

GCMS ile aroma analizleri ve uygulama örnekleri

Yüksek Kimya Müh. Hacer Tanacı
Ant Teknik Cihazlar
Ankara Bölge Aplikasyon Şefi

Aroma bileşikleri gıda ve içeceklerde olgunlaşma esnasında biyokimyasal olarak veya fermentasyon sürecinde yan ürün olarak oluşan bileşiklerdir. Ayrıca gıda endüstrisinde sıkça katkı maddesi olarak kullanılan ve gıdalara koku ve/veya tat vermek ya da gıdaların sahip olduğu koku ve/veya tadı kuvvetlendirmek ya da farklılaştırmak amacıyla gıdalara ilave edilen ürünler de aroma kapsamındadır.

Endüstriyel aromaların 400'e yakın yapay ve 1800 doğala özdeş çeşidi bulunmaktadır. Aromalar, gıda ve ilaç endüstrilerinde son ürünlerdeki istenmeyen tat ve kokuyu maskeleyerek amacıyla da kullanılmaktadır.

Aroma bileşikleri gıdalarda, şarapta, baharatlarda, parfüm ve esanslarda, ilaçlarda ve uçucu yağlarda vb. ürünlerde bulunabilmektedir. Aromalar terpen-



Hacer Tanacı

ler, laktonlar, pirazinler, eterler vb. çeşitli kimyasal molekül gruplarından oluşur. Terpenler uçucu yağların karakteristik kokusundan sorumludurlar. Laktonlar (şeftali'ye kokusunu veren dekalakton vb.) ve esterler (elma'ya karakteristik aromasını veren etil valerat vb.) meyve- si koku vermeleri ile bilinirler. Pirazinler ısıtılmış gıdaların aroma bileşenleridir.

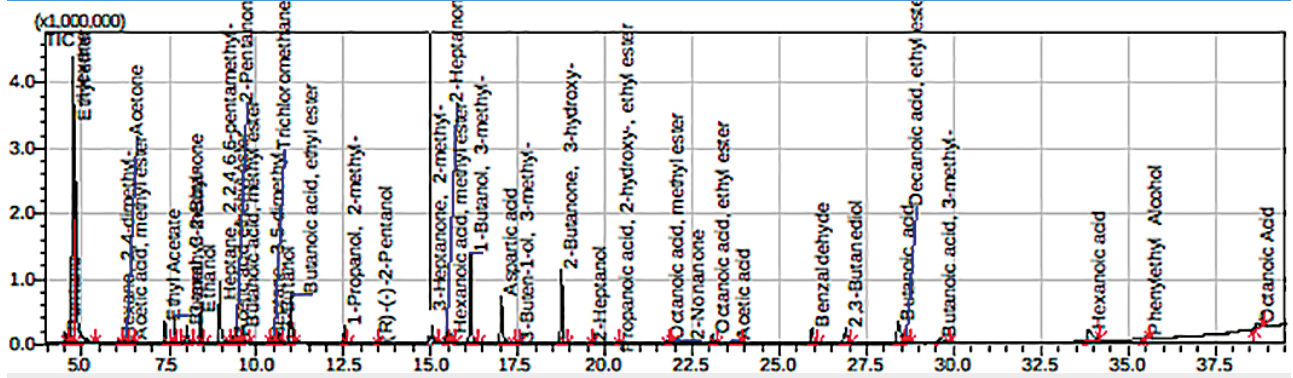


Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra Model Gaz Kromatografi Kütle Spektrometre Sistemi

Aroma profilinin belirlenmesinde en yaygın olarak Gaz Kromatografi Kütle Spektrometri (GC/MS) tekniği kullanılmaktadır. Analiz çok sayıda uçucu organik bileşiğin düşük konsantrasyonlarda tespitini gerektirdiğinden, solvent ekstraksiyonu veya distilasyon gibi geleneksel numune

hazırlama teknikleri istenen hassasiyetlere ulaşılması için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle GCMS tekniği, headspace-SPME veya termal desorpsiyon (TD) vb. teknikler ile birlikte kullanılmaktadır. Bu teknikler istenen analitin seçici olarak zenginleştirilmesini ve matriks etkilerinin

Tablo 1: Peynirde aroma analizi uygulama örneği



ID#	Bileşiğin Adı	Kons.	Ret. Time	m/z	Alan	% Alan
1	Pentane	16.24551	4.521	TIC	477202	0.83
2	Hexane	426.6998	4.728	TIC	12534050	18.07
3	Ethyl ether	437.0269	4.796	TIC	12837402	19.1
4	Hexane, 2,4-dimethyl-	7.76547	6.041	TIC	228106	0.33
5	Acetone	11.80048	6.255	TIC	346632	0.49
6	Acetic acid, methyl ester	5.41774	6.424	TIC	159143	0.22
7	Ethyl Acetate	35.12603	7.381	TIC	1031806	1.46
8	3-methyl 2-Butanone	45.70698	7.655	TIC	1342615	1.92
9	Butanal, 3-methyl-	29.47008	8.01	TIC	865666	1.38
10	Ethanol	50.02046	8.396	TIC	1469321	2.1
11	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	113.1661	8.954	TIC	3324186	4.97
12	Acetic acid ethenyl ester	14.28114	9.311	TIC	419500	0.53
13	2-Pentanone	36.07114	9.418	TIC	1059568	1.61
14	Butanoic acid, methyl ester	34.30194	9.603	TIC	1007599	1.4
15	Heptane, 3,5-dimethyl-	4.39049	10.335	TIC	128968	0.18
16	Trichloromethane	15.79328	10.484	TIC	463918	0.63
17	2-Butanol	18.7006	10.649	TIC	549319	0.79
18	Butanoic acid, ethyl ester	107.3863	10.979	TIC	3154408	4.48
19	1-Propanol, 2-methyl-	28.43963	12.528	TIC	835397	1.21
20	(R)-(-)-2-Pentanol	4.46848	13.41	TIC	131259	0.18
21	3-Heptanone, 2-methyl-	81	14.988	TIC	2379323	3.05
22	2-Heptanone	21.6033	15.459	TIC	634584	0.95
23	Hexanoic acid, methyl ester	17.43082	15.56	TIC	512020	0.72
24	1-Butanol, 3-methyl-	173.1705	16.147	TIC	5086780	7.26
25	Aspartic acid	112.8338	17.022	TIC	3314425	4.73
26	3-Buten-1-ol, 3-methyl-	3.10485	17.475	TIC	91203	0.13
27	2-Butanone, 3-hydroxy-	139.5467	18.756	TIC	4099099	5.84
28	2-Heptanol	2.61864	19.567	TIC	76921	0.11
29	Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	1.12993	20.348	TIC	33191	0.04
30	Octanoic acid, methyl ester	4.51124	21.783	TIC	132515	0.19
31	2-Nonanone	5.45935	21.832	TIC	160365	0.23
32	Octanoic acid, ethyl ester	22.16474	23.078	TIC	651076	0.93
33	Acetic acid	23.87562	23.649	TIC	701332	0.88
34	Benzaldehyde	44.88967	25.935	TIC	1318607	1.95
35	2,3-Butanediol	45.72366	26.903	TIC	1343105	2.01
36	Butanoic acid	86.07134	28.403	TIC	2528294	3.57
37	Decanoic acid, ethyl ester	14.94716	28.626	TIC	439064	0.48
38	Butanoic acid, 3-methyl-	27.10258	29.602	TIC	796122	1.23
39	Hexanoic acid	67.63393	33.864	TIC	1986706	2.47
40	Phenylethyl Alcohol	5.73367	35.52	TIC	168423	0.24
41	Octanoic Acid	34.31713	38.694	TIC	1008045	1.11



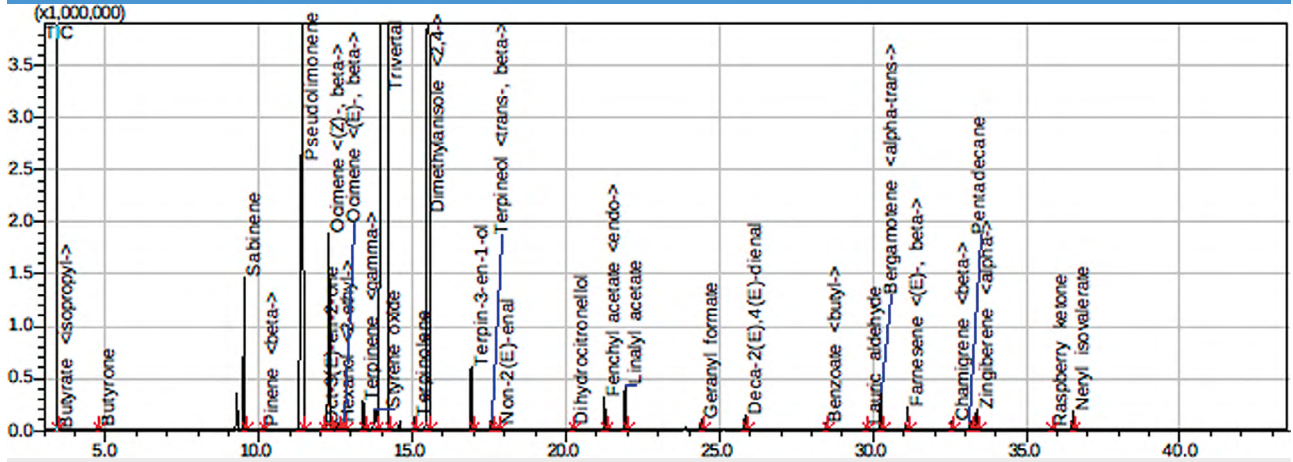
azaltılmasını veya tamamen giderilmesini hedeflemekte ve sağlamaktadır.

Ayrıca tanımlamada doğruluğu arttırmak için kütle spektrumuna ilave olarak retention indeks parametrelerinin tanımlı olduğu özel aroma kütüphaneleri (FFNSC

- Flavour & Fragrance Natural & Synthetic Compounds Library) tercih edilmektedir.

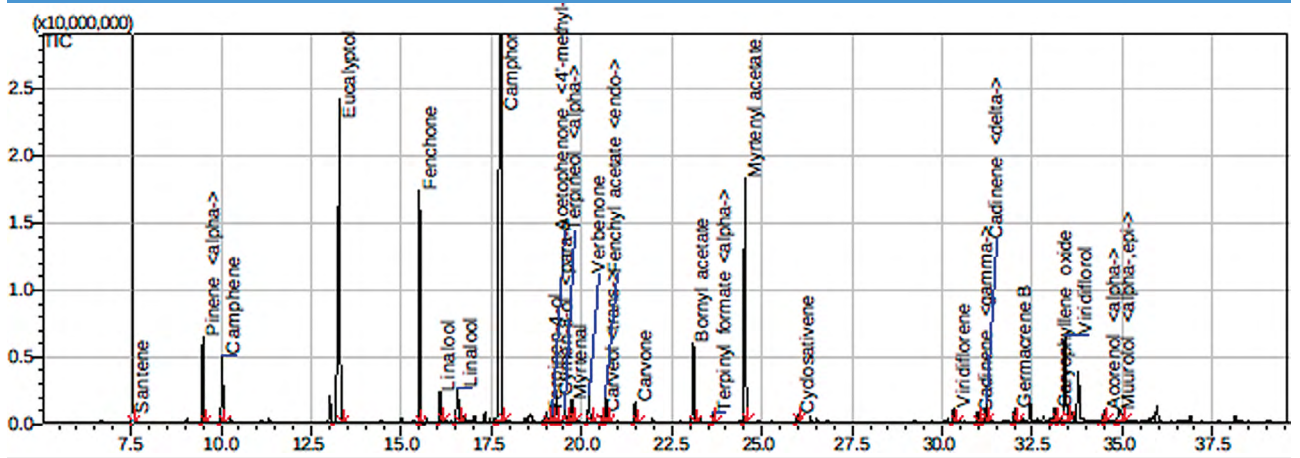
Bu makalede GC/MS tekniği ile peynir örneklerinde ve lavanta yağı, kekik yağı, limon kabuğu yağı gibi tıbbi aromatik yağlarda gerçekleştirilen bazı aroma analizi

Tablo 2: Limon kabuğu yağında aroma analizi uygulama örneği



ID#	Bileşiğin Adı	Ret. Time	m/z	Alan	% Alan
1	Butyrate <isopropyl->	3.408	TIC	34578	0.01
2	Butyrene	4.76	TIC	39108	0.02
3	Sabinene	9.511	TIC	4278302	1.77
4	Pinene <beta->	10.124	TIC	76662	0.03
5	Pseudolimonene	11.415	TIC	22772816	9.41
6	Oct-3(E)-en-2-one	12.065	TIC	153690	0.06
7	Ocimene <(Z)-, beta->	12.272	TIC	6166137	2.55
8	Hexanol <2-ethyl->	12.55	TIC	225235	0.09
9	Ocimene <(E)-, beta->	12.774	TIC	151849	0.06
10	Terpinene <gamma->	13.385	TIC	1066357	0.44
11	Styrene oxide	13.776	TIC	1197151	0.49
12	Trivertal	14.159	TIC	1.65E+08	68.21
13	Terpinolene	15.064	TIC	418407	0.17
14	Dimethylanisole <2,4->	15.519	TIC	29966021	12.38
15	Terpin-3-en-1-ol	16.914	TIC	1936113	0.8
16	Terpineol <trans-, beta->	17.571	TIC	307669	0.13
17	Non-2(E)-enal	17.796	TIC	165154	0.07
18	Dihydrocitronellol	20.198	TIC	120714	0.05
19	Fenchyl acetate <endo->	21.25	TIC	1046793	0.43
20	Linalyl acetate	21.922	TIC	1496941	0.62
21	Geranyl formate	24.407	TIC	371454	0.15
22	Deca-2(E),4(E)-dienal	25.834	TIC	482317	0.2
23	Benzoate <butyl->	28.467	TIC	222885	0.09
24	Lauric aldehyde	29.764	TIC	167094	0.07
25	Bergamotene <alpha-trans->	30.254	TIC	1257776	0.52
26	Farnesene <(E)-, beta->	31.118	TIC	754274	0.31
27	Chamigrene <beta->	32.586	TIC	308797	0.13
28	Pentadecane	33.167	TIC	360144	0.15
29	Zingiberene <alpha->	33.385	TIC	745047	0.31
30	Raspberry ketone	35.784	TIC	61849	0.03
31	Neryl isovalerate	36.51	TIC	608216	0.25

Tablo 3: Lavanta yağında aroma analizi uygulama örneği



ID#	Bileşğin Adı	Ret. Time	m/z	Alan	% Alan
1	Santene	7.537	TIC	1595308	0.3
2	Pinene <alpha>	9.502	TIC	17108144	3.25
3	Camphene	10.035	TIC	16329129	3.11
4	Eucalyptol	13.285	TIC	92159697	17.53
5	Fenchone	15.509	TIC	36132402	6.87
6	Linalool	16.071	TIC	7205704	1.37
7	Linalool	16.558	TIC	8972080	1.71
8	Camphor	17.764	TIC	1.68E+08	31.89
9	Terpinen-4-ol	19.019	TIC	2233749	0.42
10	Acetophenone <4'-methyl>	19.208	TIC	1770817	0.34
11	Cymen-8-ol <para>	19.293	TIC	6066873	1.15
12	Terpineol <alpha>	19.533	TIC	4316866	0.82
13	Myrtenal	19.719	TIC	8043305	1.53
14	Verbenone	20.201	TIC	6659759	1.27
15	Carveol <trans>	20.582	TIC	2278497	0.43
16	Fenchyl acetate <endo>	20.677	TIC	5814097	1.11
17	Carvone	21.486	TIC	4883889	0.93
18	Bornyl acetate	23.1	TIC	18260906	3.47
19	Terpinyl formate <alpha>	23.653	TIC	2123000	0.4
20	Myrtenyl acetate	24.535	TIC	63871973	12.15
21	Cyclosativene	25.987	TIC	1688477	0.32
22	Viridiflorene	30.313	TIC	3283542	0.62
23	Cadinene <gamma>	30.982	TIC	2483341	0.47
24	Cadinene <delta>	31.223	TIC	5019107	0.95
25	Germacrene B	32.008	TIC	3319175	0.63
26	Caryophyllene oxide	33.131	TIC	4026298	0.77
27	Viridiflorol	33.41	TIC	23757349	4.52
28	Acorenol <alpha>	34.489	TIC	2677930	0.51
29	Muurolol <alpha>, epi->	34.924	TIC	6108166	1.16

uygulama örneklerine yer verilecektir.

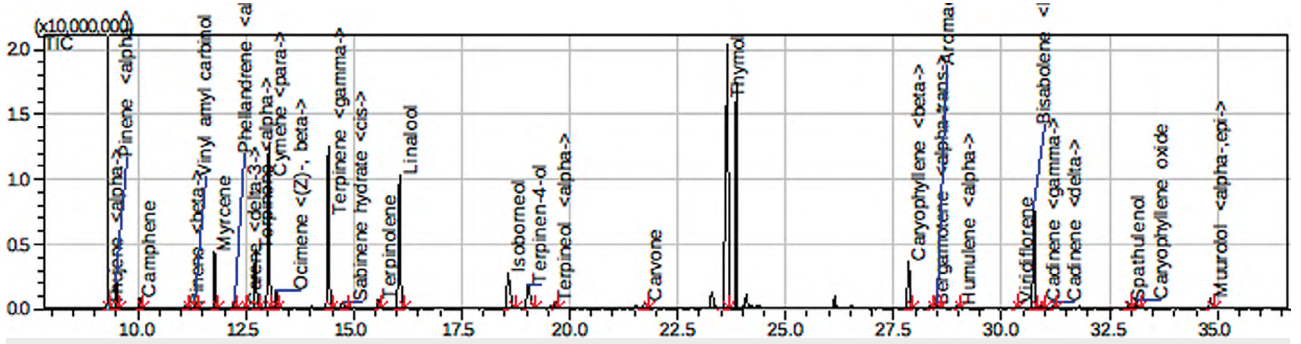
1. Peynirde aroma analizi

Peynir örneklerinde SPME tekniği kullanılarak aroma bileşiklerinin analizi yapılmıştır. Sonuçlar hem kalitatif olarak (% alan), hem de 2-methyl-3-Heptanone iç standardı kullanılarak semi-kantitatif olarak elde edilmiştir. Miktersal sonuçlar iç standarda görece verilmiştir. (Tablo 1)

Ezine peyniri (1 gr) 4 ml'lik headspace vialine tartılarak 40°C'de toplam 30 dakika inkübasyona bırakılmıştır. 15 dakikalık bekleme süresi sonrasında 100 um PDMS SPME fiberi örnek vialine daldırılarak 15 dakika da fiberle bekletilerek örnek hazırlama süreci tamamlanmıştır. Fiber yüzeyine tutulan esansiyel bileşikler, GCMS cihazında analiz edilmiştir.

**Ekstraksiyon öncesinde örneğe 81 ppm konsantrasyonunda 2-methyl-3-Heptanone iç standardı eklenmiştir.

Tablo 4: Kekik yağında aroma analizi uygulama örneği



ID#	Bileşiğin Adı	Ret. Time	m/z	Alan	% Alan
1	Thujene <alpha>-	9.282	TIC	559060	0.18
2	Pinene <alpha>-	9.504	TIC	5051799	1.62
3	Camphene	10.039	TIC	2305951	0.74
4	Pinene <beta>-	11.124	TIC	611435	0.2
5	Vinyl amyl carbinol	11.321	TIC	1185626	0.38
6	Myrcene	11.777	TIC	11602834	3.72
7	Phellandrene <alpha>-	12.229	TIC	1980855	0.63
8	Carene <delta-3>-	12.463	TIC	603815	0.19
9	Terpinene <alpha>-	12.724	TIC	12212466	3.91
10	Cymene <para>-	13.028	TIC	37697453	12.08
11	Ocimene <(Z)-, beta>-	13.198	TIC	3891225	1.25
12	Terpinene <gamma>-	14.418	TIC	37269649	11.94
13	Sabinene hydrate <cis>-	14.737	TIC	2048226	0.66
14	Terpinolene	15.57	TIC	2117176	0.68
15	Linalool	16.06	TIC	33639699	10.78
16	Isoborneol	18.568	TIC	14965940	4.8
17	Terpinen-4-ol	19.03	TIC	9797692	3.14
18	Terpineol <alpha>-	19.662	TIC	1985084	0.64
19	Carvone	21.738	TIC	2127882	0.68
20	Thymol	23.656	TIC	79249431	25.39
21	Caryophyllene <beta>-	27.849	TIC	11950757	3.83
22	Bergamotene <alpha-trans>-	28.364	TIC	594307	0.19
23	Aromadendrene	28.498	TIC	1837365	0.59
24	Humulene <alpha>-	28.982	TIC	680369	0.22
25	Viridiflorene	30.346	TIC	1229719	0.39
26	Bisabolene <beta>-	30.751	TIC	25164221	8.06
27	Cadinene <gamma>-	30.941	TIC	1602089	0.51
28	Cadinene <delta>-	31.226	TIC	1579191	0.51
29	Spathulenol	32.929	TIC	1688161	0.54
30	Caryophyllene oxide	33.122	TIC	2473687	0.79
31	Muurolol <alpha-,epi>-	34.843	TIC	2370222	0.76

2. Tıbbi aromatik yağlarda aroma analizleri

2.1. Limon kabuğu yağında aroma analizi

Limon kabuğu yağı (1 gr) 20 ml'lik headspace vialine tartılarak 45°C'de toplam 30 dakika inkübasyona bırakılmıştır. 15 dakikalık bekleme süresi sonrasında 75µm Carboxen/ PDMS SPME fiberi örnek vialine daldırılarak 15 dakika da fiberle bekletilerek örnek hazırlama süreci tamamlanmıştır. Fiber yüzeyine tutulan esansiyel bileşikler, GCMS cihazında analiz edilmiştir. (Tablo 2)

2.2. Lavanta yağında aroma analizi

Distilasyon ile elde edilen saf lavanta yağından 1-2 damla örnek 10 ml hekzan içerisinde çözülerek sıvı formda GCMS cihazı ile analiz edilmiştir. (Tablo 3)

2.3. Kekik yağında aroma analizi

Distilasyon ile elde edilen saf kekik yağından 1-2 damla örnek 10 ml hekzan içerisinde çözülerek sıvı formda GCMS cihazı ile analiz edilmiştir. (Tablo 4)