



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

**KATIFAZ MİKROEKSTRAKSİYON VE YÜKSEK VAKUM DİSTİLYASYON
TEKNİKLERİ KULLANILARAK GELENEKSEL YÖNTEMLE KURUTULMUŞ
VE ENDÜSTRİYEL OLARAK İŞLENMİŞ İSOT BAHARATINDA AROMA
BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ**

FATMA ZEHRA KİPER

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
AĞUSTOS-2015**



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

**KATIFAZ MİKROEKSTRAKSİYON VE YÜKSEK VAKUM DİSTİLASYON
TEKNİKLERİ KULLANILARAK GELENEKSEL YÖNTEMLE KURUTULMUŞ
VE ENDÜSTRİYEL OLARAK İŞLENMİŞ İSOT BAHARATINDA AROMA
BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ**

FATMA ZEHRA KİPER

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

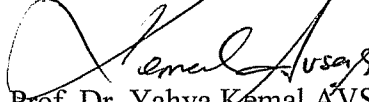
**HATAY
AĞUSTOS-2015**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATIFAZ MİKROEKSTRAKSİYON ve YÜKSEK VAKUM DİSTİLYASYON
TEKNİKLERİ KULLANILARAK GELENEKSEL YÖNTEMLE
KURUTULMUŞ ve ENDÜSTRİYEL OLARAK İŞLENMİŞ İSOT
BAHARATINDA AROMA BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ**

FATMA ZEHRA KİPER
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Yahya Kemal AVŞAR danışmanlığında hazırlanan bu tez 10/08/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Yahya Kemal AVŞAR
Başkan


Prof. Dr. Sebahattin ÇÜRÜK
Üye


Doç. Dr. Okan EŞTÜRK
Üye

Kod No: 858

Prof. Dr. Okan ŞENER
Enstitü Müdür V.

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 133

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.

10.08.2015

TEZ BİLDİRİMİ

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

Fatma Zehra KİPER

ÖZET

KATIFAZ MİKROEKSTRAKSİYON VE YÜKSEK VAKUM DİSTİLASYON TEKNİKLERİ KULLANILARAK GELENEKSEL YÖNTEMLE KURUTULMUŞ VE ENDÜSTRİYEL OLARAK İŞLENMİŞ İSOT BAHARATINDA AROMA BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada, geleneksel olarak güneş altında kurutulduktan sonra endüstriyel olarak işlenen İsotun uçucu bileşenler ve aroma profili farklı ekstraksiyon teknikleri (yüksek vakum distilasyonu-HVT ve katıfaz mikroekstraksiyon-SPME) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla Kahramanmaraş yöresi tescilli çeşitlerinden Maraş biberinden (*Capsicum annum* L.) üretilen İsot kullanılmıştır. İsot örnekleri solvent ekstraksiyonu, yüksek vakum distilasyonu (HVT), fraksiyonlama işlemlerinden geçirilerek veya katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) tekniği ile analize hazır hale getirilmiştir. Ekstraktlar gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GK-KS) ve gaz kromatografisi-olfaktometre (GK-O) ile analiz edilerek, uçucu bileşenler ve bunlar içerisindeki aroma aktif olanlar belirlenmiştir.

GK-KS ve GK-O kullanarak, HVT tekniği 54 uçucu ve 32 aroma aktif bileşik, SPME tekniği ile 32 uçucu ve 23 aroma aktif bileşen tespit edilmiştir. Uçucu bileşenlerden 25'i ortak bileşendir. Sonuçlar, İsotun aroma profilinin tek bir bileşikten ziyade birçok bileşenin katkıda bulunduğu komplike bir aromadan oluştuğunu ve bu profilin kullanılan tekniğe göre değiştiğini göstermektedir. Ancak, her iki teknik de, İsot profiline katkıda bulunan başlıca bileşenlerin kırmızı biberin olgunlaşması esnasından oluşan ester ve terpenler ile kurutulması ve İsota işlenmesi aşamasında maruz kaldığı ısı işlem neticesinde meydana gelen Maillard reaksiyonu ve Strecker parçalanması ürünlerinden (başlıca olarak pirazinler, piroller, furanlar ve asitler) oluştuğunu göstermektedir. Bu araştırmada, detaylı çalışmalar için HVT tekniği ve rutin çalışmalar için ise daha hızlı ve kolay uygulanabilir olması nedeni ile SPME tekniğinin kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

2015, 50 sayfa

Anahtar Kelimeler: isot, *Capsicum annum* L, aroma profili, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi, gaz-kromatografisi-olfaktometre

ABSTRACT

DETERMINATION OF VOLATILE AND AROMA ACTIVE COMPOUNDS OF İSOT SPICE USING DIFFERENT EXTRACTION TECHNIQUES (HIGH VACUUM DISTILLATION OR SOLIDPHASE MICROEXTRACTION)

This study aimed to determine the volatile and aroma active compounds of İsot using two different extraction techniques (high vacuum distillation or solidphase microextraction). For this purpose, İsot samples produced from a registered local red pepper called *Capsicum annum* L.) variety (Maraş pepper) were used. Extracts were analysed for volatile compounds by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and aroma active compounds by gas chromatography-olfactometry (GK-O), respectively.

Results showed that different extraction techniques yielded different volatile compounds and therefore different aroma profiles. By GC-MS and GK-O, 54 volatile compounds and 32 aroma active compounds by HVT technique and 32 volatile and 23 aroma active compounds by SPME technique were identified. Of the compounds identified, 25 were in common. Results indicated that İsot has an aroma profile which is affected by not only one specific compounds but a cocktail of compounds. These compounds were essentially originated from the ripening of fruit such as esters and terpenes, and from heat treatment that red pepper has been subjected to during drying and processing to İsot. Heat treatment causes the Maillard reaction and Strecker degradation yields pyrazines, pyrroles, furans and acids. Finally, it is advised that HVT extrcation technique should be used for in-depth aroma analysis while SPME is more suitable for rutin analysis due to its fast and effective nature.

2015, 50 pages

Key words: isot, *Capsicum annum* L, aroma profile, gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography-olfactometry

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde, araştırmalarım ve tezimin yazımı süresince desteğini ve engin sabrını esirgemeyen danışmanım sayın Prof. Dr. Yahya Kemal AVŞAR'a, tüm yaşamım boyunca bana maddi ve manevi her türlü destek veren babam Fahri KİPER ve annem Süheyla KİPER'e, kızkardeşlerim Kübra ve İrem KİPER'e teşekkürümü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1. Materyal	14
3.1.1. İsoot Örnekleri	14
3.2. Yöntem	14
3.2.1. Kromatografik Analizler	14
3.2.1.1. Örnek Hazırlama	14
3.2.1.2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizleri	18
3.2.1.3. Gaz Kromatografisi-Olfaktometri (GK-O) Analizleri	18
3.2.2. Uçucu Bileşiklerin Miktarının Belirlenmesi	19
3.2.3. Aroma Aktif Bileşiklerin Belirlenmesi	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	21
4.1. Farklı Teknikler (HVT ve SPME) İle İsoot Baharatının Uçucu Bileşenleri ve Miktarının Belirlenmesi	21
4.2. Farklı Teknikler (HVT ve SPME) İle İsoot Baharatının Aroma Profilinin Belirlenmesi	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.	İsot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT—nötral/bazik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin karekök alanları ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)	28
Çizelge 4.2.	İsot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT-asidik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin karekök alanları ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)	31
Çizelge 4.3.	İsot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT-nötral/bazik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin yüzde (%) alanları	32
Çizelge 4.4	İsot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT-asidik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin (%) alanları.....	35
Çizelge 4.5	İsot baharatının yüksek vakum ekstraksiyon (HVT) ile elde edilen nötral/bazik fraksiyonlarında gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile saptanan aroma-aktif bileşiklerin, koku tanımı, alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları	38
Çizelge 4.6.	İsot baharatının yüksek vakum ekstraksiyon (HVT) ile elde edilen asidik fraksiyonlarında gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile saptanan aroma-aktif bileşiklerin koku tanımı, alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları.....	39
Çizelge 4.7.	İsot baharatının katıfaz mikro ekstraksiyon (SPME) ekstraktlarında gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile saptanan aroma-aktif bileşiklerin alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	Örnek hazırlama aşamaları	15
Şekil 3.2	Yüksek vakum distilasyon aparatı	16
Şekil 3.3	Katıfaz (SPME) mikroekstraksiyon (SPME) aparatı	17
Şekil 3.4	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (HP6890, Agilent, USA)	17
Şekil 3.5	Gaz kromatografisi-olfaktometri (gk-o) cihazı	19
Şekil 4.1	HVT tekniği ile ekstrakte edilmiş isot biberi örneğinin nötral/bazik fraksiyonuna ait gc-ms kromatogramı.....	22
Şekil 4.2	HVT tekniği ile ekstrakte edilmiş isot biberi örneğinin asidik fraksiyonuna ait gc-ms kromatogramı.....	23
Şekil 4.3	SPME tekniği ile ekstrakte edilmiş isot biberi örneğinin ait gc-ms kromatogramı	24

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

AEDA	: Aroma Ekstraksiyon Dilüsyon Analizi (aroma extraction dilution analysis)
FDF	: Flavor Dilüsyon Faktörü (flavour dilution factor)
GC-MS	: Gaz kromatografisi - Kütle spektrometresi (gas chromatography - mass spectrometry)
GK-O	: Gaz kromatografisi-Olfaktometri (gas chromatography-olfactometry)
HVT	: Yüksek Vakum Distilasyonu (high vacuum transfer)
SPME	: Katıfaz mikroekstraksiyon (solidphase microextraction)
RI	: Alıkonma İndeksi (retention Indeks)

1. GİRİŞ

Solanaceae familyasının *Capsicum* cinsine ait olan kırmızı biber, milattan önce 7500 yıllarından beri Amerika kıtasında insan diyetinde yer almaktadır. Arkeolojik çalışmalar bu bitkinin Ekvator ülkesinin güneydoğu kesimlerinde 6000 yıldan daha fazla bir süredir tarımının yapıldığını ve Orta ve Güney Amerika’da tarımı ilk yapılan bitkilerden biri olduğunu göstermektedir (Bosland, 1996). *Capsicum* cinsine ait 38 tür (species) bulunmakta, ancak bunların sadece 6 tanesinin (*C. annuum*, *C. baccatum*, *C. frutescens*, *C. chinense*, *C. pubescens* ve *C. assamicum*) tarımı yapılmaktadır. Genetik çalışmalar da benzer şekilde bu altı biber türünün orjininin Meksika’dan Orta Amerika’ya ve Karayiplere kadar uzanan bir bölgede olduğunu göstermektedir (Ramchiary ve ark., 2014).

2013 yılı değerlendirmelerine göre, Türkiye 2159348 ton yeşil ve kırmızı biber üretimi ile Çin (15823000 ton) ve Meksika’dan (2294400 ton) sonra dünyada 3. sırada yer almaktadır (FAO, 2015). 1990 yılı üretimi esas alındığında, Türkiye’de biber üretimi 23 yıl içinde 2,4 kat artmıştır. Türkiye Ulusal İstatistik Kurumunun (2015) verilerine göre ise baharatlık kırmızı biber üretimi 2014 yılı itibarı ile 186291 ton civarında gerçekleşmiştir. Üretilen baharatlık kırmızı biberin %8-12’lik bir kısmının geleneksel baharatımız olan İsota işlendiği belirtilmektedir (Duman ve ark., 2009).

İsot, Güneydoğu illerimizde, özellikle Şanlıurfa ve çevresinde, yaygın olarak tüketilen yöresel bir baharattır. Şanlıurfa ve çevresinde yetiştirilen kırmızı biberin önce güneş altında kurutulup daha sonra ise torbalar içerisinde kızıştırılması ile üretilir. Uygulanan kurutma ve ısıl işlemin derecesine bağlı olarak başlangıçtaki kırmızı renk, mordan siyaha kadar koyulaşır. Bu aşamada ürünün sadece rengi değil, tat ve kokusu da değişir. Geleneksel olarak evlerde ev tüketimi olarak üretilen İsot, değişen yaşam koşulları nedeniyle talebin artması sonucu endüstriyel olarak da üretilmeye başlanmıştır (Tarla, 2011). Bugün, Güneydoğu mutfağı denilince İsot ilk akla gelen yöresel baharatlardan birisidir.

Bilindiği üzere, yöresel ürünler önemli bir kırsal kalkınma aracı olarak görülmektedir. Buradaki temel ilke, bir yöre ile ünlenmiş ürünü yasal koruma altına alarak ürüne olan talebi o yöreye aktarmak ve refah düzeyini artırmaktır. Coğrafi İşaretleme olarak da bilinen bu sistem, 1992 yılında Avrupa Birliğinde (Anonymous,

2015), 1995 yılında ise 555 sayılı Kanun Hükmünde karar ile Türkiye’de uygulamaya konulmuştur (Anonim 2015a). Dünya ölçeğinde başta Avrupa Birliği olmak üzere, birçok ülke yöresel ürünlerini taklitlerinden korumak için tescil ettirmeye çalışmaktadır. Yöresel ürünlerin dünya piyasalarında hak ettiği yeri alması için oriGIn adlı bir sivil inisiyatif de bulunmaktadır (<http://www.origin-gi.com>). Avrupa Birliğinde 54 milyar Avroluk bir yöresel ürün pazarı bulunmaktadır . Coğrafi işaretler kapsamında, Şanlıurfa Belediye Başkanlığı tarafından 2001 yılında İsoğ üretiminde kullanılacak Şanlıurfa biberi için menşe statüsünde Tescil Belgesi (No.33) alınmıştır (Anonim 2015b).

Bir ürünün Coğrafi işarete konu olması için o ürünün kendisine has ayırtedici özelliklerin ortaya konması gerekir. İsoğ biberinin üretimi esnasında uygulanan “kurutma ve kızdırma/yanma” işlemleri sonucunda oluşan Maillard reaksiyonu ürünleri nedeniyle tat ve kokunun (Tarla, 2009) ve rengin değiştiği (Engin, 2012) ve böylece benzer ürünlerden farklılaştığı ve kendisine ait duyuşal özellikler kazandığı gösterilmiştir.

Bilindiği üzere tat ve koku gıda maddelerinin ayırt edici özelliklerinden en önemlileridir. Kırmızı biberin uçucu bileşikleri ve aroma aktif bileşikleri üzerinde araştırmalar bulunmasına karşın, İsoğ baharatı üzerinde bu tür çalışmalar yok denecek kadar azdır. Her ne kadar yüksek vakum tekniği ile endüstriyel olarak üretimi gerçekleştirilmiş İsoğ baharatının uçucu bileşenleri ve aroma aktif bileşikleri yüksek vakum distilasyon tekniği ile belirlenmiş ise de (Tarla, 2011), kullanılan ekstraksiyon tekniğine bağlı olarak aroma profilinde farklılıklar tespit edilebilmektedir. Şöyle ki; gıdalarda aroma maddelerinin ekstraksiyonu, izolasyonu ve saptanması ile ilgili olarak değişik teknikler geliştirilmiştir (Bosset ve Gauch, 1993; Mariaca ve Bosset, 1997; Deibler ve ark., 1999). Bu teknikler beş ana grup altında toplanmaktadır. Bunlar:

- Sıvı-sıvı veya sıvı katı ekstraksiyonu
- Süperkritik sıvı ekstraksiyonu (karbondioksit kullanarak) (SSE)
- Buhar distilasyonu (BD)
- Yüksek vakum distilasyonu (moleküler distilasyon) (YVD)
- Statik ve dinamik tepeboşluğu analizleri (ST, DT)
- Eş zamanlı distilasyon ve ekstraksiyon (SDE)

Her tekniğin birbirlerine karşı avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır (Reineccius, 1994). Bu nedenle aroma çalışmalarında en az iki teknik ile çalışılmasına

gerek duyulur. Dolayısı ile bu araştırmada uygulanan ekstraksiyon teknikleri arasında statik ve dinamik tepe boşluğu uçuculuğu yüksek olan molekülleri ekstrakte ederken, yüksek vakum distilasyon tekniği uçuculuğu yüksek olan moleküllerin yanında uçuculuğu orta ve düşük olan moleküllerin de ekstraksiyonuna imkan verir. Mazida ve ark. (2005), katıfaz mikroekstraksiyon tekniğinin ticari acı biberlerin kalitesinin belirlenmesinde diğer yöntemlere karşı kullanılacağını belirtmişlerdir.

Ülkemizde kırmızıbiberi konu alan 6 doktora ve 32 yüksek lisans olmak üzere toplam 38 tez yaptırılmıştır. Bu tezler içerisinde 2 tanesi İso baharatı ile direkt olarak ilgilidir (Tarla, 2011; Engin, 2012). Dolayısı ile Coğrafi işaretlemeye konu olan yöresel ürünler üzerinde, ayırt edici özelliklerine yönelik daha fazla bilimsel araştırmaya ihtiyaç vardır.

İsotun endüstriyel üretiminde iki farklı kaynaktan hammadde elde edilen hammadde kullanılmaktadır. Firmalar ya üreticiler tarafından geleneksel olarak güneş altında kurutulmuş biber meyvelerini almakta ve İso işlemekte ya da yaş biber meyvesi alıp endüstriyel olarak kurutup stoklamakta, ihtiyaç duyulduğunda İso işlemektedir. Vural (2011) tarafından endüstriyel olarak kurutulup yine endüstriyel olarak ve İso işlenen örnekler analiz edilmiştir. Bu çalışmada ise, Şanlıurfa, Gaziantep ve Kahramanmaraş yöresinde geleneksel olarak kurutulan ancak endüstriyel olarak işlenen ve bölge ekonomisinde öneme sahip olan İso baharatının üretimi esnasında ortaya çıkan uçucu moleküllerin iki farklı teknik (katıfaz mikroekstraksiyon-SPME ve yüksek vakum distilasyon-HVT) ile izole edilip, uçucu bileşiklerin ve aroma profilinin ortaya konmasına ve karakteristik aroma aktif maddelerinin ve bunların toplam aroma üzerine olan etkilerinin belirlenmesine çalışılacaktır. Böylece, farklı teknikler ile İsotun aroma profili ortaya konmaya çalışılacaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ingham ve ark. (1993), *Capsicum frutescens* tohumlarının olgunlaşma öncesi ve sonrası uçucu bileşiklerini araştıran dinamik tepe boşluğu ekstraksiyon tekniği kullanarak 80 pik tespit etmiş ve bunların 65 ni tanımlanmıştır. Belirlenen uçucu bileşiklerin, alkoller, aldehitler, ketonlar, esterler, hidrokarbonlar ve furanlardan oluştuğunu tespit etmişlerdir.

Luning ve ark. (1994), dinamik tepeboşluğu ekstraksiyon tekniği kullanarak, Hollanda'da ticari olarak satışa sunulan Mazurka biber çeşidinin yeşil, renk dönümü ve tam olgun (kırmızı) dönemlerinde aroma oluşumunu takip etmişlerdir. Farklı biberler üzerinde yapılan analizler meyvenin yeşil döneminde 2,3-butandion, 1-penten-3-on, hekzanal, 3-karen, (Z)-beta-ocimen, oktanal ve 2-isobutil-3-metoksipirazin bileşiklerinin ortak olduğunu; ancak, olgunlaşma ile bu bileşiklerin birçoğunun azaldığını ve kaybolduğunu tespit etmişlerdir. Öte yandan (E)-2-hekzenol bileşiğinin meyvenin renk dönümü ve boyunca yüksek miktarda kaldığını ve aromaya “tatlı koku” olarak katkıda bulunduğunu göstermiştir.

Luning ve ark. (1995a), aynı çeşit üzerinde (*Capsicum annuum* cv. Mazurka) yapılan diğer bir araştırma ise olgunlaşma dönemin boyunca biber meyvelerinde lipoksigenaz aktivitesinin 100% lerden %70 lere düştüğünü, bundan dolayı da doymamış yağ asitlerinden kaynaklanan uçucu bileşiklerin kompozisyonunun değiştiği görülmüştür. Biberlerin kurutulması esnasında bir yandan taze biberlerde bulunan bazı uçucu bileşiklerin miktarı azalmakta veya tamamen kaybolmakta iken, bir yandan da sıcaklığın etkisi ile yeni bileşikler oluşmakta, kimi bileşikler de biberde kısmen muhafaza edilmektedir.

Luning ve ark. (1995b), tarafından yapılan gaz kromatografik 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. Sıcak hava ile kurutulması esnasında oksidasyon ürünleri olan 4-okten-3-on, (E)-2-heptenal, (E)-2-oktenal, (E,Z) ve (E,E)-2,4-heptadienal, dekanal, ve (E)-2-nonenal bileşiklerinin oluştuğunu yada arttığını tespit

etmişlerdir. Belirlenen 2-metilpropanoik asit 2-/3-metillbutanoik 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.

Lunning ve ark. (1995c), dolmalık biberlerin (*Capsicum annuum*) sıcak hava ile yapılan kurutması sonucunda yaptıkları diğer bir çalışmada, yukarıdaki sonuçlara benzer bir şekilde kurutma esnasında (Z)-3-hexenal, 2-heptanon, (Z)-2-hekzenal, (E)-2-hekzenal, hekzanol, (Z)-3-hekzanol, (E)-2-hekzenol ve linalool bileşiklerinin miktarlarının azaldığını tespit etmişlerdir. Kurutulmuş ürünlerin tekrar hidrate edilmesinde ise ürünü karakterize eden aroma tanımlarının değiştiğini rapor etmişlerdir.

Cremer ve Eichner (2000), kırmızı baharatlık toz biberin (*Capsicum annuum*) ısıtılması sırasında meydana gelen Maillard reaksiyonu, hidrolitik reaksiyonlar ile yağ asitleri ve karetoenoidlerin oksidatif reaksiyonlar sonucu kalitede meydana gelen azalmaları çalışmışlardır. Tepeboşluğu katıfaz mikroekstraksiyon tekniği ile yapılan çalışmada, yukarıda bahsedilen reaksiyonlar sonucu oluşan Strecker aldehitleri, aseton ve metanol oluşumunun yalancı-sıfır-derece reaksiyon (pseudo-zero-order) kinetiğini izlerken, dimetilsulfit oluşumu birinci derece reaksiyon kinetiği ile karakterize edilmiştir. Hekzenal ve 6-metil-5-hepten-2-on'un ısıtma işlemi ile oluştuğu gösterilir iken, 6-metil-5-hepten-2-on varlığı biberlerin likopen içerdiğini göstergesi olarak rapor edilmiştir.

Zimmermann ve ark. (2001), renk kalitesi açısından dünyanın en iyi iki biberi olarak kabul edilen; Macar tatlı dolmalık toz biberinde (HBP) ve Fas toz tatlı biberinde (MBP) sırasıyla 35 ve 42 koku aktif bileşik tespit etmiştir. Bu bileşikler arasından 33 aroma aktif olarak belirlenmiştir. 33 aroma aktif uçucu bileşik arasından da aroma seyretilme analizi ile özellikle 5 bileşiğin - β -iyonon (menekşemsi), 4-hidroksi-2,5-dimetil-3(2H)-furanon (furaneol; karamelimsi), 3-hidroksi-4,5-dimetil-2(5H)-furanon (sotolon; baharatamsı), 2- ve 3-metilbütanoik asitin- en yüksek koku aktivitesine sahip olduğunu belirlenmiştir. Bu bileşikler her ne kadar her iki örnekte de tespit edilmiş ise de, her iki biber arasındaki 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.

Kocsis ve ark. (2002), eş zamanlı ekstraksiyon distillasyon tekniği kullanarak öğütülmüş 11 tatlı ve 2 acı Macar kırmızı biberi (*Capsicum annuum*) çeşitlerinde yaptıkları uçucu bileşen analizinde, 197 uçucu bileşik tespit etmişlerdir. Sonuçlar, acı biberlerin tatlı olanlardan daha aromatik olduğu ve daha fazla sayıda ve miktarda uçucu bileşik içerdiğini göstermiştir.

Van Ruth ve ark. (2003), Dinamik tepe boşluğu ekstraksiyonu ile birlikte üç gaz kromatografik (GK-O, GC-FID ve GC-MS) ve iki kütle spektrometresi (APCI-MS ve PTR-MS) kullanılarak yapılan ve dolmalık biberlerin aroma profilinin belirlendiği çalışmada 63 uçucu bileşik tespit etmişlerdir. Ancak, bu bileşiklerden sadece 11'nin aroma aktif olduğu, 3-metilbutanalın kurutulmuş kırmızı dolmalık biberlerde en yüksek miktarda bulunan bileşik olduğu ve bunu 2-metilbutanalın takip ettiği saptanmıştır. Kullanılan teknikler arasında ise aroma aktif bileşiklerin miktarının belirlenmesinde GC-MS, GC-FID ve PTR-MS arasında önemli bir farklılık bulunmaz iken, APCI-TOFMS'in diğer örneklerden önemli derecede varyasyon gösterdiği bildirilmiştir.

Simian ve ark. (2004), Kırmızı ve yeşil dolmalık biber ekstraktlarının uçucu ve aroma bileşenlerinin belirlenmesi ile yapılan çalışmaları esnasında ilk kez 2-heptatiyolün varlığı gösterilmiştir. Aromatik olarak sülfür, soğanımsı veya sebzemsi olarak tanımlanan kokusu ile 10 µg/L düzeyinde bile ortonazal olarak belirlenebildiği bildirilmiştir.

Hayoğlu ve ark. (2005), Yapılan çalışmalarda geleneksel ve endüstriyel yöntemler ile üretilmiş isot baharatının kimyasal bileşimleri karşılaştırılmıştır. Araştırmacılar genel bileşim yönünden endüstriyel ve geleneksel isotlar arasında bir fark olmadığını; ancak, endüstriyel isotların daha yüksek ekstrakte edilebilir renk ve acılık değerlerine sahip olduğunu saptamışlardır.

Mazida ve ark. (2005), taze kırmızı acı biberin (*Capsicum annum* var *annum* cv. Kualı) üç olgunlaşma (yeşil, turuncu ve kırmızı) döneminde, aroma maddeleri oluşumunu katıfaz mikro ekstraksiyon tekniği ile takip ettikleri çalışmada, 6 ana bileşiğin (hekzenal, 2-izobütil-3-metoksipirazin, 2,3-bütandion, 3-karen, t-2-hekzenal ve linalool) aromada başlıca rol oynadığını ancak olgunlaşma süresince miktarlarında değişimin gerçekleştiği saptanmıştır. Hekzenal (çimen aroması) ve 2-isobütil-3-metoksipirazin (yeşil biber aroması) miktarı olgunlaşma boyunca azalırken, tatlı ve meyvemsi aromadan sorumlu olan 2,3-bütandione, 3-karen, trans-2-hekzenal ve linalool

olgunlaşma boyunca artış göstermiştir.

Vidal Aragon ve ark. (2005), “Paprika of La Vera” coğrafi tescilli almış İspanyol “Jaranda” çeşidinin geleneksel olarak kapalı alanlarda meşe dumanı ile kurutulması ve daha sonrasında öğütülmesi ile elde edilen kırmızı biberdir. Dinamik tepeboşluğu tekniği ile analiz edildiğinde, 96 uçucu bileşik tespit edilmiştir. Kurutma esnasında 55 bileşiğin miktarlarının önemli oranda değiştiği belirlenmiştir. 6 bileşik (karbondiulfit, 2-metilfuran, oktanal, sineol, nonanal, 2-metkoksi-3-(2-metilpropil) pirazin) kurutma sonunda kaybolur iken, 3-hidroksi-2-bütanon, 3-metilbutanal, 2,3-butandion, 1,3-butandiol ve 2,3-butandiolün miktar olarak kurutma sonunda en çok tespit edilen bileşikler olduğu saptanmıştır.

Cardeal ve ark. (2006), katıfaz mikro ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilen uçucu bileşiklerin iki boyutlu gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi teknikleri (GCXGC-FID, GC-G/qMS, GCxGC/TOFMS) ile analizinde 13 farklı biber çeşidinde 300ün üzerinde bileşik belirlemişlerdir. Araştırmada GCxGC/TOFMS tekniğinin diğer tekniklerden 5 kat daha fazla pik ürettiği saptanmıştır. İki boyutlu gaz kromatografi tekniğinin moleküler seperasyondan daha iyi sonuçlar verdiği ve aroma çalışmalarına önemli katkılar sunacağı tavsiye edilmiştir.

Pino ve ark. (2006), Habanero acı biberinin (*Capsicum chinense* Jack. cv. Haberno) iki olgunlaşma aşamasında (biberlerin yeşil olduklarında ve turuncu renge döndüklerinde) yapılan gaz kromatografik analizler, 102 uçucu bileşiğin varlığını göstermiştir. Bu bileşiklerin çoğunluğu ortak olarak tespit edilmiştir. Bunlar arasında (E)-2-hekzenal, hekzil 3-metilbütanoat, (Z)-3-hekzenil-3-metilbütanoat, hekzil pentaoat, 3,3-dimetilsiklohekzanol ve hekzanoik asit en fazla oranda bulunan bileşiklerdir. Esterlerin miktarca yüksek oranda olmaları ve meyvemsi aromaya katkıda bulunurken, pirazinlerin, özellikle 2-isobütil-3-metokspirazin, çok az miktarda olmalarına karşın önemli derecede “yeşil biber aromasına” katkıda bulundukları belirlenmiştir. Araştırmada olgunlaşma aşamasında bazı uçucu bileşiklerin ((E)-2-hekzenal ve (Z)-3-hekzanol) önemli derecede azalırken, bir kısım bileşiğin de (E-2-hekzenol) arttığı gözlenmiştir.

Sousa ve ark. (2006), *Capsicum chinense* biber türünün kırmızı, sarı ver mor çeşitlerinin uçucu bileşiklerine göre gruplandırılması ile ilgili çalışmada katıfaz mikroekstraksiyon tekniği ile toplam 34 bileşik duyuşsal olarak belirlenmiştir.

İstatistiksel analizler, bu bileşiklerden hekzil pentanoat, tetradekan ve humulen adlı bileşiklerin mor çeşit ile 4,11,11-trimetil-8-metilen-bisiklo[7,2,0]undek -3-en bileşiğinin ise kırmızı biber ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Ancak, sarı çeşit diğerlerine nazaran çok daha fazla bileşik ile karakterize edilmiştir.

Cadwallader ve ark. (2007), gaz kromatografik çalışmalar, Latin Amerika mutfağının popüler malzemelerinden tütülenmiş ve baharatımsı kokusu ile karakterize edilen Chipotle biberinin aromasının, taze biberden kaynaklanan bileşiklerden (2-izobutil-3-metoksifenol, linalool, ve lipoksigenaz enzimi ürünleri), tütülenme aşamasında oluşan bileşiklerden (fenol, guaiakol, ve syringol derivatları) ve kurutma esnasında meydana gelen Maillard ve Strecker parçalanması ürünlerinden (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) oluştuğunu göstermiştir.

Kim ve ark. (2007), sağlıklı ve hastalıklı biberlerin (*Capsicum annuum* L.) uçucu bileşikleri üzerinde yaptıkları çalışmada; 96 bileşik belirlediklerini, bunlardan 17'sinin sağlıklı biberlerde, 49'unun doğal olarak enfekte edilmiş biberlerde, 67'sinin ise suni olarak enfekte edilmiş biberlerde bulunduğunu belirlemişlerdir. Asetik asit ve 2-furanmetanolün hem sağlıklı hem de hastalıklı biberlerde başlıca uçucu bileşen olduğu bildirilen çalışmada, indol türevlerinin (1H-indole, 4 metilindol ve 1-etilindol), biberlerde *Colletotrichum* spp.'nin oluşturduğu enfeksiyondan kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Pino ve ark. (2007), Meksika'nın Yucatan bölgesinde üretilen 10 Habanero tipi biber çeşidi ile eş zamanlı distilasyon ve ekstraksiyon tekniği ile yapılan çalışmalar da 63 ana bileşen belirlenmiş ve çeşitler arasında uçucu bileşikler bakımından farklılıklar olduğu gösterilmiştir. Turuncu ve kahverengi olan çeşitlerin kırmızı çeşitlerden daha yüksek oranda meyve aromasına sahip esterler içerdiği saptanmıştır. Turuncu ve kahverengi çeşitlerde saptanan 2-isobutil-3-metoksipirazin bileşiğinin karakterisitik yeşil biber aromasından sorumlu olduğu belirtilmiştir.

Forero ve ark. (2008), *Capsicum annuum* L. var. *glabriusculum*'da iki olgunlaşma aşamasında (yeşil ve kırmızı) eş zamanlı distilasyon ve ekstraksiyon tekniği ile elde edilen distilatların yapılan gaz kromatografik analizleri, 140 uçucu bileşiğin varlığını göstermiştir. Uçucu bileşikler içinde hekzil izopentanoat, hekzil 2-

metilbütanoat, limonen, hekzil izohekzanoat, (E)-2-hekzenal, isopentil isopentanoat ve (Z)-3-hekzenil izopentanoat major bileşen olarak tespit edilmiştir. Olgunlaşma boyunca uçucu bileşenlerin büyük bir kısmının azaldığı gözlenmiştir. Genel olarak, yeşil acı biberler kırmızı biberlerden daha yüksek miktarda ester varlığı ile karakterize edilmiştir.

Jang ve ark. (2008), Kore'nin geleneksel fermente gıdalarından olan Kimchi üretiminde kullanılan yeşil acı biberlerin (*Capsicum annuum* L.) vakum altında buhar distilasyonu ile elde edilen distilatlarının sıvı-sıvı ekstraksiyon ile elde edilen ekstratlarının analizinde, 12 bileşik rapor edilmiştir. Bu bileşikler arasında 4-metoksifenol, etilhekzadeknoat, hekzenal ve izopulegolün miktar olarak başlıca uçucu bileşikleri oluşturduğu ve belirlenen bileşiklerin biberin kırmızı hallinden farklı olduğu bildirilmiştir.

Duman ve ark. (2009), isotun geleneksel ev tipi ve endüstriyel üretimini derleyerek, isot üretimi esnasında meydana gelmesi olası biyokimyasal reaksiyonlar tartışılmışlardır. Özellikle karetonoidlerin isot üretiminde en çok etkilenen bileşenlerden olduğunu belirtmektedirler.

Liu ve ark. (2009), eş zamanlı distilasyon ve ekstraksiyon tekniği kullanılarak, olgunlaşma sürecinde uçucu bileşiklerin takip edildiği çalışmada, yerli Çin acı biberi Zun-yi'de (*Capsicum frutescens*) olgunlaşmanın ilk aşamalarında biberlerin yeşil olduğu aşamada 40 bileşik, biberlerde renk dönümünün olduğu aşamada 53 bileşik ve olgunlaşmanın tamamlandığı ve biberlerde rengin kırmızı olduğu aşamada 65 bileşik saptanmıştır. Olgunlaşma boyunca aldehitlerin ve ketonların miktarında artış, alkollerin ve esterlerin miktarında azalma, aromatik bileşiklerin ise tamamen kayboldukları gözlenmiştir.

Ziino ve ark. (2009), tepeboşluğu katıfaz mikro ekstraksiyon tekniği kullanılarak, İtalyan taze Calabrian acı biber (*Capsicum annuum* L.) çeşitlerinde (Naso di cane, Vulcan, Corno di capra, Cillegino, Sigaretta, Amando) 64 uçucu bileşik belirlenmiştir. Belirlenen bileşiklerin büyük bir kısmının 4 kimyasal gruba (alkoller, aldehitler, terpenler ve alifatik dallı-zincirli hidrokarbonlar) ait oldukları belirlenmiştir. Çeşitler arasında en az uçucu bileşik miktarına Naso di cane çeşiti sahip olur iken, karakteristik yeşil biber aromasının bütün çeşitlerde 2-isobutil-3-metokspirazinden kaynaklandığını göstermişlerdir.

Liu ve ark. (2010), Aynı teknik (eş zamanlı distilasyon ve ekstraksiyon) ve aynı

varyete (*Capsicum annuum* L. var. *longum* Sendt) ile araştırma yapan diğer bir grup araştırmacı olgunlaşmanın farklı aşamalarında toplam 81 farklı uçucu bileşik belirlemişlerdir. Bu bileşiklerden 22'si biberlerin yeşil oldukları dönemde, 44'ü ise olgunlaşma döneminde, 61'i ise olgunlaşmanın tamamlanıp biberlerin tamamen kırmızıya döndükleri dönemde belirlenmiştir. Hekzenal, 2-hekzenal ve 2-metil-hekzil propanoat olgunlaşmanın başında, 2-pentanol geçiş döneminde, 3-hekzen-1-ol ise tam olgunlaşma döneminde miktarca en fazla olan bileşikler olarak belirlenmişlerdir.

Rodriguez-Burruezo ve ark. (2010), coğrafi kökenleri farklı biber çeşitlerinde (*annum*, *chinense*, *frutescens*), tepeboşluğu mikroekstraksiyon tekniği kullanılarak 300'den fazla uçucu bileşik belirlenmiştir. Esterlerin ve terpenoidlerin başlıca grubu oluşturduklarının saptandığı çalışmada, nitrogen ve sülfür içeren bileşikler, fenol türevleri, norcaretenoidler, lipoksigenaz türevleri, karboniller, alkoller ve diğer hidrokarbonlar minör bileşenleri oluşturmuştur. Koklama testleri, belirlenen uçucu bileşiklerden 23 ünün koku aktif olduğunu göstermiştir. *C. chinense* ve *C. frutescens* çeşitleri meyveli/egzotik aromalı olarak tanımlanmış, çeşitli esterler ve iyononların bu aromaya katkıda bulundukları gösterilmiştir.

Youssef ve ark. (2010), Mısır'da üretilen kırmızı biberlerin gamma ve mikrodalga ile mumamele edilmesi esnasında meydana gelen değişimlerin gaz kromatografisi tekniği ile incelendiği çalışmada, 44 uçucu bileşenin varlığı saptanmıştır. Her iki uygulama sonrasında heptadekan, tetrametilhekzadekan ve oktadekan, esterler ve fenolik bileşikler tamamıyla ortamdan kaybolduğu belirtilmiştir.

Quijano ve Pino (2010), Kolombiya'da yetiştirilen *Capsicum frutescens* çeşitlerinde (*Cesari amarillo*, *Cesari morado*, *Pajarito*) toplam 172 uçucu bileşik tespit etmişlerdir. *Cesari amarillo* ve *Cesari morado* çeşitlerinde majör bileşikler olarak izohekzil izohekzanoat, izohekzil izovalerat, ve izohekzil 2-metilbutirat belirlenirken, *Pajarito* çeşidinde izohekzil izovalerat ve hekzil izovalerat majör bileşen olarak rapor edilmiştir.

Xiao ve ark. (2010), geleneksel fermente Çin biberinde tepeboşluğu katıfaz ekstraksiyon tekniği ile toplam olarak 64 bileşiğin (7 asit, 6 alkan, 14 alkol, 9 ester, 11 terpen, 3 aldehit, 5 keton, 7 fenol ve 5 diğer) varlığı gösterilmiştir. Ancak 64 bileşiğin 45 tanesinin aroma aktif olduğu ve koklama portunda belirlendiği çalışmada, asetik asit, etanol, 1-propanol, L-linalool, hekzil 2-metil bütirat ve hekzil pentanoatın miktarlarını

yüksek hem de düşük aroma eşik değerinden dolayı son ürünün aromasında önemli rol oynadığı tespit edilmiştir.

Gahungu ve ark. (2011), Afrika ülkesi Burundi’de Pili Pili Mbuzi (keçi biberi) olarak bilinen Scoth Bonnet acı biberinin esansiyel yağında yapılan gaz kromatografik çalışmalarda, 26 ester, 4 alkan, 9 alkol, 15 terpenoid, 2 keton, 3 aldehit, 8 asit, 1 diğer olmak üzere 68 uçucu bileşik belirlenmiştir. Meyvemsi aromaya sahip esterlerin majör grubu oluşturduğu bildirilmiştir.

Pino ve ark. (2011), Küba’da yetiştirilen taze Cachucha biberlerinin (*Capsicum annum* Jacq.) 3 çeşidinde (Aji angolano, Cachucha crillo-P 3198, Cachucha crillo-P3227), çeşitler arasında uçucu bileşen profili bakımından farklılık olduğu rapor edilmiştir. 136 uçucu bileşiğin belirlendiği çalışmada, hekzil izopentaonoat, hekzil 2-metilbütanoat, 3,3-dimetilsikloheksanol, α -himaçelen ve germakren D majör bileşen olarak rapor edilmiştir. Esterlerin en büyük grubu oluşturdukları çalışmada, esterleri sırasıyla terpenoidler, alifatik alkoller, aldehitler ve ketonlar izlemiştir.

Kollmannsberger ve ark. (2011), iki And türüne ait kırmızı biberlerde (aji (*Capsicum baccatum*) ve rocoto (*Capsicum pubescens*)) tepeboşluğu katıfaz mikro ekstraksiyon tekniği kullanılarak, 200’ün üzerinde uçucu bileşik tespit etmişlerdir. Bu bileşiklerden 150’sinin hem aji hem de rocoto çeşitlerinde ortak olduğu saptanmıştır. Ancak, *Capsicum chinense*’nin kontrol olarak kullanıldığı çalışmada, sadece 19 bileşiğin aroma ile ilintili olduğu ve çeşitlerin aroma özellikleri arasında farklılıkların bulunduğu gözlenmiştir. Olfaktometrik çalışmalar, *C. chinense*’nin güçlü meyvemsi/ekzotik aromasının etil-4-metilpentoat gibi esterler ile α -ionon gibi norkaretenoidlerden ve hidrokarbon ektokarpenden kaynaklandığını; *C. pubescens*’in aromasının, substitüe 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) oluştuğunu göstermiştir.

Junior ve ark. (2011), tepeboşluğu katıfaz mikroekstraksiyon tekniğinde 5 farklı fiber (DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS, PDMS, DVB/PDMS, CW) kullanarak uçucu bileşiklerini ekstrakte ettikleri taze acı biberlerde, en iyi ekstraksiyonun DVB/CAR/PDMS fiber ile en düşük ekstraksiyonun ise CW fiber kullanıldığında gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Düşük CW fiberin polar karakterinden dolayı sınırlı ve

seçici olarak ekstraksiyon yaptığı belirtilen araştırmada, toplam olarak 83 bileşik tespit edilmiş ve çalışmada baskın bileşiklerin esterlerden oluştuğu gözlenmiştir.

Tarla (2011), İsotta uçucu bileşik ve aroma profili ile ilgili ülkemizdeki en kapsamlı çalışma, tarafından gerçekleştirilmiştir. Yüksek vakum distilasyon tekniği kullanılarak tarladan (taze biber) mamül maddeye kadarki evrelerde (kurutma ve isota işleme) uçucu bileşen ve aroma aktif bileşen profili belirlenmeye çalışılmıştır. Araştırmada, uçucu bileşiklerde en önemli değişimlerin kırmızı biberin kurutulması ve isota işlenmesi aşamasında meydana geldiği gözlenmiştir. Bu değişimler aroma profiline de yansımış, başlangıçta kırmızı biberde görülen “taze biber” aroması giderek kaybolmuş, yerine “kavrulmuş, karamelize ve asidik” karakter hakim olmuştur. Üretim ensansında meydana gelen Maillard reaksiyonu ve Strecker parçalanması ürünlerinin (pirazinler, piroller, tiazoller) ve uçucu organik asitlerin aromada başlıca rol oynadığı belirlenmiştir.

Engin (2012), ise laboratuvar koşullarında geleneksel ve endüstriyel üretimin simüle edildiği isot baharındaki kimyasal ve biyokimyasal tepkimeleri takip etmişlerdir. Araştırmada, isot oluşum aşamasında pH değerinde bir azalma ancak asit değerinde bir artış gözlenmiştir. L^* , a^* , b^* değerlerinde dalgalanmalar, ASTA renk değerinde bir artış, fenolik madde ve kapsaisin miktarlarında artış, C vitamini değerinde ve antioksidan kapasitesinde kısmi bir azalma ve enzimatik olmasyan kararına indeksinde bir artış gösterilmiştir.

Cuevas ve ark., (2015), Dünyadaki en acı ve aromatik biber olarak bilinen Habanero biberinin (*Capsicum chinense* Jacq.) tepe boşluğu katıfaz mikroekstraksiyon tekniği ile toplam olarak 53 uçucu bileşik belirlenmiştir. (Z)-3-hekzenil izopentanoat, (E)-2-nonenal, 2-metoksi-3-izobütilpirazin ve oksasiklotridekan -2-on gibi bileşikler Habanero biberinde tespit edilemez iken, olgunlaşma boyunca (E)-2-hekzenal ve (Z)-3-hekzanol miktarlarında azalma, (E)-2-hekzenol ve 4-metilhekzanol miktarlarında artış gözlenmiştir.

Türk Patent Enstitüsü (anonim 2015), kaynaklarına göre isot üretimi ülkemizde geleneksel ve endüstriyel olmak üzere iki şekilde üretilir. Geleneksel isot üretiminde Şanlıurfa yöresine has dolmalık, kırmızı acı biber kullanılır. Toplanan biberler yıkanırken, kontamine olmuş veya yeşil olan 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. 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

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. İsoot Örnekleri

Araştırmada kullanılan taze Maraş biberi (*Capsicum annum* L.), Eylül-Kasım 2010 tarihleri arasında Gaziantep ili İslahiye ilçesinde Ölmez Tarım Ürünleri ve Baharat Kurutma tesisinden (İslahiye-Gaziantep) temin edilmiştir. Yörede Maraş biberi olarak bilinen ve geleneksel şekilde güneş altında kurutulan kırmızı biberler endüstriyel yöntemle İsoot baharatına (4 parti) üretilmiştir ve her partiden 2 kg numune alınmıştır. İsoot örnekleri etiketlenmiş, cam kavanozlar içerisinde laboratuara getirilmiş, kimyasal analizler yapılınca kadar -18°C’de muhafaza edilmiştir.

3.2. Yöntem

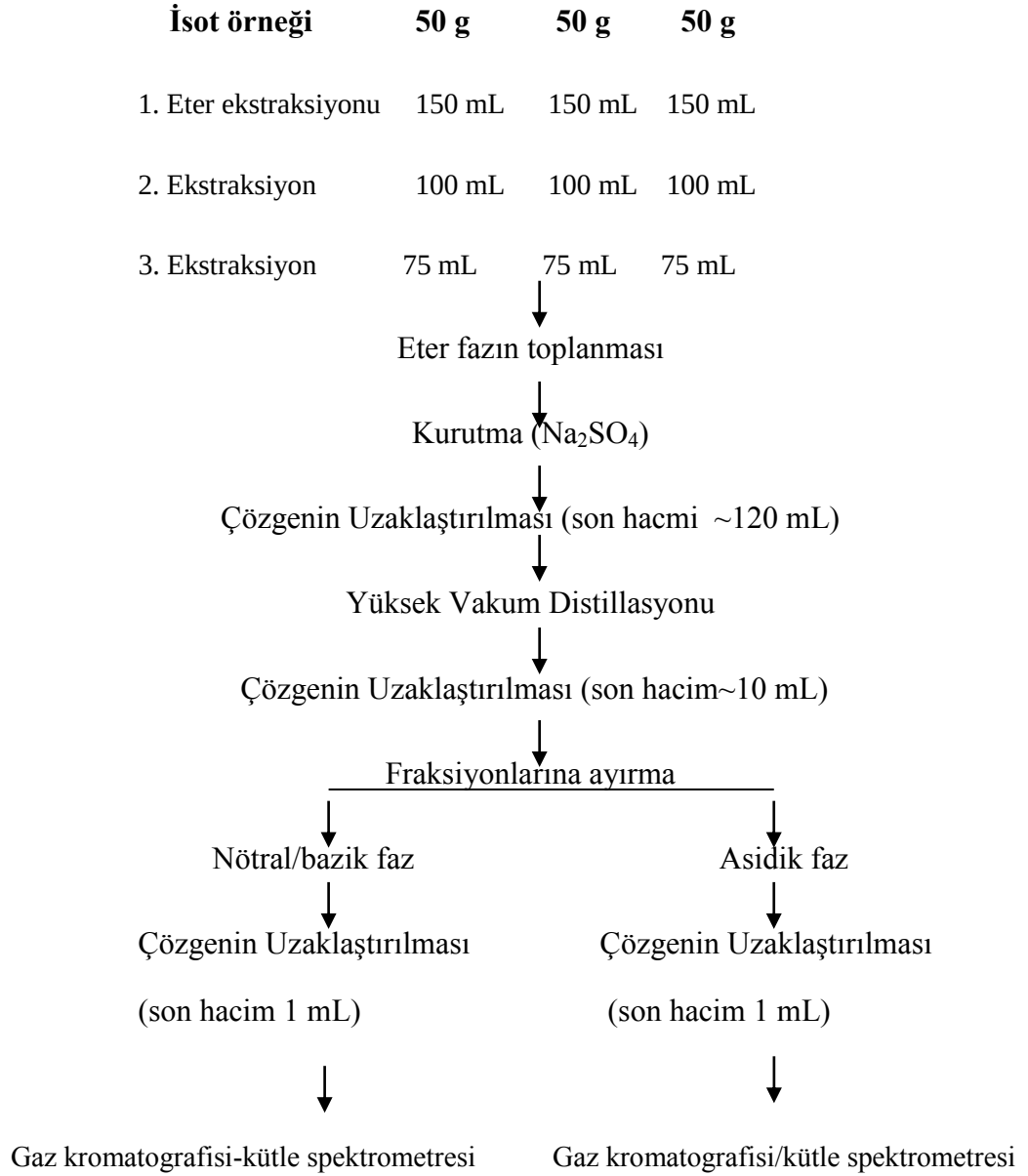
3.2.1. Kromatografik Analizler

3.2.1.1. Örnek Hazırlama

a. Direkt solvent ekstraksiyonu ve yüksek vakum distilasyonu: Bu araştırmada aşağıda işlem aşamaları gösterilen örnek hazırlama protokolü izlenmiştir (Şekil 3.1.). 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 (50 µL 2-metilpentanoik asit +50 µL 2-metil-3-heptanon/5 mL metanol) katılmış olan 450 mL 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 hacim yaklaşık 120 mL’ye düşürülmüştür.



Şekil 3.1. Örnek hazırlama aşamaları.

İsot örneklerinde bulunan uçucu bileşenler yüksek vakum düzeneği kullanılarak Karagül-Yüceer ve ark. (2002) göre elde edilmişlerdir (Şekil 3.2). 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.



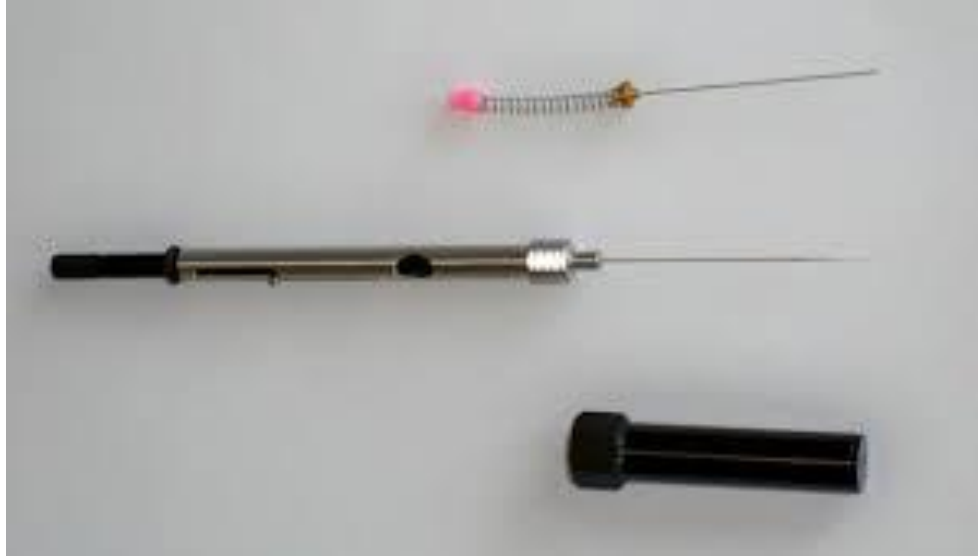
Şekil 3.2. Yüksek vakum distilasyon aparatı.

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

Biber veya isot ekstraktı 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; ekstrakt içeren balon jojenin 40°C'de su banyosunda tutulmasıyla başlamıştır. Su banyosunun sıcaklığı her 10 dakikada 10°C artırılarak 60°C 'ye yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta eterin kaynaması kesilinceye kadar tutulmuştur. Rotari pompa yardımıyla önce 10^{-2} Torra, daha sonra da difüzyon 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. Ekstrakte edilmiş uçucular, daha sonra susuz sodyum sülfat ile kurutulup 1 mL'ye konsantre edilmiştir.

b. Katıfaz mikroekstraksiyon (SPME): Örneklerin katıfaz mikro ekstraksiyon tekniği ile hazırlanması Junior ve ark. (2011)'na göre yapılmıştır (Şekil 3.3). Bu amaçla,

3 g isot örneği, 20 mL kapasiteli viyale tartılmış ve bir septum (butyl/PTFE) ile sızdırmaz bir şekilde kapatılmıştır. Tepebořluęundaki gaz bileşiminin dengeye gelmesi için viyaller 40°C'deki su banyosunda 30 dakika bekletilmifitir. 270°C'de 1 saat boyunca şartlandırılmış SPME fiberi (grey divinilbenzen/caboxen/ polydimethylsiloxane, 50/30 μ m, Supelco, Münih, Almanya) viyalin tepeboşluğuna daldırılmış ve burada 40°C'de 40 dakika bekletilerek uçucu maddelerin ekstraksiyonu gerekleştirilmifitir.



Şekil.3.3 Katıfaz (SPME) mikroekstraksiyon (SPME) aparatı



Şekil 3.4. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (HP6890, Agilent, USA).

3.2.1.2 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizleri

Biber örnekleri solvent ekstraktlarının gaz kromatografisi/kütle spektrometresi ile analizleri (HP Agilent 6890, Almanya) ile kütle selektif dedektör (GC/HP 5972, MSD, Hewlett Packard, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4.).

Uçucuların ayrıştırılmasında fused silika kapillar kolon (INNOWAX, 30 m uzunluk x 0.2 mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı (d_f), Agilent J & W Scientific, Kaliforniya, ABD) 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 2,2 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.

3.2.1.3 Gaz Kromatografisi-Olfaktometri (GK-O) Analizleri

Ekstraktların GK-O analizlerinde üzerinde alev iyon dedektör (flame ion dedector, FID) bulunan ve kapillar 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 1 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 ekstraktı dilüsyon analizi yöntemi (AEDA) ile belirlenmiştir (Friedrich ve Acree, 1998). Yüksek vakum tekniği ile elde edilen analizlerde 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. SPME kullanılarak ekstrakte edilen uçucuların AEDA analizi ise gk-o cihazının splitt modda sırasıyla 1/5, 1/25/, 1/125 ve 1/625 split oranlarına ayarlanması ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Gaz kromatografisi-olfaktometri (GK-O) cihazı (Shimadzu GC-2010, Japonya).

3.2.2. Uçucu Bileşenlerin Miktarının Belirlenmesi

Uçucu bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi ekstraksiyon esnasında katılan GC-MS ile saptanan uçucuların alanlarının kareköklerinin ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$) ve yüzde (%) alanlarının kullanılması ile gerçekleştirilmiştir (Hayaloğlu, 2009).

3.2.3. Aroma Aktif Bileşenlerin Belirlenmesi

Aroma aktif maddeler bileşiğin tutunma indeksi (retention index, RI), kütle spektrometresi sonuçları ve koku özellikleri yardımıyla belirlenmiştir. Bazı bileşikler GK-O de koklanabildiği halde, GM-MS de pik vermemektedir. Bu durum, insan burnunun bazı kokulara karşı, kullanılan cihazlardan daha hassas olduğundan kaynaklanmaktadır. Böyle durumlarda aroma aktif bileşiğin belirlenmesi tentatif olarak yapılmıştır. Bunun için bilinmeyen bileşiğin GK-O da saptanan tutunma katsayısı (RI) ve koku özellikleri, literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılarak veya varsa referans

madde ile karşılaştırarak belirlenmiştir. Tutulma indeksinin hesaplanmasında n-alkan serisi kullanılmıştır (van Den Dool ve Kratz, 1963).

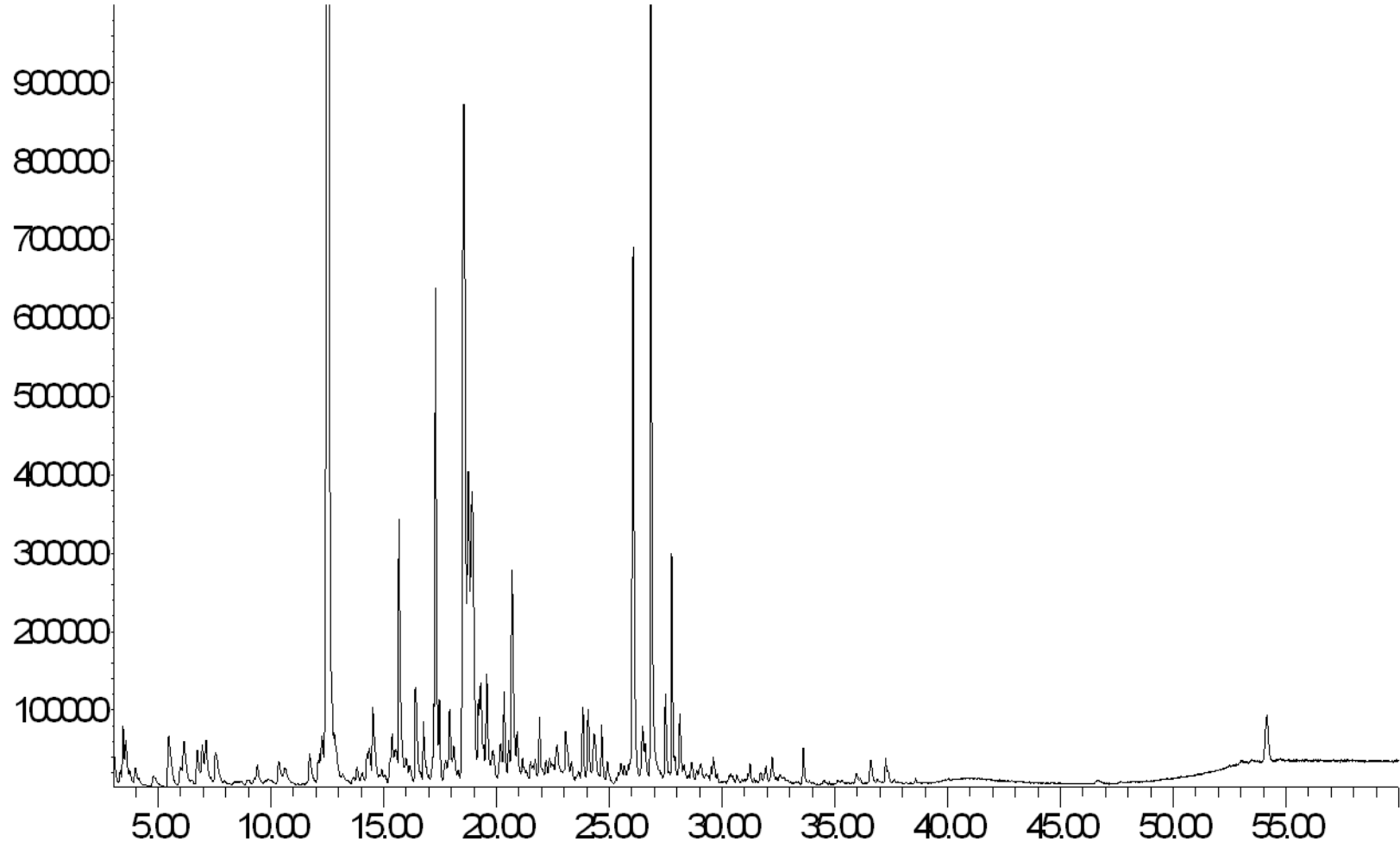
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Farklı Teknikler (HVT ve SPME) İle İsoot Baharatının Uçucu Bileşen İçeriğinin Belirlenmesi

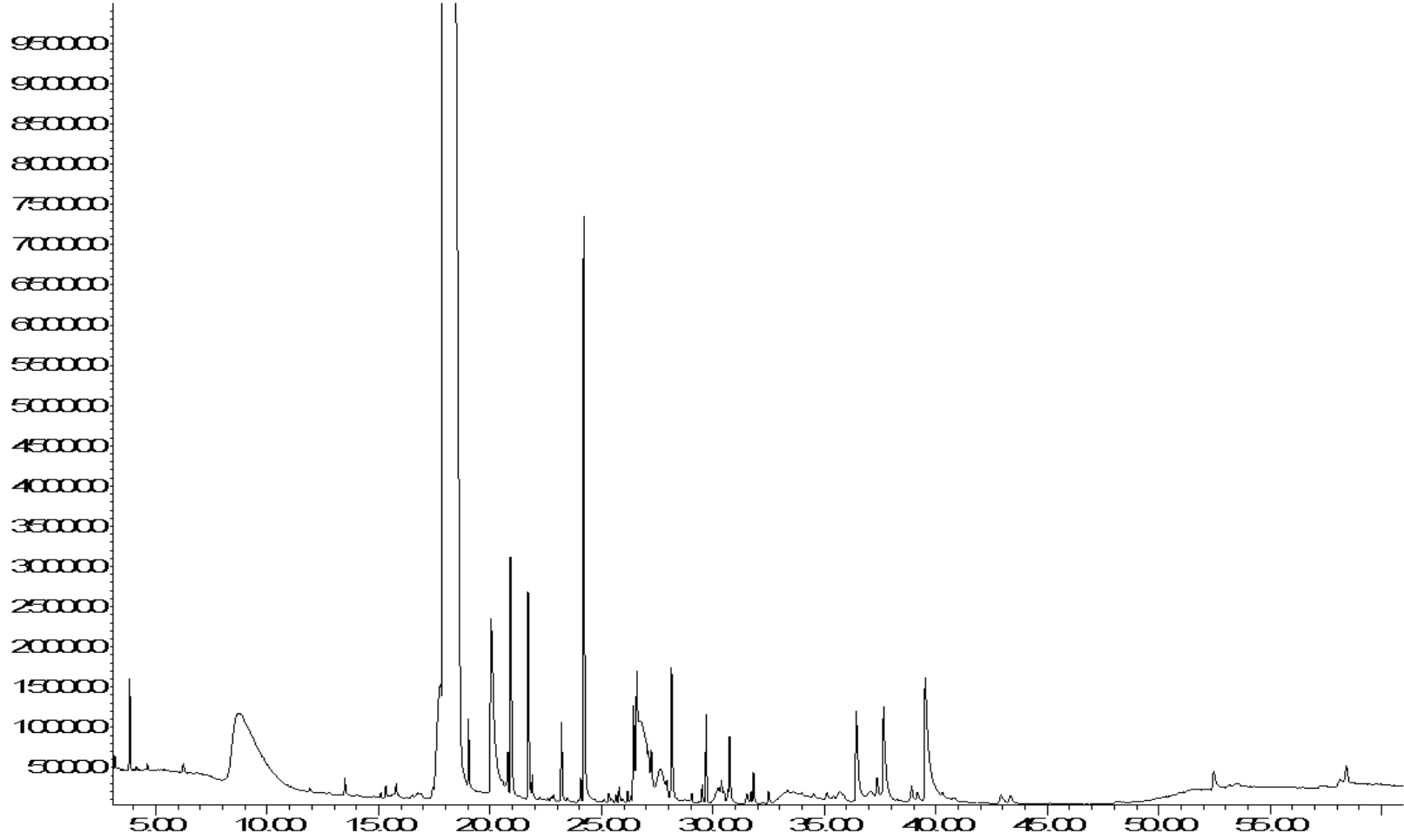
İsoot örnekleri üzerinde gerçekleştirilen analizlerde görüleceği üzere farklı ekstraksiyon teknikleri (HVT ve SPME), farklı uçucu bileşik profilleri ortaya koymaktadır (Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3). Her iki teknik ile İsootta toplam olarak 60 uçucu bileşen belirlenmiştir (Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3). HVT tekniği ile yapılan ekstraksiyonda, nötral/bazik fazda 48 (1-6, 8-11, 13, 15-29, 31, 32, 34, 35, 37-54 nolu bileşikler), asidik fazda 6 (55-60 nolu bileşikler) olmak üzere toplam 54 uçucu bileşen belirlenirken; SPME tekniği ile 32 (4, 7, 9, 11-16, 18-24, 27, 29, 30, 32-36, 39, 40, 43, 46, 50-52 ve 55 nolu bileşikler) uçucu bileşen tespit edilmiştir (Çizelge 4.1 ve 4.2). Bu durum uçucu bileşen ekstraksiyonunda HVT ekstraksiyon tekniğinin daha etkili olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilen ve GC-MS ile tanımlanan uçucu bileşiklerin kromatogram alanlarına ($\sqrt{\text{Alan}}/10^3$ olarak) bakılınca verilen koşullar altında HVT tekniği kullanıldığında (toplam olarak 117.41 arbitrar birim -69.37 nötral bazik fazdan ve 48.04 asidik fazdan), SPME tekniğinin kullanılmasına göre (57.15 arbitrar birim) miktar olarak yaklaşık iki kat daha fazla oranda uçucu bileşiğin tespit edildiği görülmektedir. Özellikle HVT tekniğinde (31.5 arbitrar birim), SPME tekniğine göre (3.53 arbitrar birim) 10 kat daha fazla oranda asetik asit tespit edilmiştir. Asit bileşenler arasında ise HVT tekniği kullanıldığında asetik asit için belirlenen kromatogram alanı toplam alan içine %65.5 civarında iken, SPME tekniğinde aynı asit için ortalama olarak toplam alan içinde %6.2 olarak belirlenmiştir.

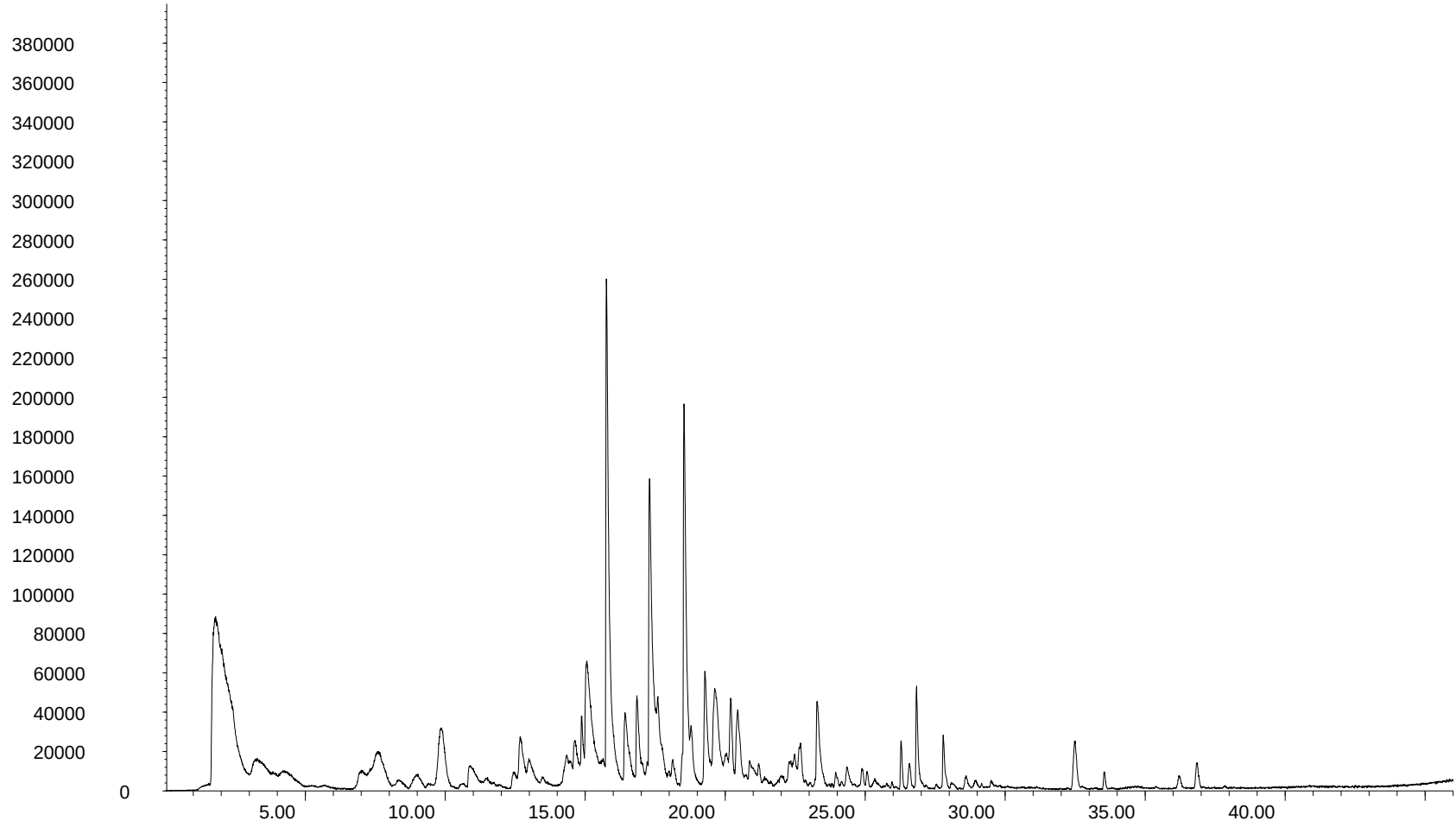
Buna karşın, sonuçlar yüzde (%) alan olarak değerlendirildiğinde ise SPME tekniğinin, HVT tekniğine nazaran daha yüksek oranda tanımlanabilir pikler verdiği görülmektedir (Çizelge 4.2). Tanımlanabilir piklerin yüzde alanı, HVT tekniği için nötral/bazik faz için ortalama %46.38, asidik faz için %82.98, SPME tekniğinde ise ortalama olarak %62.92 olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere, HVT tekniğinde kullanılan fraksiyonlama işlemi (nötral/bazik faz ve asidik faz), bu tekniğin asidik fazda SPME tekniğine nazaran daha güçlü bir teknik olduğu göstermiştir. Nitekim HVT



Şekil 4.1. HVT tekniği ile ekstrakte edilmiş isot biberi örneğinin nötral/bazık fraksiyonuna ait gc-ms kromatogramı.



Şekil 4.2. HVT tekniği ile ekstrakte edilmiş isot biberi örneğinin asidik fraksiyonuna ait gc-ms kromatogramı.



Şekil 4.3. SPME tekniği ile ekstrakte edilmiş isot biberi örneğinin gc-ms kromatogramı

teknik i ile belirlenen uçucu organik asitlerin miktar ve sayısı, SPME teknikinden daha yüksek olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

Sonuçlarımız ile uyumlu olarak, HVT teknik i kullanılarak yapılan tek çalışmada, endüstriyel olarak üretilen isot örneklerinde de 58 uçucu bileşenin varlığı rapor edilmiştir (Tarla, 2012). Çalışmamızda tespit edilen uçucu bileşenlerden 27si her iki teknik (HVT ve SPME) ile de belirlenebilmiştir. Her iki analizde de tespit edilen bileşikler i kimyasal gruplara göre sınıflandırılacak olursa:

- 16 N-içeren heterosiklik bileşik (9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 25, 27, 30, 38, 45, 46, 48, ve 50 nolu bileşikler)
- 10 benzen derivatı (4, 5, 6, 21, 28, 36, 40, 43, 49 ve 53 nolu bileşikler)
- 9 O-içeren heterosiklik bileşik (1, 3, 18, 20, 22, 23, 41, 42 ve 60 nolu bileşikler)
- 1 S- içeren bileşikler (14 nolu bileşik)
- 5 organik asit, (55, 56, 57, 58 ve 59 nolu bileşikler)
- 7 ester (2, 8, 17, 35, 37, 47 ve 51 nolu bileşikler)
- 2 keton (24 ve 33 nolu bileşik)
- 8 terpen ve terpenoid (7, 29, 32, 34, 39, 44, 52 ve 54 nolu bileşikler)
- 2 lakton (26 ve 31 nolu bileşikler)

Biberlerde uçucu bileşiklerin birçok kaynağı bulunmaktadır. Uçucu bileşikler biberin olgunlaşması aşamasında oluşabildiği gibi (Luning ve ark., 1994) biberin dokusunun parçalanması esnasında meydana gelen lipoksigenaz aktivitesi (Kollmansberger ve ark., 2011) ile veya biberlerin kurutulması esnasında maruz kaldığı ısı işlem ile meydana gelmektedir (Luning ve ark., 1995). Biberlerde ısı uygulaması ile uçucu bileşenlerin oluşmasında birçok mekanizma yer almaktadır. Bu mekanizmaları, Maillard reaksiyonu, hidrolitik reaksiyonlar, yağ asitleri ve karetenoidlerin oksidasyonu şeklinde özetlemek mümkündür (Cremer ve Eichner, 2000).

Çizelge 4.1 ve 4.2'den görüleceği gibi, İsotun uçucu bileşen profilini O-içeren (furanlar), N-içeren (pirazinler, piroller, oksazoller) Maillard reaksiyonu ve Strecker parçalanması ürünleri ile benzen türevleri bileşenleri oluşturmaktadır. Gerek kurutma gerekse İsot üretimi esnasında, özellikle de kepertme adı verilen ve biberlerin plastik torbalar içinde kızışmasının/yanmasının sağlandığı aşamada oluşan ısı nedeniyle Maillard reaksiyonu ürünlerinin meydana geldiği ve İsot biberinin karakteristik rengini (Engin, 2012), aromasını (Tarla, 2011) bu aşamada kazandığı ve kurutmanın kırmızı

biberlerin renginde koyulaşmaya neden olduğu daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir (Montaya-Ballesteros ve ark., 2014).

Araştırmamızda, ısı ile gıdalarda oluşan ve O-içeren heterosiklik yapıda (furanlar) 5 bileşik belirlenmiştir (18, 20, 22, 23, 41, 42 ve 60 nolu bileşikler). Bu bileşikler farklı fonksiyonel gruplar (aldehit, asit, vb.) içermesine karşın, temel olarak O-içeren beş atomlu bir halka içerirler. Değişik aminoasit ve şeker içeren model sistemlerde Maillard reaksiyonu neticesinde furan grubu bileşiklerin oluşumu değişik araştırmacılar tarafından gösterilmiştir (Cho ve Lee, 2014; Oral ve ark., 2014; Kavousi ve ark., 2015).

Isı ile oluşan diğer bir grup uçucu bileşen ise alkil pirazinlerdir (9, 11, 13, 15, 16 ve 19 nolu bileşikler). Bu bileşiklerin Maillard reaksiyon esnasında oluştuğu ve değişik aminoasitlerin de azot kaynağı olarak kullanıldığı model sistemlerde gösterilmiştir (Amrani-Hemaimi ve ark., 1995; Yu ve Zhang, 2010). Maillard reaksiyonu bilindiği üzere, indirgen şekerler ve serbest amino asitlerin ısı etkisi ile kompleks bir dizi reaksiyona girdiği ve neticede binlerce uçucu bileşik ve renk maddelerinin oluştuğu bir reaksiyondur (Whistler ve Daniel, 1985).

Piroller, İso gibi üretimi esnasında bir şekilde ısı işlem görmüş gıdalarda saptanan diğer N-içeren heterosiklik bileşiklerdir (Mottram, 2007). Pirazinler hegzagonal yapıda iken, piroller pentagonal yapıdadır. Bu araştırmada, pirol ve türevi olan 4 bileşik (27, 30, 48 ve 50 nolu bileşikler) belirlenmiştir. Değişik şekerler kullanarak model sistemlerde Maillard reaksiyonu neticesinde 120 den fazla prolin türevi bileşik oluştuğu rapor edilmiştir (Tresl ve ark., 1985).

İso biberinde saptanan diğer bir grup kimyasal bileşik ise esterlerdir (2, 8, 17, 35, 37, 47 ve 51 nolu bileşikler). Esterlerin, meyve oluşumu esnasında yağ asitlerinden lipoksigenaz yolu ile (düz zincirli esterler) veya izolösin gibi dallı aminoasitlerden (dallı zincirli esterler) oluştuğu düşünülmektedir (Dixon ve Hewett, 2000; Ulrich ve Dunemann, 2012; Farnetti ve ark., 2015).

Ayrıca, α -t-okimen (7), safranal (29), ketoisoforon (32), dehidro-ar-ionon (24), geranilaseton (39), β -ionon (44), dihidroaktinidolid (52) ve vanilin (54) gibi terpen ve terpenoid sınıfından bitki kaynaklı aromatik bileşiklerin varlığı, İso (Tarla, 2011) Güney Amerika kırmızı biber çeşitlerinde (Kollmasnberger ve ark., 2011; Junior ve ark., 2011), kurutulmuş Macar biberlerinde (Aragon ve ark., 2005), diğer kırmızı biber

çeşitlerinde (Cardeal ve ark., 2006) gösterilmiştir. İso örneklerinde tespit edilen ve karetenoidlerin termal parçalanma ürünleri olarak bilinen 6-metil-5-hepten-2-on (24) ve β -ionon (44) ise *Capsicum annum* meyvesinde likopen varlığını göstermektedir (Galvez ve Fernandez, 1997; Cremer ve Eichner, 2000). Bu bileşenlerin miktarının uygulanan ısı derecesine ve maruz bırakılan zamana bağlı olarak arttığı gösterilmiştir (Cremer ve Eichner, 2000). Bu bileşenlerin biberlerdeki varlığı ayrıca diğer çalışmalarda da rapor edilmiştir (van Ruth ve ark., 2003; Cardeal ve ark., 2006; Forero ve ark., 2008; Gahungu, 2011).

Bu çalışmada HVT tekniği ile 6 organik asit (55-60 nolu bileşikler) , SPME tekniği ile bir (55) organik asit belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Bu sonuçlar, organik asitlerin tespiti için HVT tekniğinin daha güçlü bir teknik olduğunu ortaya koymaktadır. Tarla (2011) tarafından HVT tekniği ile endüstriyel kurutulmuş ve üretilmiş İso 15 organik asit (asetik asit, formik asit, propanoik asit, 2-metilpropanoik asit, 3-metilbütanoik asit, pentanoik asit, hekzanoik asit, heptanoik asit, oktanoik asit, sorbik asit, nonanoik asit, hekzadekanoik asit, 2-furankarboksilik asit ve fenilasetik asit) belirlenir iken, bu çalışmada sadece 6 organik asit (asetik asit, propanoik asit, 2-metilpropanoik asit, krotonik asit, hekzanoik ast ve 2-furankarboksilik) belirlenmiştir. Bu araştırma sonuçları ve Tarla (2011) tarafından belirtilen sonuçlar arasındaki bu farklılığın, analiz edilen iso örnekleri arasındaki üretim yöntemlerindeki farklılıktan kaynaklanabileceği gibi iso üretiminde kullanılan, biberin farklı yetiştirme ve iklim koşullarına maruz kalmasından da ileri geldiği söylenebilir. Yalnız her iki çalışmada da HVT yöntemi ile elde edilen asetik asit miktarı toplam asidik fraksiyonun %80 den fazlasını oluşturmuştur. Asetik asitin ve formik asitin gıdalarda, glukoz ve fruktozun Maillard reaksiyonu esnasında parçalanması ile bir ara ürünü olduğu (Martins ve ark., 2001) ve miktarının reaksiyon koşullarına göre değiştiği (Davidek ve ark., 2005) daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir.

Bu çalışmada tek sülfürlü bileşik olan dimetiltrisülfid (14) Maillard reaksiyonu neticesinde sülfür içeren aminoasitlerden (L-sistein) oluşur iken (Yu ve ark., 2012), tek metoksifenolik bileşik olan o-guaiokol (40) taze biberlerde bulunan bir organik bileşik olduğu gibi (Kollmannsberger ve ark., 2011), ligninin pirolizi ile de oluşabilmektedir (Demirbas, 2006).

Çizelge 4.1. İsoot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT-nötral/bazik faz)ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin karekök alanları ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)^{1,2}

No	Bileşik	CAS	RI	$\sqrt{\text{Alan}/10^3}$											
				HVT						SPME					
				İsoot-1	İsoot-2	İsoot-3	İsoot-4	Ort	SS ³	İsoot-1	İsoot-2	İsoot-3	İsoot-4	Ort	SS
1	2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane	3299-32-9		6.53	5.30	4.05	17.88	7.69	4.54	0	0	0	0	0	0
2	etilpropionat	105-37-3	935	1.76	1.49	1.73	1.66	1.66	0.16	0	0	0	0	0	0
3	2-ethyl-2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane	4359-51-7	972	0.70	0.90	0.68	1.52	1.65	0.24	0	0	0	0	0	0
4	p-ksilen	106-42-3	1117	3.54	1.65	1.22	2.79	2.30	1.98	2.36	2.51	1.43	1.26	1.89	0.64
5	m-ksilen	108-38-3	1123	2.78	1.05	2.28	3.66	2.44	1.19	0	0	0	0	0	0
6	o-ksilen	95-47-6	1165	1.73	1.14	1.44	2.42	1.68	0.52	0	0	0	0	0	0
7	α -t- okimen	33338-55-4		0	0	0	0	0	0	0.82	0.90	0	0	0.43	0.50
8	etilheksanoat	123-66-0	1220	1.15	0.98	0.44	0	0.64	0.54	0	0	0	0	0	0
9	metilpirazin	109-08-0	1245	1.17	1.03	1.07	1.05	1.08	0.09	1.36	1.41	1.40	1.28	1.36	0.06
10	1,2-dihydro-3H-1,2,4-triazolo-3-thione	3179-31-5	1298	1.32	0.56	0.53	0.53	0.74	0.63	0	0	0	0	0	0
11	2,6-dimetilpirazin	108-50-9	1304	1.34	1.21	1.10	1.08	1.18	0.13	1.05	1.17	0.77	0.76	0.94	0.21
12	4,6-dimetilprimidin	1558-17-4		0	0	0	0	0	0	1.79	1.80	1.75	1.69	1.76	0.05
13	2,3-dimetilpirazin	5910-89-4	1320	1.05	1.11	0.99	0.96	1.02	0.17	1.45	1.59	1.39	1.32	1.44	0.12
14	dimetiltrisulfit	3658-80-8		0	0	0	0	0		1155	1.03	0.31	0.24	0.68	0.48
15	2-etil-6-metilprazin	13925-03-1	1362	1.27	0.87	0.57	0.30	0.75	0.42	920	1.17	1.59	1.59	1.32	0.33
16	Trimetilpirazin	14667-55-1	1374	1.45	1.17	1.00	1.40	1.26	0.51	1.82	1.95	1.58	1.59	1.73	0.18
17	etillaktate	97-64-3	1387	7.93	3.08	2.59	2.74	4.09	3.55	0	0	0	0	0	0
18	furfural	98-01-1		2.99	2.96	2.89	2.79	2.91	0.35	4.80	5.24	4.73	4.59	4.84	0.28

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

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Standart Sapma

Çizelge 4.1 (Devam). İsoot baharatının yüksek vakum distilasyonu (HVT—nötral/bazik faz)ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin karekök alanları ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)^{1,2}

N	Bileşik	CAS	RI	$\sqrt{\text{Alan}/10^3}$											
				HVT						SPM					
				İsot-1	İsot-2	İsot-3	İsot-4	Ort	SS ³	İsot-1	İsot-2	İsot-3	İsot-4	Ort	SS
19	tetrametilprazin	1124-11-4	1446	2.12	1.31	1.20	1.24	1.47	0.55	2.00	2.21	2.21	2.11	2.10	0.09
20	2-asetilfuran	1192-62-7	1480	1.52	1.33	1.29	1.22	1.34	0.15	1.96	2.10	2.09	2.03	2.05	0.07
21	benzaldehit	100-52-7	1497	2.59	1.95	1.91	1.8	1.99	0.21	3.97	3.78	3.72	3.81	3.82	0.11
22	2-furanmetanol, asetat	623-17-6	1514	1.35	1.17	0.86	0.55	0.98	0.37	2.85	2.54	2.27	2.29	2.49	0.27
23	5-metilfurfural	620-02-0	1549	2.62	2.50	2.58	2.62	2.58	0.17	4.11	4.04	1.56	6.38	4.03	1.97
24	6-metil-3,5-heptadien-2-on	1604-28-0	1566	0.43	0.71	0.99	1.05	0.80	0.38	2.55	2.12	2.14	2.26	2.27	0.20
25	2-acetilpiridin	1122-62-9	1579	0.82	0.71	1.01	1.10	0.91	0.37	0	0	0	0	0	0
26	butirolakton	539-88-8	1591	0.93	0.47	0.22	0.65	0.57	0.52	0	0	0	0	0	0
27	2-formil-1-metil-pirol	1192-58-1	1593	0.93	0.89	1.08	0.82	0.93	0.25	2.91	2.62	2.69	2.72	2.73	0.27
28	Asetofenon	98-86-2	1615	0.13	0	0.27	0.13	0.16	0.20	0	0	0	0	0	0
29	safranal	116-26-7	1619	0	0	0	0.12	0.11	0.30	1.87	1.66	1.77	1.82	1.78	0.09
30	1-metil-2-pirolidinon	872-50-4		0	0	0	0	0	0	1.57	1.19	1.26	1.34	1.34	0.16
31	lilal lakton	1073-11-6	1642	1.10	1.012	1.04	1.06	1.05	0.11	0	0	0	0	0	0
32	ketoisoforon	1125-21-9	1664	1.13	1.03	1.07	0.93	1.04	0.16	1.23	0.54	0.86	0.91	0.88	0.28
33	2-siklopentene-1-on	930-30-3		0	0	0	0	0	0	1.47	1.05	0.95	1.14	1.15	0.23
24	dehidro-ar-ionon	30364-38-6	1720	0.54	0.37	0.49	0.56	0.49	0.20	1.80	1.28	1.33	1.51	1.48	0.24
35	metilsalisilat	119-36-8	1750	1.43	1.33	2.32	2.10	1.80	0.76	2.57	1.75	1.84	2.05	2.05	0.37
36	2-feniletasetat	103-45-7		0	0	0	0	0	0	1.12	0.88	0.66	0.74	0.85	0.20
37	metildodekanoat	111-82-0	1780	0.68	0.88	1.48	1.88	1.23	0.67	0	0	0	0	0	0
38	4,5-dimethyl-2-phenyl-1,3-dioxolane	4359-31-3	1793	2.16	2.19	1.52	1.54	1.85	0.49	0	0	0	0	0	0
39	geranilaseton	3796-70-1	1829	0.28	0.28	0.52	0.28	0.34	0.17	0.98	0.29	0.33	0.70	0.57	0.33

¹⁾ Alanlar ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$) HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Standart Sapma.

Çizelge 4.1 (Devam). İ sot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT—nötral/bazik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin karekök alanları' ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)^{1,2}

$\sqrt{\text{Alan}/10^3}$															
No	Bileşik	CAS	RI	HVT						SPME					
				İ sot-1	İ sot-2	İ sot-3	İ sot-4	Ort	SS ³	İ sot-1	İ sot-2	İ sot-3	İ sot-4	Ort	SS
40	o-guaiokol	90-05-1	1843	1.23	1.14	1.06	1.10	1.13	0.11	1.36	0.90	0.37	0.35	0.75	0.48
41	furfuralasetone	623-15-4	1514	0.48	0.52	0.40	0	0.35	0.49	0	0	0	0	0	0
42	2-furanmetanol	98-00-0	1892	2.10	1.96	1.18	2.03	1.82	0.74	0	0	0	0	0	0
43	2-fenil-2-butenal	4411-89-6	1094	1.16	1.16	1.15	1.20	1.17	0.06	1.24	1.00	0.99	1.05	1.07	0.17
44	β-ionon	79-77-6	1911	0.86	0.97	0.98	0.99	0.95	0.08	0	0	0	0	0	0
45	2-pyridinecarboxylic acid, methyl ester	2459-07-6	1928	1.30	1.05	1.46	1.12	1.23	0.34	0	0	0	0	0	0
46	2-asetilpirol	1072-83-9	1944	4.35	3.95	2.71	2.74	3.44	0.80	4.13	2.53	1.55	1.71	2.48	1.18
47	metiltetradekanoat	124-10-7	1988	0	1.20	1.38	1.54	1.03	0.66	0	0	0	0	0	0
48	2-formilpirol	1003-29-8	1996	2.92	2.49	2.33	2.42	2.54	0.42	1.53	1.45	1.11	1.19	1.32	0.20
49	fenol	108-95-2	2001	0.77	0.86	0.60	0.84	0.77	0.84	0	0	0	0	0	0
50	1-methyl-1H-pyrrole-2-carboxaldehvd	1192-58-1	2075	0.69	0.33	0.85	1.07	0.74	0.32	0	0	0	0	0	0
51	metilheksadekanoat	112-39-0	2196	0.84	0.30	1.02	1.55	1.03	0.66	1.78	0.88	1.67	1.40	1.43	0.40
52	dihidroaktinidolide	17092-92-1	2304	1.16	1.52	1.79	1.57	1.51	0.27	0.67	0.59	0.59	0.65	0.62	0.05
53	feniletılalkol	60-12-8	2334	792	667	647	630	684	737	0	0	0	0	0	0
54	vanillin	121-33-5	2540	0.82	1.73	0	0	0.25	0.45	0	0	0	0	0	0
TOPLAM				76.60	61.38	60.00	79.23	69.37		61.16	54.15	46.75	52.45	53.62	

¹⁾ Alanlar ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$) HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Standart Sapma.

Çizelge 4.2. İsoot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT-asidik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin karekök alanları($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)^{1,2}

No	Bileşik	CAS	RI	$\sqrt{\text{Alan}/10^3}$											
				HVT						SPME					
				İsot-1	İsot-2	İsot-3	İsot-4	Ort	SS ³	İsot-1	İsot-2	İsot-3	İsot-4	Ort	SS
55	asetik asit	64-19-7	1394	36.76	37.27	27.43	24.41	31.47	7.39	3.30	4.12	3.35	3.36	3.53	0.39
56	propanoik asit	79-09-4	1505	4.11	3.28	3.69	3.19	3.57	0.58	0	0	0	0	0	0
57	2-metilpropanoik asit	79-31-2	1536	3.48	2.94	3.40	2.90	3.18	0.46	0	0	0	0	0	0
58	isocrotonic/crotonic acid	503-64-0	1741	2.72	3.89	2.44	2.30	2.84	0.85	0	0	0	0	0	0
59	heksanoik asit	142-62-1	1811	2.96	3.32	2.33	1.87	2.62	0.65	0	0	0	0	0	0
60	2-furancaboxylic acid	88-14-2	2394	4.61	5.67	3.64	3.56	4.37	1.01	0	0	0	0	0	0
TOPLAM				54.63	56.37	42.93	33.23	48.04		3.30	4.12	3.35	3.36	3.53	

¹⁾ Alanlar ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$) HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Standart Sapma.

Çizelge 4.3. İsoet baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT-nötral/bazik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin yüzde (%) alanları^{1,2}

No	Bileşik	CAS	RI	%											
				HVT						SPME					
				İsot-1	İsot-2	İsot-3	İsot-4	Ort	SS ³	İsot-1	İsot-2	İsot-3	İsot-4	Ort	SS
1	2,3,5-trimetil-1,3-dioksolan	3299-32-9		5.03	10.42	3.90	2.47	5.45	3.47	0	0	0	0	0	0
2	ethylpropionat	105-37-3	935	0.79	0.70	1.03	1.09	0.90	0.19	0	0	0	0	0	0
3	2-etil-2,4,5-trimetil-1,3-dioksolan	4359-51-7	972	0.43	0.36	0.87	.39	0.51	0.24	0	0	0	0	0	0
4	p-ksilen	106-42-3	1117	1.40	1.78	2.94	0.32	1.61	1.08	2.04	3.00	0.99	0.84	1.72	1.01
5	m-ksilen	108-38-3	1123	2.13	0.77	5.05	2.14	2.52	1.80	0	0	0	0	0	0
6	o-ksilen	95-47-6	1165	0.90	0.59	2.21	0.78	1.12	0.74	0	0	0	0	0	0
7	α-t-okimen	33338-55-4		0	0	0	0	0	0	0.25	0.39	0	0	0.16	0.19
8	etilhekzanoat	123-66-0	1220	0.18	0.36	0	0.17	0.17	0.15	0	0	0	0	0	0
9	metilpirazin	109-08-0	1245	0.36	0.33	0.42	0.42	0.38	0.04	0.68	0.95	0.95	0.87	0.86	0.13
10	1,2-dihidro-3H-1,2,4-triazolo-3-tiyon	3179-31-5	1298	0.24	0.29	0.39	0.17	0.27	0.09	0	0	0	0	0	0
11	2,6-dimetilpirazin	108-50-9	1304	0.48	0.44	0.44	0.44	0.45	0.02	0.40	0.65	0.29	0.31	0.41	0.17
12	4,6-dimetilpyrimidin	1558-17-4	0	0	0	0	0	0	0	1.17	1.53	1.49	1.52	1.43	0.17
13	2,3-dimetilpirazin	5910-89-4	1320	0.36	0.30	0.35	0.37	0.34	0.03	0.77	1.20	0	0	0.49	0.60
14	dimetiltrisulfit	3658-80-8	0	0	0	0	0	0	0	0.49	0.50	0	0	0.25	0.29
15	2-etil-6-metilpirazin	13925-03-6	1362	0.19	0.30	0	0.15	0.16	0.12	0.31	0.65	0	0	0.24	0.31
16	trimetilpirazin	14667-55-1	1374	0.82	1.08	0.75	0.74	0.85	0.16	1.21	1.81	1.21	1.34	1.39	0.29
17	etilaktat	97-64-3	1387	7.36	13.61	5.30	4.05	7.58	4.24	0	0	0	0	0	0
18	furfural	98-01-1		2.66	2.17	2.98	3.20	2.75	0.45	8.46	13.03	10.91	11.19	10.90	1.88

¹⁾ Yüzde alanlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır

³⁾ Standart Sapma.

Çizelge 4.3 (devam) . İsoot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT- nötral/bazik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin (%) alanları^{1,2}

Bileşik		CAS	RI							%					
				HVT						SPME					
				İsoot-1	İsoot-2	İsoot-3	İsoot-4	Ort	SS ³	İsoot-1	İsoot-2	İsoot-3	İsoot-4	Ort	SS
19	tetrametilpirazin	1124-11-	1446	0.68	1.07	0.38	0,48	0.65	0.30	1.46	2.31	2.10	2.36	2.06	0.41
20	2-asetilfuran	1192-62-	1480	0.58	0.58	0.62	0,57	0.59	0.02	1.41	2.09	2.14	2.19	1.96	0.37
21	benzaldehit	100-52-7	1497	1.12	1.25	1.34	1,29	1.25	0.09	5.78	6.80	6.73	7.73	6.76	0.80
22	2-furanmetanol, asetat	623-17-6	1514	0.35	0.45	0.27	0.13	0.30	0.14	2.98	3.06	2.51	2.79	2.84	0.24
23	5-metilfurfural	620-02-0	1549	2.22	1.95	2.46	2.59	2.30	0.28	5.14	6.85	7.58	8.82	7.10	1.54
24	6-metil-3,5-heptadiene-2-on	1604-28-	1566	0.28	0.29	0.36	0.43	0.34	0.07	2.39	2.14	2.24	2.72	2.37	0.25
25	2-asetillipridin	1122-62-	1579	0.31	0.15	0.38	0.46	0.32	0.13	0	0	0	0	0	0
26	butirolaktone	539-88-8	1591	0.14	0.08	0	0.35	0.14	0.15	0	0	0	0	0	0
27	2-formil-1-metil-pirol	1192-58-	1593	0.30	0.25	0.43	0.27	0.31	0.08	3.10	3.26	3.52	3.94	3.46	0.37
28	asetofenon	98-86-2	1615	0.01	0	0.07	0	0.02	0.03	0	0	0	0	0	0
29	safranal	116-26-7	1619	0.06	0	0	0.13	0.05	0.06	1.28	1.30	1.52	1.76	1.47	0.22
30	1-meti-2-pirolidinon	872-50-4	-	0	0	0	0	0	0	0.90	0.67	0.77	0.96	0.83	0.13
31	lilak laktone	1073-11-	1642	0.37	0.33	0.39	0.44	0.38	0.05	0	0	0	0	0	0
32	ketoisoforone	1125-21-	1664	0.29	0.19	0.44	0.35	0.31	0.11	0.55	0.52	0.36	0.44	0.47	0.09
33	2-siklopenten-1-on	930-30-3	-	0	0	0	0	0	0	0.79	0.52	0.44	0	0.44	0.33
34	dehidro-ar-ionon	30364-	1720	0.06	0.04	0.12	0.12	0.08	0.04	1.19	0.77	0.86	1.21	1.01	0.23
35	methilsalisilat	119-36-8	1750	0.98	0.52	1.91	1.73	1.28	0.65	2.43	1.46	1.65	2.23	1.94	0.46
36	2-feniletasetat	103-45-7	-	0	0	0	0	0	0	0.46	0.37	0.21	0.29	0.30	0.11
37	metildodekanoat	111-82-0	1780	0.63	0.24	0.91	1.61	0.85	0.58	0	0	0	0	0	0
38	4.5-dimetil-2-fenyl-1.3-dioksolan	4359-31-3	1793	0.94	1.21	0.94	0.93	1.00	0.14	0	0	0	0	0	0

¹⁾ Yüzde alanlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Standart Sapma.

Çizelge 4.3 (Devam). İsoot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT- nötral/bazik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin (%) alanları^{1,2}

Bileşik		CAS	RI	%											
				HVT					SPME						
				İsot-	İsot-	İsot-	İsot-	Ort	SS ³	İsot-	İsot-	İsot-3	İsot-	Ort	SS
39	geranilaseton	3796-70-	1829	0.06	0	0.12	0	0.04	0.06	0.35	0.24	0.49	0.26	0.34	0.11
40	o-guaiakol	90-05-1	1843	0.30	0.39	0.24	0.20	0.28	0.08	0.68	0.38	0.27	0	0.33	0.28
41	furfural asetone	623-15-4	1514	0.04	0.09	0	0	0.03	0.04	0	0	0	0	0	0
42	2-furanmetanol	98-00-0	1892	1.15	1.56	0.57	0.68	0.99	0.46	0	0	0	0	0	0
43	2-fenil-2-butenal	4411-89-	1094	0.39	0.39	0.49	0.55	0.45	0.08	0.56	0.47	0.48	0.58	0.52	0.06
44	β-ionone	79-77-6	1911	0.30	0.25	0.35	0.37	0.32	0.05	0	0	0	0	0	0
45	2-piridinelnoksilikaasit, metil ester	2459-07-6	1928	0.52	0.42	0.98	0.48	0.60	0.26	0	0	0	0	0	0
46	2-asetilpirol	1072-83-	1944	3.67	4.92	2.74	2.86	3.55	1.01	6.24	3.03	1.16	1.55	3.00	2.31
47	metiltetradekanoat	124-10-7	1988	0.49	0.25	0.72	0.91	0.59	0.28	0	0	0	0	0	0
48	2-formilpirol	1003-29-	1996	2.08	1.98	1.95	2.20	2.05	0.11	0.86	1.0	0.60	0.76	0.81	0.17
49	fenol	108-95-2	2001	0.30	0.23	0.31	0.57	0.35	0.15	0	0	0	0	0	0
50	1-methyl-1H-pyrrole-2-carboxaldehyde	1192-58-	2075	0.25	0.06	0.31	0.43	0.26	0.15	0	0	0	0	0	0
51	Metilheksadekanoat	112-39-0	2196	0.39	0.08	0.39	0.92	0.44	0.35	1.17	0.37	1.36	1.04	0.99	0.43
52	dihiiidroaktinidolid	17092-	2304	0.77	0.60	1.22	0.93	0.88	0.26	0	0	0	0	0	0
53	fenyltetilalkohol	60-12-8	2334	0.36	0.41	0.24	0.26	0.31	0.08	0	0	0	0	0	0
54	vanillin	121-33-5	2540	0.04	0	0	0	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0
TOPLAM				42.76	53.73	38.55	48.87	46.38		55.84	61.32	52.83	57.70	56.85	

¹⁾ Yüzde alanlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Standart Sapma.

Çizelge 4.4. İsoot baharatının yüksek vakum dilasyonu (HVT-asidik faz) ve katıfaz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri ile elde edilen ekstraktlara ait uçucu bileşiklerin (%) alanları^{1,2}

No	Bileşik	CAS	RI	%											
				HVT						SPME					
				İsot-1	İsot-2	İsot-3	İsot-4	Ort	SS ³	İsot-1	İsot-2	İsot-3	İsot-4	Ort	SS
55	asetik asit	64-19-7	1394	82,98	79,50	81,01	79,36	80,71	1,69	4,0	8,07	5,46	6,01	5,89	1,69
56	propanoik asit	79-09-4	1505	1,22	1,23	1,50	1,50	1,34	0,19	0	0	0	0	0	0
57	2-metilpropanoik asit	79-31-2	1536	0,75	0,78	1,27	1,27	1,02	0,29	0	0	0	0	0	0
58	krotonik asit	503-64-0	1741	0,38	1,04	0,66	0,66	0,68	0,27	0	0	0	0	0	0
59	heksanoik asit	142-62-1	1811	0,55	0,64	0,60	0,60	0,59	0,04	0	0	0	0	0	0
60	2-furankarboksilik asit	88-14-2	2394	1,36	1,93	1,52	1,52	1,58	0,24	0	0	0	0	0	0
TOPLAM				87.24	85,12	86,56	84.91	85.92		4,0	8,07	5,46	6,01	5,89	

¹⁾ Yüzde alanlar HP-Innowax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

³⁾ Standart Sapma.

Sonuç olarak bu araştırmada her iki teknik ile rapor edilen 60 bileşik, İsotta (Tarla, 2011), taze ve kurutulmuş değişik biber çeşitlerinde farklı miktar ve dağılımda olduğu yapılan araştırmalarda rapor edilmiştir (Luning ve ark., 1994a, b, 1995; Kremer ve Eichner, 2000; Zimmerman ve Schierberle, 2000; Kocsis, 2002; van Ruth ve ark., 2003; Aragon ve ark., 2005; Mazida ve ark., 2005; Cardeal ve ark., 2006; Sousa ve ark., 2006; Kim ve ark., 2007; Jang ve ark., 2008; Ziino ve ark., 2008; ; Liu ve ark., 2009, 2010; Kollmansberger ve ark., 2011; Junior ve ark., 2011).

4.2. Farklı Teknikler (HVT ve SPME) İle İsot Baharatının Aroma Profiline Belirlenmesi

Çizelge 4.5 ve 4.6’da HVT tekniği ile ekstrakte edilmiş İsot örneklerinin nötral/bazik ve asidik fazlarına ait koklama sonuçları verilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü üzere, İsot aroması oldukça komplike bir profile sahiptir. Nötral/bazik fazda 28 uçucu bileşiğin, asidik fazda ise 4 asitin aroma aktif olduğu görülmektedir. Sonuçlardan anlaşılabileceği gibi, HVT tekniği ile GC-MS’de belirlenmiş olan 60 uçucu bileşiğin (Çizelge 4.1 ve 4.2), ancak 22’si koklama portunda farkedilmektedir. 60 bileşiğin 38’nin ise bu koşullar altında aroma aktif olmadığı görülmektedir. GK-O’nin koklama portunda, GC-MS de belirlenemeyen 6 yeni bileşik daha belirlenmiştir. Bu bileşikler etilmetilbütirat (61), etil-3-metilbütirat (62), 2-isobutil-3-metoksipirazin (63), linalool (64) ve 2-asetilpirazin (65) dir. Böylece, HVT tekniği ile elde edilen ekstraktlardan koklama portunda toplam olarak 32 aroma aktif bileşik belirlenmiştir. Bu bileşiklerden her ne kadar pirazinler ısı işlemi ile oluşuyor ise de 2-isobutil-3-metoksipirazin biberlerin olgunlaşması esnasında meydana gelir ve biberin kendine özgü kokusunu karakterize eder (Ziino ve ark., 2009).

Çizelge 4.5 incelendiğinde, HVT tekniği ile yapılan ekstraksiyona göre İsotun aromasını, meyve etinden gelen bileşikler ile üretim esnasında ortaya çıkan bileşikler oluşturmaktadır. Şöyleki;

- Biberin olgunlaşması sonucu meydana bileşikler esterler (2, 61, 62, 8, 17 nolu bileşikler), terpen (64), 2-isobutil-3-metoksipirazin (63) olarak sıralamak mümkündür. Esterler İsotun aromasına “meyvemsi” ve “floral” bir katkıda bulunurken, linalool (64) “sitrus, limon”, 2-isobutil-3-metoksipirazin (63) ise “yeşil biber” aroması olarak katkıda bulunur.

- İstotun üretimi sırasında maruz kaldığı sıcaklık sonucu ortaya çıkan Maillard reaksiyonu ürünleri ise (9, 11, 13, 15, 16, 18- 23 ve 27) Çizelge 4.5 de görüröleceğı üzere “findığımsı”, “acı badem” “kavrulmuş kahve”, “karamel”, “patlamış mısır”, “kavrulmuş findık” gibi kokular ile aromaya katkıda bulunmaktadır. Yine Maillard reaksiyonu ürünlerinden olan asitler (Çizelge 4.6), özellikle asetik asit, İstotun aromasına “sirke” kokusu vermektedir.

Çizelgelerde bir aroma aktif bileşenin flavor dilüsyon faktörü (FDF) artıkça, aromaya katkısının da o derece arttığı şeklinde yorumlanmalıdır.

Bu araştırmada ortaya konan aroma profili, Tarla (2011) tarafından rapor edilen sonuçlar ile büyük ölçüde uyum göstermektedir. Nitekim Tarla (2011), HVT tekniğı ile İstotta nötral/bazik fazda 34, asidik fazda 5 olmak üzere toplam 39 aroma aktif bileşik belirlemiştir. Tarla (2011) tarafından daha fazla sayıda aroma aktif bileşiğın rapor edilmesi, o çalışmada kullanılan İstot örneklerinin ön kurutma işleminin de endüstriyel olarak fırınlarda gerçekleşmesinden ve farklı biber türleri kullanılmasından kaynaklanmış olabilir. Bu araştırmada kullanılan İstot örneklerinin ön kurutma işlemi geleneksel olarak güneş altına gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.7 incelendiğinde ise SPME tekniğı ile ekstrakte edilen 31 uçucu bileşik arasından 19 tanesinin aroma aktif olduğu ve HS-SPME/GC-MS tekniğı ile belirlenemeyen 4 bileşiğın (58, 63, 66 ve 67 nolu bileşikler) daha koklama portunda tentatif olarak tespit edildiğı görölmektedir. Böylece, SPME tekniğı ile İstotun aromasına katkıda bulunan toplam olarak 23 aroma aktif bileşen tespit edilmiştir. Aroma aktif bileşiklerin sayıca fazla olması, İstotun aromasının oldukça komplike olduğunu, tek bir bileşikten değil ancak bir aroma aktif bileşikler kokteylinden oluştuğunu göstermektedir. Nitekim, her bir bileşiğın aromaya katkısına bakmak için yapılan AEDA testi sonuçlarına göre, sırasıyla, etilbütanaot (meyvemsi), c-linalool oksit (sitrus), asetik asit (sirke), 2-isobutil-3-metoksipirazin (yeşil biber) ve 2-asetil-2-tiazolin (patlamış mısır) en çok aromaya katkıda bulunan bulunan bileşiklerdir.

HVT tekniğı ile karşılaştırıldığında, hem tespit edilen aroma aktif bileşik sayısı hem de aroma aktif bileşiklerin FDF bakımından SPME tekniğı daha zayıf bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.5. İsoot baharatının yüksek vakum ekstraksiyon (HVT) ile elde edilen nötral/bazik fraksiyonlarında gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile saptanan aroma-aktif bileşiklerin, koku tanımı, alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları (n=4).

No	Bileşik	Koku tanımı	CAS#	RI _{GCO} ¹	RI _{GCO-REF} ²	RI _{ref} ³	Log ₅ FDF ⁴				I ⁵
							İsoot-1	İsoot-2	İsoot-3	İsoot-4	
2	etilpropiyonat	elma kabuğu	105-37-3	953	950	951	4	4	4	4	O, KS, RI, RM
61	etilmetilbutirat	elma kabuğu	7452-79-1	1056	-	1050	4	4	4	4	O, KS, RI
62	etil-3-metilbutirat	elma kabuğu	108-64-5	1067	-	1060	4	4	4	4	O, KS, RI
4	o/p-ksilen	çimen, kimyasal	106-42-3	1105	1127	1128	2	2	2	3	O, KS, RI, RM
8	etilhekzanoat	floral	123-66-0	1183	1181	1220	4	4	4	3	O, KS, RI, RM
9	metilpirazin	findığımsı	109-08-0	1272	1268	1272	3	2	3	2	O, KS, RI, RM
11	2,6/5-dimetilpirazin	pirazin	108-50-9	1357	1357	1341	3	2	3	3	O, KS, RI, RM
13	2,3-dimetilpirazin	pirazin	5910-89-4	1303	1377	-	3	3	3	2	O, KS, RI
15	2-et-6-me-pirazin	pirazin	13925-03-	1451	-	1415	2	2	3	2	O, KS, RI
16	trimetilpirazin	findığımsı, toprak	14667-55-	1395	1389	1448	4	3	3	3	O, KS, RI, RM
17	etillaktat	tatlı, meyvemsi	97-64-3	1411	-	1358	4	3	2	3	O, KS, RI
18	furfural	acıbadem, meyve	98-01-1	1462	1469	1458	4	3	3	3	O, KS, RI, RM
19	tetrametilpirazin	kavrulmuş kahve	1124-11-4	1489	1481	1474	4	3	2	3	O, KS, RI, RM
20	2-asetilfuran	balsamik	1192-62-7	1506	1503	1475	3	3	2	3	O, KS, RI, RM
63	2-isobutil-3-metoksipirazin	yeşil biber	24683-00-	1533	1533	1540	4	3	2	3	O, KS, RI, RM
21	benzaldehit	acı badem	100-52-7	1584	1584	1586	2	2	2	2	O, RI, RM
22	2-furanmetanol, asetat	eteral	623-17-6	1536	1536	1539	2	2	2	2	O, KS, RI, RM

¹⁾ Gaz kromatografisi olfaktometri portunda HP-INNOWax kolon kullanılarak hesaplanan alkonma indeksi

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisi olfaktometri portunda HP-INNOWax kolon kullanılarak hesaplanan alkonma indeksi.

³⁾ Bileşiğin www.phorebase.com adresinde verilen alıkonma indeksi

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü (Log₅FDF)

⁵⁾ Aroma aktif bileşiğin belirlenme şekli: O, olfaktometrik; KS, kütle spektrumu; RI, alkonma indeksi, RM, referans madde.

Çizelge.4.5 (devam). İsoot baharatının yüksek vakum ekstraksiyon (HVT) ile elde edilen nötral/bazik fraksiyonlarında gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile saptanan aroma-aktif bileşiklerin, koku tanımı, alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları (n=4).

No	Bileşik	Koku tanımı	CAS#	RI _{GCO} ¹	RI _{GCO-REF} ²	RI _{ref} ³	Log ₅ FDF ⁴				I ⁵
							İsoot-1	İsoot-2	İsoot-3	İsoot-4	
64	linalool	sitrus	78-70-6	1554	1540	1554	4	3	4	3	O, RI, RM
42	2-furanmetanol	tatlı, karamel	98-00-0	1660	1660	1661	1	2	2	2	O, KS, RI, RM
32	oksoisoforon	tütün yaprağı	1125-21-9	1716	1717	1717	3	3	3	3	O, KS, RI, RM
	sikloten	tatlı, karamel	80-71-7	1783	1783	1750	2	2	2	2	O, KS, RI
40	o-guaiokol	herbal	90-05-1	1845	1857	1848	4	4	3	4	O, KS, RI, RM
46	2-asetilpirol	tatlı, anason	1072-83-9	1972	1979	1950	2	3	2	2	O, KS, RI, RM
48	2-formilpirol	kahve	1003-29-8	2048	2043	2032	2	2	4	3	O, KS, RI, RM
52	dihidroaktinidolid	çay, tütün	17092-92-	2345	-	2348	2	2	3	2	O, KS, RI

¹⁾ Gaz kromatografisi olfaktometri portunda HP-INNOWax kolon kullanılarak hesaplanan alkonma indeksi

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisi olfaktometri portunda HP-INNOWax kolon kullanılarak hesaplanan alkonma indeksi.

³⁾ Bileşiğin www.phorebase.com adresinde verilen alıkonma indeksi

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü (Log₅FDF)

⁵⁾ Aroma aktif bileşiğin belirlenme şekli: O, olfaktometrik; KS, kütle spektrumu; RI, alkonma indeksi, RM, referans madde.

Çizelge 4.6. İsoot baharatının yüksek vakum ekstraksiyon (HVT) ile elde edilen asidik fraksiyonlarında gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile saptanan aroma-aktif bileşiklerin koku tanımı, alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları (n=4).

No	Bileşik	Koku tanımı	CAS#	RI ¹	RI ² _{refGC}	RI ³ _{ref}	Log ₅ FDF ⁴				I ⁵
							İsoot-1	İsoot-2	İsoot-3	İsoot-4	
55	asetik asit	sirke	64-19-7	1394	1432	1434	4	4	4	3	O, KS, RI, RM
56	propanoik asit	sirke	79-09-4	1505	1504	1523	1	1	1	1	O, KS, RI, RM
57	2-metilpropanoik asit	asit	79-31-2	1564	1571	1584	1	1	1	-	O, KS, RI, RM
59	hekzanoik asit	çorap kokusu	142-62-1	1779	1751	1829	3	4	4	3	O, KS, RI, RM

¹⁾ Gaz kromatografisi olfaktometri portunda HP-INNOWax kolon kullanılarak hesaplanan alkonma indeksi

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisi olfaktometri portunda HP-INNOWax kolon kullanılarak hesaplanan alkonma indeksi.

³⁾ Bileşiğin www.phorebase.com adresinde verilen alıkonma indeksi

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü (Log₅FDF)

⁵⁾ Aroma aktif bileşiğin belirlenme şekli: O, olfaktometrik; KS, kütle spektrumu; RI, alkonma indeksi, RM, referans madde.

Bu durum, HVT tekniğinde uçucu bileşiklerin vakum zoru matriksten uzaklaştırılmasından ve daha fazla oranda örnek kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, HVT tekniğinde örneklerin ekstraksiyonunda çözügen kullanılmakta ve örneklerin analize hazırlanması daha çok deneysel aşama içermekte ve daha uzun süre (yaklaşık 6 saat ekstraksiyon süresi) gerekmektedir. Oysa SPME tekniğinde çözügen kullanılmaması ve örneklerin direkt olarak ve kısa sürede (40 dakika) analiz edilmesi, bu tekniği daha uygulanabilir hale getirmektedir.

Çizelge 4.7. İsoot baharatının katıfaz mikro ekstraksiyon (SPME) ekstraktlarında gaz kromatografisi-olfaktometri tekniği ile saptanan aroma-aktif bileşiklerin alıkonma indeksleri (retention index, RI) ve aroma ekstraksiyon dilüsyon analiz (AEDA) sonuçları (n=4).

No	Bileşik	Koku tanımı	RI ¹	RI ² _{refGK-}	RI ³ _{ref}	FDF ⁴				I ⁵
						İsoot-1	İsoot-2	İsoot-3	İsoot-4	
66	etilbutanoat	elma kabuğu	1035	-		3	3	3	2	O, KS, RI,
4	p/m/o-ksilen	sabun, benzin	1249	-	1261	1	1	1	1	O, KS, RI, RM
11	2,6-dimetilpirazin	kavrulmuş fındık,	1340	-	1308	3	3	2	2	O, KS, RI, RM
14	dimetiltrisulfit	kükürt	1406		1377	3	2	3	2	O, KS, RI, RM
19	trimetilpirazin	çiğ patates	1435	1395	1395	2	2	1	2	O, KS, RI, RM
68	cis-linalool okside	odun	1470	-	1423	3	3	3	3	O, KS, RI, RM
55	asetikasit	sirke	1478	-	1450	4	3	3	3	O, KS, RI, RM
20	2-asetilfuran	fındığımsı, kömür	1491	1503	1490	1	2	1	2	O, KS, RI, RM
21	benzaldehit	badem	1497	-	1495	1	1	1	2	O, KS, RI, RM
22	2-furanmetanol, asetat	meyvemsi	1544	1536	1559	-	2	1	1	O, KS, RI, RM
23	5-metilfurfural	karamel, yanmış	1561	1575	1560	-	2	1	2	O, KS, RI, RM
63	2-isobutil-3-metoksipirazin	taze kırmızı biber	1586	1540	1510	4	4	4	4	O, KS, RI, RM
24	6-me-3,5-hetpadien-2-one	floral	1605	-	1590	1	1	1	2	O, KS, RI, RM
28	asetofenon	badem	1638	-	1645	1	1	1	1	O, KS, RI, RM
29	safranal	herb	1629	-	1648	2	1	1	1	O, KS, RI, RM
42	2-furanmetanol	yanmış şeker	1669	-	1669	1	-	-	1	O, KS, RI, RM
39	geranilaseton	floral, gül, tatlı	1717	-	1711	2	-	3	2	O, KS, RI, RM
35	metilsalisilat	nane	1746	-	1745	-	2	1	2	O, KS, RI, RM
67	2-asetil-2-tiazolin	patlamış mısır	1760	1751	1767	3	4	4	4	O, KS, RI, RM
58	krotonic acid	kavrulmuş+vitamin	1772	-	-	4	4	1	3	O, KS, RI, RM
40	o-guaiokol	duman, ilaç	1852	1891	1859	1	2	1	2	O, KS, RI, RM

¹⁾ Gaz kromatografisi olfaktometri portunda HP-INNOWax kolon kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi (RI)

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisiolfaktometri (RI²_{refGK-O}) portunda HP-INNOWax kolon kullanılarak hesaplanan alkonma indeksi.

³⁾ Bileşiğin www.phorebase.com adresinde verilen alıkonma indeksi (RI³_{ref}).

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü (Log₅FDF).

⁵⁾ Aroma aktif bileşiğin belirlenme şekli: O, olfaktometrilik; KS, kütle spektrumu; RI, alkonma indeksi, RM, referans madde.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırmada İsot baharatındaki, uçucu bileşikler ve aroma profilindeki değişimler iki farklı ekstraksiyon tekniği (HVT ve SPME) ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, geleneksel olarak güneş altında kurutulduktan sonra endüstriyel olarak İsota işlenen Maraş biberi (*Capsicum annum*) kullanılmıştır. Örneklerde uçucu bileşenler hem direkt solvent ekstraksiyonu, yüksek vakum distilasyonu (HVT) ve fraksiyone edilerek hem de tepe boşluğu katıfaz mikroekstraksiyon teknikleri (SPME) kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Örneklerde, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile uçucu bileşenlerin çeşidi ve miktarı, gaz kromatografisi-olfaktometre (GK-O) ile aroma aktif bileşikler ve aromatik özellikleri, AEDA testi ile de aroma aktif bileşiklerin flavor dilüsyon faktörü (FDF) $\log_5$ göre saptanmıştır.

Elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür:

- Her iki ekstraksiyon tekniği kısmen farklı uçucu bileşen profili verdiği saptanmıştır. HVT tekniği ile tespit edilen uçucu bileşik sayısı ve tanımlanabilir pik alanı SPME tekniğinden daha fazladır. Şöyle ki, HVT tekniği ile 54 uçucu bileşik ve bu bileşiklere ait ortalama 117.41 arbitrar birim pik alanı ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$) belirlenir iken, SPME tekniği ile 32 uçucu bileşik ve 57.15 arbitrar birim pik alanı ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$) belirlenmiştir. Her iki teknikte 25 uçucu bileşik ortak olarak belirlenmiştir.
- Uçucu bileşenlerin kaynaklarını üç grup altında toplamak mümkündür. Bunlar, bitkinin olgunlaşması esnasında meydana gelen uçucu bileşikler (a), bitki dokusunu parçalanması esnasında meydana gelen bileşikler (b) ve kırmızı biberin kurutulması ve İsota işlenmesi aşamasında uygulanan ısı işlem sonucu Maillard reaksiyonu ve Strecker parçalanması sonucu meydana gelen bileşikler (c).
- Uçucu bileşiklerin yüzde (%) oranları bakımından değerlendirildiğinde ise SPME tekniği ile kromatogramların %56.85'ine karşın HVT tekniğinde nötral/bazik faz kromatogramlarının %46.38, asidik fazda ise kromatogramların %85.92'i değerlendirilebilecek kalitede bulunmuştur. Bu durum, HVT tekniğinin asidik fazdaki bileşenlerin belirlenmesi bakımından SPME tekniğine karşın daha güçlü

bir teknik ancak nötral/bazik fazdaki uçucu bileşenlerin belirlenmesi açısından daha zayıf bir teknik olduğunu göstermektedir.

- Olfaktometrik çalışmalar ise, koklama portunda HVT tekniği ile yapılan ekstraksiyonda nötral/bazik fazda 28, asidik fazda ise 4 asitin aroma aktif olduğunu, SPME tekniğinde ise 23 uçucu bileşiğin aroma aktif olduğu belirlenmiştir. GC-MS’de belirlenemeyen, ancak insan burnu ile koklama portunda belirlenebilen HVT ekstraktlarında 6, SPME ekstraktlarında ise 4 yeni bileşenin varlığını göstermiştir.
- Aroma çalışmalarında birden fazla teknik ile çalışmak rasyonel bir yaklaşımdır. Ancak amaca bağlı olarak, detaylı çalışmalar için HVT tekniği, rutin çalışmalar için SPME tercih edilebilir.

Elde edilen sonuçlar, İso aromasının sadece bir veya birkaç bileşenden değil 20 nin üzerinde aroma aktif bileşenin katkısıyla algılanan oldukça kompleks bir aroma olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla giderek üzü, üretimi ve talebi artan İso, bölgesel ve kırsal kalkınmada daha etkin rol oynaması için bu ürünün aroması üzerinde daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Şöyle ki;

- Özellikle, aromaya katkıda bulunan aroma aktif bileşenlerden yarısından fazlasının ısıtılma işleminden kaynaklı Maillard reaksiyonu ürünlerinden oluşması, İso üretiminde “kepertme” denilen ısıtılma işlem basamağının anahtar bir aşama olduğu ve bu konuda daha fazla çalışma yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.
- Aroma aktif bileşiklerin bir kısmının da bitki kaynaklı olduğu göz önüne alınırsa, çeşit ve iklimden kaynaklı aroma aktif bileşiklerin çalışılmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2015. [http:// www.tpe.gov.tr/ TurkPatentEnstitusu/ resources/ dosyalar/ cografitescil/ 33.pdf](http://www.tpe.gov.tr/TurkPatentEnstitusu/resources/dosyalar/cografitescil/33.pdf) (siteye 05/08/2015 tarihinde erişilmiştir).
- Anonymous, 2015. [http:// ec.europa.eu/ agriculture/ quality/ index_en.htm](http://ec.europa.eu/agriculture/quality/index_en.htm) (siteye 05/08/2015 tarihinde erişilmiştir).
- Amrani-Hemaimi, M., Cerny, C., Fay, L., B., 1995. Mechanism of formation of alkylpyrazines in the Maillard reaction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 43: 2818-2822.
- Bosland, P. W., 1996. *Capsicums*: Innovative uses of an ancient crop. In: Janick J (ed) Progress in new crops. Ashs Press, Arlington, pp 479-487.
- 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.
- 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.
- Cho, H., Lee, K. G., 2014. Formation and reduction of furan in Maillard reaction model systems consisting of various sugars/amino acids/ furan precursors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 62 (25): 5978-5982.
- 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.
- Davidek, T., Devaud, S., Robert, F., Blank, I., 2005. The effect of reaction conditions on the origin and yields of acetic acid generated by the Maillard Reaction. **Annual New York Academy of Sciences**, 1043: 73-79.
- Demirbas, M. F., 2006. Current Technologies for biomass conversion into chemicals and fuels. **Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects**, 28 (13): 1181-1188.
- Dixon, J., Hewett, E. W., 2000. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: A review. **New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science**, 28 (3): 155-173.
- Duman, A.D., Dayısoğlu, K. S., Gezginc, Y., Didin, M., 2009. Yöresel Türk Baharatı: İso. **Geleneksel Gıdalar Sempozyumu**, Van.
- Engin, S., 2012. **Chemical and physical properties of ‘isot’ type pepper during production.** Yüksek Lisans Tezi. Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.

- Farneti, B., Khomenko, I., Capellin, L., Ting, V., Romano, A., Biasioli, F., Costa, G., Costa, F., 2015. Comprehensive VOC profiling of an apple germplasm collection by PTR-ToF-MS. **Metabolomics**, 11: 838-850.
- 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.
- Galvez, A. P, Fernandez, J. G., 1997. Thermodegradation of careteoids in paprika. **Grasas y Aceites**, 48(5): 290-296.
- Hayaloğlu, A. A., 2009. Volatile composition and proteolysis in traditionally produced mature Kashar cheese. **International Journal of Food Science and Technology**, 44: 1388-1394.
- Hayoğlu, I., Didin, M., Turkoglu, T., 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.
- Ingham, B.H. Hsieh,T.C.Y., Sundstrom, F.J., Chon, M. A., 1993. Volatile compounds released during dry after ripening 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
- Jang, H. Ka, M., Lee, K., 2008. Antioxidant activity and characterization of volatile extracts of *Capsicum annum* L. and *Allium* spp. **Flavour and Fragrance Journal**, 23:178-184.
- Junior, S. B., Melo, A. M. T., Zini, C. A., 2011. Optimization of the extraction conditions of the volatile compounds from chili peppers by headspace solid phase micro-extraction , *Journal Of Chromatography A*, 1218 : 3345-3350
- 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.
- Kavousi, P., Mihosseini, H., Ghazali, H., Ariffin, A. A., 2015. Formation and reduction of 5-hdyroxymethylfurfural at frying temperature in model system as a function of amino acids and sugar composition. **Food Chemistry**, 182:164-170.
- Kim, O., El-Aty, A. M., Shin, H., Lee, H. B., Kim, I, Shim, J., 2007. Analyses of volatile compounds in fresh healthy and diseased peppers (*Capsicum annum* 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.
- 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.
- Kollansberger, 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.
- Liu, R., Xiong, K., Chao-Luo, Y., ze-Dai, X., min Liu, Z., tong-Xue, W., 2009. Changes in volatile compounds of a native Chinese chilli pepper (*Capsicum frutescens*) during ripening. **International Journal of Food Science and Technology**, 44: 2470-2475.
- 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 Communications**, 5(6): 985-990.
- Cuevas-Glory, L. F., Sosa-Maguel, O., Pino, J., Sauri-Dutch, E., 2015. GC-MS characterization of volatile compounds in Habanero pepper (*Capsicum chinense* Jacq.) by optimization of headspace solid-phase microextraction. **Food Analysis and Methods**, 8: 1005-1013.
- 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.
- Martin, S. I. F. S., Jongen W. M. F., van Boekel, M. A. J. S., 2001. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. **Trends in Food Science and Technology**, 11:364-373.
- 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.
- 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.
- Montaya-Ballesteros L. C., Gonzalez-Leon A., Garcia-Alvarado M. A., Rodriguez-Jimenes G. C., 2014. Bioactive compounds during drying of chili peppers. *Drying Technology*, 32 : 1486-1499
- Mottram, D. S., 2007. The Maillard reaction: Source of flavour in thermally processed foods. In: *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*, Springer Science & Business Media, New York. 269-283.
- Oral, R. A., Doğan, M., Sarioglu, K., 2014. Effect of certain polyphenols and extracts on furans and acrylamide formation in model system, and total furans during storage. **Food Chemistry**, 142:423-429.
- 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.
- Pino, J., Gonzalez, M., Ceballos, L., 2007. Characterization of total capsaicinoids, colour and volatile compounds of Habanero chilli pepper (*Capsicum chinense* Jack.) cultivars grown in Yucatan. **Food Chemistry**, 104 (4): 1682-1686.
- Pino, J., Fuentes, V., Barrios, O., 2011. Volatile constituents of Cachuca peppers (*Capsicum chinense* Jacq.) grown in Cuba. **Food Chemistry**, 125:860-864.
- Quijano, C. E., Pino, J. A., 2010. Volatile compounds of capsicum frutescens L. cultivars from Columbia. **Journal of Essential Oil Research**, 22 (6): 503-506.
- Ramchiary, N., Kehie, M., Brahma, V., Kumaria, S., Tandon, P., 2014. Application of genetics and genomics towards *Capsicum translational research*. **Plant Biotechnology Reports**, 8(2): 101-123.
- Reineccius, G., 1994. **Source book of flavours**. Chapman and London, UK. ISBN 0-442-00376-5. 928 s.
- 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.
- Simian H., Robert F., Blank I., 2004. Identification and synthesis of 2-heptanethiol, a new flavor compound found in bell peppers. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52: 306-310.
- Sousa, E. T., Rodrigues F. M., Martins, C. C., Oliveriar F. S., Pereira P. A., Andrade J. B., 2006. Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of capsicum chinense sp. peppers. *Microchemical journal* 82: 142-149

- Tarla, V., 2011. Taze ve Kurutulmuş Kahramanmaraş Kırmızı Biberi ve İsoot Baharatının Aroma Profilinin Belirlenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Antakya, Hatay.
- Tresl, R., Grunewald K. G., Kersten, E., Revicki, D., 1985. Formation of pyrroles and tetrahydroinoline-6-ones as hydroxyproline-specific Maillard products from glucose and rhamnose **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 33(6) :1137-1142.
- Ulrich, D., Dunemann, F., 2012. Towards the development of molecular markers for apple volatiles. **Flavour and Fragrance Journal**, 27(4): 286-289.
- 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, 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.
- Vidal Aragon, M. C., Lozano, M., Montero de Espinosa, 2005. Evolution of the aromatic fraction in red pepper for paprika during La Vera region traditional drying process. **Journal of Food Quality**, 28: 211-221.
- Whistler, R. L. ve Daniel, J. R., 1985. Carbohydrates :In: **Food Chemistry** (Ed. Owen R. Fennema), Marcel Dekker, Inc., New York, USA. 991p.
- 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.
- Yu, A., Zhang, A., 2010. The effect of pH on the formation of aroma compounds produced by heating a model system containing L-ascorbic acid and with L-threonine/L-serine. **Food Chemistry**, 119: 214-219.
- Yu, A., Tan, Z., Wang, F., 2012. Mechanism of formation of sulphur aroma compounds from L-ascorbic acid and L-cysteine during the Maillard reaction. **Food Chemistry**, 132:1316-1323.
- Xiao, Z.B. , Zhu, J.C., Feng, T. , Tian, H.X., Yu, H.Y. , Niu, Y.W. and Zhang X.M., 2010. 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.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Kahramanmaraş’da doğdum. İlk öğrenimimi, orta ve lise öğrenimimi aynı ilde tamamladım. 2009 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünden, Gıda Mühendisi ünvanıyla mezun oldum. 2009 yılı Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimime başladım. 3,5 yıl boyunca hazır yemek sektöründe yönetici ve gıda mühendisi olarak hizmet verdim.