

Aroma Analizleri İçin Örnek Hazırlama Teknikleri

Hüdayi ERÇOŞKUN¹, Mustafa KIRALAN², Aslı YORULMAZ³

¹Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

²Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bolu

³Balıkesir Üniversitesi, Edremit Meslek Yüksekokulu, Zeytin Endüstrisi Bölümü, Edremit, Balıkesir

ÖZET

Aroma analizlerinin yapılması için öncelikle aromayı oluşturan bileşenlerin yoğunlaştırılması gereklidir. Bu derlemede çok kullanılan örnek hazırlama tekniklerinden çözücü ekstraksiyonu, destilasyon, tepe-boşluğu, termal desorpsiyon ve katı faz mikro-ekstraksiyon teknikleri değerlendirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Gıda Aroma Analizleri, Gaz Kromatografisi

SAMPLE PREPARATION TECHNIQUES FOR FOOD AROMA ANALYSIS

ABSTRACT

The compounds that are forming aroma should be firstly separated and appropriately concentrated to be analyzed with gas chromatography. Widespread used sample preparation methods such as solvent extraction, distillation, headspace thermal desorption and solid phase micro extraction techniques are evaluated in this review.

Keywords: Food Aroma Analysis, Gas Chromatography

1. GİRİŞ

Aroma tüketicilerin herhangi bir gıdayı satın almasında önemli faktörlerden biri olmasının yanında gıdaların toplam kalitesi içerisinde de çok önemli bir yer tutmaktadır. Gıda maddelerinin üretim, taşıma, depolama ve işleme süresince arzu edilen ve edilmeyen gıda aromalarının oluşumunda, çevresel faktörler, mikroorganizmalar, lipit oksidasyonu ve enzimatik değişiklikler rol alır. Aroma maddeleri veya ön maddeleri gıda hammaddelerinin üretimi süresince hayvansal/bitkisel dokuda doğal olarak oluşmakta, üretimi süresince ürüne uygulanan işlemlerde oluşmakta veya gıda maddesine ilave edilmektedir (Mistry ve ark. 1997, Wright 1997, Linford 2000, Giese 2003).

Lezzet, gıda maddesinin tat, koku ve ayrıca ağızda bulunan tekstür ve sıcaklık algılayıcılarıyla hissedilen duyuların tamamı olarak tanımlanmaktadır. Bir diğer ifadeyle lezzet; bir gıda maddesinin tüketimi sırasında görünüşü, rengi, kokusu, tadı, aroması, sıcaklığı, çiğnenmesi esnasında çıkardığı sesler, gevrekliği,

tekstürü gibi beş duyunun algıladığı duyular bütünüdür. Lezzet, genellikle bir gıdanın koku, tat ve trigeminal algıların birlikte hissedilmesiyle tarif edilmektedir. Tat sadece dilin hissettiği duyuya verilen isimdir. Tat; tuzlu, tatlı, ekşi, acı ve umami olmak üzere beşe ayrılmaktadır. Ayrıca dilin yüzeyi tekstür ve sıcaklığı da algılar. Koku sadece burun ile hissedilen duydur. Aroma ise gıdanın tüketilmesi süresince geniz yoluyla buruna ulaşan ve ağızla da hissedilen kokudur. Gıda maddeleri çiğnenirken yüzey alanları artmakta ve böylece koku salınımı da artmaktadır. Bunun yanında ağızda ısınan veya soğuyan gıdanın sıcaklığa bağlı olarak da koku salınımları farklıdır. Tadın birkaç his ile ifadesine karşın sıradan insanlar bir kaç bin kokuyu tanımlayabilmektedirler(Chang, 1989, Macleod 1998, Linford 2000, Giese 2003).

Gıdaların duyu kalitesi üzerinde de koku ve aroma hissinin çok büyük önemi vardır. Bu nedenle tüketicilerin gıda seçimleri üzerinde en etkili faktörlerin başında gıdanın aroması ve diğer özellikleri gelmektedir (Chang ve ark. 1977). Gıda maddelerinden buharlaşan uçucu bileşikler ürünün bileşimini, kalite ve güvenliğini tespit etmek üzere analiz edilmektedir (Cadwallader ve Macleod 1998). Bu nedenlerle aroma üzerinde yoğunlaşan ilgi aromanın cihazlarla nasıl ölçülebileceği sorusunu gündeme getirmiştir.

Gıda maddelerindeki uçucu aroma maddeleri yaygın olarak gaz kromatografisi kullanılarak analiz edilmektedir. Genellikle gıdalardaki aroma maddeleri ppm ve daha düşük konsantrasyonlarda bulunmakta ve analiz öncesi örneğin ekstraksiyonu, saflaştırılması ve konsantre edilmesi gibi bir çok aşamayı gerektiren ön hazırlama işlemleri gerektirmektedir (Ayhan ve Döş 2004). Ancak bu işlemler kendine has bazı zorlukları vardır. Bu zorlukları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür (Chang ve ark. 1977, Blank 1997, Parliment 1997, Wright 1997, Giese 2003).

- Laboratuvar cihazları insan duyuları kadar hassas değildir. Herhangi bir kokunun 8 molekül ile hissedilebildiği ve 40 molekül ile tarif edilebilen bir koku haline geldiği bildirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarla sıradan bir insanın yaklaşık 10^{19} molekülü tespit edebileceği hesaplanmıştır.
- Koku bileşenlerinin gıdanın bütün kütlelerine dağılmış olması ve aroma bileşenlerinin gıdadaki düşük konsantrasyonu ekstraksiyonu güçleştirmekte ve analiz

zorlaşmaktadır. Gıda maddelerinin içerdikleri proteinler, karbonhidratlar, yağlar ve su aroma maddelerini kendi yapılarına hapsederek, onların ekstraksiyonunu güçleştirir.

- Kokuyu oluşturan bileşenlerin bir çok farklı kimyasal sınıfı oluşturmasıdır (Alkoller, aldehytlar, asitler, ketonlar, aminler, heterosiklikler, aromatikler, gazlar, apolarlar, polarlar gibi). Koku bir tek kimyasal guruba ait olmadığı için her bir gurubun ekstraksiyonu zorluklar yaratmaktadır.
- Uçucu bileşenlerin farklı kaynama noktalarına sahip olmalarıdır.
- Aroma maddeleri genellikle pH ve sıcaklığa karşı stabil değildirler.
- Bir gıdanın kokusunu oluşturan uçucu bileşikler birkaç yüzden binlere ulaşan sayıda olabilmektedir. Zaten koku tanımı ancak bu büyük sayılardaki uçucu bileşenlerin özel karışımları şeklinde hissedilmektedirler. Herhangi bir gıda örneğinin uçucu bileşik içeriğini oluşturan kimyasalların birinin bile değiştirilmesi orijinal kokuyu bozabilmektedir.
- Koku bileşenleri ekstrakte edilip, konsantre edilip, analiz edilmiş olsalar bile bulgular kimyasal bileşiklerin dedektörde verdiği elektrik sinyallerinden ibarettir. Kokunun neye benzediği, hoş gidip gitmediği ve sayılabilecek daha bir çok sorunun cevabı yine insan duyularına kalmaktadır.
- Kokunun bir diğer özelliği stabil olmayışıdır.

Çeşitli etkilerle gerçekleşen kimyasal reaksiyonların ilk etkilediği özellik koku olup üretimin ve depolamanın değişik basamaklarında farklı özellikler göstermektedir.

Aroma analizlerinde tercih edilecek analiz yöntemi seçiminde aşağıdaki unsurlar göz önünde tutulmalıdır (Pollien ve Chaintreau, 1997, Linford 2000, Giese 2003);

1. Örnek matrisi: gaz, sıvı, katı
2. Analiz için gerekli örnek miktarı
3. Uçucuların örnek matrisinde dağılımı ve konsantrasyonlar
4. Dedektörün duyarlık limitleri
5. Örnekteki su miktarı
6. Kullanılacak çözücüler veya taşıyıcı gazlar
7. Analiz edilecek bileşiklerin termal kararlılığı
8. Örnekteki uçucu ve yarı uçucuların sıralaması
9. Analiz edilecek örnek sayısı ve analiz ücretleri
10. Örnek hazırlama süresi
11. Atıklar
12. Ekstrakte edilecek aroma maddesi/lerinin örnekteki konsantrasyonu

Aroma analizlerinde örneğin ve tercih edilen aroma ekstraksiyon tekniğinin özellikleri birlikte değerlendirilmelidir. Çizelge 1'de yaygın olarak kullanılan aroma ekstraksiyon tekniklerinin bazı özellikleri karşılaştırılmıştır (Manura 1999).

Çizelge 1. Farklı aroma analiz yöntemlerinin karşılaştırılması (Manura 1999)

Yöntemler	Örnek	Örnek miktarı (g)	Duyarlık	Sıcaklık aralığı (°C)	Örnek hazırlama süresi
Tepe boşluğu Termal desorpsiyon	Sıvı, Katı	0.1-10	ppm	-100 & +100	5-10
	Gaz, Sıvı, Katı	5-1000	ppb	0 & +200	10-30
Katı faz mikroekstraksiyon Çözücü ekstraksiyonu Doğrudan termal desorpsiyon	Gaz, Sıvı	0.1-10	ppt	0 & +200	5-15
	Sıvı, Katı	0.1-10	ppb	0 & +400	30+
	Katı	0.1-1	ppb	-100 & +400	1-2

2. AROMA EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ

2.1. Çözücü Destilasyon ve Ekstraksiyon Teknikleri

2.1.1. Sıvıların Doğrudan Çözücü Ekstraksiyonu

Sıvı gıdalardaki aroma maddelerinin ekstraksiyonunda en yaygın kullanılan çözücüler, dietil eter, dietil eter/pentan karışımları, hidrokarbonlar, freonlar ve metilen klorürdür (Manura ve Overton 2000). Bu yöntemde belirli miktarda örnek bu çözücülerin uygun olanı ile muamele edilmekte ve bir ayırma hunisi ile fazlar ayrılmaktadır. Çözücü fazında kalan az miktarda suyun uzaklaştırılması için bir miktar sodyum veya magnezyum

sülfat kullanılarak örnek kurutulmaktadır (Giese 2003).

2.1.2. Buhar Destilasyonu ve Çözücü Ekstraksiyonu

Aroma maddeleri analiz edilecek örneğe buhar uygulaması sonucu elde edilen buharın yoğunlaştırılması ve çözücü ekstraksiyonundan oluşan bir yöntemdir. Ucuz olmasının yanında basit oluşu ve tekrar edilebilirliği gibi avantajları vardır. Buhar destilasyonu, uçuculuğu düşük ve suda çözünmeyen aroma maddelerinin ayrılmasında çok iyi sonuçlar vermektedir. Buhar ekstraksiyonu sistemi kaynama noktası 100°C'nin altındaki uçucu bileşenlerin analizi için uygundur (Shultz ve ark. 1977, Manura ve Overton 2000, Manura 1995).

2.1.3. Doğrudan Buhar Destilasyonu

Örnek, su ile iyice karıştırılıp bir balona alınmakta ve balon içeriği ısıtılarak ve buhar ile uçucu bileşenler ayrılmaktadır. Isıtma süresince ani kaynamalara ve köpüklenmeye engel olmak için sıcaklık kademe kademe arttırılmalı, tercihen karıştırıcı kullanılmalıdır. Buhar bir soğutucu kullanılarak yoğunlaştırılıp elde edilen sıvı, bir örnek toplama haznesine alınmaktadır. Soğutucu sıcaklığı ne kadar düşük olursa kayıp da o kadar az olur. Sıcaklıkla birlikte bozulma ihtimali olan bileşenlerin ekstraksiyonunda vakum uygulanarak daha düşük sıcaklıklarda buhar destilasyonu yapılmalıdır (Manura ve Overton 2000, Wilkes ve ark. 2000).

2.1.4. Dolaylı Buhar Destilasyonu

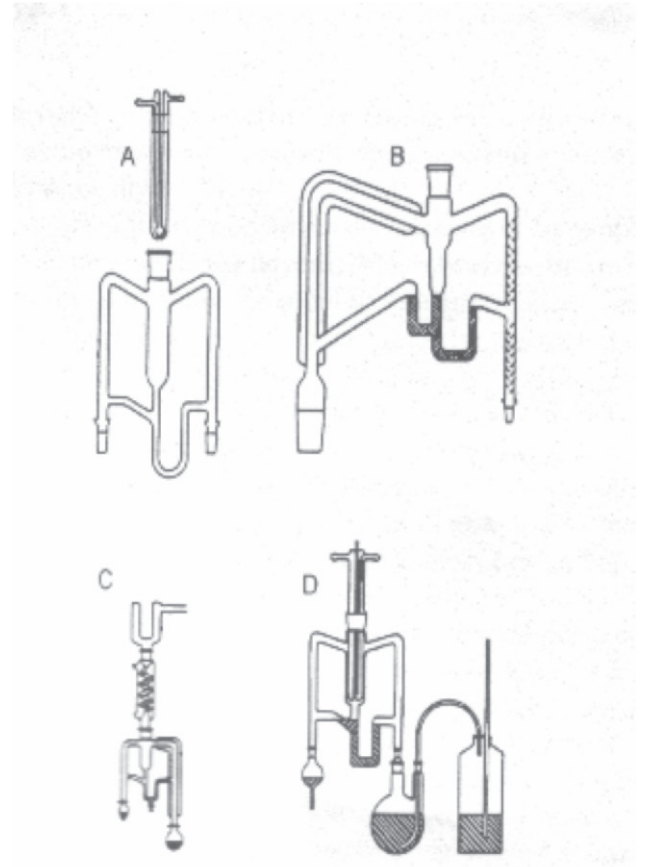
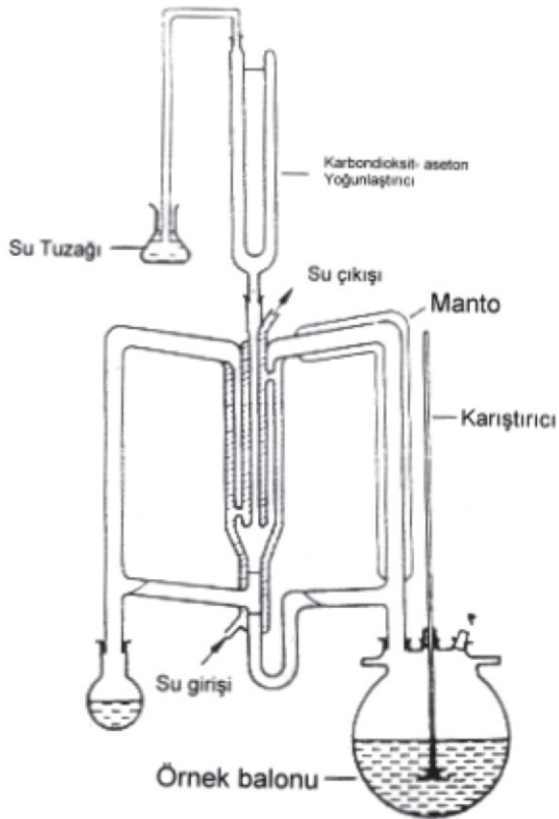
Bu metotta örneğe püskürtülen buhar örnekten buharlaşan uçucularla birlikte soğutucuya iletilmekte ve yine birlikte yoğunlaşmaktadır. Uçucularla yüklü buharla farklı sıcaklıklarda ki soğutucularla uçucu örneği fraksiyonlarına ayrılabilir. Bu yöntem doğrudan destilasyon metodundan bir çok avantajı vardır. Örnek sıcaklığına maruz kalmadığı için uçuculardaki bozulma oldukça az veya hiç

gerçekleşmez. Bununla birlikte doğrudan destilasyona göre daha hızlı ve kolaydır (Chang ve ark. 1977, Manura ve Overton 2000).

2.1.5. Eş Zamanlı Buhar Destilasyonu / Ekstraksiyonu

Aroma analizlerinde en yaygın kullanılan ve en kolay teknik eş zamanlı buhar destilasyonu/ekstraksiyonu (Simultaneous Steam Distillation/Extraction SDE) yöntemidir. Bu yöntemde kullanılan düzenekte (Lickens-Nickerson Düzeneği) destilatın toplandığı hazne uçucular ve çözücü bulunur (Şekil 1). Uçucuların toplandığı haznenin üst kısmında çözücü ve aroma maddeleri yoğunlaşmakta ve yine bir diğer bağlantıyla çözücü ve aroma maddeleri çözücü tankına alınmaktadır (Chang ve ark. 1977, Wilkes ve ark. 2000).

Lickens-Nickerson düzeneğinde gerçekleştirilen değişikliklerle çok farklı özelliklerde düzenekler yapılmıştır. Buhar kaynağını örnekten ayırarak dolaylı eş zamanlı buhar destilasyonu/ekstraksiyonu düzeneği veya vakum kullanılarak vakumlu eş zamanlı buhar destilasyonu/ekstraksiyonu düzenekleri yapılmıştır.

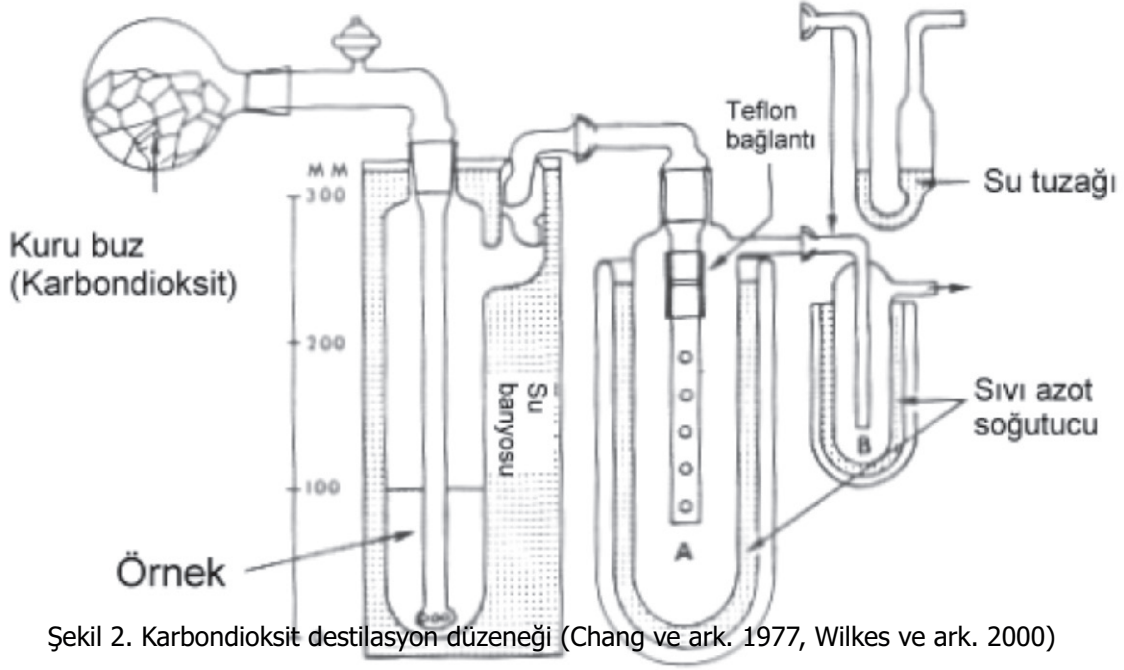


Şekil 1. Lickens-Nickerson düzeneği ve değişik başlıklar (Parliment 1997)

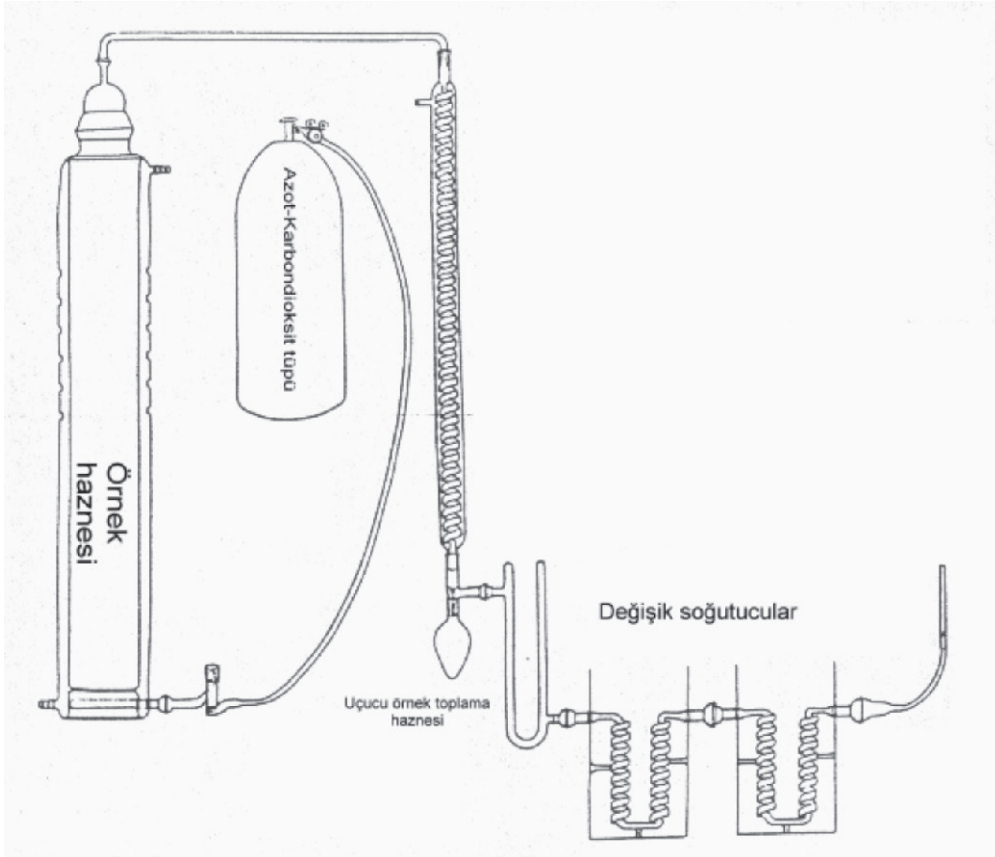
2.1.6. Karbondiyoksit ve Azot Destilasyonu

Bütün buhar destilasyon ekstraksiyon tekniklerinde

buhar yerine azot veya karbondiyoksit kullanılarak destilasyon gerçekleştirilir (Şekil 2 ve 3) (Parliment 1997).



Şekil 2. Karbondioksit destilasyon düzeneği (Chang ve ark. 1977, Wilkes ve ark. 2000)



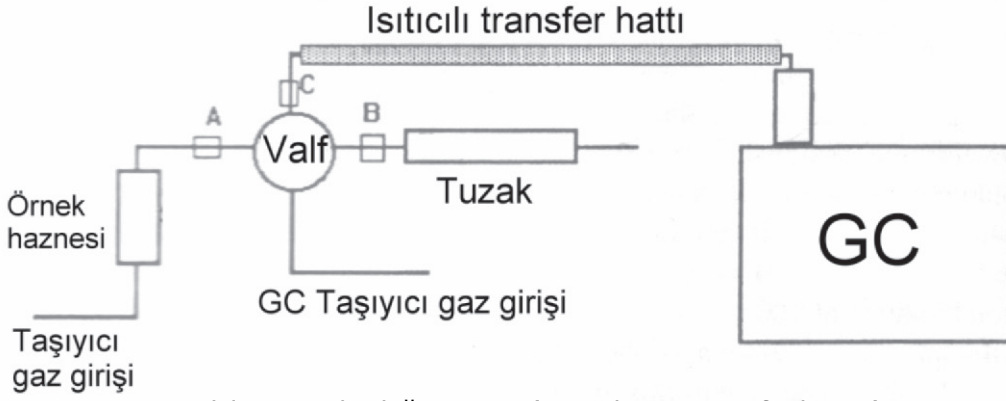
Şekil 3. Karbondioksit veya azot destilasyon düzeneği (Chang ve ark. 1977, Wilkes ve ark. 2000).

2.2. Tepe Boşluğu Teknikleri

Aroma bileşenleri gıda matriksinden ayrılmakta ve havada çözülmemektedir. Bu yöntem havayla birlikte çözülmüş aroma maddeleri örneği oluşturmaktadır. Analiz edilecek gıda maddesi kapalı bir kaptaki belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre tutulduktan sonra, kabın içindeki havanın gaz kromatografisi ile analiz edilmesine

dayanmaktadır (Şekil 4) (Wampler 1997).

Tepe boşluğu örnekleme statik tepe boşluğu, dinamik tepe boşluğu ve saflaştırma ve yakalama (purge and trap) olarak üçe ayrılmaktadır. Her üç yönteminde temel prensibi kokulu maddeleri gıdadan buharlaşmasına dayanmaktadır (Manura ve Overton 1999).



Şekil 4. Tepe boşluğu sistemi (Wampler 1997, Linford 2000).

2.2.1. Statik Tepe Boşluğu

Herhangi bir gıda maddesi sızdırmaz bir kaba konulup bir süre beklendiğinde gıda kompleksini oluşturan bileşenler buhar basınçlarına bağlı olarak kabın içerisindeki havaya yayılacaktır. Kullanılan örneğin miktarı, bileşenlerin uçuculuğu, kabın hacmi, sıcaklık ve süre gibi bir çok etkene bağlıdır. Bununla birlikte gıda maddesindeki aroma maddelerinin konsantrasyonu, dağılımı ve çeşidi de önem taşımaktadır. Denge halinde kabın içerisindeki havada bulunan uçucu madde miktarı ($A_{\text{tepe boşluğu}}$), kabdaki toplam uçucu madde miktarından (A_{toplam}) gıda kalan uçucu madde miktarının (A_{matrks}) çıkarılmasıyla bulunabilir (Wampler 1997).

$$A_{\text{tepe boşluğu}} = A_{\text{toplam}} - A_{\text{matrks}}$$

Buradan etkinlik hesap edilecek olursa

$$K_A = A_{\text{tepe boşluğu}} / A_{\text{matrks}}$$

Gaz kromatografisine enjekte edilecek madde miktarı ($A_{\text{eneksiyon}}$) örneğin konulduğu kabın hacmine (V_T) ve boşluğa, şırınga hacmine (V_s) ve uçucu A maddesinin tamamına (A_H) bağlıdır.

$$A_{\text{eneksiyon}} = (V_s / V_T) \times A_H$$

Buradan enjekte edilecek a maddesi miktarı (A)

$$A_i = (A_T - A_M) \times (V_s / V_T)$$

2.2.1.1. Statik Tepe Boşluğu'nun Avantajları

Tepe boşluğu tekniklerinin uygulandığı GC sistemlerinin büyük bir kısmında enjeksiyon portu otomatik sistemlerle desteklenmiştir. Bu durum piklerin alıkonma süresinin standart hale getirmektedir. Statik tepe boşluğu sisteminin en büyük üstünlüklerinden birisi de ilk yatırım maliyetinin yüksek olmasına rağmen örnek başına analiz ücretleri oldukça düşüktür (Wampler 1997, Linford 2000, Giese 2003).

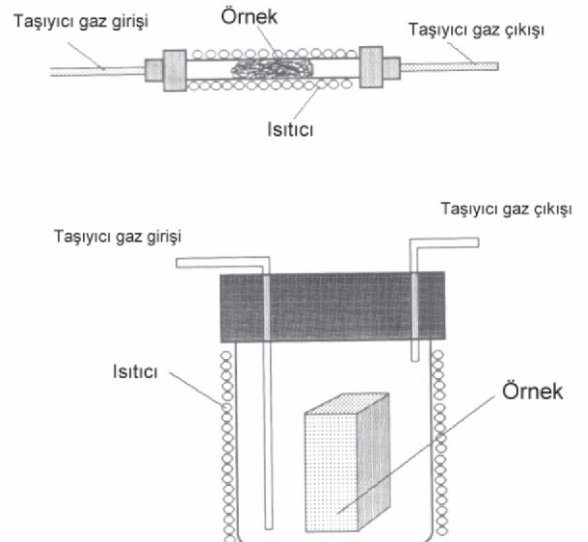
2.2.1.2. Statik Tepe Boşluğu'nun Dezavantajları

Bu yöntemle sadece çok düşük kaynama noktalı böylece

en uçucu aroma maddeleri analiz edilebilmektedir. Çünkü gıda maddesinin belirli bir süre tutulduğu sıcaklıkta gıda matrisinin içerisindeki uçucuların tamamı değil sadece en fazla kullanılan sıcaklıkta buharlaşabilenleri ayrılacaktır. Bu problemin aşılması amacıyla örneğin konulduğu sızdırmaz kap genellikle bir etüvün içerisine yerleştirilmekte ve sıcaklık 150°C'ye kadar arttırılmaktadır. Gıda matrisi içerisinde uçucuların buharlaşması için gerekli süre içerisinde örneğin uçucu içeriği ve özellikle yağları okside olmaktadır. Buhar destilasyonunda kullanılan 100°C'deki birkaç saatlik işlemin yerine 150°C daha uzun sürede şüphesiz örneğin uçucu içeriği değişecektir (Manura 1990, Wampler 1997, Linford 2000, Giese 2003).

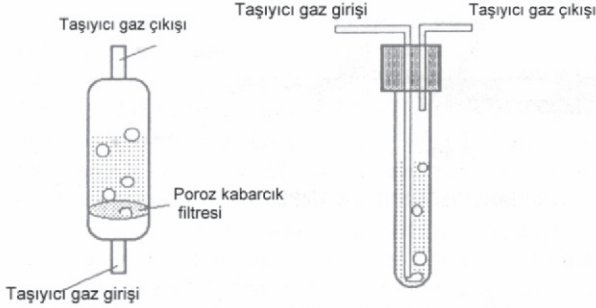
2.2.2. Dinamik Tepe Boşluğu Teknikleri

Dinamik tepe boşluğu düzeneğinin tepe boşluğu kısmında taşıyıcı gaz kullanılarak analitlerin ortamdan uzaklaştırılması ve dengenin kurulması yerine sürekli analitlerin gıda matrisinde kalan kısmının buhar basıncının yükseltilmesi prensibine dayanmaktadır. Örneğin çevresindeki hava sürekli sabit akış hızlı taşıyıcı gaz ile gaz kromatografisi cihazına veya bir yoğunlaştırıcıya taşınmaktadır (Şekil 5 ve 6). Böylece örneğin çevresindeki atmosferin hacmini artırarak daha fazla uçucu ayrılmaktadır (Linford 2000).



Şekil 5. Katı örnekler için dinamik tepe boşluğu sistemi (Wampler 1997)

Tepe boşluğu düzeneğinden ayrılan taşıyıcı gaz ve çözdüğü uçucu bileşenler iki şekilde analize alınabilmektedir. Bunlardan birisi örnek gazın doğrudan gaz kromatografisi cihazına yönlendirilmesi ve analizin gerçekleştirilmesidir. Bu esnada aktarımın sağlandığı borularda yoğunlaşmaya engel olmak için ısıtıcı düzenekler yerleştirilmektedir (Manura ve Overton 1999).



Şekil 6. Sıvı örnekler için dinamik tepe boşluğu sistemi (Wampler 1997)

Tepe boşluğu düzeneğinden ayrılan taşıyıcı gaz ve çözdüğü uçucu bileşenler alternatif bir yolla içerdiği uçucuları bir şekilde tutacak bir düzeneğe alınabilmektedir. Bu düzeneklerden ilki kriyojenik tuzaklardır. Bu tuzaklarda sıvı azot (kaynama noktası 196°C) veya karbondioksit (kaynama noktası 79°C) kullanılarak taşıyıcı gazın çözdüğü aroma maddeleri tutulmaktadır.

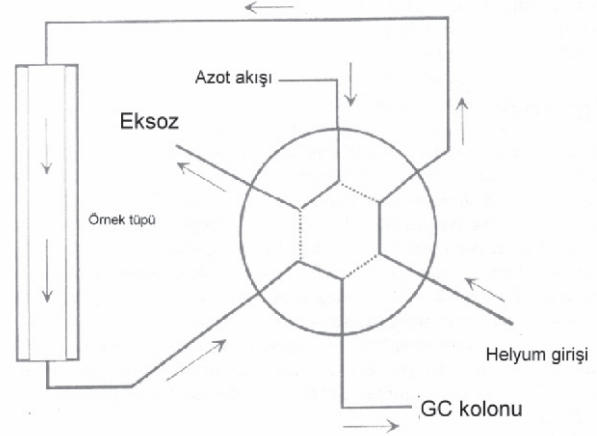
Diğer tuzak mekanizması ise örneğin taşındığı taşıyıcı gazın kimyasal bir sorbent ile filtre edilmesidir. Bu amaçla bir çok organik bileşik kullanılabilir. Çok büyük yüzey alanlarına sahip olan sorbent materyalleri sızdırmaz ve sorbente koku vermeyen ambalajlar ile satılmaktadır. Belirli süre taşıyıcı gaz akışına maruz bırakılan sorbent materyali ısıtıldığı zaman absorbe ettiği uçucuları serbest hale getirmektedir. Çeşitli sorbent materyalleri vardır. Aktif karbon ve çeşitli organik reçineler kullanılabilir. Bu amaçla son yıllarda yaygın olarak kullanılan ve üniversal sorbent olarak adlandırılan "Tenax" ısıtmaya ve tekrar kullanılmaya uygundur. Ayrıca sorbent materyalinin bütün uçucuları seçici olmadan yakalayabilmesi de gerekmektedir (Manura 1990, Wampler 1997, Linford 2000, Manura ve Overton 1999).

Dinamik tepe boşluğu sisteminde kullanılacak olan uçucu yakalama sistemi seçiminde aşağıdaki kriterler dikkate alınmalıdır (Giese 2003).

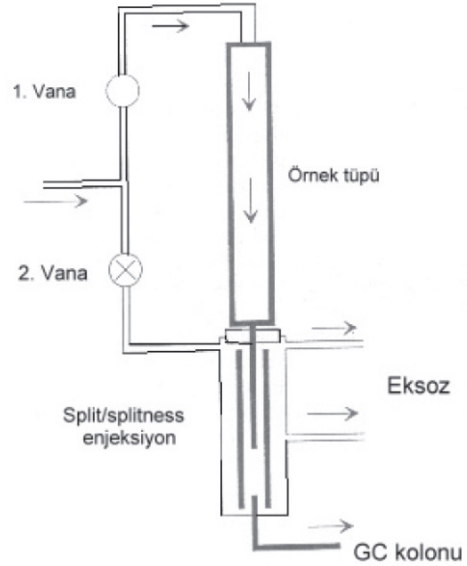
- Analitin kimyasal yapısı
- Analitin ısıya karşı direnci
- Seçilecek sorbentin sorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri
- Analitin sorbent üzerinde tutulma oranı
- Sıvı azot ve karbondioksit fiyatları ve temin edilebilirliği
- Su buharı gibi kontaminasyon kaynaklarının kontrolü

2.3. Doğrudan Termal Desorpsiyon

Doğrudan termal desorpsiyon, uçucuların gıda matriksinden bir taşıyıcı gaz akışı ile alıp doğrudan gaz kromatografisi kolonuna ulaştırılmasından oluşan bir tekniktir (Şekil 7 ve 8). Gıda örneğinin ısıtılması bu metotta da uçucu ekstraksiyonunu hızlandırmak için kullanılan bir yoldur. Genellikle uçucular kolona iletilmeden önce bir soğutucu tuzakta yoğunlaştırılarak taşıyıcı gaz içerisinde çözülmüş olan uçucuların yoğunlaşması sağlanmaktadır (Manura ve Overton 1999, Hartman 2000a, Hartman 2000b).

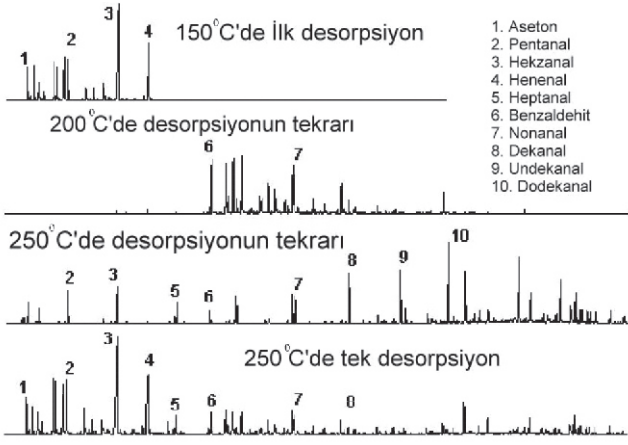


Şekil 7. Doğrudan termal desorpsiyon yönteminde kullanılan tek vana sistemi (Wampler 1997)



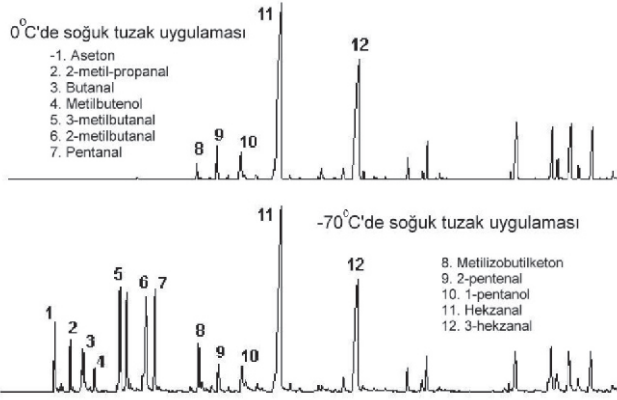
Şekil 8. Doğrudan termal desorpsiyon yönteminde kullanılan iki vanalı sistem (Wampler 1997)

Bu metodun en önemli üstünlüğü analizin hiçbir örnek hazırlama işlemine gerek kalmaksızın doğrudan uçucuların yine hiçbir işlem görmeksizin kolona alınmasıdır (Manura ve Overton 1999). Bunun yanında oldukça hızlı ve tekrarlanabilirliği yüksek bir metottur. Örnek başına düşen analiz ücreti ve ilk yatırım da düşüktür. Ancak sistemde soğutucu için kullanılan kuru buz ve sıvı azot giderleri yüksektir.



Şekil 9. Termal desorpsiyon tekniği ile farklı sıcaklıklarda fraksiyonlandırma (Manura 1995).

Desorpsiyon sıcaklığının farklılığı örnekten ekstrakte edilen maddelerin miktarına ve çeşidine etki etmektedir (Şekil 9). Örneğin 150°C'lik ilk enjeksiyonda 4 ayrı uçucu bileşen tanımlanabilmiştir. Aynı örneğin 200°C desorpsiyon sıcaklığında ise kaynama noktası en fazla 200°C olan bileşenler görülebilmektedir. Desorpsiyon sıcaklığı 250°C'a yükseltildiğinde kromatogramda kaynama noktası 200°C'un altında olan bileşikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin 250°C'lik tek enjeksiyonunda ise daha önce elde edilen piklerden oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir (Manura 1995).



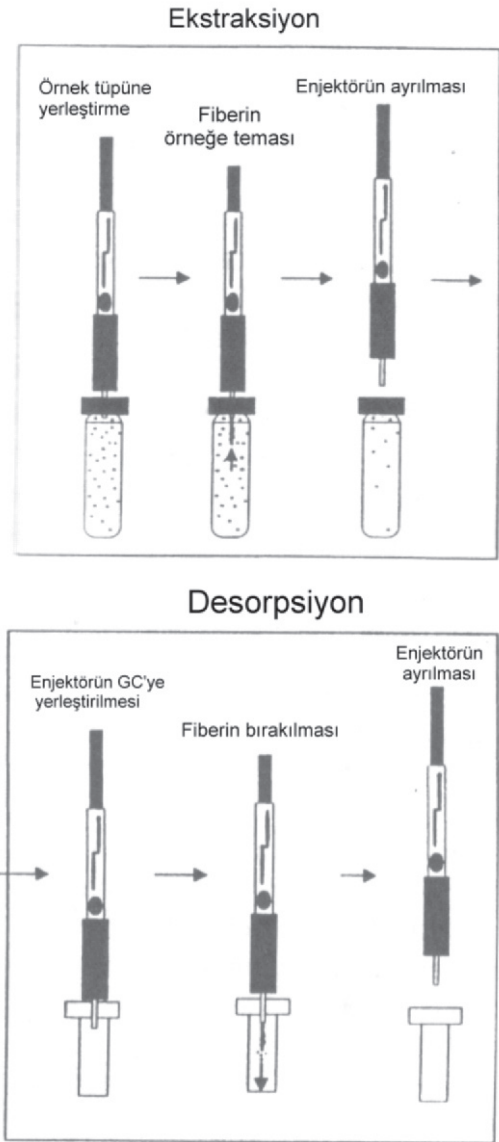
Şekil 10. Farklı soğuk tuzak sıcaklıklarının etkisi (Manura ve Overton 1999).

Termal desorpsiyon tekniğinde kullanılan soğuk tuzak örnekte düşük sıcaklıklarda buharlaşabilen uçucu bileşenleri yakalamaktadır. Şekil 10'da görüldüğü gibi soğuk tuzak sıcaklığı düştükçe kaynama noktası düşük bileşikler de yakalanabilmektedir.

2.4. KATIFAZ MİKRO EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ

Katıfaz mikro ekstraksiyon (solid phase micro extraction-SPME) tekniği ekstraksiyonun veya ön konsantrasyon işleminin olmadığı bir diğer tekniktir. SPME tekniği örnek hazırlama ve ekstrakte ve konsantre etme işlemlerini tek bir basamağa indirgeyen hızlı, basit ve ekonomik bir

örnek hazırlama tekniğidir (Jia ve ark. 1998, Song ve ark. 1998). Bu teknikte örneğin konulduğu kap uygun bir septum ile sızdırmaz bir şekilde kapatılmaktadır (Şekil). SPME aletinin iğnesi ile septum delinerek iğnenin içerisinden kabin içerisine yüzeyi absorber bir materyal ile kaplı olan silika fiber girmekte ve 1-20 dakikalık bir süre örneğin içerisinde kalmaktadır. Silika fiberi kaplayan absorber bu süreç içerisinde veya örneği çevreleyen boşluktaki uçucuları absorbe etmektedir. Daha sonra SPME aleti alınarak GC cihazının enjeksiyon blokuna enjekte edilmektedir (Şekil 11). Enjeksiyon blokunun sıcaklığı ile daha önce emilen uçucular tekrar buharlaşarak GC kolonuna geçerek analiz işlemini başlatmaktadır (Ayhan ve Döş 2004).



Şekil 11. SPME EKSTRAKSİYONU

SPME tekniğinde, tepe boşluğu tekniğindeki gibi içerisinde örnek bulunan kabin içerisindeki atmosfere uygulanabildiği gibi özellikle sıvı örneklerde daldırılarak ta kullanılabilir (Yang ve Peppard 1984). Tepe boşluğu metodunda olduğu gibi uygulanan sıcaklık, süre, örnek hacmi, çalkalama ve karıştırma gibi uygulamalar tutulan aroma maddesi miktarını etkilemekle beraber kullanılan fiber tipi ekstraksiyonu

istenilen bileşimin yakalanabilmesi bakımından çok önemlidir (Zhang ve ark. 1994).

Kaynaklar

- Ayhan, Z. ve Döş, A. 2004. Gıdalarda katı faz mikroekstraksiyon tekniği ile flavor analizi. *Gıda* 29(2) 169-175.
- Blank, I. 1997. Gas Chromatography-olfactometry in food aroma analysis. In: *Techniques for Analyzing Food Aroma*, R. Marsili (Ed), p. 293-331, Marcel Dekker, NY
- Cadwallader, K.R. and Macleod, A.J. 1998. Instrumental Methods for Analyzing The Flavour of Muscle Foods. In *Flavor of Meat, Meat Products and Seafood*. Ed By F. Shahidi 2nd Ed. Blackie Academic and Professional. London P429. England.
- Chang, S. S., Valse, F. M. Hwang, L. S., Hsielh, A. L. and min, B. S.1977. Apparatus for the isolation of trace volatile constituents from foods. *J. Agric. Food Chem.* 25(3), 450-454.
- Chang, S.C. 1989. Food flavors. *Food Technol.* 43(12):99-106.
- Giese, J. 2003. Advances in flavor sample preparation. *Food Technol.* 57(11):68-70.
- Hartman, T. 2000a. Determination of off-odors and other volatile organics in food packaging films by direct thermal analysis-GC-MS Scientific Instrument Services, Inc. Application Note. 1a. New Jersey USA.
- Hartman, T. 2000b. Methodologies for the quantification of purge and trap thermal desorption and direct thermal desorption analyses. Scientific Instrument Services, Inc. Application Note. 9. New Jersey USA.
- Jia, M., Zhang, Q. H. and Min, D. B. 1998. Optimization of solid phase micro extraction analysis for headspace flavor compounds of orange juice. *J. Agric. Food Chem.* 46(7), 2744-2747.
- Linford, R.S.T. 2000. Developments in instrumental techniques for food flavor evaluation: future prospects. *J. Sci. Food Agric.* 80:2044-2048.
- Macleod, A. J. 1998. The Flavour of Meat. In *Flavor of Meat, Meat Products and Seafood*. Ed By F. Shahidi 2nd Ed. Blackie Academic and Professional. London. P429. England.
- Manura, J.J. 1990. Design & operation of the short path thermal desorption system. Scientific Instrument Services, Inc. Technical Bulletin No 1. New Jersey USA.
- Manura, J. J. 1995. Elimination of "Memory" Peaks in Thermal Desorption. Technical Bulletin No "B". New Jersey USA.
- Manura, J.J. 1999. Selection of thermal desorption and cryo-trap parameters in the analysis of teas. Scientific Instrument Services, Inc. Application Note. 34a. New Jersey USA.
- Manura, J.J. and Overton, S. 1999. Comparison of sensitivity of headspace gc, purge and trap thermal desorption and direct thermal extraction techniques for volatile organics. Scientific Instrument Services, Inc. Application Note. 39. New Jersey USA.
- Manura, J.J. and Overton, S. 2000. Direct Analysis of Spices and Coffee. Scientific Instrument Services, Inc. Application Note. 4. New Jersey USA.
- Mistry, B.S., Reineccius, T., ve Olson, L.K. 1997. Gas-chromatography-olfactometry for the determination of key odorants in foods. In: *Techniques for Analyzing Food Aroma*, R. Marsili (Ed), p. 265-292, Marcel Dekker, NY.
- Parliment, T.H. 1997. Solvent extraction and distillation techniques. In: *Techniques for Analyzing Food Aroma*, R. Marsili (Ed), p. 1-26, Marcel Dekker, NY.
- Pollien, P., ve Chaintreau, A. 1997. Simultaneous distillation-extraction: theoretical model and development of a preparative unit. *Anal. Chem.* 69:3285-3292.
- Shultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Egging, S. B. va Teronishi, R. 1977. Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.* 25(3), 446-449
- Song, J., Fan, L. and Beaudry, R. M. 1988. Application of solid phase microextraction and gas chromatography/ time off light mass spectrometry for rapid analysis of flavor volatiles in tomato and strawberry fruits. *J. Agric. Food Chem.* 46(7), 3721-3726.
- Wampler, T. P. 1997. Analysis of food volatiles using headspace gas chromatographic techniques. In: *Techniques for Analyzing Food Aroma*, R. Marsili (Ed), p. 27-59, Marcel Dekker, NY.
- Wilkes, J. G., Conte, E. D., Kim, Y., Holcomb, M., Sutherland, J. B. And Miller, D. W. 2000. Sample preparation for the analysis of flavours and off-flavors in foods. *J. Of Chrom.* 880, 3-33.
- Wright, D.W. 1997. Application of multidimensional gas chromatography techniques to aroma analysis. In: *Techniques for Analyzing Food Aroma*, R. Marsili (Ed), p. 113-142, Marcel Dekker, NY.
- Yang, X. And Peppard, T. 1994. Solid phase microextraction for flavor analysis. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1925-1930.
- Zhang, Z., Yang, M. J. and Pawliszyn. 1994. Solid-phase microextraction. *Anal. Chem.* 66 (17), 844-852.

www.soidergi.com

www.foodsektor.com