

Tepe Boşluğu Tekniği Kullanılarak Gıdalarda Aroma Maddelerinin Analizi

Pınar ALTIN, Yonca KARAGÜL YÜCEER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Gıdalarda bulunan aroma maddelerinin analizi amacıyla birçok metot kullanılmaktadır. Tepe boşluğunda toplanan uçucu bileşenlerin analizi gıda matrisi içinde bulunan aroma bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu analizler statik ve dinamik olarak ikiye ayrılmaktadır. İkisi de aroma maddeleri ile ürün matrisinin uçuculuk veya polarite özellikleri arasındaki farka dayanmaktadır. Statik tepe boşluğu analizinde işlem için belli bir denge zamanına ihtiyaç duyulurken, dinamik tepe boşluğu analizinde bu zamana gerek duyulmamaktadır. Bu analizler için çeşitli özelliklerde vialer, trapler ve şırıngalar kullanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Tepe boşluğu, statik ve dinamik

ANALYSIS OF AROMA COMPOUNDS IN FOODS USING HEADSPACE TECHNIQUE

ABSTRACT

Many analysis used to identify aroma compounds in a food matrix. One of them is headspace technique. It is divided in two: "static" and "dynamic" headspace analysis. The principle of both techniques is similar and based on volatility and polarity difference between food and aroma compounds. While static headspace analysis requires equilibrium time, dynamic headspace do not. Vials, traps and syringes had many special features are used for headspace analysis..

Key Words: Headspace analysis, static and dynamic

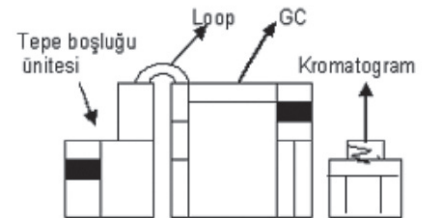
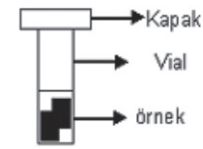
GİRİŞ

Aroma maddelerinin belirlenmesi özellikle gıdaların tüketiciler tarafından beğenisini veya tercihini etkilediğinden oldukça önem taşımaktadır. Gıda matrisinde yer alan bu uçucu bileşenlerin belirlenmesi için kullanılan pek çok metot bulunmaktadır. Tepe boşluğu analizleri bu tekniklerden sadece biridir.

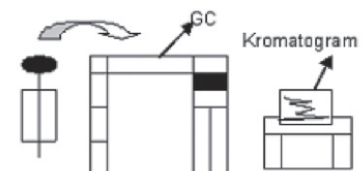
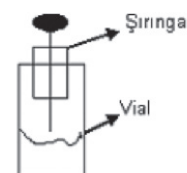
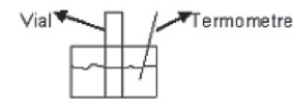
Tepe boşluğu analizleri genel olarak gıdalarda bulunan aroma maddelerinin, doğal hallerinde hiçbir değişiklik oluşturmadan, yapı içinden ayrılarak izolasyonunu sağlayan bir örnek hazırlama işlemidir. Gaz Kromatografisiyle birlikte kullanılmaktadır [1]. Gıdalarda farklı polarite, çözünürlük ve uçuculuğa sahip olan aroma maddeleri bulunmaktadır. Denge halinde gıdanın üzerindeki fazda birçok aroma bileşeni bulunmakta ve bu maddelerin kompozisyonu buhar basınçları ve gıda matrisi ile olan etkileşimlerine bağlıdır. Buradaki aroma bileşenlerinin analize hazırlanmasında kullanılan yollardan biri gıda maddesi içindeki uçucu bileşenlerin izolasyonu ve bunların belirlenmesidir. Bu amaçla tepe boşluğu analizleri yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Tepe boşluğu analizlerinde ki kritik noktalar sıcaklık, gaz basıncı ve gaz akışıdır [3].

Tepe boşluğu analizleri statik ve dinamik tepe boşluğu olarak ikiye ayrılmaktadır. Her iki yöntem de aynı prensibe dayanmaktadır. Sıvı ve katı materyalden elde edilen uçucu bileşenler materyal üzerindeki boşlukta toplanır ve bu boşlukta bulunan gaz fazındaki karışım otomatik (Şekil 1a) veya manuel (Şekil 1b) olarak Gaz Kromatografisine enjekte edildikten sonra bileşenlerin tanımlaması veya miktar belirlenmesi yapılmaktadır [1,4].

a) İçinde belirli miktarda örnek bulunan vial Gaz Kromatografisinin ısıtıcı bölgesine konur ve işlem tamamlandıktan sonra 'loop' vasıtasıyla GC'ye enjekte edilir.



b) Otomatik olmayan (manuel) yöntemde belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılarak tepe boşluğunda toplanan bileşenler gaz sızdırmayan (air-tight) özel şırıngalar kullanılarak tepe boşluğundan alınır ve GC'ye enjekte edilir.



Şekil 1. Tepe boşluğu analizlerinde otomatik (a) ve manuel (b) enjeksiyon sistemleri [5]

Aroma maddeleri ile gıda matrisi arasındaki uçuculuk farkı prensibine dayanan bu izolasyon metotları [6] aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1) STATİK TEPE BOŞLUĞU ANALİZİ

Bu teknik, özel olarak yapılan, sızdırmazlığı olan ve kontrollü koşullarda tutulan vialler içine katı, yarı katı veya sıvı örnekler konularak içinde bulunan uçucu bileşenlerin denge haline gelinceye kadar vialdeki tepe boşluğunda toplanması ilkesine dayanmaktadır [1, 7]. Tepe boşluğunda bulunan bileşenlerin miktarı; orijinal örnek içinde bulunma oranı, uçuculuk, örnek içindeki çözünürlük, vialde uygulanan sıcaklık, örnek miktarı ve örneğin vial içinde ne kadar zaman bulunduğuyla bağlı olarak değişmektedir [7].

Tepe boşluğunda bulunan uçucu bileşen miktarı; tüm kap içindeki atmosferde bulunan bileşen miktarından, örnek matrisi içinde bulunan bileşen miktarının çıkarılması ile bulunur [1];

$$A_{\text{tepe boşluğu}} = A_{\text{total}} - A_{\text{matris}}$$

Fraksiyone olma katsayısı (K_A) ise şu şekilde hesaplanmaktadır [1];

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

Analizin kontrollü koşullar altında yürütülmesi, elde edilen sonuçların güvenilirliği ve tekrarlanabilirliği açısından çok önemlidir. Vialin içinde bulunduğu koşullar kolay bir şekilde kontrol edilebilmelidir. Buradaki önemli etken sıcaklıktır. Sıcaklık değişimi; fraksiyone olma katsayısı sadece sıcaklığa bağlı olarak azalıyorsa, sıcaklığın etkisi önemsiz ise, sıcaklık etkili bir şekilde kontrol ediliyorsa ve ölçülen değerler internal (iç) standartlar ile karşılaştırılıp sıcaklık değişiminin etkisi azaltılabiliyorsa minimize edilebilir [8].

Tepe boşluğunun dengeye gelmesi için yeterli bir zaman periyoduna ihtiyaç vardır. Bu yeterli zamana ulaşıp denge kurulduğunda vialin kapak kısmından gaz sızdırmayan şırınga ile tepe boşluğundaki uçucu bileşen karışımı çekilir ve GC cihazının enjeksiyon portundan enjekte edilir [6]. Buna alternatif olarak otomatik tepe boşluğu analizörü ile dengede bulunan tepe boşluğu içindeki uçucu bileşenler belirli ve bilinen hacimlerde örnek loopu vasıtasıyla GC cihazının enjeksiyon kısmına otomatik olarak gönderilir. Buradaki örnek loopu GC enjeksiyon portuna direk olarak bağlıdır [1].

Enjekte edilen gaz miktarı; GC cihazının enjeksiyon kısmı kapasitesi, kolon hacmi ve örnek enjekte edildiğinde enjeksiyon kısmında meydana gelebilecek akım ve basınç artışından dolayı sınırlandırılmıştır. Genelde 0.1-2.0 ml arasında değişir. Elde edilecek sonuçların doğruluğu 1 ml gaz örneği içinde ilgilenilen aroma bileşenlerinin yeterli miktarda olup olmadığına bağlıdır [1].

Bu metodun genelde dimetil sülfid, asetaldehit ve diasetil gibi yüksek uçuculuğa sahip bileşenlerin analizinde kullanılması uygundur. Yüksek yağ içeriğine ve kompleks matrisle sahip gıdalardan analizinde de uygun şekilde kullanılabilir [7]. Bu yöntem ısıtılmış süttükü dimetil sülfid ve hidrojen sülfür [9] ve farklı süt katkıları ile zenginleştirilmiş kahve aromalarının belirlenmesinde [10] oldukça başarılı sonuçlar vermiştir.

Avantaj ve Dezavantajlar

En önemli avantajı solvent kullanmaksızın düşük molekül ağırlıklı aroma bileşenlerinin analiz edilebilmesinin mümkün olmasıdır. Aksi halde solvent gaz matrisi içinde bulunarak diğer uçucu bileşenlerle birlikte kromatogramda pik

oluşturacaktır. Oluşan bu pik oldukça belirgin olup büyük bir alan kaplar. Bu da özellikle solvent pikinin alıkonma zamanının özellikle yüksek uçuculuğundaki aroma maddelerinin alıkonma zamanıyla örtüşmesine neden olarak tanımlamayı zorlaştırabilir. Solvent kullanılmadığı için tepe boşluğu analizlerinde bu tür bir sorunla karşılaşmamaktadır.

Diğer bir avantaj ise düşük maliyete sahip olmasıdır [7]. Diğer taraftan optimize edilmesi gereken çok az etken vardır. Son olarak GC ile birlikte kullanımında oldukça iyi sonuçlar vermektedir [8].

Dezavantajlarına baktığımızda ise; bu yöntem çok düşük konsantrasyonlardaki ve az uçucu olan bileşenlerin belirlenmesinde yeteri kadar duyarlı değildir. Sıcaklığın yükseltilmesi ile bileşenler daha uçucu hale getirilebilir, ancak tepe boşluğu analizi için tasarlanmış ekipman sınırlı ısı derecelerinde (yaklaşık 150°C'ye kadar) kullanıma uygundur. Ayrıca, ısı işleminin şiddetine bağlı olarak istenmeyen veya yeni aroma maddelerinin de oluşmasına neden olacağından analiz sonuçlarını olumsuz etkileyebilecektir [7].

2) DİNAMİK TEPE BOŞLUĞU ANALİZİ (PURGE AND TRAP)

Teknik, analiz edilecek bileşenlerin örnek içinden izole edilerek taşınmasını gerektirir [1]. Helyum ve nitrojen gibi inert gazlar örnek üzerine gönderilir. Bu şekilde organik uçucu bileşenler gıda içinden süpürülür ve gazın akışı ile beraber absorbant üzerine gönderilir. Absorbant, uçucu bileşenlerin toplandığı ve yoğunlaştırıldığı yerdir. Burada toplanan uçucu bileşenler ya sıcaklık uygulamasıyla ya da solvent vasıtasıyla geri alınarak GC'ye gönderilir [7]. Bu teknikte, statik tepe boşluğu analizinde olduğu gibi bir dengenin kurulmasına gerek kalmadan, uçucu bileşenlerin sürekli bir şekilde taşınması söz konusudur. Bundan dolayı örneklerin içine konduğu viallerin sınırlı hacimlerinden daha fazla oranda yararlanılır ve daha fazla uçucu bileşen elde edilebilir [1]. Yapılan çalışmalar tasfiye işleminin en iyi 11 dakikada 440 ml inert gaz ile yapılması sonucunda elde edildiğini göstermiştir [11].

Uçucu bileşenlerin önce taşıyıcı gaz vasıtasıyla taşınıp, sonra absorbant tarafından yakalanması amacıyla yöntem; taşı ve yakala anlamına gelen "Purge and Trap" adıyla anılmaktadır. Genel olarak Purge and Trap, taşıyıcı gazın yalnızca sıvı gıda matrisi içine gönderildiği yöntemdir. Dinamik tepe boşluğu analizi, materyal katı olduğunda kullanılır ve örnek üzerinde bulunan boşluktaki gaz halindeki bileşenler süpürülür. Gaz yüzeye verilir çünkü katı veya köpüren bir gıdanın içine gaz verilmesi olanaksızdır. Ancak katı olan örnek sulandırılarak da bu yöntem kullanılabilir [1].

'Purge and Trap' işleminde örnek konsantrasyonunun yeterliliğini; zaman, uygulanan sıcaklık, ortamda bulunan su miktarı, tutuklanan organik uçucuların serbest bırakılması ve kapanın ısıtılması gibi parametreler etkilemektedir. Absorbantta toplanan bileşenlerin geri alınması için uygulanan sıcaklık ne kadar yüksek ise bu bileşenlerin GC'ye doğru hareketi daha hızlı olur ve oldukça dik, dar ve belirgin pikler elde edilir. Geri alım zamanının kısa olması pik alanını değiştirmez ancak bu sıcaklık absorbe edici materyali olumsuz etkilemeyecek şiddette olmalıdır. Buradaki diğer önemli nokta mümkün olduğunca suyun absorbe edilmesinin önlenmesidir. Bu da uygun absorbantın seçimiyle mümkündür [11].

Avantaj ve Dezavantajlar

Solvent kullanımına gerek duyulmaması, hızlı ve güvenilir

sonuçlar vermesi, otomasyonunun mümkün olması ve örnek hazırlanmasının basit olması bu yöntemin avantajlarıdır. Bunlara ek olarak örneklerin bir absorbant üzerine toplanması analiz etkinliğini artırmaktadır [1].

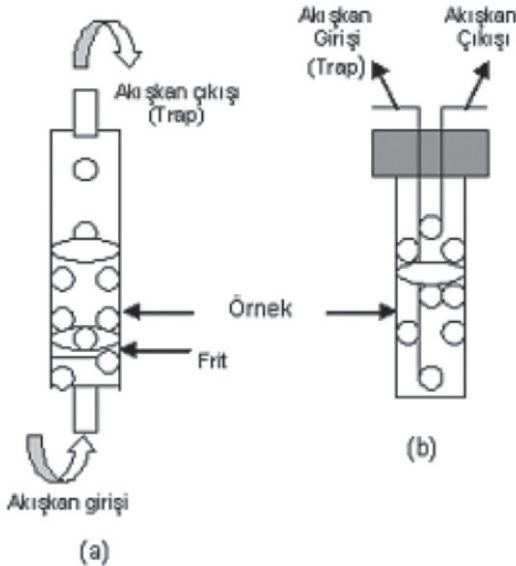
Kompleks ve pahalı bir sistem olması, ısıtmanın bazı durumlarda olumsuz etki yaratması, sızdırma ve kontaminasyon riskinin olasılığı ise bu yöntemin dezavantajlarıdır [1].

3) TEPE BOŞLUĞU ANALİZLERİNDE KULLANILAN ALET-EKİPMANLAR

I) Vialler (Purging Vessels)

Katı ve sıvı örnekler için farklı büyüklük ve tiplerde olanları kullanılmaktadır. Septumlu veya septumsuz olabilirler. Septumlu olanların bazıları tıpa ile sızdırmaz şekilde kapatılırken bazıları da vidalı kapaklarla kapatılabilmektedirler [12].

Sıvı örnekler için genelde fritli ve iğneli olanlar kullanılır [1]. Fritli olanlarda taşıyıcı inert gaz, kabın altındaki girişten fritte doğru verilir (Şekil 2a). Frit gözenekli bir yapıya sahiptir ve yüzey alanının genişlemesini sağlar. Gaz daha sonra sıvı örneğin içinden geçer ve organik bileşenleri, oluşturduğu baloncuklarla süpürerek yapısına bağlar ardından onları absorbanta doğru taşır. Bu tip kaplarda su kullanılması iyi sonuç vermektedir, fakat her örnek için bu uygun değildir. Bu tür örnekler için iğneli tip vialler kullanılmaktadır (Şekil 2b). Süpürücü gaz burada vialin altından değil, tepesinden sıvı gıda içine daldırılmış durumda bulunan, iğneye benzer ince borucuktan verilir. Borucukun ucu vialin dibine yakındır. Taşıyıcı gaz iğne ucundan çıkınca dipten yüzeye doğru baloncuklar şeklinde yükselir ve yükseldikçe hacmi giderek artar. Bu şekilde uçucu bileşenleri süpürerek gıda matrisi içinden alır ve uzaklaştırır. Bu tip, fritli olana göre daha az kullanılmaktadır [1].

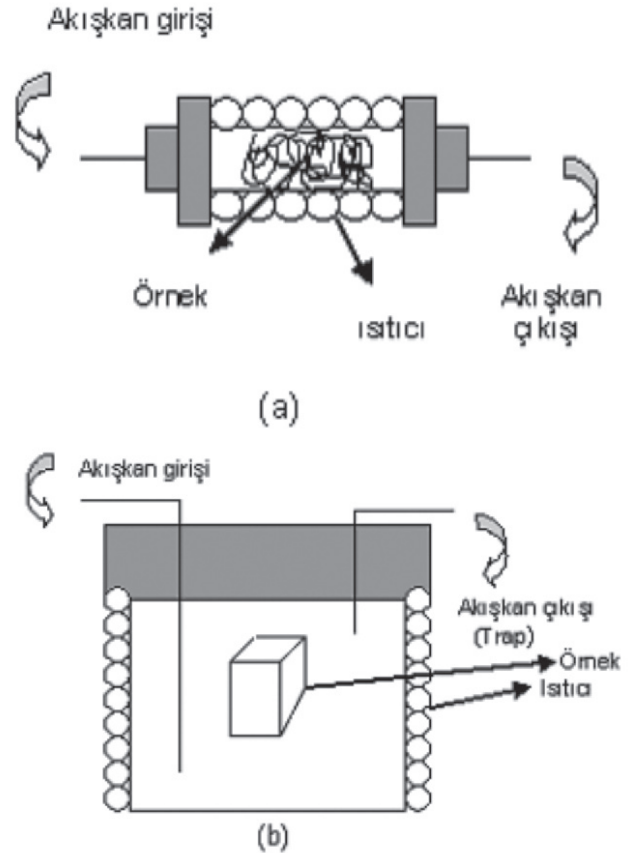


Şekil 2. Fritli (a) ve iğneli (b) tip vialler [1].

Katı örnekler için de sıvı örneklerde kullanılan viallere benzer örnek kapları kullanılmaktadır. Bunların sıvılar için kullanılanlardan farklı bir yanı dışarıdan ısıtılıyor olmalarıdır. Genelde fritli vial benzer olanları kullanılmaktadır ve bunların katılar için olanına termal desorbe etme tüpü (thermal desorption tube) (Şekil 3a) adı verilmektedir. Prensipten fritli

viallerle aynıdır. Daha büyük örnekler için ise (meyve parçası vb.) kullanılan vial metal bir kutu veya cam şişe kadar büyük bir hacme sahiptir (Şekil 3b). Örnek kabı büyük olduğundan vialin sızdırmaz bir şekilde kapatılması oldukça önemlidir. Vial hacmi büyüdükçe bu soruna karşılaşma riski artmaktadır [1, 12]. Uygulanan sıcaklık aynı olmasına rağmen, büyük hacimli viallerde istenen sıcaklığa ulaşılması uzun zaman almaktadır. Genelde katı örnekler için kullanılan kaplar dışarıdan ısıtılır ve ısıtma kontrollü şekilde yapılır. Ayrıca kaplar basınçlandırılarak uçucu bileşenlerin hareketi kolaylaştırılabilir, ancak büyük hacimli olanlarda bu sorun yaratabilmektedir [1].

Bu saydığımız problemleri elemine etmek için basınçlandırılmış kaplar yerine vakumlu örneklemeye başvurulabilir. Bu teknikte absorbant kolonun bir ucu vial, diğer ucu vakum pompasına bağlıdır ve uçucu organik bileşenler absorbe edici kolona doğru çekilir. Bu şekilde kaptan örnek kaybı daha az olmaktadır [1].



Şekil 3. Termal desorbe edici tüp (a) ve büyük hacimli örnekler için vial (b) [1].

II) Kapanlar-Tutucular (Trap)

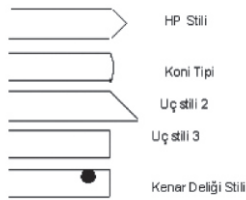
Kapan, uçucu bileşenlerin tutulduğu yerdir [1]. Bileşenler, soğutulmuş kapiler cam tüp içine toplandıktan sonra bu kapiler tüp GC'nin giriş kısmına monte edilir. Burada ısı uygulaması ile bileşenler tekrar uçucu hale getirilir. Eğer örnekler bir süre bu tüpün içinde tutulacaksa tüp sızdırmaz bir biçimde kapatılmalıdır [2]. Kapan tekniğinin seçiminde etkili olan faktörler şunlardır [1];

- Analiz edilecek maddenin kimyasal yapısı
- Analiz edilecek maddenin ve absorbantın termal stabilitesi
- Absorbantın bağlama ve salıverme karakteristiği
- Krayojenin maliyeti
- Su buharına karşı gösterdiği eğilim

Kapanlar çok çeşitli materyallerden yapılabilir. Burada önemli olan absorbe etme eğilimi en düşük olan absorbantın kullanılmasıdır. Ayrıca ısı işlemin etkisiyle çeşitli yeni bileşenler oluşturulmamalıdır. Absorbant olarak aktif kömür, alümina silika jeller ve gözenekli polimerler kullanılmaktadır. Aktif kömür suya karşı ilgisi düşük olan bir absorbanttır ve yüksek sıcaklıkta oldukça stabildir [1]. Gözenekli polimerlere baktığımızda ise ticari olarak Poropak, Cromosorb ve Tenax® kullanılmaktadır. Bunlar farklı polariteye sahiptir. En çok kullanılanları Poropak Q ve Tenax®'tır. Cromosorb serisi termal uygulamalara daha dayanıklıdır. Tenax® ile kaplanmış tüpler, taşınan her 40 ml uçucudan 1 µl su alıkoymaktadır. 180°C'nin üzerinde ısı işlem uygulandığında bazı uçucu bileşenler oluşturmaktadır. Diğer tutucular ise krayojen sıvılardır ki bunlar sıvı nitrojen (-196°C'de kaynayan) ve sıvı CO₂ (-79°C'de kaynayan)'dir. Burada sıvı nitrojen kullanım aşamasında sıvı iken CO₂ verilme aşamasında katı hale geçebilir [2].

III) Şırıngalar

Çok çeşitleri bulunmaktadır. İğne stiline göre sabit ve portatif iğneli olarak ikiye ayrılırlar. Sabit iğneliler Epoksi yapıştırılmış paslanmaz çelikten yapılmışlardır ve 50°C'nin üzerine ısıtılmamalıdır. Portatif olanlar ise metal olan kısmı Teflon® ile kaplanmıştır. Manuel olarak kullanılan şırıngaların kapasiteleri 0.5-5ml arasında değişirken otomatik olarak kullanılanlara göre bu kapasite düşüktür [13]. İğne uçları Şekil 4'de yer almaktadır.



Şekil 4. Şırıngalarda kullanılan iğne uçları [11].

4) UYGULAMA ALANLARI

Tepe boşluğu analizleri çok çeşitli gıda örneklerinin analizinde kullanılmış olup oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Olgunlaşmış muzdan alınan örnek vial içine konulup taşıyıcı gaz vasıtası ile uçucu bileşenler süpürülmüş ve adsorbe edici Poropak Q'da yakalanarak GC'de analiz edilmiştir [2].

Başka bir çalışmada ise Cheddar peynirlerinde istenen aroma oluşumuna katkı sağlamak amacıyla farklı laktik asit bakterileri süte inoküle edilmiş ve fermentasyon sonunda oluşan aroma maddeleri Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresine (GC-MS) monte edilmiş dinamik tepe boşluğu analizörüyle tespit edilmiştir [14]. Çalışmada absorbant olarak Tenax® kullanılmıştır. Sonuç olarak, kullanılan starter kültüre bağlı olmakla birlikte çok sayıda aroma maddesi (asetaldehit, aseton, dimetil sülfid, diasetil, hekzanal, 2-Nonanon vd.) belirlenmiştir.

Cheddar peynirlerinde fındığımsı (nutty) aromaya neden olan kimyasal maddelerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise dinamik tepe boşluğu analizi kullanılmıştır. Peynirde bu aromaya bazı Streker aldehitlerin (özellikle 2-Metilpropanal, 2-Metilbutanal ve 3-Metilbutanal) ve dimetilsülfidin neden olduğu saptanmıştır. Elde edilen bulgular yapılan model çalışmalar ve duyu analizlerle doğrulanmıştır [15].

Peynirlerde tepe boşluğu analizleri genelde direk olarak uygulanır. Bunun için peynirler ya rendelenir ya da su içinde çözülür. Böylece en önemli aroma bileşenleri daha kolay bir şekilde ortaya çıkarılabilir. Genelde dinamik tepe boşluğu analizleri işlem için kullanılmaktadır [16]

Kahvenin aroma oluşumu üzerine farklı süt katkılarının etkileri statik tepe boşluğu analizi yardımıyla belirlenmiştir. Bunun için alınan örnekler iki farklı vial içine konularak farklı sıcaklıklar ve dengeye gelme zamanları denenmiştir. Uçucu bileşenler Tenax® üzerine absorbe edilmişlerdir. Elde edilen bulgularda katılan süt ürünlerinin kahve aromasını etkilediği anlaşılmıştır [10].

Süttozunda oksidatif bozulmanın belirlenmesinde yine dinamik tepe boşluğu analizlerinden yararlanılmıştır. Burada GC/MS kombinasyonu kullanılmıştır. Analiz, 30°C'de ışısız ve oda sıcaklığında ve normal ışık altında gerçekleştirilmiştir. Işısız ortamda 130 günlük depolama sonucunda elde edilen hekzanal konsantrasyonu ışıklı ortamdaki bileşen miktarına oranla daha düşük bulunmuştur. Ayrıca sıcaklık artışına bağlı olarak ikincil oksidasyon ürünlerinde artış saptanmıştır [18]. Isıl işlem uygulanmış sütlerde hidrojen sülfür (H₂S) ve dimetil sülfid (DMS) bileşenlerinin, ılımlı sıcaklıklardan sonra maksimum derecelere ulaştığı ve bundan sonraki daha yüksek sıcaklıklarda, bu bileşenlerin ya azaldığı ya da aynı değerde kaldığı statik tepe boşluğu analizi yardımı ile bulunmuştur [9].

SONUÇ

Gıdalarda bulunan aroma maddelerinin izolasyonu amacıyla gerek statik ve gerekse dinamik tepe boşluğu analizleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bileşenlerin tanımlanması ve miktar belirlenmesi amacıyla tepe boşluğu analizörünün gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi ile kombine edilerek etkili, hızlı ve basit bir şekilde veriler alınmaktadır.

KAYNAKLAR

- Wampler, T. P., 1997. Analysis of Food Volatiles Using Headspace- Gas Chromatographic Techniques. Techniques for Analyzing Food Aroma. Ed. R. Marsilli. Marcel Decker, Inc., sayfa:27-58.
- Cronin, D. A., 1982. Technologies of Analysis of Flavors, Food Flavors, Dublin, sayfa: 15-48.
- Anonim, 2000. Agilent 7694 Headspace Sampler for Gas Chromatography, Agilent Technologies, Publication Number: 5965-3424E.
- Anonim, 2000. Agilent 7694E Headspace Sampler, Agilent Technologies, **Publication Number: 5965-9081E.**
- Anonim, 2001. Agilent 7694E Headspace Sampler for Gas Chromatography, Agilent Technologies, **Publication Number: 5965-4767E.**
- Avşar, Y. K. ve Yüceer, Y. K., 2003. Peynirde Aroma Maddelerinin Tespitinde Kullanılan Teknikler, Gap III. Tarım Kongresi, 459-461.
- Peppard, T. L., 1999. How Chemical Analysis Supports Flavors Creation, Food Technology, 53:46-51.
- Klee, M. S. and Meng, C. K., 1998. Ambient Headspace Analysis with The Agilent 7683 Automatic Liquid Sampler, Agilent Technologies, Publication Number: 5968-1473E.
- Cristensen, K. R. and Reineccius, G. A., 1992. Gas Chromatographic Analysis of Volatile Sulfur Compounds from Heated Milk Using Static Headspace Sampling, Journal of Dairy Sci., 75:2098-2104.
- Bücking, M. and Steinhart, H., 2001. Headspace Gas Chromatography and Sensory Analysis Characterization of the Influence of Different Milk Additives on The Flavor Release of Coffee Beverages, Journal of Agricultural and Food Chemistry, a-f.
- Chang, I. L. and Ji, Z., 1995. Optimized Analysis of Gasoline (BTEX) in Water and Soil Using GC/FID with Purge and Trap, Agilent Technologies, Publication Number: 5963-9968E.
- Anonim, 2000. Vials for General Gas Chromatography, Agilent Technologies, s 17-53.
- Anonim, 2000. Syrins for General Gas Chromatography, Agilent Technologies, s 54-62.
- Drake, M. A., Yüceer, Y. K., Chen, X. Q. and Cadwallader, K. R., 1999. Characterization of Desirable and Undesirable Lactobacilli from Cheese in Fermented Milk, Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, 32:433-439.
- Avşar, Y. K., Yüceer, Y. K., Drake, M. A., Singh, T.K., Yoon, Y. and Cadwallader, K. R., 2004. Characterization of Nutty Flavor in Cheddar Cheese, Journal of Dairy Sci., 87:1999-2010.
- Therry, A., Maillard, M. B. and Le Quééré, J.-L., 1999. Dynamic Headspace Analysis of Emmental Aqueous Phase as a Method to Quantify Changes in Volatile Flavor Compounds During Ripening, Int. Dairy Journal, 9: 453-463.
- Pérés, C., Denager, C., Tounagré, P. and Bardegué, J.-L., 2002. Fast Characterization of Cheese by Dynamic Headspace- Mass Spectrometry, Anal. Chem., 74:1386-1392.
- Ulberth, F. and Roubicek, D., 1995. Monitoring of Oxidative Deterioration of Milk Powder by Headspace Gas Chromatography, Int. Dairy Journal, 5:523-531.