida ve ark., 2005). Olgunlaşma boyunca hekzenal (yeşillik kokusu), 2-izobütil-3-metoksipirazin (çimen kokusu) önemli derecede azalırken, tatlı ve meyvemsi aromaya katkıda bulunan 2,3-butandion, 3-karen, *t*-2-hekzenal ve linalool bileşiklerinin arttığı saptanmıştır. Benzer şekilde, dolmalık biberlerde olgunlaşma boyunca “yeşil aromanın” giderek azalmakta veya tamamen kaybolmakta olduğu, olgunlaşmanın sonuna doğru “tatlı ve meyvemsi” bir aromanın yer aldığı tespit edilmiştir (Luning ve ark., 1994a). Dolmalık biberlerde olgunlaşmanın üç farklı döneminde (yeşil, renk dönüşümü, kırmızı) belirlenen uçucu bileşiklerden ortak olanlar ise 2,3-butandion (karamel), 1-penten-3-on (kimyasal, baharat), hekzenal (çimen), 3-karene (kırmızı dolmalık biber, lastiğimsi), (*Z*)- β -okimen (ransit, ter), oktanal (meyvemsi) ve 2-izobütil-3-metoksipirazin (yeşil dolmalık biber) olduğu saptanmıştır (Luning ve ark., 1994b).

Kurutma, kırmızı biberlerde uçucu bileşikler ve aroma üzerinde önemli etkisi olan diğer bir faktördür. Kurutma esnasında bir yandan taze biberlerde bulunan bazı uçucu bileşiklerin miktarı azalmakta veya tamamen kaybolmakta iken, bir yandan da sıcaklığın etkisi ile bazı yeni bileşikler oluşmaktadır. Kimi bileşikler de biberde kısmen muhafaza edilmektedir. Luning ve ark., (1995) tarafından yapılan olfaktometrik çalışmalar, kurutma esnasında “tazelik” aromasına katkıda bulunan ve marul/çimen/yeşil biber kokusunun (Z-3-hekzenal), meyve/badem kokusunun (E-2-hekzenal), meyve kokusunun (oktanal), marul/yeşil biber kokusunun (Z-3-hekzenol) ve çimen/yeşil biber kokusunun (Z-2-hekzenal) kurutma boyunca azaldığını ve kurutmadan sonra tamamen ortadan kaybolduğunu göstermiştir. Aynı araştırmacılar, 4-okten-3-on, (E)-2-heptenal, (E)-2-oktenal, (E,Z) ve (E,E)-2,4-heptadienal, dekanal, ve (E)-2-nonenal bileşiklerinin ise kurutma esnasında oluştuğunu yada arttığını tespit etmişlerdir. Bu bileşikler yağ asitlerinin oksidasyon ürünleri olarak bilinir. Belirlenen 2-metilpropanoik asit 2-/3-metilbutanoik asit, 2-metilpropanal, ve 2-/3-metilbutanal bileşiklerinin ise strecker parçalanması sonucunda oluştuğu ileri sürülmektedir. Olfaktometrik analizler, 2-metilpropanal, ve 2/3-metilbutanal kakao, tatlı ve baharatlı koku özelliklerine sahip olduğunu ve kurutulmuş dolmalık biberlerin aromasına katkıda bulunduğunu göstermiştir. 3-metilbutanalın kurutulmuş kırmızı dolmalık biberlerde en yüksek miktarda bulunan bileşik olduğu ve bunu 2-metilbutanalın takip ettiği diğer çalışmalar ile de desteklenmiştir (van Ruth ve ark., 2003).

Olfaktometrik çalışmalar Latin Amerika mutfağının popüler ingrediyeentlerinden tütülenmiş Chipotle biberi aromasına, taze biberden kaynaklanan bileşikler (2-izobutil-3-metoksifenol, linalool, ve lipoksigenaz enzimi ürünleri) yanında, tütülenme aşamasında oluşan bileşikler (fenol, guaiakol, and syringol derivatları) ve kurutma esnasında meydana gelen Maillard ve Strecker parçalanması ürünlerinin (metilpropanal, 2,3-butandion, 2- ve 3-metilbutanal, 2- ve 3-metilbutanoik asit, 4-hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon ve 3-hidroksi-4,5-dimetil-2(5H)-furanon) gibi bileşikler) katkıda bulunduğunu göstermiştir (Cadwallader ve ark., 2007).

Zimmermann ve ark. (2001) renk kalitesi açısından dünyanın en iyi iki biberi olarak kabul edilen; Macar tatlı toz biberinde (HBP) ve Fas toz tatlı biberinde (MBP) sırasıyla 35 ve 42 koku aktif bileşik tespit etmiştir. Aroma seyreltme analizi, özellikle 5 bileşiğin - β -iyonon (menekşe gibi), 4-hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon (furaneol;

karamel gibi), 3-hidroksi-4,5-dimetil-2(5H)-furanon, 2- ve 3-metilbütanoik asitin-
aroma da anahtar rol oynadığını saptamıştır. Bu bileşikler her ne kadar her iki örnekte de
tespit edilmiş ise de, her iki biber arasında ki aroma farkı yukarıda sözü edilen beş
temel bileşiğin etkisinin MBP’de daha düşük olmasına ve HBP’de (Z) -1,5-oktadien-3-
on gibi bir bileşiğin tespit edilmemesine bağlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Biber ve İsoot Örnekleri

Araştırmada kullanılacak taze Maraş biberi (*Capsicum annum* L.) Eylül-Kasım 2010 tarihleri arasında Gaziantep ili İslahiye ilçesinde Arapuşağı köyünden temin edilmiştir (Şekil 3.1). Krutulmuş kırmızı biber ve isoto üretimi, Ölmez Tarım Ürünleri ve Baharat Kurutma tesisinde (İslahiye-Gaziantep) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, aynı bahçede yetişmiş bu yörede Maraş biberi (*Capsicum annum* L.) olarak bilinen kırmızı biberin olgunlaşma evresi sonunda, birer hafta arayla, kırmızı meyveler 4 kez, (4 parti x 3 kg) toplanmış, çöpleri ayıklandıktan sonra yıkanp, küflü ve hastalıklı biberler ayıklandıktan sonra işletmenin bantlı kurutma sisteminde kurutulmuştur. Bu işlem den sonra 4 partilik numune alınmıştır. Daha sonra kurutulmuş kırmızı biberden endüstriyel yöntemle (bkz. Şekil 2.3) İsoot baharatı (4 parti) üretilmiştir ve her partiden 2 kg numune alınmıştır. Biber ile isoto örnekleri etiketlenmiş, cam kavanozlar içerisinde laboratuara getirilmiş, kimyasal analizler yapıłıncaya kadar -18°C’de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Biber örnekleri

3.2. Yöntem

3.2.1. Toplam Kurumadde

Taze kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatında nem tayini TS 2134 (1987)'e göre yapılmıştır.

3.2.2. Kromatografik Analizler

3.2.2.1. Örnek Hazırlama

a. Direk solvent ekstraksiyonu: Bu araştırmada aşağıda işlem aşamaları gösterilen örnek hazırlama protokolü izlenmiştir (Şekil 3.2.). Örnek hazırlama ile ilgili detaylı bilgiler ileriki bölümlerde verilmiştir.

Biber örnekleri Milo ve Reineccius(1997)'a göre hazırlanmıştır. Her bir biber örneği (150 g) 3 adet Tefzel kapaklı Teflon şişe (250 mL kapasiteli) içerisine tartılmış (50 g/şişe) ve içerisine 100 µL iç standart (50µl 2-metilpentanoik asit +50 µL 2-metil-3-heptanon/5 mL metanol) katılmış olan 450mL eter (150 mL eter/şişe) ile ekstrakte edilmiştir. Bunun için, şişeler, karıştırıcı üzerinde (Johanno Otto GmbH, Type KS15, Almanya) 30 dakika süreyle 300 d/dak hızda çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonunda, şişeler 325 g de santrifüj edilmiş (Hettict, Rotanta 460, Almanya). Santrifüj sonunda üst kısımda toplanan eter fazı bir pipet yardımıyla kapaklı bir şişeye (1000 mL kapasiteli) aktarılmıştır. Yukarıdaki ekstraksiyon işlemi 2 kez (sırasıyla 100 mL ve 75 mL eter/şişe)ve iç standart kullanılmadan tekrar edilmiştir. Elde edilen ekstrakt daha sonra sodyum sülfat kullanılarak kurutulmuş ve azot gazı altında yaklaşık 120 mL'ye konsantre edilmiştir.

b. Yüksek vakum distilasyonu: Biber ve isot örneklerinde bulunan uçucu bileşenler yüksek vakum düzeneği kullanılarak Karagül-Yüceer ve ark. (2002)göre elde edilmişlerdir (Şekil 3.3). Bu işlem aşamasında Sen ve ark. (1991) tarafından belirtilen aparata benzer cam aparat kullanılmıştır. Bu aparat, ekstraktın koyulduğu 1 L lik balon, 1 adet distilat silindiri ve bir adet atık silindirinden oluşmaktadır.



Biber örneği	50 g	50 g	50 g
1. Eter ekstraksiyonu	150 mL	150 mL	150 mL
2. Ekstraksiyon	100 mL	100 mL	100 mL
3. Ekstraksiyon	75 mL	75 mL	75 mL

Eter fazın toplanması

Kurutma (Na_2SO_4)

Konsantrasyon (~120 mL)

Yüksek Vakum Distillasyonu

Konsantrasyon (~10 mL)

Fraksiyonlarına ayırma

Nötral/bazik faz

Asidik faz

Konsantrasyon (1 mL)

Konsantrasyon (1 mL)

Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi

Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi

Şekil 3.2. Örnek hazırlama aşamaları.

Distilasyon işlemine dietileter ekstraktların 1 L'lik yuvarlak balonlara aktarılması ve balonun içerisinde sıvı azot bulunan Dewar kabına (Isotherm, USA) daldırılması ve içindeki ekstraktın dondurulması ile başlanmıştır.



Şekil 3.3. Yüksek vakum distilasyon aparatı.

Biber veya isotekstraktı içeren balon joje distilasyon düzeneğine bağlanmıştır. Distilasyon düzeneğinde yüksek vakum sağlamak için birbirine seri bağlanmış bir adet döner pompa (Edwards 1.5, UK) ve bir adet difüzyon pompa (EO50/60 Edwards, UK) kullanılmıştır. Örnek toplama tüpleri ve atık toplama tüplerinin her biri içerisinde sıvı azot bulunan ayrı Dewar kaplar içerisinde muhafaza edilmiştir.

Distilasyon işlemine; ekstarkt içeren balon jojenin 40°C de su banyosunda tutulmasıyla başlanmıştır. Su banyosunun sıcaklığı her 10 dakikada 10°C artırılarak 60°C ulaştırılmıştır. Bu sıcaklıkta eterin kaynaması kesilinceye kadar tutulmuştur. Rotari pompa yardımıyla önce 10^{-2} Torra, daha sonra da difizyon pompayla da 10^{-5} Torr vakuma ulaşılmış ve distilasyona bu şekilde 4 saat devam edilmiştir.

Distilasyon sonucunda, elde edilen distilat azot gazı altında 20 mL' ye konsantre edilmiştir. Konsantre edilmiş distilat iki kez 3 mL sodyum bikarbonat (0.5 M) ile kuvvetli çalkalanarak yıkanmıştır. Daha sonra ise distillat üç kez 2 mL doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanmıştır. Üst kısımda bulunan ve nötral/bazik fraksiyonu içeren dietileter kısmı ayrı bir tüpe aktarılmış, azot gazı altında 1 mL ye kadar konsantre edilmiştir. Asidik

uçucular ise su fazının hidroklorik asit (%18) ile pH'sının 2-2.5 mL'ye ayarlanması ve  defa dietileter (toplam 15 mL) ile tekrar ekstrake edilmesi ile elde edilmiştir. Ekstrakte edilmiş uçucular daha sonra susuz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra 1 mL'ye konsantre edilmiştir.

3.2.2. Gaz Kromatografisi/Ktle Spektrometresi (GK/KS) Analizleri

Biber rnekleri solvent ekstraktlarının gaz kromatografisi/ktle spektrometresi ile analizleri HP6890 Series GC/HP 5972 ktle selektif dedektör (MSD, Hewlett Packard) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (şekil 3.4.).



şekil 3.4. Gaz kromatografisi-ktle spektrometresi (HP6890, Agilent, USA).

Uçucuların ayrıştırılmasında fused silica kapillar kolon (INNOWAX, 30 m uzunluk x 0.24 mm iç çap x 0.25 m film kalınlığı (d_f), J & W Scientific, USA) ve taşıyıcı gaz olarak helyum (1 mL/dak sabit akış hızı) kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 40°C den 200 °C ye 5°C/dak sıcaklık artış hızı, ve başlangıç ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 5 ile 45 dakika olacak şekilde programlanmıştır. MSD şartları ise kapillar direkt arayüzey sıcaklığı, 280°C;

iyonizasyon enerjisi, 70 eV; kütle aralığı 30 dan 330 a.m.u.; tarama hızı 5 tarama/saniye. Her bir ekstraktan “splitless mode” da 1 µL enjekte edilmiştir. Analiz her örnek için iki kez tekrarlanmıştır.

Piklerin tanısı, kütle spektrumunun bilgisayar hafızasındaki aroma maddeleri kütüphanelerindeki (Wiley 7.0 ve NIST-98) kütle spektrumlarıyla karşılaştırılması yoluyla yapılmıştır. Piklerin tanısından sonra aromamaddelerinin konsantrasyonları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır (Schneider ve ark., 2001).

3.2.3. Gaz Kromatografisi/Olfaktometri (GK/O) Analizleri

Ekstraktların GK/O analizlerinde üzerinde alev iyon dedektör (flame ion dedector, FID) bulunan ve kapılar kolonun bir ayırıcı (splitter) yardımıyla iki kolona (biri FID dedektör için diğeri koklama portu için) bağlamasıyla oluşturulan koklama portu bulunan GC2010 Model Shimadzu (Japonya) gaz kromatografisi kullanılmıştır (Şekil 3.5.). Bu amaçla hem nötral/bazik hem de asidik faz ekstraktlardan 2 µL polar (INNOWAX, 30 m x 0.25mm x 0.25 µm; J&W Scientific) kolona “splitless modda” enjekte edilerek aroma aktif moleküllerin koklama portunda saptanması ve koku tanımının yapılması sağlanmıştır. Koklama işleminde deneyimli (en az 60 saat koklama yapmış) üç araştırmacı yer almıştır. Gaz kromatografisi kolon programı 40°C de 5 dakika bekletme, 10°C’lik artışlarla 200°C ye ısıtma ve 200°C de 20 dakika bekleme olarak düzenlenmiştir.

Aroma bileşenlerin aromaya olan katkısı ekstraktların aroma ekstratı dilüsyon analizi yöntemi (AEDA) ile belirlenmiştir (Friedrich ve Acree, 1998). AEDA testi, yukarıda belirtilen şartlarda, ekstraktların 1/5 oranında seyreltilerek ve koklama portunda herhangi bir koku belirlenememesine kadar seri halinde seyreltmeler yaparak gerçekleştirilmiştir. Böylece, belli bir kokuya ait flavor dilüsyon faktörleri (FDF) bulunmuştur.



Şekil 3.7. Gaz kromatografisi/olfaktometri cihazı.

3.2.4. Uçucu Bileşenlerin Miktarının Belirlenmesi

Uçucu bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi ekstraksiyon esnasında katılan GK/KS ile saptanan iç (internal) standardın alanı ve GK/KS de elde edilen aroma aktif maddelerin alanları kullanılarak aşağıdaki formüle göre bağıl olarak hesaplanmıştır (Avşar ve ark., 2004).

$$\text{Relatif miktar } (\mu\text{g/kg}) = (\text{Aroma aktif maddenin alanı/iç standardın alanı}) \times \text{iç standardın miktarı} \times \text{düzeltme faktörü}$$

3.2.4. Aroma Aktif Bileşenlerin Belirlenmesi

Aroma aktif maddeler bileşiğın tutunma indeksi (retention index, RI), kütle spektrometresi sonuçları ve koku özellikleri yardımıyla belirlenmiştir. Bazı bileşikler GK/O de koklanabildiği halde, GK/KS de pik vermemektedir. Bu durum, insan burnunun bazı kokulara karşı, kullanılan cihazlardan daha hassas olduğundan kaynaklanmaktadır. Böyle durumlarda aroma aktif bileşiğın belirlenmesi tentatif olarak yapılmıştır. Bunun için

bilinmeyen bileşimin GK/O da saptanan tutunma katsayısı (RI) ve koku özellikleri, literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılarak veya varsa otantik madde ile karşılaştırarak belirlenmiştir. Tutulma indeksinin hesaplanmasında n-alkan serisi kullanılmıştır (van Den Dool ve Kratz, 1963).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Toplam Kurumaddeİçeriği

Taze kırmızı, kurutulmuş kırmızı biber ve İsoot baharatının toplam kurumadde içerikleri sırasıyla $29,5 \pm 1,51$, $95,4 \pm 0,22$ ve $86,5 \pm 0,36$ olarak bulunmuştur. Kırmızı biberlerin kurumadde içeriğinin kurutma işleminden sonra yaklaşık 3 kat arttığı saptanmıştır. İsoot üretimi esnasında ise tavlama aşamasında su katımından dolayı kurumadde, kurutulmuş kırmızı bibere göre, %9 kadar azalmıştır.

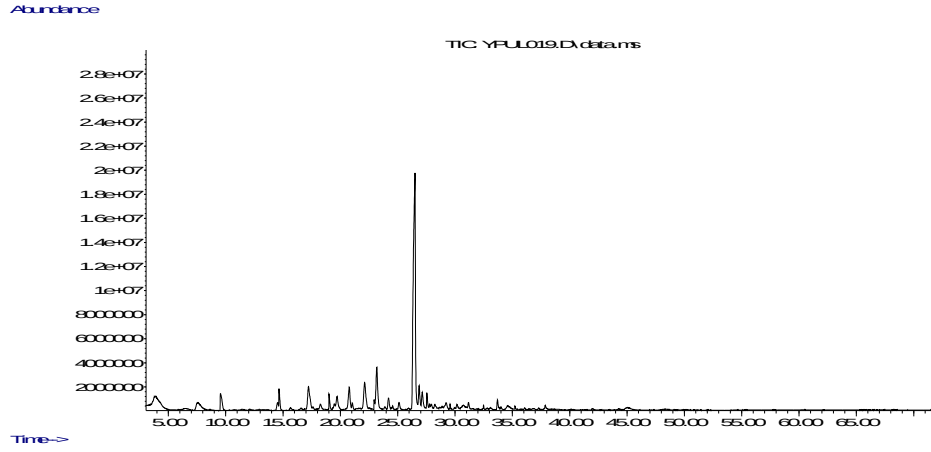
4.2. Taze Biber, Kurutulmuş Kırmızı Biber ve İsoot Baharatının Uçucu Bileşenleri ve Miktarlarının Belirlenmesi

4.2.1. Nötral/Bazik Fraksiyon

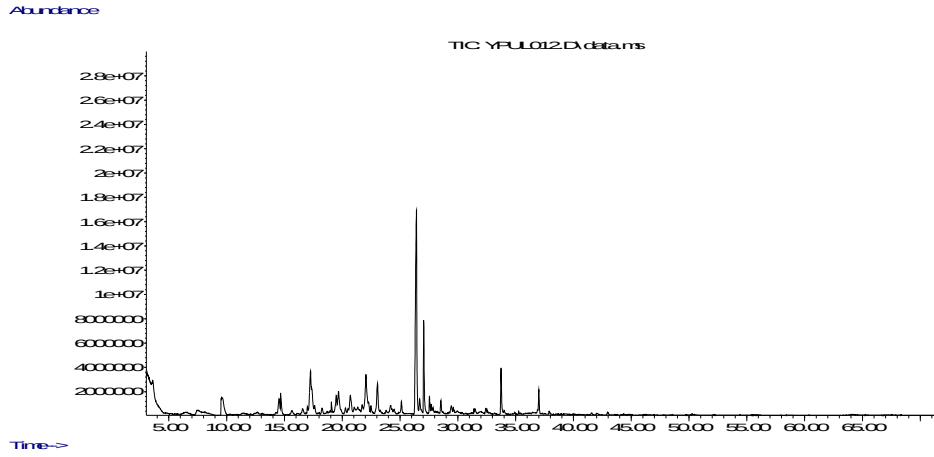
Taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ile isoot baharatının nötral/bazik fraksiyonuna ait GK/KS kromatogramları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de, uçucu bileşenler ve miktarları ise Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir. Kromatogramlardan anlaşılacağı gibi, üretim aşamaları boyunca uçucu madde profilinde değişiklikler meydana gelmektedir. En bariz değişim ise isoot üretimi esnasında saptanmıştır. Aşağıda bu değişimler, ürün ve işleme aşamaları boyunca tartışılacaktır.

4.2.1.1. Taze kırmızı biber

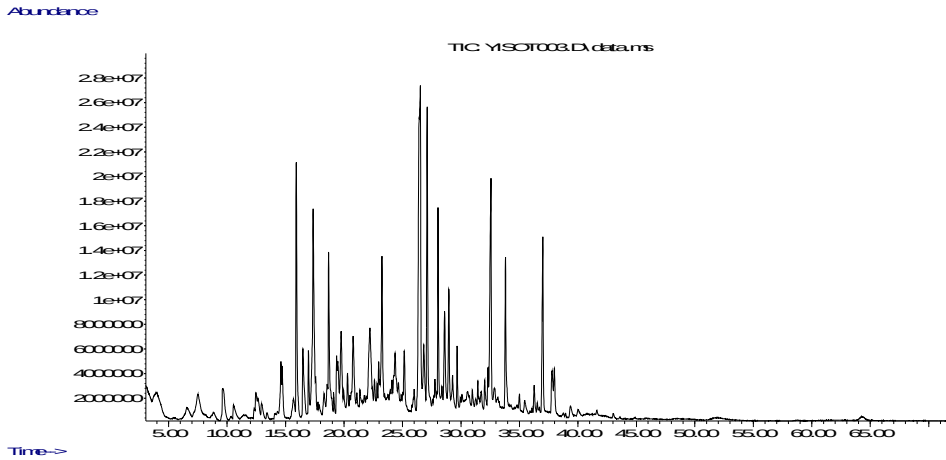
Çizelge 4,1’den de görüleceği üzere taze kırmızı biberde 27 adet uçucu bileşen (17 hidrokarbon, 3 terpen ve 7benzen derivatı) belirlenmiştir. Bu bileşenlerden hidrokarbonlar (düz zincirli alkanlar, dallı alkanlar, alkenler) hem ait



Şekil 4.1. Taze kırmızı biberin nötral/bazık fraksiyonuna ait örnek kromatogram.



Şekil 4.2. Kurutulmuş kırmızı biberin nötral/bazık fraksiyonuna ait örnek kromatogram.



Şekil 4.3. İsozun nötral/bazık fraksiyonuna ait örnek kromatogram.

Çizelge 4.1. Taze kırmızı biberin nötral/bazik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları^{1,2}

No	Bileşik	RI	Rt	Parti-1	Parti-2	Parti-3	Parti-4	Ort.±SD
mg/kg ³								
1	o/p-Ksilen	1106	6.51	3,5	2,2	2,1	3,2	2,7±0,71
2	1-Dodeken	1232	10.75	1,0	0,0	0,0	0,7	0,4±0,50
3	2-Metiltridekan	1359	14.43	4,2	6,6	7,2	5,4	5,8±1,32
4	Tetradekan	1399	15.66	1,5	1,7	1,5	1,1	1,4±0,26
5	1-Tetradeken	1434	16.54	1,6	1,6	2,1	1,7	1,8±0,24
6	2-Metiltetradekan	1460	17.22	19,1	31,9	26,1	22,4	24,9±5,44
7	Pentadekan	1500	18.26	5,2	2,7	2,0	2,0	3,0±1,50
8	(-)-β-Elementene	1551	19.48	3,6	1,4	2,7	5,9	3,4±1,92
9	2-Metilpentadekan	1557	19.74	10,0	2,4	9,1	7,4	7,2±3,40
10	Hekzadekan	1602	20.78	15,4	12,05	8,7	3,9	10,0±4,90
11	1-Hekzadeken	1639	21.56	0,8	0,0	0,0	0,5	0,3±0,39
12	2-Metilhekzadeken	1663	21.71	21,8	28,5	19,8	15,6	21,4±5,39
13	Naftalin	1683	22.12	1,1	1,0	1,5	0,7	1,1±0,33
14	Heptadekan	1711	22.53	25,5	17,9	20,4	12,1	19,0±5,53
15	Metilsalisilat	1717	23.17	2,0	2,0	2,9	2,7	2,4±0,45
16	8-Heptadeken	1742	23.30	1,9	2,3	1,2	1,1	1,6±0,59
17	2-Metilheptadekan	1758	23.84	6,5	5,9	5,0	2,6	5,0±1,70
18	Anetol	1775	24.20	1,9	0,9	0,8	0,9	1,1±0,53
19	Oktadekan	1800	24.56	4,9	4,1	4,4	2,3	3,9±1,13
20	1-Oktadeken	1841	25.12	1,2	0,4	1,2	2,6	1,3±0,90
21	Nonadekan	1898	27.14	10,8	8,4	9,2	7,9	9,1±1,25
22	Bifenil	1920	27.55	6,1	38,8	10,4	15,4	17,7±14,5
23	Eikosan	1998	29.12	1,5	1,5	2,0	0,8	1,5±0,51
24	Nerolidol	2004	29.22	4,4	1,7	2,9	1,5	2,6±1,37
25	Feniletıl Alkol	2106	31.19	5,1	3,4	2,9	1,1	3,1±1,65
26	p-tert-Butilfenol	2203	33.10	1,3	1,3	2,7	1,3	1,7±0,69
27	Phenol, 2,4,bis(1,1- dimethylethyl)	2241	33.71	4,4	1,9	2,5	3,2	3,0±1,16
TOTAL				166,3	182,6	151,3	126,0	156,5±24,

¹⁾ Bağıl miktarlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Bağıl miktar = Bağıl miktar (µg/kg) = (Aroma aktif maddenin alanı/iç standardın alanı) x iç standardın miktarı x düzeltme faktörü.

oldukları kimyasal sınıf hem de miktar açısından en fazla uçucu bileşik miktarını oluşturmaktadır. Hidrokarbonlar miktar olarak uçucu bileşiklerin %75'ini oluşturmaktadır. Bunlar içinde düz zincirli alkanlar hidrokarbonları %39,4'ünü, dallı alkanlar %54,6 ve geriye kalan %6'sını ise alkenler oluşturmaktadır. Düz zincirli alkanlar içinde hekzadekan ve heptadekan, dallı alkanlar arasında ise 2-metiltridekan ve 2-metiltetradekan yüksek miktarlarda belirlenmiştir. Hidrokarbonlar bitkilerin doğal bileşenleridir (Bi ve ark., 2005) ve taze kırmızı biberde birçok araştırmacı tarafından da tespit edilmiştir (Gahungu ve ark., 2011, Kocsis ve ark., 2002; Liu ve ark., 2009; Luning ve ark., 1995; Pino ve ark., 2006; Xiao ve ark., 2010; Ziino ve ark., 2009). Ancak bu grup bileşiklerin miktarı olgunlaşmaya ve çeşide göre değişmektedir.

Araştırmada üç terpen (β -elemene, anetol, n-t-nerolidol) tespit edilmiştir ve uçucu bileşiklerin yaklaşık olarak %4,5 kadarını oluşturmuşlardır. Terpenler hidrofobik ve güçlü uçucular olup, suyun bu bileşikler için zayıf bir solvent olmasından dolayı su karışımından hızla ayrışır (Xiao ve ark., 2010). Bu nedenle, terpenler bitkinin doğal ve başlıca uçucu bileşiklerindendir ve bitkilere göre farklılık gösterebilmektedir. Bitki tarafından böcekleri cezpt etmek, böylece tozlaşmayı sağlamak veya bitkinin savunma sistemi için sentezlendiği ileri sürülmektedir (Herrmann, 2010). Ayrıca terpen bileşikleri bitkilerde “otsu” ve “yeşil çimen” kokusu oluşturan bileşiklerdir (Xiao ve ark., 2010). Macar kırmızı biberinde β -elemene ve n-t-nerolidol belirlendiği gibi (Kocsis ve ark. 2002), Habanero, Jalepeno biber çeşitlerinin ve bunların F1 hibritlerinde, olgunlaşmanın farklı zamanlarında 18 farklı terpen tespit edilmiştir (Vallone, 2009).

Araştırmada ayrıca benzen derivatlarında düşük miktarlarda *p*-ksilen, metilsalisilat, naftaline, feniletılalkol, *p*-tert-butılfenol, 2,4,bis(1,1)dimetiletılfenol tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin varlığı, önceki çalışmalarda kırmızı biberlerde gösterilmiştir (Luning ve ark., 1995; Xiao ve ark., 2010; Youssef ve ark., 2010).

4.2.1.2. Kurutulmuş kırmızı biber

Tazekırmızı biberler isot yapımından önce fabrika içinde yarı mamul madde olan kurutulmuş kırmızıbibere işlenirler. Bu amaçla, taze biberler şeritler halinde kesilir ve bantlı mekanik kurutucularda fırın sıcaklığı olan 50-75°C sıcaklığında kurutulur. Bu aşamada, nem oranı azaltılır ve ürününün raf ömrü uzatılır. Kurutma aşamasında ürünün kurumaddesi başlangıca nazaran yaklaşık 3,2 kat, toplam uçucu bileşen miktarı ise yaklaşık 2 kat artmıştır. Dolayısıyla toplam uçucu bileşen madde miktarında kurutma dolayısıyla bir miktar azalmanın olduğu görülmektedir. Ancak, kurutma işlemi ile uçucu bileşik sayısı 27 den 41'e yükselmiştir (Çizelge 4.2).

Kurutma aşaması sonucunda, bazı bileşenlerin miktarlarında artış (1, 3, 4, 12 ve 15 nolu bileşikler), bazılarında azalış veya tamamen kaybolma gözlenirken (5, 11, 16, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 26 ve 27 nolu bileşikler), bazıları ise ilk kez belirlenmiştir (28-50 nolu bileşikler). Miktar artışları nemin uzaklaştırılması dolayısıyla uçucu maddelerde bir konsantrasyon artışına; miktarın azalması veya bileşiklerin tespit edilememesi ise bileşiklerin uçucu olmaları dolayısıyla miktarlarının azaldığı, termal parçalanmaya uğradığı veya reaksiyona girerek yeni bileşikler oluşturduğundan kaynaklandığı ileri sürülebilir. Luning ve ark. (1995) benzer şekilde, uçucu bileşiklerin, biberlerde kurutma sürecinde azaldıklarını bildirmişlerdir.

Sonuçlar kurutma aşaması ile 23 yeni bileşiğin uçucu bileşik profiline dahil olduğunu göstermektedir. Yeni tespit edilen bileşikleri, 7 terpen (29, 33, 39, 40, 41, 42 ve 50 nolu bileşikler), 3 *N*-içeren heterosiklik bileşik (30, 34 ve 44 nolu bileşikler), 2 *O*-içeren heterosiklik bileşik (31, 35), 3 ester (28, 47 ve, 49 nolu bileşikler), 1 düz zincirli doymamış aldehit (32 nolu bileşik), 4 benzen derivatı (36, 38, 46 ve 48 nolu bileşikler), 2 karetenoid parçalanma ürünü (43 ve 45), 1 alken (37 nolu bileşik) olarak sınıflandırmak mümkündür.

Yeni oluşan bileşiklerin bir kısmının (özellikle terpenlerin) kurumadde artışı ile belirgin hale geldiği, bir kısmının (*N*- ve *O*-içeren heterosiklik bileşikler) ise ısı etkisi ile oluştuğu ileri sürülebilir. Özellikle taze kırmızı biberin kurutulması esnasında Maillard reaksiyonu veya Strecker parçalanması ürünlerinin

Çizelge 4.2. Kurutulmuş kırmızı biberin nötral/bazik faz ait uçucu bileşiklerin bağlı miktarları^{1,2}

No	Bileşik	RI	Rt	Parti-1	Parti-2	Parti-3	Parti-4	Ort.±SD
mg/kg ³								
1	o/p-Ksilen	1106	6.82	6,2	5,4	7,4	5,8	6,2±0,85
28	Etilhekzanoate	1208	10.0	14,7	13,7	14,1	29,7	18,0±7,76
29	β-Okimen	1215	10.3	0,7	0,6	1,4	1,3	1,0±0,39
2	1-Dodeken	1231	10.8	0,6	0,3	0,04	1,2	0,5±0,52
3	2-Metiltridekan	1356	14.6	9,7	8,6	14,2	10,7	10,8±2,39
30	Trimetilpirazin	1358	14.6	0,3	0,5	0,5	1,1	0,6±0,36
4	Tetradekan	1393	15.7	3,5	3,0	5,3	3,6	3,9±1,02
31	Furfural	1403	15.8	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2±0,13
32	2,4-Heptadienal, (E,E)-	1414	16.3	0,8	1,2	1,1	2,2	1,3±0,59
33	α-Longipinen	1429	16.6	2,1	1,9	3,1	4,0	2,7±0,97
34	Tetrametilpirazin	1433	16.9	1,5	0,9	6,7	7,9	4,3±3,59
35	2-Asetilfuran	1446	17.0	3,2	3,7	5,6	3,2	3,9±1,1
6	2-Metiltetradekan	1448	17.2	26,0	20,5	55,6	26,2	32,1±15,90
36	Benzaldehit	1463	17.3	0,8	0,7	1,6	0,3	0,8±0,55
37	(E)-3-dodeken	1489	18.0	0,0	0,0	1,2	2,3	0,9±1,13
7	Pentadekan	1500	18.3	3,5	2,8	5,7	3,6	3,9±1,27
8	β-Elemene	1552	19.5	9,7	10,1	17,0	9,9	11,7±3,7
9	2-Metilpentadekan	1557	19.7	15,0	13,2	26,3	4,48	14,7±8,96
38	2-Fenilasetaldehit +safranal	1585	20.3	3,0	4,1	5,7	2,6	3,8±1,39
39	α-Himaçalen	1595	20.5	1,9	2,7	3,8	6,5	3,7±2,02
10	Hekzadekan	1603	20.5	12,7	9,8	2,0	14,6	9,8±5,51
12	2-Metilhekzadekan	1661	22.0	26,7	15,8	44,7	12,9	25,0±14,39
40	allo-aromadendrene	1671	22.2	6,0	5,2	2,8	13,7	6,9±5,60
13	Naftalin/azulene	1682	22.4	2,8	4,7	6,5	1,9	4,0±2,06
14	Heptadekan	1705	23.0	17,4	19,3	28,7	14,3	19,9±6,21
15	Metilsalisilat	1710	23.2	3,0	3,2	1,2	4,4	2,9±1,35
16	3-heptadecene, (Z)/E-14-	1740	23.8	3,4	3,8	15,1	7,6	7,5±5,40
17	2-Metilheptadekan	1756	24.4	4,3	3,5	4,0	5,0	4,2±0,61
41	α-İonon	1787	24.8	2,4	0,6	2,1	0,4	0,8±0,88
42	Guaiokol+Geranilaseton	1801	25.1	6,3	8,1	6,0	14,9	8,8±4,17
43	β-ionon	1877	26.7	6,8	6,1	14,0	8,5	8,8±3,56
44	2-Asetilpirol	1894	27.0	27,5	32,0	43,3	35,0	34,5±6,68
22	Bifenil	1919	27.5	4,0	1,6	9,2	3,4	4,6±3,26
45	β-İonon epoksit	1928	27.7	3,5	2,2	5,6	3,3	3,7±1,40
46	Fenol	1934	27.8	1,8	1,2	4,9	1,1	2,3±1,80
47	Metil tetradekanoat	1969	28.5	5,1	1,5	8,4	3,1	4,5±2,99
24	n-t-Nerolidol	2013	29.4	6,7	1,9	7,5	2,7	4,7±2,8
48	Fenilmetanol	2051	31.1	0,7	2,2	5,0	1,8	2,4±1,82
25	Feniletıl alkol	2124	31.7	4,3	2,1	7,1	2,9	4,1±2,18
49	Hekzadekanoat	2148	32.4	3,0	1,5	6,6	2,2	3,3±2,28
50	Dihidro-aktinidolit	2194	33.7	11,9	15,7	12,4	21,2	15,3±4,26
TOTAL				243,4	243,3	422,0	306,253	303,7±84,2

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Bağlı miktar = Bağlı miktar (µg/kg) = (Aroma aktif maddenin alanı/iç standardın alanı) x iç standardın miktarı x düzeltme faktörü.

(trimetilpirazin, furfural, tetrametilpirazin, 2-asetilfuran, benzaldehit, 2-asetilpirol, fenileasetaldehit) oluşmaya başladığı gözlenmiştir (Nursten 2005; In-Kyung, 2007). Bu aşamada tespit edilen, α -ionone ve β -ionone epoksite bileşikleri karetenoid parçalanması sonucu oluşan bileşiklerdir ve daha önceki çalışmalarda rapor edilmişlerdir (Gahungu, 2011; Xiao, 2011; Cardeal ve ark., 2006; Forero ve ark., 2008).

4.2.1.3. İso

İso örnekleri üzerinde gerçekleştirilen analizler, uçucu bileşik profilinin kurutulmuş kırmızı biberin isota işlenirken bir kez daha değiştiğini göstermiştir. En belirgin değişimler uçucu bileşik sayısının ve miktarının artmış olmasıdır (Çizelge 4.3). İso'taki uçucu bileşen miktarı kurutulmuş kırmızı bibere nazaran yaklaşık olarak 1,5 kat artmıştır ve 32'si yeni olmak üzere toplam 58 uçucu bileşik tespit edilmiştir. Yeni tespit edilen bileşikler 10'u *N*-içeren heterosiklik bileşik (52-56, 58, 63, 65, 72 ve 75), 1'si *S*-içeren bileşik (57), 2'si *O*-içeren bileşik (59 ve 62), 7'si ester (71, 76-80 ve 82), 2'si siklik keton (60 ve 67), 3 benzen derivatı (66, 81 ve 83), 4 terpen (51, 61, 68 ve 69), 1'i karetenoid parçalanma ürünü (70), 2'si aldehit (73 ve 74) olmak üzere sınıflandırılmıştır.

Çizelgeden görüleceği gibi, iso biberi üretimindeki aşamalar özellikle *N*-içeren (pirazinler, piroller ve pridin) ile *O*-içeren (furanlar) heterosiklik Maillard reaksiyonu ürünlerinin hem miktarlarının hem de çeşitlerinin artmasına neden olmuştur. Pirazin sayısı 2'den 9'a, furan sayısı 2 den 3'e çıkarken 3 yeni pirol bileşik oluşmuştur. Ayrıca üretim esnasında her bir Maillard reaksiyonu ürünü farklı şekillerde etkilemiştir. Kurutulmuş kırmızı biberde belirlenen trimetilpirazin ve tetrametilpirazinin miktarları isotta sırasıyla 15 ve 6, furfural miktarı 125, 2-

Çizelge 4.3. İsoet baharatının nötr/bazik fazına ait uçucu bileşiklerin bağl miktarları^{1,2}

No	Bileşik	RI	Rt	Parti-1	Parti-2	Parti-3	Parti-4	Ort±SD
mg/kg ³								
1	o/p-Ksilen	1105	6.35	7,3	6,5	5,5	33,7	5,7±1,56
51	Limonen	1164	9.39	0,2	0,3	0,2	0,06	0,2±0,08
52	Pirazin	1172	10.08	2,5	3,3	3,1	2,8	2,9±0,33
29	β-Okimen	1218	10.33	0,8	0,9	0,8	1,5	1,0±0,33
53	Metilpirazin	1225	10.56	4,8	4,4	4,1	3,6	4,2±0,50
54	2,5-Dimetil pirazin	1283	12.35	1,5	3,9	1,3	1,0	1,9±1,35
55	2,6-Dimetil pirazin	1288	12.5	4,4	4,7	3,3	3,9	4,1±0,63
56	2,3-Dimetil pirazin	1303	12.96	3,8	3,3	3,4	4,0	3,6±0,36
57	Dimetiltrisülfit	1319	13.42	1,8	1,4	0,5	1,3	1,3±0,56
58	2-Etil-5/6-metilprazine	1346	14.09	0,5	0,9	1,3	0,9	0,9±0,35
3	2-Metiltridekan	1360	14.61	1,0	1,8	2,2	1,8	1,7±0,50
30	Trimetil pirazin	1362	14.69	1,8	2,3	2,0	3,1	9,3±2,72
4	Tetradekan	1403	15.73	4,5	3,5	2,9	2,7	3,4±0,81
31	Furfural	1409	15.93	33,7	27,0	26,7	15,0	25,6±7,7
34	Tetrametilpirazin	1431	16.5	10,6	9,0	11,5	11,5	10,6±1,1
35	2-Asetilfuran	1450	16.97	8,0	6,2	6,6	3,2	6,0±1,99
6	2-Metiltetradekan	1461	17.26	4,7	9,9	5,0	4,2	6,0±2,63
36	Benzaldehit	1465	17.37	30,6	19,4	32,6	27,7	31,1±8,0
59	2-Furanmetanol, asetat	1481	17.78	1,4	1,2	1,4	2,0	1,5±0,36
60	2,3 dimetil-2-Siklopenten-1-on	1485	17.88	2,8	2,1	2,7	1,9	2,4±0,46
7	Pentadekan	1501	18.29	4,5	3,4	4,9	3,6	4,1±0,71
61	Linalool	1512	18.56	4,1	3,5	4,6	4,6	4,2±0,54
62	5-Metilfurfural	1518	18.70	24,6	15,7	20,7	11,1	18,0±5,9
63	Asetilpiridin	1546	19.58	4,5	3,4	4,9	3,6	4,1±0,71
64	β-Elmene	1551	19.53	3,8	3,3	3,4	4,0	3,6±0,36
9	2-Metilpentadekan	1562	19.75	4,8	4,4	4,1	3,6	4,2±0,50
65	Asetilpirazin	1572	19.99	3,7	2,7	2,1	4,2	3,2±0,96
38	2-fenilasetaldehit+safranal	1585	20.32	5,9	4,7	6,4	5,3	5,6±0,74
66	Asetofenon	1593	20.51	2,5	1,8	2,5	1,9	2,1±0,37
10	Hekzadekan	1604	20.77	12,9	12,2	17,4	14,3	14,2±2,3
67	Okzoisoforen	1626	21.26	1,6	2,8	4,6	2,7	2,9±1,25
68	γ-himaçalen	1648	21.72	3,3	2,1	3,5	2,3	2,8±0,59
69	Aromadendren	1655	21.89	2,4	1,8	2,8	2,9	2,5±0,51
12	2-metilhekzadekan	1663	22.16	12,2	14,5	11,8	12,1	12,6±1,2
40	(-) allo-aromadendren	1671	22.40	8,5	10,2	3,9	6,8	7,3±2,7
70	1,2-dihidro-1,1,6-trimetilnaftalen	1686	22.62	0,6	3,9	5,4	3,9	3,5±2,05
15	Metilsalisilat	1714	23.28	25,1	9,7	22,4	18,9	19,0±6,6
71	Metildodekanoat	1766	24.37	3,9	11,2	15,9	15,1	11,9±5,4
42	o-Guaiakol+geranilaseton	1797	26.01	1,8	2,2	2,0	2,3	2,1±0,22

¹⁾ Bağl miktarlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Bağl miktar = Bağl miktar (µg/kg) = (Aroma aktif maddenin alanı/iç standardın alanı) x iç standardın miktarı x düzeltme faktörü.

Çizelge 4.3. İsoot baharatının nötral/bazik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları(devam)^{1,2}

No	Bileşik	RI	Rt	Parti-	Parti-	Parti-	Parti-	Ort.±SD
				mg/kg ³				
43	β-İonon	1883	26.82	0,5	16,0	13,4	14,0	11,0±7,05
44	2-Asetil pirol	1899	27.16	32,0	28,6	33,5	25,2	29,8±3,70
22	Bifenil	1921	27.58	3,3	1,6	2,0	1,8	2,2±0,78
45	β-İonon epoksit	1931	27.88	5,4	4,4	5,0	4,6	4,8±0,41
72	2-Formilpirol	1945	28.24	19,8	14,0	19,7	20,5	18,5±3,03
47	Metil tetradekanoat	1972	28.65	19,6	18,4	16,3	15,4	17,4±1,93
73	Tetradekanal	1991	28.97	17,0	16,7	15,4	15,9	16,2±0,72
74	5-Metil-2-fenil-2-hekzenal	2007	29.32	8,8	8,8	8,9	9,9	9,1±0,52
75	2-Formil-1-metilpirol	2027	29.71	9,8	14,0	7,4	7,1	9,6±3,18
76	Metilpentadekanoat	2041	30.59	8,1	3,1	2,9	3,9	4,5±2,43
77	Metilheksadekanoat	2175	32.69	60,8	62,4	32,5	15,8	42,9±22,66
78	(Z)-9-Metilheksadecenoat	2202	32.94	9,7	10,1	6,5	5,6	8,0±2,26
50	Dihidroaktinidolit	2252	33.84	12,2	10,9	17,6	13,2	13,5±2,92
26	2,4-Di-tert-butilfenol	2292	34.51	1,7	2,0	2,5	0,2	1,6±1,0
79	Metiloktadekanoate	2386	36.18	1,9	1,7	1,1	2,3	1,7±0,49
80	Metil-cis-9-oktadecenoat	2397	36.32	7,2	7,7	4,3	1,9	5,3±2,69
81	Vanilin	2482	37.81	3,5	3,1	7,1	3,7	4,3±1,83
82	Metil linoleat	2492	38.01	7,5	9,8	7,0	7,3	7,9±1,29
83	Asetilguaiakol	2559	40.02	4,6	0,8	2,3	4,8	3,1±3,1
TOPLAM				477,5	448,2	453,6	380,8	440,0±41,4

¹⁾ Bağıl miktarlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Bağıl miktar = Bağıl miktar (µg/kg) = (Aroma aktif maddenin alanı/iç standardın alanı) x iç standardın miktarı x düzeltme faktörü.

asetilfuran miktarı 1,5, benzaldehit miktarı ise 39 kat artmıştır. Bu aşamada, diğer bileşenler ile karşılaştırıldığında pirol bileşiklerin (2-asetilpirol, 2-formilpirol ve 2-formil-1-metilpirol) önemli miktarlarda oluştuğu görülecektir. İsoot üretimi ile önemli miktarlarda oluşan diğer bir grup bileşik ise esterlerdir.

Ayrıca, kepertme işleminden önce kırıcı ile kurutulmuş ürünün yaprak kısmı (0,5 cm), değirmen ile de tohum kısmının (0,2 cm) küçültüldüğünden, ekstraksiyon işleminin isotta daha etkili olduğu; böylece, daha önce belirlenemeyen bazı bileşiklerin (terpen gibi) tespit edilebildiği düşünülmektedir. Dimetiltrisulfid ise Maillard reaksiyonu ürünlerinden olup sistein amino asitinin parçalanması sonucu oluşmaktadır (Nursten,2005).

4.2.2. Asidik Fraksiyon

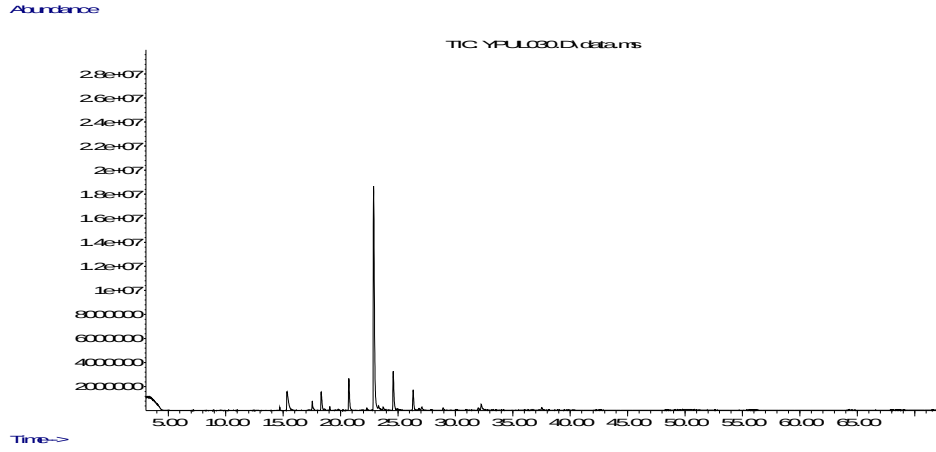
Taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatının asidik fazına ait GK/KS kromatogramları Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6’da verilmiştir. Kromatogramlardan üretim aşamaları boyunca (hameda, kurutulmuş kırmızı biber ve isot) ürünlerde asidik bileşenlerde önemli artışların meydana geldiği görülmektedir. Örneklerde, toplam olarak 11 alifatik, 4 dallı, 2 doymamış ve 3 aromatik asit olmak üzere toplam 19 organik asit saptanmıştır (Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6). Her bir ürüne ait asidik fraksiyonun bileşen profili aşağıda tartışılmıştır.

4.2.2.1. Taze kırmızı biber

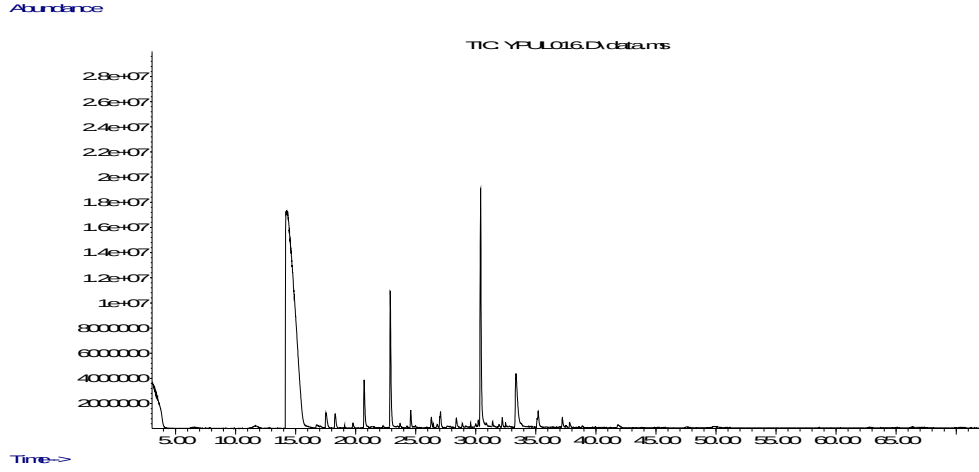
Çizelge 4.4’de görüleceği gibi taze kırmızı biber uçucu organik asitler açısından oldukça fakir bir durum göstermektedir. Taze kırmızı biber örneklerinde 2 düz zincirli (84) ve 3 dallı zincirli (85, 86 ve 87) olmak üzere 4 organik asit belirlenmiştir. Bunlardan sadece asetik asit ortak asit olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar diğer araştırmacıların sonuçları ile benzerlik göstermektedir (Gahungu, 2011).

4.2.2.2. Kurutulmuş kırmızı biber

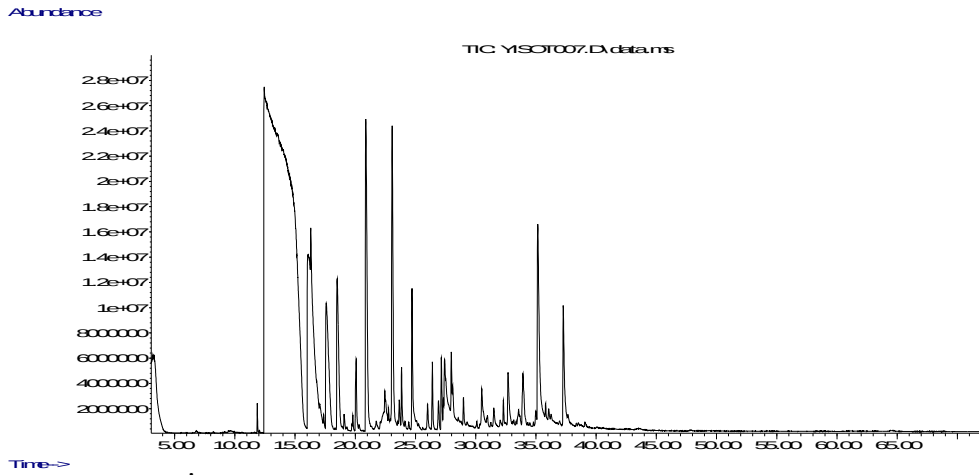
Kurutma işlemi ile kurutulmuş biberin organik asit içeriğinde hem önemli artışlar meydana gelmiş hem de farklı asitler olmuştur (Çizelge 4.5). Bu aşamada, uçucu bileşen miktarı yaklaşık 220 kat artış gösterirken, uçucu organik asit sayısı da 4 den 15’e yükselmiştir. On yeni asit arasında 6 düz zincirli (88, 89, 91, 93, 95 ve 98), 1 dallı zincirli (90), 2 düz zincirli doymamış asit (92 ve 95), biri heterosiklik olmak üzere 2 aromatik asit (96 ve 97) bulunmaktadır. Çizelgeden görüleceği gibi kurutma işlemi ile asetik asit ve sorbik asit miktarında önemli artışlar meydana gelmiştir. Bu durum, özellikle asetik asit, ikinci olarak da sorbik asit oluşumunun kurutma işlemi ile teşvik edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. Taze kırmızı biberin asidik fraksiyonuna ait örnek kromatogram.



Şekil 4.5. Kurutulmuş kırmızı biberin asidik fraksiyonuna ait örnek kromatogram.



Şekil 4.6. İsoot baharatının asidik fraksiyonuna ait örnek kromatogram.

Çizelge 4.4. Taze kırmızı biberin asidik fazına ait uçucu bileşiklerin bağlı miktarları^{1,2}

Bileşikler	RI	RT	Parti1	Parti2	Parti3	Parti4	Ort.±SD
mg/kg							
84 Asetik asit	1394	15.66	0,6	0,7	0,8	1,0	0,8±0,2
85 2-Metilpropanoik asit	1505	18.39	0,0	0,1	0,0	0,0	0,03±0,06
86 2-Metilbütanoik asit	1697	20.47	0,7	0,0	0,0	0,0	0,2±0,33
87 Hekzanoik asit	1779	24.73	0,0	0,2	0,0	0,0	0,05±0,01
TOPLAM			1,3	1,0	0,8	1,0	1,23±0,21

¹⁾Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır (ortalama±standart hata).

³⁾Bağlı miktar (µg/kg) = (Aroma aktif maddenin alanı/iç standardın alanı) x iç standardın miktarı x düzeltme faktörü

Çizelge 4.5. Kurutulmuş kırmızı biberin asidik fazına ait uçucu bileşiklerin bağlı miktarları^{1,2}

No	Bileşik	RI	Rt	Parti-1	Parti-2	Parti-3	Parti-4	Ort.±SD ⁴
mg/kg ³								
84	Asetik asit	1377	14.26	204,4	166,6	248,7	235,4	238,8±78,54
88	Propanoik asit	1472	17.53	2,4	2,2	3,9	2,3	2,7±0,82
85	2-Metilpropanoik asit	1500	18.29	2,0	2,2	3,0	2,3	2,4±0,46
86	2-Metilbütanoik asit	1560	20.78	3,0	2,4	4,8	2,9	3,3±1,04
89	Pentanoik asit	1674	22.28	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2±0,58
90	4-Metilpentanoik asit	1735	23.70	0,5	0,4	0,7	0,4	0,5±0,13
87	Hekzanoik asit	1781	24.59	1,8	1,48	2,6	1,5	1,8±0,56
91	Heptanoik asit	1882	26.79	0,5	0,3	0,8	0,5	0,5±0,22
92	2/3-Hekzenoik asit	1893	27.02	0,6	0,5	2,3	0,6	1,0±0,86
93	Oktanoik asit	1986	28.88	0,5	0,4	1,0	0,4	0,6±0,30
94	Sorbik asit	2054	30.20	66,2	22,7	52,3	24,9	41,5±21,26
95	Nonanoik asit	2090	30.88	0,0	0,5	0,0	0,6	0,3±0,34
96	Hekzadekanoik asit	2195	32.80	0,5	0,2	6,9	0,0	0,4±0,31
97	2-furankarboksilik asit	2331	36.20	3,6	2,1	9,6	0,7	4,0±3,92
98	Fenilasetik asit	2432	37.24	1,8	1,8	3,0	1,4	2,0±0,70
TOPLAM				288,1	204,0	339,9	274,1	276,5±56,03

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾Bağlı miktar = Bağlı miktar (µg/kg) = (Aroma aktif maddenin alanı/iç standardın alanı) x iç standardın miktarı x düzeltme faktörü.

Kurutulmuş geleneksel Çin biberi üzerinde SPME tekniği ile düz zincirli asitlerden asetik, propanoik, bütanoik, hekzanoik, heptanoik, oktanoik ve nonanoik asit rapor edilmiş olmasına rağmen(Xiao ve ark., 2010), bu çalışmada belirlenen dallı ve aromatik asitler kurutulmuş kırmızı biberde ilk kez belirlenmiştir. Bu araştırmada diğer çalışmalardan daha fazla sayıda, organik asit belirlenmesinin, uçucu bileşenlerin izolasyonunda kullanılan yüksek vakum distilasyon tekniğinden kaynaklandığı ileri sürülebilir. Çünkü, bu teknik uçucu bileşiklerin izolasyonunda kullanılan diğer tekniklerden (katı faz mikroekstraksiyon, statik tepeboşluğu gibi) daha güçlü bir tekniktir.

4.2.2.3. İso

Çizelge 4.6’da görüleceği gibi, isota işleme aşamasında, toplam asidik uçucu bileşik miktarında yaklaşık olarak %17 civarında bir artış olmaktadır. Bu aşamada yeni bir asit olarak formik asit belirlenmiştir, diğer asitlerin sayısında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ancak, asitlerin miktarlarında artışlar gözlenmektedir. İso üretiminde uygulanan tavlama (su katımı) ve fermentasyon diye adlandırılan 5 günlük “kızışma/yanma” evresi sonucunda kurumadde miktarı %10 kadar düşmesine rağmen asit oluşumunun devam ettiği görülmüştür. İso üretimi esnasında asitlerdeki artış farklılıklar göstermiştir. Şöyleki, asetik asit kurutulmuş kırmızıbiber kıyasla %8 civarında artarken, diğer asitlerin miktarlarında 2 ile 5 kat artışlar gözlenmiştir.

Bu artışların, daha önce de belirtildiği gibi, isota işlemeden önce kurutulmuş kırmızı biber ve tohumlarının boyutlarının azaltılmasından (yaprak kısmı 0,5 cm, tohum kısmının 0,2 cm elek çapı), veya diğer bir deyişle yüzey alanının artırılmasından dolayı, uygulanan solvent ekstraksiyon işleminin daha etkili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı nedenden dolayı, daha önce belirlenemeyen bazı asitlerin daha görünür hale geldiği ileri sürülebilir.

İso üretimi esnasında diğer asitlerin aksine, sorbik asit miktarında %95 civarlarında azalma saptanmıştır. Bu durum, iso üretimi esnasında sorbik asitin

oluşan yüksek ısı etkisi ile parçalandığını veya uçucu hale gelerek ortamdan uzaklaştığını göstermektedir.

Çizelge 4.6. İsoot baharatının asidik fazına ait uçucu bileşiklerin bağıl miktarları^{1,2}

No	Bileşik	RI	Rt	Parti-1	Parti-2	Parti-3	Parti-4	Ort±SD
mg/kg ³								
84	Asetik asit	1407	12.43	265,8	255,5	237,6	284,2	260,8±19,5
99	Formik asit	1410	15.99	14,2	8,4	12,8	9,8	11,3±2,67
88	Propanoik asit	1524	17.29	12,6	11,8	10,8	12,4	11,9±0,80
85	2-Metilpropanoik asit	1559	18.33	8,9	5,8	8,2	12,5	8,8±2,80
86	3-Metilbutanoik asit	1590	20.68	8,0	5,8	6,9	11,5	8,1±2,43
89	Pentanoik asit	1673	22.34	0,1	0,6	0,1	1,4	0,5±0,60
90	4-Metilpentanoik asit	1742	12.43	0,6	1,3	1,7	2,3	1,5±0,71
87	Hekzanoik asit	1781	15.99	3,7	3,2	4,9	5,5	4,3±1,05
91	Heptanoik asit	1787	17.29	1,4	0,9	0,9	1,8	1,3±0,44
93	Oktanoik asit	1992	18.33	2,2	1,4	1,1	0,8	1,4±0,60
94	Sorbik asit	2065	20.68	2,1	1,4	2,5	0,6	1,7±0,83
95	Nonanoik asit	2095	22.34	0,9	0,7	0,7	0,3	0,7±0,26
96	Hekzadekanoik asit	2176		0,9	0,2	0,0	0,0	0,6±0,52
97	2-Furankarboksilik asit	2336	35.26	8,3	5,5	12,0	11,0	9,2±2,92
98	Fenilasetik asit	2452		0,9	2,5	5,3	7,4	4,8±2,08
TOPLAM				330,6	305,0	305,5	361,5	325,6±26,7

¹⁾ Bağıl miktarlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Bağıl miktar = Bağıl miktar (µg/kg) = (Aroma aktif maddenin alanı/iç standardın alanı) x iç standardın miktarı x düzeltme faktörü.

4.3. Taze, Kurutulmuş Kırmızı Biber ve İso Baharatının Aroma Profilinin Belirlenmesi

4.3.1. Nötral/Bazik Fraksiyon

Taze kırmızı, kurutulmuş kırmızı biberler ve isot baharatının aroma aktif bileşikleri ve AEDA sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, hammadeden mamül madde eldesine kadar geçen işleme süresince, aroma aktif bileşiklerinin çeşidi ve flavor dilüsyon faktöründe (FDF) değişim olduğu görülecektir. Bileşiklerin bir kısmı hem GK/KS hem GK/O’da belirlenirken, bir kısmı ise sadece GK/O portunda belirlenmiştir (99-109 nolu bileşikler).

Genel olarak, kırmızı biberin kurutma işlemi ve isotun fermentasyonu esnasında aroma aktif bileşiklerin çeşidi ve FDF’nin arttığı saptanmıştır. Özellikle kırmızı biberin kurutulması ile ortaya çıkan Maillard reaksiyonu ve Strecker parçalanma ürünlerinin fermentasyon esnasında daha da zenginleştiği ve aromaya “kavrulmuş”, “karamelize” ve “acı badem” aroması kattığı ortaya çıkmaktadır. Pirazinlerin, özellikle “kavrulmuş” aroma özelliği, Maillard reaksiyonu sonucu ortaya çıkan benzen derivatlarının (furfural, benzaldehit, 5-metil furfural, asetofenon, fenilasetaldehit, 2-asetilpirol, 2-fenilpirol) ve Strecker aldehitlerinin (2-/3-metilbütanal) ise “acı badem” ve “karamelize” aromaya katkıda bulunduğu saptanmıştır.

İso üretimi esnasında ortaya çıkan önemli aroma karakterisliklerinden birisi de “patlamış mısır” aromasıdır. Bu aromadan sorumlu olan bileşikler asetilpirazin ve 2-asetil-2-tiazolindir. Her iki bileşikte Maillard reaksiyonu ürünüdür (Nursten,2005).

Aroma aktif bileşikler içerisinde bazı esterlerin (etilbütirat, metilhekzanoat, etilhekzanoat) de önemli derecede “meyvemsi” aromaya katkıda bulundukları ve işleme süresince FDF’lerinin arttığı gözlenmiştir. Isıl işlem esnasında oluşan ve yukarıda değinilen Maillard reaksiyonu ve Strecker parçalanması ürünlerinin kurutulmuş biberlerin , aromasına katkıda bulunduğu daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (van Ruth ve ark., 2003; Cadwallader ve ark., 2006).

Çizelge 4.7. Gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatı ekstraktlarının nötral/bazik fazında saptanan aroma-aktifbileşiklerin alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları (n=4).

No	Bileşik	Koku tanımı	RI ¹	RI ² _{ref}	Taze Kırmızı	Kurutulmuş Kırmızı	İsot	I ³
						FDF ⁴		
99	2/3-Metilbütanal	malt	902	902		25	25	O, RI,RM
100	Diasetil	tereyağı	958	958		25	125	O, RI, RM
101	Etilbütirat	meyvemsi	1035			25	125	O, RI,KS
1	<i>p/m</i> -Ksilen	çimen, kimyasal	1160	1158		25	25	O, KS, RI,RM
51	Limonen	sitrus, yeşil, çimen	1200	1200		5	5	O, KS, RI,RM
102	Metilheksanoat	meyvemsi	1212	1207		5	5	O, KS, RI,RM
52	Pirazin	kavrulmuş çerez	1226	1231		5	5	O,RI,RM
103	Etilheksanoat	meyvemsi	1248	1248		25	125	O, KS, RI,RM
29	β-Okimen	yeşil, floral	1257	1257	25	25	5-25	O, KS, RI,RM
53	Metilpirazin	toz, çerez	1268	1268		25	5	O, KS, RI,RM
104	Asetoin	tereyağı	1311	1305		25	25-125	O, RI,RM
54	2,5-Dimetilpirazin	kavrulmuş çerez, toz	1341	1333		25	25	O, KS, RI,RM
56	2,3-Dimetilpirazin	fındık	1396				5	O,KS,RI
57	Dimetiltrisülfit	sülfür, lahana	1400	1399	5	25	625	O, KS, RI,RM
58	2-Etil-5-metilpirazin	kavrulmuş çerez, toz	1422	1420		5	25-125	O, KS, RI,RM

¹⁾ Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

²⁾Referans maddenin gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

³⁾ Komponentin belirlenme şekli: O: Olfaktometrik; KS: Kütle spektromu; RI, Alıkonma İndeksi;RI_{ref}, Referans maddenin alıkonma süresi; RM, Referans madde

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü

Çizelge 4.7. Gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatı ekstraktlarının nötral/bazik fazında saptanan aroma-aktifbileşiklerin alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları (n=4) (Devam).

No	Bileşik	Koku tanımı	RI ¹	RI ² _{ref}	Taze Kırmızı	Kurutulmuş Kırmızı	İsot	I ³
						FDF ⁴		
30	Trimetilpirazin	kavrulmuş çerez, toz	1443	1442		5	25-125	O, KS, RI, RM
105	Metiyonal	haşlanmış patates	1495	1484	125	125	25-125	O, KS, RI, RM
31	Furfural	acı badem, meyvemsi,	1514	1507			25-125	O, KS, RI, RM
34	Tetrametilpirazin	kavrulmuş kahve, kakao	1521	1518			25-125	O, KS, RI, RM
35	2-Asetilfuran	balsamik	1525	1526		5	25	O, KS, RI, RM
106	2-izobütil-3-metoksipirazin	yeşil biber	1554	1557	5	25	625	O, KS, RI, RM
36	Benzaldehit	acı badem	1557	1563		5	125	O, RI, RM
61	Linalool	sitrus, limon	1572	1575	5	5	125-625	O, KS, RI, RM
62	5-Metilfurfural	karamel, yanmış şeker	1608	1611			25	O, KS, RI, RM

¹⁾ Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

³⁾ Komponentin belirlenme şekli: O: Olfaktometrik; KS: Kütle spektromu; RI, Alıkonma İndeksi; RI_{ref}, Referans maddenin alıkonma süresi; RM, Referans madde

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü

Çizelge 4.7. Gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatı ekstraktlarının nötral/bazik fazında saptanan aroma-aktifbileşiklerin alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları (n=4) (Devam).

No	Bileşik	Koku tanımı	RI ¹	RI ² _{ref}	Taze Kırmızı	Kurutulmuş Kırmızı	İsot	I ³
						FDF ⁴		
63	Asetilpiridin	patlamış mısır	1646				125	O, KS,
65	Asetilpirazin	cips, patlamış mısır	1669	1673		5	125-625	O, KS, RI, RM
66	Asetofenon	acıbadem	1689	1689		25	25	O, KS, RI, RM
107	2-Asetil-2-tiazolin	patlamış mısır	1706	1711			625	O, RI, RM
38	Fenilasetaldehit	bal, polen	1713	1718			125	O, KS, RI, RM
108	2-Hidroksibenzaldehit	ilaç	1731				25	O, KS
109	2,4-Dimetilbenzaldehit	acı badem	1757				25-125	O, KS,
42	Guaiakol	tütün	1895	1891	25	125	125	O, KS, RI, RM
44	2-Asetilpirol	kavrulmuş acı badem	1996	1996	25	25-125	125	O, KS, RI, RM
72	2-Formilpirol	acı badem	2062	2064		25-125	125-625	O, KS, RI, RM

¹⁾ Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

³⁾ Komponentin belirlenme şekli: O: Olfaktometrik; KS: Kütle spektromu; RI, Alıkonma İndeksi; RI_{ref}, Referans maddenin alıkonma süresi; RM, Referans madde

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü

İsot biberinin aromasına katkıda bulunan diğer bir önemli grup kimyasal bileşik ise sülfür içeren bileşiklerdir (dimetiltrisülfür ve metiyonal). Düşük miktarlarda olmasına ve bazen sadece olfaktometre portunda belirlenmesine karşın FDF'leri yüksek bileşiklerdir. Sülfür içeren bileşiklerin kaynağının Maillard reaksiyonu olduğu daha önceki bölümlerde bildirilmişti.

Kırmızı biberin aromasına katkıda bulunan ve bu aromayı isot aromasına taşıyan bileşikler ise terpenler ve 2-izobütil-3-metoksipirazin olmuştur. Terpenler arasında özellikle limonen ve linalool “sitrus/turunc” kokusu verirken, β -okimen “yeşil, floral” ve guaiakol “tütün” kokular olarak aromaya katkıda bulunmuşlardır. 2-izobütil-3-metoksipirazin ise birçok araştırmacı tarafından karakteristik “yeşil biber” kokusu olarak tanımlanmıştır (Luning ve ark., 1995; Pino ve ark., 2006; Forero ve ark., 2008; Liu ve ark., 2009; Ziino ve ark., 2009).

Son olarak, isot baharatının aromasının oluşumuna katkıda bulunan bileşikler arasında ketonlar sayılabilir. “Tereyağı” aromasına sahip olan diasetil ve asetoinin taze kırmızı biberin aromasına katkıda bulunmadığı, kurutma işleminden itibaren aroma üzerinde etkili olduğu görülecektir.

4.3.2. Asidik faz

Taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatının aroma aktif bileşikleri ve AEDA sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, GK-KS ile belirlenen asitlerden ancak bazılarının (asetik, propanoik, 2-metilpropanoik, 3-metilbütanoik ve pentanoik) aromaya etkili olduğu saptanmıştır. Asit karakterin taze kırmızı biberlerin aroması üzerine önemli olmadığı görülmektedir. Ancak, kurutma ve fermentasyon aşaması ile asidik karakter önem kazanmıştır. Özellikle asetik asitin kurutma ve fermentasyon/kızışma/yanma aşamasında önemli derecede artan miktarları, aroma üzerinde etkili olmuştur. Asetik asit “sirke” kokusu ile, 3-metilbütanoik asit ise “ter, ayak kokusu” karakteri ile kurutulmuş kırmızı biber ve isot aromasına katkıda bulunmuştur.

Çizelge 4.8. Gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile taze kırmızı biber, kurutulmuş kırmızı biber ve isot baharatı ekstraktlarının nasidik fazında saptanan aroma-aktif bileşiklerin alıkonma indeksleri (retention indeks, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları (n=4).

No	Bileşik	Koku tanımı	RI ¹	RI ² _{ref}	Taze Kırmızı	Kurutulmuş Kırmızı FDF ⁴	İsot	I ³
84	Asetik asit	sirke	1432	1432	5	625	3125	O, KS, RI, RM
88	Propanoik asit	ransit, peynirimsi	1509	1504	-	5	5-25	O, KS, RI, RM
85	2-Metilpropanoik asit	peynirimsi, ter	1564	1571	-	-	5-25	O, KS, RI, RM
86	3-Metilbütanoik asit	ter, ayak kokusu	1691	1680	5	125	125-625	O, KS, RI, RM
89	Pentanoik asit	Ter	1741	1751	-	5-25	125	O, KS, RI, RM

¹⁾ Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

³⁾ Komponentin belirlenme şekli: O: Olfaktometerik; KS: Kütle spektromu; RI, Alıkonma İndeksi; RI_{ref}, Referans maddenin alıkonma süresi; RM, Referans madde

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırmada isot baharatını üretimi esnasında, uçucu bileşikler ve aroma profilindeki değişimler izlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla fabrika kapısında hammadde olarak kabul elden taze kırmızı Maraş biberinden (*Capsicumannum*), isot üretimine kadar geçen aşamalar boyunca örnekler alınarak, uçucu bileşikler ve aroma profili belirlenmiştir. Örnekler direkt solvent ekstraksiyonu, yüksek vakum distilasyonu ve fraksiyone edilerek hazırlanmıştır. Örneklerde, GK/KS ile uçucu bileşenlerin çeşidi ve miktarı, GK/O ile aroma aktif bileşikler ve aromatik özellikleri, AEDA testi ile de aroma aktif bileşiklerin aromaya katkıları saptanmıştır.

Sonuçlar uçucu bileşikler açısından değerlendirildiğinde değişimleri şu şekilde özetlemek mümkündür. Taze kırmızı biberden isot üretimine kadar geçen aşamalarda:

- Bazı bileşenlerin miktarının azaldığı veya tamamıyla yok olduğu,
- Bazı bileşenlerin miktarının arttığı,
- Bazı bileşenlerin ise üretim aşamasında ilk defa olduğu (Maillar reaksiyonu ve Strecker parçalanması ürünleri) gözlenmiştir.

Genel olarak uçucu bileşen sayısı ve miktarı üretim aşamaları boyunca artış göstermiştir. Nötral/bazik fazda taze kırmızı biberde 27, kurutulmuş kırmızı biberde 50 ve isot baharatında 83 uçucu bileşik tespit edilmiştir. Benzer şekilde taze kırmızı biberde $156,5 \pm 24,0$ mg/kg olan uçucu bileşen miktarı, kurutulmuş kırmızı biberde $303,7 \pm 84,28$ mg/kg, isot baharatında ise $440,0 \pm 41,48$ mg/kg'a yükselmiştir. Asidik fazda ise uçucu bileşen sayısı taze kırmızı biberde 4, kurutulmuş kırmızı biberde ve isot baharatında 15 olarak belirlenmiştir. Miktar bakımından ise, taze kırmızı biberde $1,2 \pm 0,21$ mg/kg, kurutulmuş kırmızı biberde $276,5 \pm 56,03$ mg/kg ve isot baharatında $325,6 \pm 26,72$ mg/kg olarak belirlenmiştir.

Sonuçlar aroma açısından değerlendirilecek olursa, taze kırmızı biberin başlangıçtaki “yeşil biber” ve “yeşil, çimen” kokusu, kurutma aşaması ile yerini “asidik”, “karamelize” ve “kavrulmuş” bir karaktere bırakmıştır. Kurutulmuş kırmızı biberin yanma odasında bekletilmesi (isota işleme) aşaması ile de ortaya çıkan “asidik”, “karamelize” ve “kavrulmuş” aroma daha da şiddetlenmiştir. GK/O analizi ile taze kırmızı biberde başlangıçta nötral/bazik fazda belirlenen 5 uçucu bileşik sayısı,

kurutulmuş kırmızı biberde 25'e, isot baharatında ise 34'e; asidik fazda ise sırasıyla, 2, 4 ve 5'e yükselmiştir.

GK/KS ve GK/O analizleri isotun aromasının oluşumunda hem bitkinin bünyesinde bulunan bileşiklerin (özellikle terpenler) hem de ısıtılma işlemin uygulandığı aşamalarda (taze kırmızı biberin kurutulması ve yanma odasında bekletilmesi) ortaya çıkan kısa zincirli organik asitler ile Maillard reaksiyonu ve Strecker parçalanması ürünlerinin (kükürtlü bileşiklerin, karbonillerin ve heterosiklik bileşiklerin) başlıca rol oynadığını göstermiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma, geleneksel bir baharatımız olan isotun üretimi esnasındaki uçucu bileşenleri ve aroma profili üzerine yapılan ilk çalışmadır. Bu çalışma isot baharatının aromasının kompleks olduğu ve birçok aroma aktif bileşiğin katkısıyla oluştuğunu göstermektedir. İso aromasının oluşumunda üretimi aşamalarında yer alan ısıtılma işlem uygulamalarının (taze kırmızı biberin kurutulması ve kurutulmuş kırmızı biberin yanma odasında bekletilmesi) önemli olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, isot aroması üzerinde etkili olan aroma aktif bileşiklerin hem daha iyi anlaşılması hem de oluşumunda yer alan kimyasal ve biyokimyasal tepkimelerin kontrol edilebilmesi için bu noktalarda etkili olan parametrelerin (sıcaklık ve zaman) etkilerinin araştırılmasına ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- Acree, T.E. ve Barnard, J., 1984. The analysis of odor-active volatiles in gas chromatographic effluents (P. Schreier, Editör). In: **Analysis of volatiles methods and applications**, Schreier, pp. 251–267, London.
- Acree, T.E., Barnard, J., Cunningham, D.G., 1984. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. **Food Chemistry**, 14 (4): 273–286.
- Alves-Filho, O., Eikevik, T., Mulet, A., Garau, C., Rossello, C., 2007. Kinetics and mass transfer during atmospheric freeze drying of red pepper. **Drying Technology**, 25(7-8): 1155-1161.
- Avşar, Y. K., Karagül-Yüceer, Y., Drake, M. A, Singh, T. K., Yoon, Y. and Cadwallader, K., 2004. Characterization of nutty flavor in cheddar cheese. **Journal of Dairy Science**, 87 (7): 1999-2010.
- Aydin, A., Erkan, E. M., Baskaya, R. and Ciftcioglu, G., 2007. Determination of aflatoxin B₁ levels in powdered red pepper. **Food Control** 18:1015–1019.
- Azcarte, C. and Barringer, S. 2010. Effect of enzyme activity and frozen storage on jalapeño pepper volatiles by selected ion flow tube mass spectrometry. **Journal of Food Science**, 75(9):710–721.
- Badings, H.T., Neeter, R., 1980. Recent advances in the study of aroma compounds of milk and dairy products. **Netherlands Milk Dairy Journal**, 34: 9–30.
- Beth H. 1999. **Chile Peppers**, The Brooklyn Botanic Garden, Inc. Handbooks in the 21st-century Gardening Series, formerly
- Bilderback, L., 2007, **Spices and Herbs**, Published by the Penguin Group, Alpha Books, 800 East 96th Street, Indianapolis.
- Bosset, J.O., Gauch, R., 1993. Off-flavour in the rind of Swiss Emmental cheese due to volatile compounds from the epoxy resin coated surface in a cheese ripening cellar. **Forschungsanstalt fuer Milchwirtschaft**, Liebefeld Switzerland.
- Buttery, R.G., 1981. Vegetable and fruit flavors. In **Flavor Research-Recent Advances**. (Eds: Teranishi, R., Flath, A., Sugisawa, H.), Marcel Dekker, pp.175-215, New York.
- Buttery, R.G., Seifert, R.M., Guadagni, D.G., Ling, L.C., 1969. Characterization of some volatile constituents of bell peppers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 17, 1322–1327.
- Cadwallader, K. R., Gnadt, T. A. and Cadwallader, L. J., 2007. **Aroma Components of Chipotle Pepper**. In Hispanic Foods Chapter 5, pp 57–66.
- Cardeal, Z. L., Gomes da Silva, M. D. R., Marriott, P. J., 2006. Comprehensive two-dimensional gas chromatography/ mass spectrometric analysis of pepper volatiles. **Rapid Commun. Mass Spectrom.** 20: 2823–2836
- Cemeroğlu, B. ve Acar, J., 1986. **Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi**. Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No:6, Sanem Matbaacılık, Ankara, 506s.
- Çoksöyler, N., 1999. Farklı yöntemlerle kurutulan kırmızı biberlerde *Aspergillus flavus* gelişimi ve aflatoxin oluşumunun incelenmesi. *Gıda*, 24(5): 297-306.
- Coşkun, F., 2010. Tekirdağ piyasasında satılan bazı baharatların mikrobiyolojik özellikleri. **Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi**, 7(1):85-93.
- Cremer D.R., Eichner K., 2000. Formation of volatile compounds during heating of spice paprika (*Capsicum annuum*) powder. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 48(6):2454-60.

- Dasgupta, P. and Fowler, C. J., 1997. Chillies: From antiquity to urology. **British Journal of Urology**, 80: 845-852,
- De Amit. K., 2003. **Capsicum: The genus Capsicum**(Medicinal and Aromatic Plants-Industrial Profiles. Taylor&Francis Ltd., London.
- Deibler, K.D., Acree, T.E., Lavin, E.H.J., 1999. Solid phase microextraction application in gas chromatography/olfactometry dilution analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47 (4): 1616–1618.
- Doymaz, I. ve Pala, M., 2002. Hot-air drying characteristics of red pepper. **Journal of Food Engineering**, 55:331-335.
- Doğantan, Z.S., 1986. Kahramanmaraş Biberinin Kurutmaya Yönelik Fiziksel ve Kiyasal Özelliklerinin Saptanması ile Doğal Koşullarda ve Plastik Örtüaltı Güneş Toplayıcılarla Kurutma Üzerine Bir Araştırma. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarımsal Mekanizasyon Ana Bilim dalı, Doktora Tezi, Adana.
- Duman, A. D., 2001. Kahramanmaraş ve Şanlıurfa Tipi Kırmızı Pul Biber İşleme Tekniklerinin Küf Gelişimi ve Aflatoksin Oluşumu Üzerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, **Doktora Tezi**, Adana, 136s.
- Duman, A.D., Dayısoğlu, K. S., Gezginc, Y. ve Didin, M., 2009. Yöresel Türk Baharatı: İsoot. **Geleneksel Gıdalar Sempozyumu**, Van.
- Elmalı, M. ve Yaman, H., 2005. Bitlis bölgesinde marketlerde sunulan bazı baharatın mikrobiyolojik kalitesi. **Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi**, 1(1): 9-14.
- Engels, W. J .M., Dekker, R., De Jong, C., Neeter, R. and Visser, S. 1997. A comparative study of volatile compounds in the water– soluble fraction of various types of ripened cheese. **International Dairy Journal**, 7: 255–263.
- Erdoğan, Ö. T., 2000. Kahramanmaraş'ta satılan acı kırmızı biberin bazı mikrobiyolojik özellikleri. **KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi** 2000, 3(2):108.
- Erol ,I, Küplülü, O. ve Karagöz, S., 1999. Ankara'da tüketime sunulan bazı baharatların mikrobiyolojik kalitesi. **A.Ü. Veteriner Fakülte Dergisi**, 46 (1):116-125.
- FAO, 2008. <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>
- Forero, M.D., Quijano, C.E., Pino, J.A., 2008, Volatile compounds of Chile pepper (*Capsicum annuum* L. var. *glabriusculum*) at two ripening stages, **Flavour and Fragrance Journal**, 24:25-30.
- Friedrich, J.E., Acree, T.E., 1998. Gas chromatography olfactometry (GC/O) of dairy products. **International Dairy Journal**, 8 (3): 235–241.
- Gahungu, A., Ruganintwali, E., Karangwa, E., Zhang, X. and Mukunzi, D., 2011. volatile compounds and capsaicinoid content of fresh hot peppers (*Capsicum Chinense*) Scotch Bonnet variety at red stage. **Advance Journal of Food Science and Technology** 3(3): 211-218.
- Grosch, W., 1994. Determination of potent odourants in food by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values (OAVs). **Flavour and Fragrance Journal**, 9: 147–158.
- Gürsoy, O., 2005. Bazı probiyotik bakterilerin destek kültür olarak beyaz peynir üretiminde kullanımı. **Doktora Tezi**, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Hayoğlu, I., Didin, M., Turkoglu, T. and Fenercioglu, H., 2005. The Effects of Processing Methods on Some Properties of Hot Red and Red-blackish Ground Peppers. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, 8: 1420-1423.
- Herrmann, A. 2010. The chemistry and biology of volatiles, John Wiley & Sons Ltd, s.2-400, United Kingdom
- Hirasa, K. and Takemasa M, 1998. **Spice Science and Technology**. CRC Press, p.212, Tokyo.
- Hui, Y.H., 2010. **Handbook of Fruit and Vegetable Flavors**. John Wiley & Sons, Inc., p.1117, New Jersey.
- Ingham, B.H. Hsieh, T.C.Y., Sundstrom, F.J., Chon, M. A., 1993. Volatile compounds released during dry afterripening of tobasco. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 41(6): 951-954.
- Gahungu, A., Ruganintwali, E., Karangwa, E., Zhang, X., and Mukunzi, D., 2011. Volatile Compounds and Capsaicinoid Content of Fresh Hot Peppers (*Capsicum Chinense*) Scotch Bonnet Variety at Red Stage, **Advance Journal of Food Science and Technology** 3(3): 211-218
- Grosch, W., 1994. Determination of potent odourants in food by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values (OAVs). **Flavour and Fragrance Journal**, 9: 147-158.
- In-Kyung, K., Abd El-Aty, A.M., Shin, H.B., L. Ho-Chul, K. In-Seon and S. Jea-Han., 2007. Analysis of volatile compounds in fresh healthy and diseased peppers (*Capsicum annuum* L.) using solvent free solid injection coupled with gas chromatography- flame ionization detector and confirmation with mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 45: 487-494.
- Kadakal, Ç., Poyrazoğlu E.S., Artık, N. ve Yemiş, O., 2002. Kırmızı Biberlerde Acılık ve Renk Bileşikleri. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 7(3): 359-366.
- Kambur, M., Liman, B., Eeraslan, G., Altınordulu, Ş., 2006. Kayseri’de tüketime sunulan kırmızı biberlerde a flatoksin B1’in Enzim Immunoassay (EIA) ile kantitatif analizi. **Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi**, 3(1):21-24.
- Karaaslan, S., 2008. Sebze ve Endüstriyel Bitkilerde Mikro dalga Kurutulması Üzerine Çalışmalar. **Doktora Tezi**, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Karagül-Yüceer, Y., Cadwallader, K. R. ve Drake, M. A., 2002. Volatile Flavor Compounds of Stored Nonfat Dry Milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50: 350-312.
- Keller, U., Flath, R.A., Mon, R.A., Teranishi, R., 1981. Volatiles from red pepper (*Capsicum* spp). In: Teranishi, R., Barrera Benitez, H. (Eds.), Quality of Selected Fruits and Vegetables of North America. ACS Symposium Series 170, **American Chemical Society**, Washington, DC, pp. 137-146.
- Kerscher, R. and Grosch, W., 1997. Comparative evaluation of potent odorants of boiled beef by aroma extract dilution and concentration analysis. **European Food Research Technology**, 204: 3-6.
- Kocsis, N., Amtmann, M., Mednyánszky, Z., Korány, K. 2002. GC-MS Investigation of the aroma compounds of Hungarian red paprika (*Capsicum annuum*) Cultivars. **Journal of Food Composition and Analysis**, 15, 195-203.

- Koç, A. B., Toy, M., Hayoğlu, İ. VeVardin, H., 2004. Kırmızı biber kurutmada kullanılan güneş enerjili bir kurutucu performansı. **Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi**, 8(2):57-65.
- Kollannsberger, H., Rodriguez-Burruezo, A., Nitz, S., Nuez, F., 2011. Volatile and capsiconoid composition of aji (*Capsicum baccatum*) and rocoto (*Capsicum pubescens*), two Andean species of chile peppers. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 91(9):1598-1611.
- Kowalski, S. J., Mierzwa, D., 2011. Hybrid drying of red bell pepper: energy and quality issues. **Drying Technology**, 29(10):1195-1203.
- Kuşçu, A. 2002. Sürekli sistemde kurutma işleminin kırmızı biberde kalite özelliklerine etkisi. **Yüksek Lisans Tezi**. S.D.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda ABD, Isparta.
- Liu, R., Xiong, K., Dai, X.Z., Wang, L., Liu, Z. M., Xue, W. T., 2010. The effects of maturity on chilli pepper volatile components determined by sde, gc-ms and hplc. **Natural Product Communication**, 5(6):985-990.
- Luning P. A., van derVuurst de Vries, R., Yuksel, D., Ebbenhorst-Seller, T., Wichers, H. J., Roozen, J. P., 1994. Combined instrumental and sensory evaluation of flavor of fresh bell peppers (*Capsicum annuum*) harvested at three maturation stages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 42(12): 2855–2861.
- Luning, P. A., Ebbenhorst-Seller, T., and Rijk, T. 1995. Effect of hot-air drying on flavour compounds of bell pepper (*Capsicum annuum*). **Journal of Science of Food and Agriculture**, 68:355–365.
- Luning, P.A., Rijk, T.D., Harry, J., Wichers, H.J., Roozen, J.P., 1994a. Gas chromatography, mass spectrometry, and sniffing port analyses of volatile compounds of fresh bell peppers (*Capsicum annuum*) at different ripening stages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 42: 977–983.
- Luning, P.A., Yuksel, D., Roozen, J.P., 1994b. Sensory attributes of bell peppers (*Capsicum annuum*) correlated with composition of volatile compounds. In: Maarse, H., Van der Heij, D.G. (Eds.), *Proceedings of 7th Weurman Symposium*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 241–248.
- Luning, P.A., 1994. Changes in contents of sugars and organic acid during growth and ripening of bell peppers. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 42 (12), 2855.
- Mariaca, R., Bosset, J.O., 1997. Instrumental analysis of volatile (flavour) compounds in milk and dairy products. **Le Lait**, 77 (1): 13–40.
- Mateo, J., Aguirrezabal, M., Domínguez, C., and Zumalacabarregui, H.M., 1997. Volatile Compounds in Spanish Paprika. **Journal of Food Composition and Analysis**, 10: 225–232.
- Mazida, M.M., Salleh, M.M., Osman, H., 2005. Analysis of volatile aroma compounds of fresh chilli (*Capsicum annuum*) during stages of maturity using solid phase microextraction (SPME), **Journal of Food Composition and Analysis** 18: 427–437.
- McDaniel, M.R., Miranda-Lopez, R., Watson, B.T., Michaels, N.J., Libbey, L.M., 1990. Pinot noir aroma: a sensory/gas chromatography approach. In G. Charalambous (Ed.), **Flavors and Off-flavors** (pp. 23–26). Amsterdam: Elsevier Science.
- Milo, C. and Reineccius, G. A., 1997. Identification and quantification of potent odorants in regular-fat and low-fat mild cheddar cheese. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 45: 3590-3594.

- Miranda-Lopez, R., Libbey, L.M., Watson, B.T., McDaniel, M.R., 1992. Odor analysis of Pinot Noir wines from grapes of different maturities by a gas chromatography-olfactometry technique (Osme). **Journal of Food Science**, 57 (4): 985–1090.
- Murray K.E. and Whitfield, F.B., 1975. The occurrence of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in raw vegetable. **Journal of the Science of Food and Agriculture** 26:973–86.
- Nasiroglu, S. and Kocabiyik, H., 2008. Thin-layer infrared radiation drying of red pepper slices. **Journal of Food Process Engineering**, 32(1):1-16.
- Nursten H.E., 2005. **The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry and Implications**. Hardback, London.
- Parliament, T. H., McGorin, R. J., 2000. **Flavour Chemistry**, American Chemical Society: Washington, D.C.
- Perez-Galvez A., Hornero-Mendez D., Minguez-Mosquera MI, 2005. Dependence of carotenoid content and temperature-time regimes during the traditional slow drying of red pepper for paprika production at La Vera County. **European Food Research and Technology**, 221(5): 645-652.
- Pino, J., Sauri-Duch, E. and Marbot, R., 2006. Changes in volatile compounds of Habanero chile pepper (*Capsicum chinense* Jack. cv. Habanero) at two ripening stages. **Food Chemistry**, 94:394–398.
- Pollien, P., Ott, A., Montigon, F., Baumgartner, M., Munoz-Box, R., Chaintreau, A., 1997. Hyphenated headspace-gas chromatography sniffing technique: Screening of impact odorants and quantitative aroma comparison. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 45 (7): 2630–2637.
- Qian, M., Reineccius, G., 2002. Identification of aroma compounds in Parmigiano-Reggiano cheese by gas chromatography/olfactometry. **Journal of Dairy Science**, 85 (6): 1362-1369.
- Qian, M., Reineccius, G., 2002. Potent aroma compounds in Parmigiano Reggiano cheese studied using a dynamic headspace (purge-trap) method. **Flavour and Fragrance Journal**, 18 (3):252-259.
- Raghavan, S., 2007. **Handbook of Spices, Seasonings and Flavorings** (2nd ed) CRC Press, p.352, Florida.
- Rodriguez-Burruezo, Kollmannsberger, H. Gonzalez-Masi, 2010. HS-SPME comparative analysis of genotypic diversity in the volatile fraction and aroma-contributing compounds of *capsicum* fruits from the *annuum–chinense–frutescens* complex. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 58 (7): 4388–4400.
- Rovira De, D. A., 1999. **The Dictionary of Flavors and General Guide for Those Training in the Art and Science of Flavor Chemistry**. Food and Nutrition Press, p.560. New Jersey.
- Sable, S., Cottenceau, G., 1999. Current knowledge of soft cheeses flavor and related compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47(12): 4825–4836.
- Seidemann, J., 2005, **World Spices Plants**, Springer-Verlag Berlin.
- Sen, A., Laskawy, G., Schierberle, P. and Grosch, W., 1991. Quantitative determination of (E)- β -damascenone in foods using stable isotope dilution assay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 39 (4):757-759.
- Schneider, R., Raunzenges, A., Augier, C., Baumes, R., 2001. Monoterpenic and

- norisoprenoid glycoconjugates of *Vitis vinifera* L. Cv. Melon B. As precursors of odorants in Muscadet wines, **Journal of Chromatography**, A, 936: 145-157.
- Simal, S., Carme, C., Antoni, F. and Carmen, R., 2005. Drying of red pepper (*Capsicum Annuum*): water desorption and quality. **International Journal of Food Engineering**, 1(4): DOI: 10.2202/1556-3758.1022
- Soysal, Y., Ayhan, Z., Esturk, O. and Arıkan, M. F., 2009. Intermittent microwave-convective drying of red pepper: Drying kinetics, physical (colour and texture) and sensory quality. **Biosystem Engineering**, 103 (4): 455-463.
- Temelli, S. ve Anar, Ş. 2002. Bursa’da tüketime sunulan baharat ve çeşni verici otlarda *Bacillus cereus*’un yaygınlığı. **İ.Ü. Veteriner Fakültesi Dergisi**, 28:459-465
- TUİK 2011. http://www.tuik.gov.tr/AltKategori.do?ust_id=13
- Ullrich, F. and Grosch, W., 1987. Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. **Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung**, 184: 277–282.
- Ulukanlı, Z., Karadağ, E., Elmalı, M. ve Gürbüz, A., 2005. Iğdır’da açıkta satışa sunulan bazı öğütülmüş baharatların mikrobiyolojik kalitesi. **Veteriner Bilimleri Dergisi**, 21(1-2): 31-37.
- Vallone, S., 2009. **Effects of Agronomic Variables and Hineritance on Aromatic Components in Basil and Chili Pepper**. Doktora Tezi, Univerista Degli Studi Di Napoli Federico II, Italya.
- Van Den Dool, H., and Kratz, P. D., 1963. A generalization of the retention index system including linear programmed gas liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography**, 11: 463-471.
- Van Ruth S. M., 2001. Methods for gas chromatography-olfactometry: a review, **Biomolecular Engineering**, 17:121–128.
- Van Ruth, E. Boscaini, D. Mayr, J. Pugh, M. Posthumus, 2003. Evaluation of three gas chromatography and two direct mass spectrometry techniques for aroma analysis of dried red bell peppers. **International Journal of Mass Spectrometry**, 223-224: 55-65.
- Van Ruth, S.M. and Roozen J.P., 1994. Gas chromatography/sniffing port analysis and sensory evaluation of commercially dried bell peppers (*Capsicum annuum*) after rehydration. **Food Chemistry**, 51:165–70.
- Vega Galvez, A., Lemus-Mondaca, R., Bilbao-Sainz, C., Fito, P., Andres, A., 2008. Effect of air drying temperature on the quality of rehydrated dried red bell pepper (*var. Lamuyo*). **Journal of Food Engineering**, 85 (1): 42-50.
- Verit, A., Yeni, E., Ünal, D., 2001. Tarihten günümüz ürolojisine kırmızı acı biber. **Türk Üroloji Dergisi**, 27:399-402
- Vidal-Aragón, M.C., Lozano, M. y Montero de Espinosa, V. 2005. Evolution of the aromatic fraction in red pepper for paprika during La Vera Region traditional drying process. **Journal Food Quality**, 28: 211-221.
- Vural, A., 2004. Diyarbakır ilinde tüketime sunulan bazı baharatların mikrobiyolojik kalitesinin araştırılması. **Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Derigisi**, 10(1):13-18.
- Yahia, E.M., Padilla, M.C., 1998. Changes in capsaicinoid during development, maturation and senescence of chillipeppers and relation with peroxidase activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 46, 2075–2079.
- Yelmen, B., Ustuner, T. and Ustuner, M., 2011. A study on microwave assisted drying characteristics of red pepper. **Scientific Research and Essays**, 6(1):23-34.

- Youssef, M.K.E., El-Bendary, S.M., El-Melegy, N.T. and Ahmed, R.M., 2010. Influence of gamma irradiation and microwave on the capsaicin and the volatile compounds of red chilli (*capsicum annum*). **Journal of Research in Specific Education-Mansoura University**, 16: 507-527.
- Xiao, Z.B. , Zhu, J.C., Feng, T. , Tian, H.X., Yu, H.Y. , Niu, Y.W. and Zhang X.M., 2011. Comparison of volatile components in Chinese traditional pickled peppers using HS-SPME-GC-MS, GC-O and multivariate analysis. **Natural Product Research**, 24(20): 1939-1953.
- Zimmermann M., Schieberle P., 2001. Important odorants of sweet bell pepper powder (*Capsicum annum* cv. *annuum*) differences between samples of Hungarian and Moroccan origin. **European Food Research and Technology**, 211 (3): 175-180.
- Ziino, M., Condurso, C., Romeo, V., Tripodi, G., Verzera, A., 2009. Volatile compounds and capsaicinoid content of fresh hot peppers (*Capsicum annum* L.) of different Calabrian varieties **Journal of the Science of Food and Agriculture** 89(5): 774-780.

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde, araştırmalarım ve tezimin yazımı süresince yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Yahya Kemal AVŞAR'a, jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren sayın Doç. Dr. Sebahatin ÇÜRÜK ve Doç. Dr. Zehra AYHAN'a tüm öğrenim hayatım boyunca maddî, manevî büyük fedakarlıklar yapan aileme ve her daim yanımda olan eşim Ayşegül'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Adana'da doğdum. İlk öğrenimimi aynı ilde, orta ve lise öğrenimimi Ankara'da tamamladım. Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünden, Gıda Mühendisi ünvanıyla mezun oldum. 2008 yılı Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimime başladım. 10 yıldır baharat sektöründe gıda mühendisi olarak hizmet vermekteyim.