

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşen BULUR

**ÇUKUROVA BÖLGESİNDE ÜRETİLEN BOĞMA RAKILARIN
KİMYASAL BİLEŞİMLERİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇUKUROVA BÖLGESİNDE ÜRETİLEN BOĞMA RAKILARIN
KİMYASAL BİLEŞİMLERİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

Ayşen BULUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Bu tez ../../.. Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Çokluğu İle
Kabul Edilmiştir.**

.....
Prof. Dr. Ahmet CANBAŞ Prof. Dr Sultan VAYISOĞLU GİRAY Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Danışman Üye Üye

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No :

**Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından
Desteklenmiştir.

Proje No: FBE. 2006. YL. 61

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇUKUROVA BÖLGESİNDE ÜRETİLEN BOĞMA RAKILARIN
KİMYASAL BİLEŞİMLERİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

Ayşen BULUR

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof.Dr. Ahmet CANBAŞ

Yıl: 2010 Sayfa:80

Jüri : Prof.Dr. Ahmet CANBAŞ

Prof.Dr. Turgut CABAROLU

Prof.Dr. Sultan VAYISOĞLU GİRAY

Bu çalışmada Adana, Hatay ve İçel illerinde yasal olmayan yollardan üretilen boğma rakıların, genel bileşimleri ve temel uçucu bileşikleri belirlenmiş ve Türk Gıda Kodeksine uygunlukları araştırılmıştır. Temel uçucu bileşikler (asetaldehit, metil asetat, etil asetat, asetal, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 1-bütanol, 2-metil-1-bütanol ve 3-metil-1-bütanol, trans anetol ve estragol) gaz kromatografisi-alev iyonlaşma dedektörünün kullanıldığı Avrupa Birliği Referans Analiz Metoduna göre belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre boğma rakıların etil alkol miktarları % 15.5 ile % 65.5 (ortalama % 43), uçur asit miktarları 1.49-651.54 g/hl mA (ortalama 80.54 g/hl mA) ve metil alkol miktarları 48.44-458.08 g/hl mA (ortalama 176.80 g/hl mA) arasında değişmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre örneklerin çoğunun Türk Gıda Kodeksine uygun olmadığı ve metil alkol içeriklerinin yüksek olduğu saptanmıştır. Örneklerdeki toplam aldehit miktarı 3.52-50.83 g/hl mA arasında, toplam ester miktar

ları 7.51-800.31 g/hl mA arasında, toplam yüksek alkol miktarları 176.40-525.47 g/hl mA arasında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Rakı, uçucu bileşikler, damıtma, yüksek alkoller, GC

ABSTRACT

MSc THESIS

RESEARCH ON THE FUNDAMENTAL VOLATILE COMPONENTS OF TURKISH RAKIES

Ayşen BULUR

**DEPARTMENT OF FOOD ENDINERING
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA**

Supervisor : Prof. Ahmet CANBAŞ
Year : 2010, Pages:80
Jury : Assoc. Prof. Ahmet CANBAŞ
Prof. Dr. Sultan VAYISOĞLU GİRAY
Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU

In this study, Adana, Hatay and of illegally produced in the provinces of İçel strangulation of raki, the general composition and basic volatile compounds were determined and suitability to the Turkish Food Codex were investigated. Basic volatile compounds (acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, acetal, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-butanol and 3-methyl-1-butanol, trans anetol and estragol) gas chromatography-flame ionization detector was used was determined according to the European Union Reference Analysis Methods.

According to the results of analysis of raki incarceration of ethyl alcohol 65.5% to 15.5% (average 43%), flies in the amount of acid 1.49-651.54 g / hl mA (average 80.54 g / hl mA) and methyl alcohol and 48.44-458.08 g / hl mA (mean 176.80 g / hl mA) has changed between. According to the results obtained from these samples is not suitable for most of the Turkish Food Codex and the methyl alcohol content was found to be high. Example the total amount of aldehyde 3.52-50.83 g / hl mA between the total amount of ester 7.51-800.31 g / hl mA between the total amount of high alcohol 176.40-525.47 g / hl mA between was found.

Key Words : Raki, volatile compounds, distillation, higher alcohol, GC

TEŞEKKÜR

Bu konuda bana alıŐma olanağı sağlayan, araŐtırmalarım ve tezimin yazımı sÜresince yol gÖsteren ve desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Prof. Dr. Ahmet Canbaş'a, jÜri üyesi olarak tezimi değerlendiren sayın hocam Prof. Dr. Turgut Cabaroğlu'na ve Prof. Dr. Sultan Vayisoğlu GİRAY'a, tezin tüm aŐamalarında bana yardımcı olan Ar. Gör. HaŐım Kelebek'e ve tüm hayatım boyunca maddİ, manevİ büyük fedakarlıklar yaparak benim bu noktaya gelmemi sağlayan anneme, babama ve kardeŐim Hakan'a sonsuz teŐekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Boğma Rakı Üretimi	3
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
2.1. Rakıda Bulunan Uçucu Bileşikler ve Bunların Genel Özellikleri	6
2.1.1. Alkol Fermantasyonu Sırasında Oluşan Uçucu Bileşikler	6
2.2.1.1. Etil Alkol	9
2.2.1.2. Metil Alkol	10
2.2.1.3. Yüksek Alkoller	11
2.2.1.4. Esterler	14
2.2.1.5. Aldehitler	16
2.2.2. Anasondan Kaynaklanan Uçucu Bileşikler	17
2.3. Rakı ve Benzeri Alkollü İçkilerde Uçucu Bileşiklerin Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	18
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Hammadde	27
3.1.2. Uçucu Bileşik Standartları	28
3.1.3. Analizlerde Kullanılan Araç ve Gereçler	28
3.1.4. Kimyasal Maddeler	29
3.2. Metot	29
3.2.1. Genel Analizler	29
3.2.1.1. Yoğunluk	29
3.2.1.2. Alkol.....	29

3.2.1.3. Uçar Asit	30
3.2.1.4. Toplam Şeker.....	30
3.2.1.5. Furfural.....	30
3.2.2. Gaz Kromatografisi İle Yapılan Analizler.....	31
3.2.2.1 Metanol ve Uçucu Bileşiklerin Analizi.....	31
3.2.2.1.(1) Gaz Kromatografisi Koşulları.....	31
3.2.2.1.(2) Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi ..	32
3.2.2.1.(3) Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	32
3.2.2.1.(4) Hesaplama.....	34
3.2.2.2. Trans-anetol ve Estragol Analizi	34
3.2.2.2.(1) Gaz Kromatografisi Koşulları.....	35
3.2.2.2.(2) Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi ..	35
3.2.2.2.(3) Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	37
4.1. Boğma Rakıların Genel Bileşimleri.....	37
4.2. Rakıların Uçucu Bileşik Miktarları.....	43
4.2.1. Asetaldehit	47
4.2.2. Metil Asetat.....	49
4.2.3. Etil Asetat	51
4.2.4. Asetal.....	53
4.2.5. Metil Alkol.....	55
4.2.6. 2-bütanol	58
4.2.7. n-propanol.....	59
4.2.8. İzobütanol (2-Metil-1 propanol)	61
4.2.9. İzoamilasetat	63
4.2.10. n-bütanol	63
4.2.11. Aktif Amil Alkol (2-metil-1-bütanol).....	66
4.2.12. İzoamil Alkol (3-metil-1-bütanol).....	68
4.4. Anasondan Kaynaklı Uçucu Bileşikler	70
4.4.1. Trans-anetol	70
4.4.2. Estragol.....	71

5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	73
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1. Uçucu bileşiklerin toksisiteleri.....	8
Çizelge 3.1. Araştırmada kullanılan boğma rakı örnekleri.....	27
Çizelge 3.2. Standartların özellikleri.....	28
Çizelge 3.3. Uçucu bileşiklerin alıkonma zamanları.....	33
Çizelge 3.4. Uçucu bileşiklerin kalibrasyon verileri.....	33
Çizelge 3.5. Uçucu bileşiklerin alıkonma zamanları.....	36
Çizelge 3.6. trans anetol ve estragolün kalibrasyon verileri.....	36
Çizelge 4.1. Boğma rakıların genel bileşimleri.....	37
Çizelge 4.2. Boğma rakı örneklerinin uçucu bileşen miktarları.....	47
Çizelge 4.3. Boğma rakıların eteri yağ bileşimi.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Boğma rakı üretimi akım şeması	5
Şekil 2.1. Fermantasyon sırasında, mayalar tarafından oluşturulan önemli uçucu bileşikler.....	7
Şekil 2.2. Alkol fermantasyonu ürünleri.....	9
Şekil 2.3. Elrich reaksiyonu ile yüksek alkol oluşumu.....	12
Şekil 2.4. Elrich reaksiyonu ile izoamil alkolün oluşumu	12
Şekil 2.5. Kimyasal yolla etil asetat oluşumu	14
Şekil 2.6. Biyokimyasal yolla etil asetat oluşumu.....	15
Şekil 4.1. Boğma rakıların alkol miktarları.....	39
Şekil 4.2. Boğma rakıların uçur asit miktarları.....	42
Şekil 4.3. Boğma rakıların asetaldehit miktarları.....	48
Şekil 4.4. Boğma rakılarda metilasetat miktarları.....	50
Şekil 4.5. Boğma rakıların etilasetat miktarları.....	52
Şekil 4.6. Boğma rakıların asetal miktarları	54
Şekil 4.7. Boğma rakıların metil alkol miktarları.....	57
Şekil 4.8. Boğma rakıların 2-bütanol miktarları	58
Şekil 4.9. Boğma rakıların n-propanol miktarları.....	60
Şekil 4.10. Boğma rakıların 2-metil-1-propanol miktarları	62
Şekil 4.11. Boğma rakıların izoamilasetat miktarları.....	63
Şekil 4.12. Boğma rakıların n-bütanol miktarları.....	65
Şekil 4.13. Boğma rakıların 2-metil-1-bütanol miktarları	67
Şekil 4.14. Boğma rakıların izoamilalkol miktarları	69
Şekil 4.15. Boğma rakıların trans-anetol miktarları	71
Şekil 4.16. Boğma rakıların estragol miktarları	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

HPLC : Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi

FID : Alev İyonizasyon Dedektörü

GC : Gaz Kromatografisi

MS : Kütle Spektrometresi

MA : Mutlak Alkol

1. GİRİŞ

Üretim ve tüketimi hızla artan damıtık alkollü içkilerin bileşimlerinin saptanması konusundaki araştırmalar son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Özellikle bu içkilerin metil alkol gibi insan sağlığına zararlı bileşikler içermesi konuyu daha da güncel hale getirmiştir (Fidan ve ark., 1996).

Damıtık alkollü içkiler elde edildikten sonra ya konyak, viski ve rum'da olduğu gibi kısa veya uzun süre dinlendirilerek olgunlaştırılır, ya da cin ve rakıda olduğu gibi, hemen piyasaya sunulurlar (Fidan ve Şahin, 1983).

Damıtık alkollü içki olması yanında geleneksel Türk içkisi olma özelliğini 1930'lu yıllardan beri koruyan rakı, yurdumuzda üretilen damıtık alkollü içkilerin en önemlisidir (Fidan ve ark., 1996).

Rakı, genel anlamda yalnızca kuru ve yaş üzüm ham ispiertosunun yani sumanın veya tarımsal kökenli etil alkol ile karıştırılmış sumanın, geleneksel bakır imbiklerde, anason tohumu ile ikinci kez damıtılması ile üretilen ve eskitilmeyen damıtık bir alkollü içkidir (Fidan ve Şahin, 1983).

“Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre Türk rakısı, yalnızca suma veya tarımsal kökenli etil alkolle karıştırılmış sumanın 5.000 litre veya daha küçük hacimli geleneksel bakır imbiklerde anason tohumu ile ikinci kez damıtılmasıyla Türkiye’de üretilen ve alkol oranı % 45-50 arasında değişen distile alkollü bir içkidir. Üründeki toplam alkolün % 65’i sumadır. Hazırlanmasında rafine beyaz şeker kullanılır ve şeker miktarı en fazla 10 g/l’dir (Anonim, 2005).

Bugün Türkiye’den başka Balkan ülkeleri, Lübnan, Fransa, Yunanistan, İtalya ve İspanya gibi birçok ülkede rakı benzeri ürünler üretilmekte ve arak, pastis, ouzo, sambuca ve anis olarak farklı isimlerle tüketime sunulmaktadır (Jurado ve ark., 2007). Rakıya en çok benzeyen içkilerden ouzo, fermantasyon yoluyla elde edilen tarımsal kökenli etil alkolün, anason tohumu ve rezene ile damıtılması sonucu elde edilir. Akdeniz kökenli bir içki olan pastis ise, Fransa’nın güneyinde çok popüler olan ve aperatif olarak tüketilen anason aromalı alkollü içkidir. Balkan ülkelerinde de erik, kiraz, dut gibi meyvelerden damıtık alkollü içkiler yapılmaktadır. Diğer yandan, Türkiye, Kıbrıs ve Almanya’da “löwenmilch” (Aslan

Sütü) veya farklı adlar altında damıtık içkiler üretilmekte ve bazıları kaçak yollarla ülkemize girmektedir (Grillo, 2003).

Rakı damıtık bir alkollü içki olduğu için rakı kalitesini belirleyen temel unsurlar uçucu bileşiklerdir. Bunlar etanol, metanol, diğer uçucu bileşikler ve anasondan gelen eteri yağlar olmak üzere 4 grup altında toplanabilir. Uçucu bileşiklerin miktarları ve birbirlerine oranları alkollü içkilere karakteristik tat ve kokularını kazandırmakta ve aralarındaki ilişki kaliteyi etkilemektedir. Bu 4 gruptan anason eteri yağı dışındaki uçucu bileşikler çoğunlukla alkol fermantasyonu sırasında oluşmakta, kısmen de hammaddeden gelmektedir. Alkollü mayşenin damıtılması ile etil alkolle birlikte uçucu bileşikler damıtığa geçmekte ve bu bileşiklerin konsantrasyonları son üründe artmaktadır. Alkol fermantasyonu ile meydana gelen alkollü sıvının damıtığında bulunan su ve etil alkol dışındaki başlıca bileşikler metanol, aldehytler (asetaldehit, asetal), esterler (etil asetat, metil asetat) ve yüksek alkollerdir (2-bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol). Bu bileşiklerin büyük bir kısmı belirli bir dozun üzerinde toksik ve sağlığa zararlı maddelerdir. Bunlardan en tehlikelisi metanol olup aşırı dozda alındığında körlüğe, zehirlenme ve ölümlere neden olur (Fidan ve Şahin, 1983; Başoğlu ve ark., 1992). Bu nedenle son üründe bu bileşiklerin miktarları sağlık açısından güvenli kabul edilen limitlerde tutulmalıdır. Üretim sırasında damıtma işlemiyle, bu bileşiklerin kaynama noktalarının farklı olmasından yararlanılarak, bileşiklerin birbirlerinden ayrılmasına çalışılır. Bu amaçla damıtık baş, orta ve son (kuyruk) ürün olarak adlandırılan 3 fraksiyona ayrılır. Etil alkole göre daha düşük sıcaklıklarda buharlaşan asetaldehit, asetal, metil asetat, etil asetat ve metanolün bulunduğu baş ürün ile daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşan yüksek alkollerin (2-bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol) bulunduğu son ürün ayrılarak etil alkolce zengin orta ürün alınıp rakıya işlenir (Yavaş ve Rapp, 1995). Ancak etil alkol dışındaki uçucu bileşikler orta ürünün alınma zamanına bağlı olarak az veya çok miktarlarda rakıya geçer. Dolayısıyla hammadde özellikleri ve alkol fermantasyonu dışında suma damıtma ve rakı damıtma sistemi ve yöntemi uçucu bileşikler üzerinde yani rakı kalitesi üzerinde etkili olmaktadır.

Adana, Hatay ve İçel gibi illerimizde, kaçak olarak, önemli miktarda damıtık alkollü içki üretilmekte ve bu içki boğma rakı olarak adlandırılmaktadır. Bu illerimizde miktarı kesin olarak belirlenemeyen ancak önemli düzeylerde olduğu tahmin edilen boğma rakı üretilmektedir. Boğma rakı, genel olarak bir kez damıtma sonucu elde edilen, meyve alkolüdür. Boğma rakı üretiminde üzüm dışında hurma, incir, dut veya erik gibi meyveler de kullanılmaktadır. Basit bir damıtma sonucu elde edildiği ve damıtma sırasında baş, orta ve son ürünler ayrılmadığından, çok miktarda fermantasyon yan ürünü içerdiği tahmin edilmektedir. Boğma rakı konusunda yazılı bir belgeye rastlanmadığından, üretimini yapan şahıslardan edinilen bilgilere göre, bu içki fermantasyona terk edilen çeşitli şekerli hammaddelerin, basit düzeneklerde, tek bir kez damıtılması ile elde edilmektedir. Belirtilen yörelerde oldukça fazla tüketilen boğma rakının, elde ediliş şekli, sağlık açısından sakıncalı olabilecek (özellikle metil alkol vb.) maddeleri fazla miktarda içerme olasılığını gündeme getirmektedir.

Bu çalışma, Adana, Hatay ve İçel illerinde kaçak olarak üretilen ve çeşitli kaynaklardan sağlanan boğma rakı örneklerinin kimyasal bileşimlerini, özellikle insan sağlığı açısından incelemek amacı ile ele alınmıştır.

1.1. Boğma Rakı Üretimi

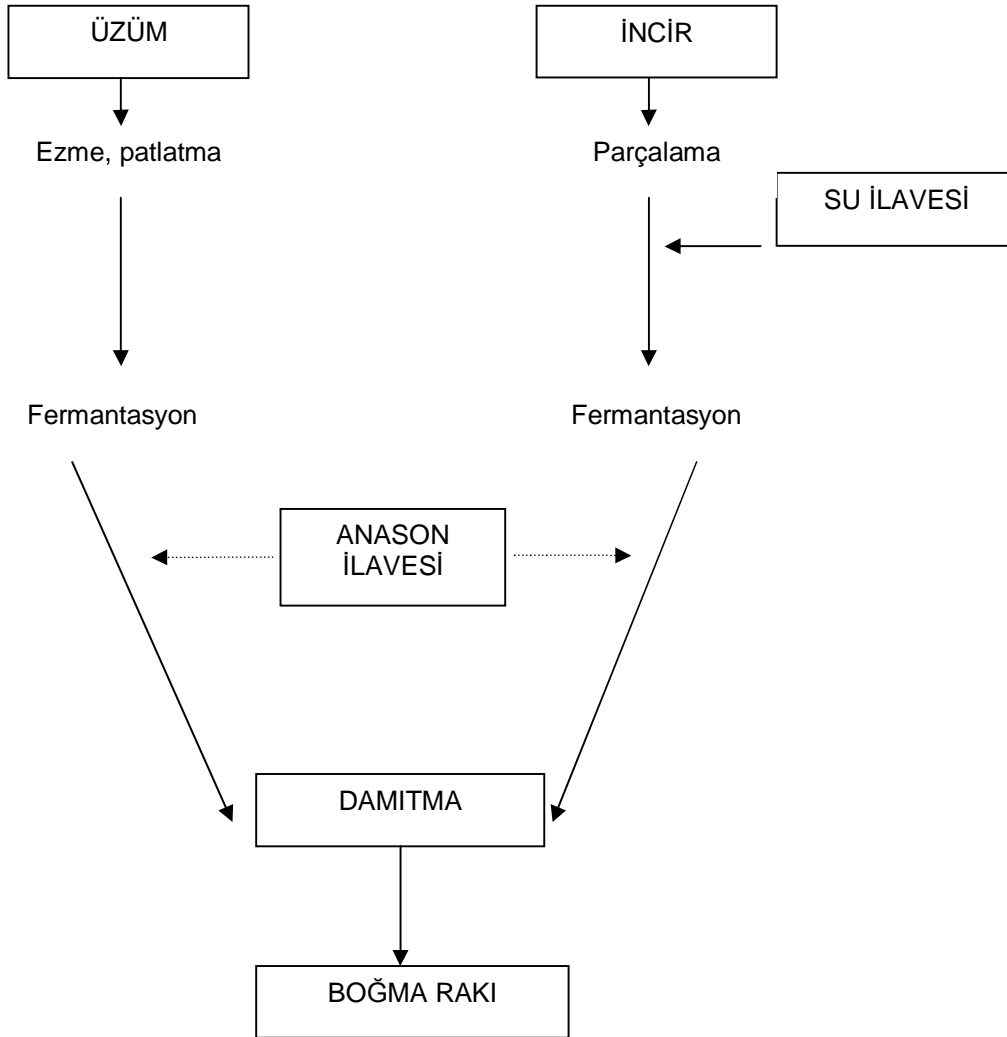
Anadolu'da özellikle Akdeniz bölgesinde Adana, İçel ve Hatay civarına özgü olduğu bilinen, geleneksel yöntemlerle ve günümüzde yasak olmasına rağmen evlerde üretilen içkiye Boğma Rakı denilmektedir. Boğma rakı üreticilerinden elde edilen bilgilere göre hammadde ve üretim aşamaları Şekil 1'de verilmektedir.

Boğma rakı üretiminde kullanılan hammaddeler, üzüm, incir, anason ve sudur. Üretimde kullanılan şekerli hammaddeler parçalanır ve sonrasında bidonlar içerisinde fermantasyona bırakılır. Fermantasyon süresi 10-35 gün arasında değişmektedir. Bu süre boyunca mayşe hergün karıştırılır. Süre sonunda mayşe sıkılmadan doğrudan damıtma kazanlarına aktarılır. Bu aşamada üzerine anason ilave edilebilir.



Resim 1. Kaynatma ve damıtma kazanları

Damıtmada kullanılan kazanlar bakır kazanlardır (Resim 1). Kazanın ağızı hava sirkülasyonunu önleyecek şekilde kapatıldıktan sonra buharın dışarı çıkmasını sağlayan bir boruya sahip soğutucu bağlanır. Büyük kazan ateşlenir ve damıtma işlemi başlar. Kaynama başladığında soğuk su içinden geçen buhar yoğunlaşarak ürün elde edilir. İstenilen alkol derecesine kadar damıtma işlemine devam edilir. Basit bir damıtma işlemi gerçekleştiğinden, rakıda olduğu gibi baş orta ve son ürün ayrılmadığından dolayı etil alkol, metil alkol, yüksek alkoller ve uçucu bileşenlerinin miktarı oldukça fazladır.



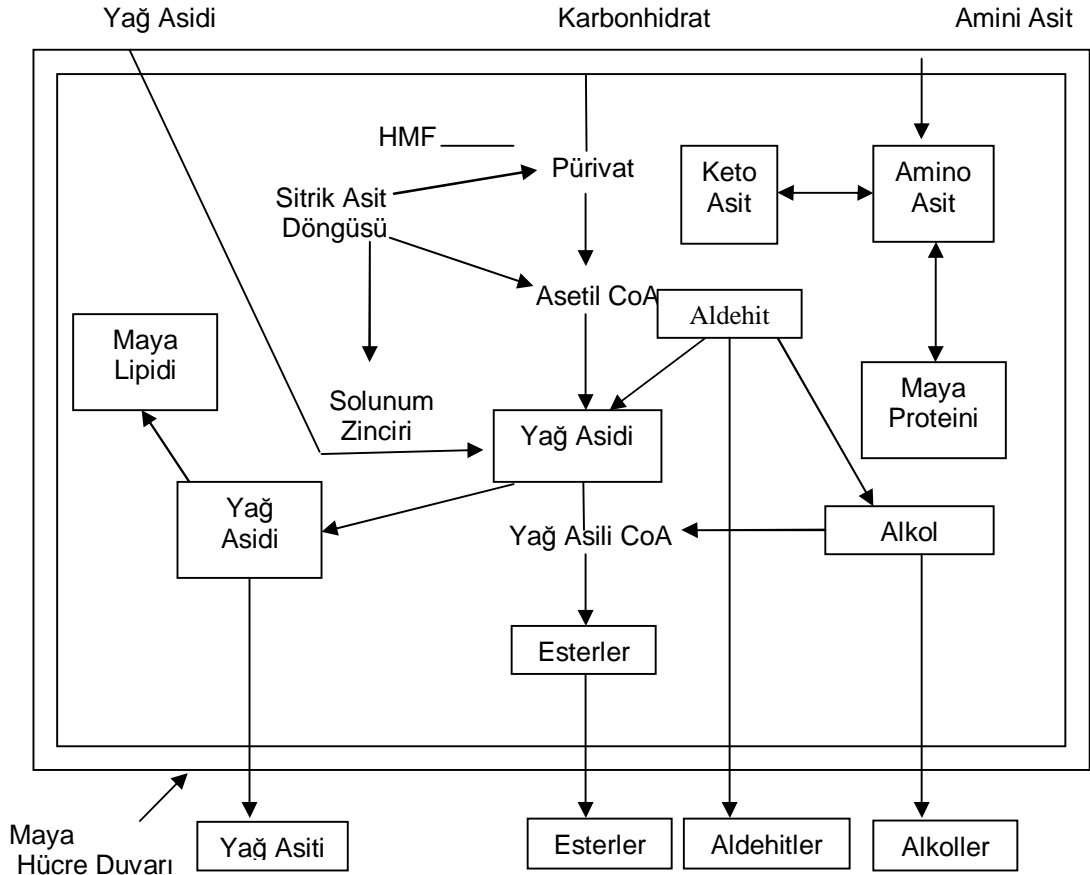
Şekil 1.1. Boğma rakı üretimi akım şeması

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Rakıda Bulunan Uçucu Bileşikler ve Bunların Genel Özellikleri

2.1.1. Alkol Fermantasyonu Sırasında Oluşan Uçucu Bileşikler

Alkollü içkilerdeki uçucu bileşiklerin oluşumunda en önemli faktör alkol fermantasyonunda rol oynayan mayalardır. Fermantasyon ortamında fermente olabilen bileşiklere ek olarak, uzun zincirli yağ asitleri, organik azotlu bileşikler, kükürtlü bileşikler ve diğer birçok bileşik bulunmakta ve bu bileşikler şekil 2’de görüldüğü gibi fermantasyon sırasında maya hücre duvarı içerisinde biyokimyasal reaksiyonlara uğrayarak uçucu bileşiklerin oluşturulmasında temel rol oynamaktadır. Fermantasyon koşulları ve fermantasyon ortamının bileşimi doğal olarak, oluşacak uçucu bileşiklerin miktar ve çeşidini de etkiler (Nykanen ve Suomalainen, 1989). Fermantasyon sonucunda etil alkolün yanında oluşan bu bileşiklerin bazıları ürünün aroma gelişimine oldukça büyük katkıda bulunur. Bu bileşiklerin konsantrasyonları damıtma nedeniyle yüksek alkollü içkilerde daha da artar. Bu bileşikler arasında en fazla bulunanlar yüksek alkollerdir, daha sonra ise esterler ve aldehitler gelir. Bu bileşikler özellikle algılanma eşik değerlerinin düşük olmaları nedeniyle aroma üzerine birinci derecede etkilidirler. Aroma açısından önemli bu bileşiklerin yanında sağlık açısından önemli olan metil alkol de fermantasyon sırasında oluşur (Berry ve Slaughter, 2003). Alkollü içkilerde metanolün yanında, yüksek alkoller de sağlık açısından önemli bileşiklerdir. Bu bileşikler belirli bir dozun altında etil alkolle birlikte vücutta damar genişletici, idrar söktürücü, iştah açıcı ve bakterisit etkilerinin yanı sıra, alkolün vücuttan atılmasına da yardımcı olurlar. Ancak yüksek alkoller fazla miktarlarda alındıklarında toksik etkileri önemli düzeyde artmaktadır. Yine esterler ve aldehitlerde belirli dozların üzerinde toksik etkiye sahiptirler (Karaveli, 1975). Çizelge 1’de etil alkol, metil alkol ve bazı uçucu bileşiklerin toksisiteleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Fermantasyon sırasında, mayalar tarafından oluşturulan önemli uçucu bileşikler (Berry ve Slaughter, 2003).

Çizelge2.1. Uçucu bileşiklerin toksisiteleri (Anonim, 2005b).

Bileşik	
Etil Alkol	LC ₅₀ (tenefüs etme, sıçan) : > 800 mg/l/4 s. LD ₅₀ (dermal tavşan) : > 20000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : > 6200 mg/kg
Asetaldehit	LC ₅₀ (tenefüs etme, sıçan) : > 24 mg/l/4 s. LD ₅₀ (oral, sıçan) : > 661 mg/kg
Asetal	LD ₅₀ (dermal, tavşan) : 5000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 4570 mg/kg
Metil Asetat	LC ₅₀ (tenefüs etme, sıçan) : 16000 mg/l/4 s LD ₅₀ (dermal, tavşan) : >2000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : >5000 mg/kg
Etil Asetat	LC ₅₀ (tenefüs etme, sıçan) : 1600 mg/l/4 s LD ₅₀ (dermal, tavşan) : 18000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 5620 mg/kg
Metil Alkol	LC ₅₀ (tenefüs etme, sıçan) : 64000 ppm (V)/4 s. LD ₅₀ (oral, sıçan) : 5628 mg/kg LDL ₀ (oral, insan) : 143 mg/kg
n-propanol	LC ₅₀ (tenefüs etme, sıçan) : > 34 mg/l/4 s LD ₅₀ (dermal, tavşan) : 4000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 1870 mg/kg LDL ₀ (oral, insan) : 5700 mg/kg
2-bütanol	LD ₅₀ (dermal, sıçan) : > 2000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 6480 mg/kg
İzobütanol	LC ₅₀ (tenefüs etme, sıçan) : > 24 mg/l/4 s LD ₅₀ (dermal, tavşan) : 2000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 2830 mg/kg
n-bütanol	LC ₅₀ (tenefüs etme, sıçan) : > 18 mg/l/4 s LCL ₀ (Tenefüs etme, insan) : 2.5 mg/100 ml LD ₅₀ (dermal, tavşan) : 3400 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 790 mg/kg
2-metil-1-bütanol	LD ₅₀ (dermal tavşan) : > 2900 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : > 4170 mg/kg
3-metil-1-bütanol	LD ₅₀ (dermal tavşan) : > 3000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : > 5000 mg/kg
İzoamil asetat	LD ₅₀ (oral, sıçan) : 7422 mg/kg LD ₅₀ (dermal tavşan) : > 5000 mg/kg

LD₅₀ : Deneklerin % 50'sini öldüren doz.

LC₅₀ : Deneklerin % 50'sini öldüren konsantrasyon.

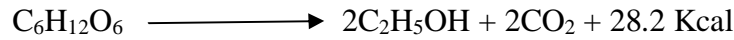
LDL₀ : Öldürücü kabul edilen en düşük doz.

LCL₀ : Öldürücü kabul edilen en düşük konsantrasyon.

2.2.1.1. Etil Alkol

Alkollü içki üretiminde şekerli hammaddelerin fermantasyonu sonucunda elde edilen ve asıl ürün olan etil alkol, C_2H_5OH kimyasal formülüyle bilinir. Bileşiminde % 52.18 karbon, % 34.78 oksijen ve % 13.04 hidrojen vardır. Renksiz, akışkan, hoş kokulu ve yakıcı bir tattadır. Etil alkolün yoğunluğu $0.790-0.793 \text{ g/cm}^3$, erime noktası $-114.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası da $78.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir (Fidan ve Şahin, 1983; Anonim, 2005a). 1 kg etil alkolün buharlaşma ısısı 210 Kcal'dir. Su, eter ve çoğu organik sıvılarla her oranda ve kolayca karışabilir. Ayrıca su ile karıştığında hacim küçülmesine uğrar (Kılıç, 1990).

Alkol fermantasyonu sırasında şekil 3'de görüldüğü gibi 1 molekül şekerden 2 molekül etil alkol ve 2 molekül CO_2 oluşmaktadır. Ayrıca fermantasyon sonucunda 28.2 Kcal ısı da açığa çıkmaktadır.



Şekil 2.2. Alkol fermantasyonu ürünleri (Kılıç, 1990)

Alkol fermantasyonu bir dizi biyokimyasal reaksiyon sonucu gerçekleşir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler asıl fermantasyon ürünleri ve fermantasyon yan ürünleri olarak iki grupta toplanır. Asıl fermantasyon ürünleri etil alkol ve karbondioksittir. Fermantasyon 3 aşamada (glikoliz, pürivik asidin dekarboksilasyonu ve asetaldehitin indirgenmesi) gerçekleşir. Fermantasyonun birinci aşaması olan glikolizde heksozların pürivik aside dönüşümü söz konusudur. Glikoliz aşamasında ilk olarak 6 C'lu şekerlerin ATP enerjisi ile uyarılır ve fruktozdifosfat oluşur, oluşan fruktozdifosfat parçalanarak 3 C'lu ara bileşik olan gliseraldehitfosfat oluşur. Bu bileşiğin oksidasyonu sonucunda glikoliz aşamasının son ürünü olan pürivik asit oluşur. Fermantasyonun ikinci aşamasında pürivik asit bir molekül CO_2 kaybederek asetaldehide dönüşür. Son aşamada asetaldehit molekülüne 1 hidrojen atomu bağlanır ve indirgenen asetaldehitten etil alkol oluşur (Aktan ve Kalkan, 1999).

2.2.1.2. Metil Alkol

Metanol olarak da adlandırılan metil alkolün kimyasal formülü CH_3OH 'dır. Oda sıcaklığında renksiz, akışkan bir sıvı olup hoş olmayan koku ve yakıcı bir tada sahiptir. Metil alkolün yoğunluğu 0.79 g/cm^3 , molekül ağırlığı 32.04 g/mol , erime noktası $-95 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası ise $64.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Su, alkol ve eterle her oranda karışır (Cabaroğlu, 2004; Anonim, 2005). Metil alkol bilindiği gibi toksik ve insan sağlığına zararlı bir maddedir. Vücuda alınması ve solunması körlük ya da ölüme neden olur. Vücuda alındıktan sonra önce formaldehite okside olur daha sonra formik aside dönüşerek merkezi sinir sistemini etkiler. Metil alkolün oksidasyonu sırasında oluşan laktik asit miktarının kanda artmasıyla merkezi sinir sistemi etkilenir ve aşırı durumlarda ölüme kadar gider. Öldürücü doz olarak $50-75 \text{ g}$ verilmekte ise de 11.5 g 'da bile ölüm saptanmıştır. (Cabaroğlu, 2004).

Metil alkol, fermantasyon ürünlerinde belli oranlarda mutlaka bulunan ve pektin polimerlerinin esterleşmiş metoksil gruplarının demetoksilasyonu oluşan doğal bir üründür.

Damıtık alkollü içkilerde bulunan metanol fermantasyon boyunca pektolitik enzimler vasıtasıyla pektinden metoksil grubunun hidrolize olması sonucunda oluşur (Apostolopoulou ve ark., 2005). Daha çok kabukta ve çekirdekte lokalize olmuş olan pektin alkol üretimi sırasında kuru üzüm ve yaş üzüm cibreleri ile birlikte fermantasyona tabi tutulduklarından; kabuk çekirdek ve sapta bulunan çözünebilir pektik maddeler şurada serbest hale geçer ve pektolitik enzimler tarafından hidrolize edilerek metil alkolün oluşmasına neden olurlar (Cabaroğlu, 2004; Apostolopoulou ve ark., 2005). Bu nedenle damıtıktaki metanol miktarı ekstraksiyon süresi ve uygulanan işlemlerle yakından ilişkilidir (Soufleros ve ark., 2004). Fermantasyon ürünlerinde metanol miktarını etkileyen birincil faktör hammaddedir. Hammaddenin pektin miktarı, olgunluk ve sağlamlık durumu ile işleme tekniği oluşan metanol miktarını etkiler. Aşırı olgun, sağlam olmayan veya hastalıklı üzümlerin fermantasyon ürünü metanol içeriği bakımından zengin olur (Cabaroğlu, 2004).

“Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakıda metanol miktarı hacmen % 100 alkolün hektolitresinde 150 gramdan fazla olmamalıdır

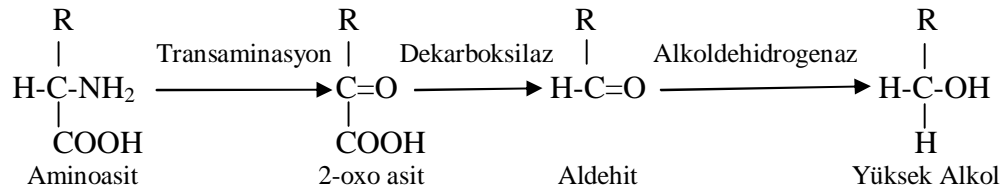
(Anonim, 2005c). Avrupa Birliği yüksek alkollü içkiler standardına göre ise metanol miktarı şaraptan elde edilen damıtık alkolde 200 g/hl mA'yı, üzüm cibresinden elde edilen damıtık alkolde 1000 g/hl mA'yı geçmemelidir (Anonim, 2004).

2.2.1.3. Yüksek Alkoller

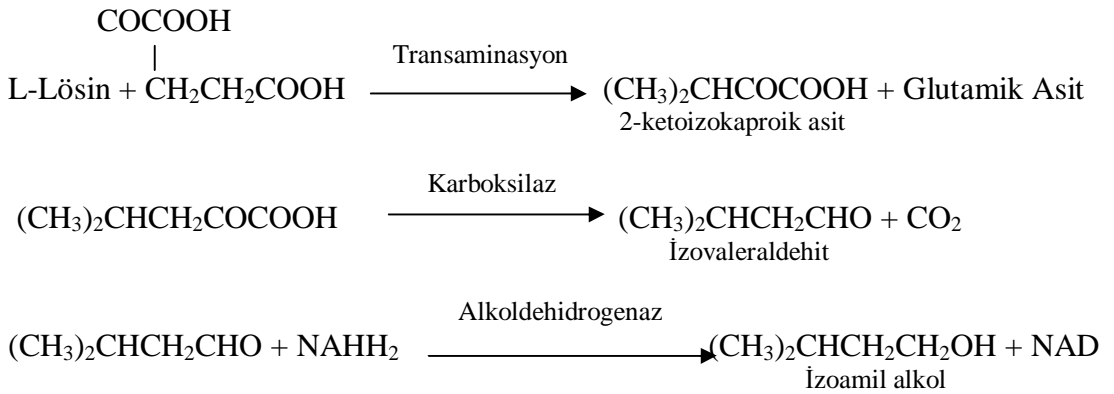
Yüksek alkoller, alkollü içkilerde etil ve metil alkolden sonra miktar olarak en fazla bulunan uçucu bileşiklerdir. Yüksek alkollerin, damıtık alkollü içkilerin aromaları ve kaliteleri üzerine etkileri büyüktür. Bu durum yüksek alkollerin miktarlarından çok birbirine oranları ile, ayrı ayrı ve toplam olarak diğer maddelere oranları arasındaki bağlantıdan kaynaklanmaktadır (Başoğlu ve ark., 1992). Yüksek alkollerin miktarları üzüm çeşidi, fermantasyon koşulları, damıtma yöntemi ve ekstraksiyon süresine bağlı olarak değişir. Bu bileşikler, kaynama noktalarının yüksek olmaları nedeniyle damıtma sırasında son üründe yer alırlar (Soufleros ve ark., 2004). Yüksek sıcaklık, aşılama miktarının yüksek olması, havalandırma ortamdaki yüksek alkollerin miktarlarını artıran parametrelerdir (Berry ve Slaughter, 2003). Ayrıca her bir yüksek alkolün miktarı şıradaki o yüksek alkolün oluşumundan sorumlu amino asidin miktarıyla yakından ilişkilidir (Ramsay ve Berry, 1983). Yüksek alkoller etil alkolden daha uzun zincirlidir. *Saccharomyces cerevisiae* tarafından fermantasyon sırasında oluşturulurlar ve bunların başlıcaları n-Propanol, n-Bütanol, İzobütanol, aktif amil alkol (2-metil-1-bütanol), İzomilalkol (3-metil-1-bütanol) ve 2-bütanoldür. Maya, Ehrlich ve biyosentez (katabolik) yollarını kullanarak, yüksek alkoller üretir. Ehrlich yolu ortamda amino asitlerin bulunması halinde kullanılır. Bu yolda fermantasyon ortamında bulunan amino asit maya tarafından hücre içine alınır. Hücre içinde amino asitlerin amino gurubu transaminasyona uğrar ve keto asit oluşur. Daha sonra keto asit aldehide dönüşmek üzere dekarboksile olur. Oluşan aldehit indirgenir ve yüksek alkol ortaya çıkar (şekil 5 ve 6). Bu reaksiyonlarda etkili olan enzimler sırasıyla transaminaz, dekarboksilaz ve alkol dehidrogenazdır. Ayrıca ortamda bulunan amino asitler maya tarafından tüketildiğinde yüksek alkoller biyosentez yolu ile şekerlerden üretilir. Yani şeker

metabolizmasından, pürivat yolu ile önce keto asitler oluşur ve daha sonra da yüksek alkoller meydana gelir (Erten ve Canbaş, 2003).

Analiz eden örnekler arasında uzun zincirli alkol düzeyleri önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Fermantasyon koşullarındaki farklılık; sıcaklık havalandırma, maya stresi ile damıtma tekniği yüksek alkollerin son ürünlerdeki miktarı açısından çok önemlidir.



Şekil 2.3. Elrich reaksiyonu ile yüksek alkol oluşumu (Dickinson, 2003)



Şekil 2.4. Elrich reaksiyonu ile izoamil alkolün oluşumu (Berry ve Slaughter, 2003).

Yüksek alkollerin lezzet açısından olumlu etkileri olmasının yanında sağlık açısından yüksek düzeylerde bulunması istenmez (Şahin ve Özçelik, 1982). Avrupa Birliği yönergesine –No:1576/89; Official Journal of EEC 1989- göre damıtık alkollü içkilerde toplam yüksek alkol konsantrasyonu 140 g/hl mA'den düşük olmalıdır (Anonim, 2004). Ülkemizde ise bir önceki “Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakıda bu miktar 200 g/hl mA iken son düzenlemede bununla ilgili bir miktar belirtilmemiştir (Anonim, 2005c).

2-bütanol: 3-metil-2-bütanol olarak da bilinir. Kapalı formülü $C_5H_{11}OH$, yoğunluğu 0.815 g/cm^3 , molekül ağırlığı 74.12 g/mol , erime noktası $-115 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası ise $112 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Su, etil alkol ve eterde çözünür. 2-bütanol, renksiz, akıcı bir sıvı olup meyvemsi, alkol ve taze kokudadır. Algılanma eşik değeri $0.041-0.082 \text{ mg/100 ml}$ 'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

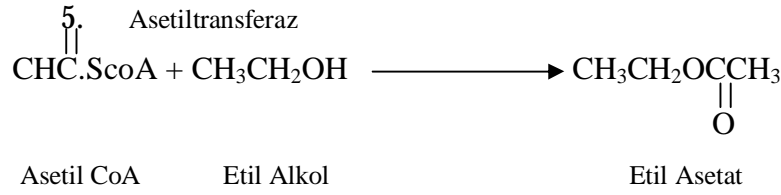
n-propanol: Propil alkol, propanol-1, etil karbinol olarak da adlandırılan ve kapalı formülü C_3H_7OH olan n-propanolün yoğunluğu 0.80 g/cm^3 , molekül ağırlığı 60.09 g/mol , erime noktası $-127 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası ise $97 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Su, etil alkol ve eterde çözünür. N-propanol, renksiz, uçucu, yanıcı ve akışkan bir sıvı olup alkol kokusunda ve karakteristik olgun meyve aromasına sahip bir bileşiktir ve ve algılanma eşik değeri $0.57-4 \text{ mg/100 ml}$ 'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

İzobütanol: Fermantasyon bütül alkolü, 2-metil-1-propanol, izobütül alkol, izopropil karbinol olarak da bilinen izobütanol, C_4H_9OH kapalı formülüne sahiptir. Molekül ağırlığı 74.12 g/mol , yoğunluğu 0.801 g/cm^3 'dür. Erime noktası $-108 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $108 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Renksiz ve akıcı bir sıvıdır. Su, alkol ve eterde çözünür ve hoşagitmeyen şarap kokusundadır. Algılama eşik değeri $0.036-0.033 \text{ mg/l}$ 'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

n-bütanol: 1-bütül alkol ve n-bütanol olarak da adlandırılır ve kapalı formülü C_4H_9OH 'dir. Molekül ağırlığı 74.12 g/mol , yoğunluğu 0.808 g/cm^3 , erime noktası $89 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $117.7 \text{ }^\circ\text{C}$ olan n-bütanol renksiz, akıcı, amilalkole benzer kokuya ve keskin, yakıcı bir tada sahiptir. Su, alkol, eter ve organik çözücülerde çözünür. Algılama eşik değeri $0.05-0.50 \text{ mg/l}$ 'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

Aktif amil alkol: 2-metil-1-bütanol olarak da bilinir. Kapalı formülü $C_5H_{11}OH$ 'dir. Molekül ağırlığı 88.15 g/mol , yoğunluğu 0.82 g/cm^3 , erime noktası $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $127-129 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Su, alkol ve eterde çözünür. Renksiz sıvı ve etil alkol kokusundadır (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

İzoamilalkol: İzobütül karbinol, fermantasyon amil alkolü, 3-metil-1-bütanol olarak da adlandırılan ve $C_5H_{11}OH$ kapalı formülüne sahip izoamilalkol, fermantasyon boyunca en fazla miktarlarda oluşan yüksek alkoldür. Aktif amil alkol (2-metil-1-bütanol) ve izoamil alkol (3-metil-1-bütanol) toplam yüksek alkollerin % 60-80'ini oluşturur. Amil alkolün ise % 75-85'i izoamilalkol, % 15-25'i ise aktif amil alkolden



Şekil 2.6. Biyokimyasal yolla etil asetat oluşumu (Lewis ve Young 2002).

Etil Asetat: Etil asetat $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ kapalı formülüne sahiptir ve molekül ağırlığı 88.11 g/mol, yoğunluğu 0.898 g/cm, erime noktası -83 C , kaynama noktası ise 77 C 'dir. Algılanma eşik değeri 0.0005-0.5 mg/100 ml'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

Asetik asit etil esteri, etil etanoat, asetidin, asetoksietan olarak da bilinir. Etil asetat yüksek konsantrasyonlarda (15-20 mg/100ml) aseton ve çözügen kokusunda olup konsantrasyon yükseldikçe mide bulandırıcı olur, daha düşük konsantrasyonlarda ise hoş giden, meyvemsi, ananas benzeri ve çiçeksi aromaya sahip, üzüm ve sherry tadında bir bileşiktir. Bu nedenle de alkollü içkilerde yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları istenmez ve kalite indikatörü olarak tanımlanır (Burdock 2002; Apostolopoulou ve ark., 2005).

Etil asetat damıtık alkollü içkilerin ester içeriğinin % 90-95'ini oluşturur (Nykanen ve Nykanen, 1991). Alkollü içkilerde en çok bulunan alkolün etil alkol olması nedeniyle doğal olarak etil asetat en yüksek konsantrasyona sahip esterdir (Lewis ve Young 2002).

Metil Asetat: Asetik asit metil esteri, metil etanoat olarak da bilinir. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ kapalı formülüne sahiptir. Yoğunluğu 0.93 g/cm^3 , molekül ağırlığı 74.08 g/mol, erime noktası $-98\text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası ise $57.5\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Su, etil alkol ve eterde çözünür. Renksiz, sıvı ve hoş giden, meyvemsi kokuya ve keskin acı bir lezzete sahiptir. Aroma algılanma eşik değeri 0.15-4.7 mg/100 ml'dir, 6 mg/100 ml'deki tat karakteri ise otsu, oldukça hafif, meyvemsi, taze, rom ve viski benzeridir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

2.2.1.5. Aldehitler

Aldehitlerin alkollere göre daha düşük algılanma eşik değerleri vardır ve yüksek miktarlarda hoş gitmeyen bir lezzet ve aromaya sahiptirler. Bu nedenle de alkollü içkilerde konsantrasyonlarının düşük olması istenir. Aldehitler fermantasyonun başlangıç aşamasında oluşurlar miktarları oldukça düşüktür; fakat damıtık alkollü içkilerdeki miktarları damıtma tekniği, hammadde özellikleri, fermantasyon koşullarına göre artabilir. Damıtık alkollü içkilerde dikkate alınan iki temel aldehit asetaldehit ve asetaldır (Boulton ve Quain, 2001).

Asetaldehit: Asetaldehit, etanal, asetik aldehit, etil aldehit olarak da bilinir ve C_2H_4O kapalı formülüne sahiptir. Yoğunluğu 0.78 g/cm, molekül ağırlığı 44.05 g/mol, erime noktası -123 C, kaynama noktası ise 20.4 C'dir. Su ve etil alkolde çözünür. Algılanma eşik değeri 0.00007-20 mg/100 ml'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

Asetaldehit, elma suyu ve alkollü içkiler bira, elma şarabı, armut şarabı ve şarap gibi birçok alkollü içki ve yiyecekte bulunan güçlü bir aroma bileşenidir. Asetaldehit, alkol fermantasyonunda oluşan bir yan ürün olduğundan dikkate alınmalıdır (Geroyiannaki ve ark., 2007).

Asetaldehit fermantasyon sırasında tartarik asidin parçalanması ile ara ürün olarak ortaya çıkar. Ayrıca alkollü içkilerin damıtılması sırasında bir miktar etil alkolün oksidasyonu ile de meydana geldiği bilinmektedir (Başoğlu ve ark., 1992). Asetaldehit oluşumuna sıcaklık, oksijen ve SO_2 gibi birçok faktör etkilidir. Fermantasyon sıcaklığı son ürünlerdeki toplam asetaldehit miktarını etkilemekte ve asetaldehit miktarında artış görülmektedir. Mayalardan başka asetik asit bakterileri (üzümde doğal olarak bulunan) ve ekipmanlar asetaldehit oluşumunu etkilemektedir (Geroyiannaki ve ark., 2007). Asetaldehit oldukça keskin, batıcı, acı, eterimsi ve otsu bir kokuya sahiptir. Ayrıca klasik, fındığımsı ve sherry benzeri aromayı andırır. Yüksek miktarlarda ise çürük elma tat ve kokusuna sahiptir (Apostopoulou ve ark., 2005).

Asetal: Asetal aldehit ve alkollerin tepkimeye girmeleriyle oluşan renksiz uçucu ve hoş kokulu bir maddedir. İçki aromasında önemli bir rol oynar ve bu nedenle de

İçkilerde bulunması istenen bir bileşiktir (Şahin ve Özçelik 1982). Asetal, dietilasetal, 1,1-dietoksietan ve asetaldehit etil asetal olarak da bilinir ve $C_6H_{14}O_2$ kapalı formülüne sahiptir. Yoğunluğu 0.83 g/cm³, molekül ağırlığı 118.18 g/mol, erime noktası -100 C, kaynama noktası ise 102 C'dir. Keskin, otsu, hoşça giden odunsu çözgen kokusunda ve konsantrasyona göre viski ya da Hindistan cevizi tadındadır. Algılanma eşik değeri 0.0004-0.0042 mg/100 ml'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

2.2.2. Anasondan Kaynaklanan Uçucu Bileşikler

Rakıya özgün karakterini veren hammaddelerin başında anason gelir. Anasonlu alkollü içkiler, tarımsal kökenli etil alkolün yıldız anason (*Illicium verum*), anason (*pimpinella anisum*), rezene (*Foeniculum vulgare*) yada benzer aromatik bileşenleri içeren bitkilerin doğal özleriyle aromatize edilmesiyle üretilirler (Jurado ve ark., 2007). Rakı üretiminde kullanılan ve ülkemizde yetiştirilen anason *Pimpinella anisum* çeşididir. Anasonun kökeni Anadolu Mısır ve Yunanistan olup ülkemizden başka İspanya, İtalya, Suriye, İran, Rusya, Bulgaristan gibi birçok ülkede tarımı yapılmaktadır. (Fidan ve Şahin, 1983). Türkiye anasonlarının başlıca iki tipi Çeşme ve Tefenni anasonları olup, önemli üretim merkezleri Çeşme, Acıpayam, Tefenni ve Elmalı ilçeleridir (Fidan ve Şahin, 1983; Kılıç, 1990).

Anasonun ısıtıcı, hazmı kolaylaştırıcı, ağrıları dindirici ve şişkinlik giderici özellikleri vardır. Anason % 1.3-3.7 oranında eteri yağ içerir (Arslan ve ark., 2004; Anonim,1997). Rakımın aromatize edilmesinde esas rol oynayan anason eteri yağı, başlıca iki izomer bileşikten yani, normal sıcaklıkta katı olan anethol (p-methoxyprophenly benzene) ve sıvı olan estragol (methylchaviol, p-allylanisole) den oluşur (Fidan ve Şahin, 1983). Bu eteri yağın da en az % 78-95'i ana bileşen olan trans-anetoldür. Anason eteri yağında trans-anetol dışında estragol, linalol, α -terpineol, cis-anetol, metil öjenol, anisaldehit, anisik asit ve anisil alkol, α ve δ -himachalene ve terpen hidrokarbonlar da mevcuttur (Arslan ve ark., 2004; Jurado ve ark., 2007). Türk rakısı, "Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği"ne göre en az 0.8 g/l anetol içermelidir (Anonim, 2005c).

Trans-anetol: İzoestragol, p-anetol, 1-metoksi-4-propenil benzen olarak da bilinir. $C_{10}H_{12}O$ kapalı formülüne sahiptir ve molekül ağırlığı 148.20 g/mol'dür. Yoğunluğu 0.98 g/cm^3 , kaynama noktası 234-239.5 C, erime noktası ise 21 C ve özgül ağırlığı 0.983-0.988'dir (Burdock, 2002). Suda çözünmez, organik çözücülerde çözünür. Anason eteri yağının % 80-90'ını oluşturan anetol, bir fenol eteridir. Oda sıcaklığında katı olup, kar beyazı yaprakçık ve pulcuklar yapar. Saf anason kokusunda ve yoğun tatlı bir sıvıdır. Eteri yağda soğutmayla izole edilebilir. Işık ve hava ile karıştığında oksitlenerek anisaldehit ve anason asidini oluşturur (Fidan ve Şahin, 1983). Algılanma eşik değeri 1.5 mg/100 ml olup bu konsantrasyonda şekerli, anason ve likörüksü tattadır (Burdock, 2002).

Estragol: Estragol, anetolün bir izomeridir ve 4-alilanisol, p-alilanisol ve kavikol metil eter olarak da bilinir. $C_{10}H_{12}O$ kapalı formülüne sahiptir. Molekül ağırlığı 148.20 g/mol, yoğunluğu 0.96 g/cm^3 , kaynama noktası 216 C, özgül ağırlığı 0.965 olup renksiz ve oda sıcaklığında sıvı bir bileşiktir. Anasonu anımsatan şekerli bir tada sahiptir (Fidan ve Şahin, 1983; Burdock, 2002).

2.3. Rakı ve Benzeri Alkollü İçkilerde Uçucu Bileşiklerin Analizi Üzerine

Yapılan Çalışmalar

Türker (1966), Ankara piyasasından alınan rakı, votka, kanyak ve cindeki yüksek alkoller ve esterler üzerine alev iyonizasyon dedektörlü gaz kromatografisi cihazı ile yaptığı araştırmada metil alkol miktarının en az cinde (51.2 mg/l), en çok rakıda (1254.4 mg/l) olduğunu bildirmiştir. Ayrıca yüksek alkollerin miktarının (1260 g/hl) çok fazla olduğunu, esterlerden ise etil asetat, bütil asetat ile izoamilasetatin belirlendiğini açıklamıştır. Kimyasal yöntemlerle belirlenen asetaldehitin ise tamamının serbest halde olup kanyakta 119.0 g/l, rakılarda 38.5-116.6 g/l, vorkada 5.7 g/l, cinde 9.2 g/l olduğunu saptamıştır. Ayrıca fermantasyon yoluyla üretilen damıtık alkollü içkilerde bulunan metil alkolün, özellikle insan sağlığına zararlı olması nedeniyle önem taşıdığını, metil alkolün içilmesinin ve buharının solunumunun sağlığa zararlı olduğunu bildirmiştir.

Uluöz ve Aktan (1974), Türk damıtık alkollü içkilerini yabancı damıtık alkollü içkilerle karşılaştırmışlar ve yüksek alkol içeriği açısından aralarında büyük farklar olmadığını bildirmişlerdir. Çalışmada rakılardaki metil alkol miktarlarının 0.067-0.252 ml/100 ml düzeyinde, karşılaştırma yapılan rakılarda ise metil alkolün 0.0053-0.050 ml/100 ml düzeylerinde olduğunu ve bu oranların çok düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Dagher ve Ruhayyim (1975), Lübnan ve Ortadoğu'da ki komşu ülkelerde tüketilen rakı benzeri bir içki olan arak üzerine yaptıkları bir çalışmada, 16 farklı üreticiye ait Lübnan arak örneklerinin metil alkol ve yüksek alkol içeriklerini incelemişlerdir. Çalışmada örneklerin metil alkol içeriği 20-8750 ppm, propanolü 20-13320 ppm, izobütanolü 10-1080 ppm ve amilalkolü 40-3000 ppm düzeylerinde bulmuşlardır. Bileşimdeki farklılıkların sıcaklık, havalandırma ve fermantasyon koşulları ve damıtma işleminden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Şahin ve Özçelik (1982), damıtık alkollü içkilerimizin bileşimi ve özellikle metil alkol miktarı üzerine yaptıkları bir çalışmada fabrikalardan sağlanan 9 suma ve 11 içkiyi incelemişlerdir. Çalışmada rakı örneklerinin metil alkol miktarı, 60-120 mg/100 ml saf alkol arasında değiştiğini, yüksek alkollerin fazla miktarda olduğunu (415.5-731.3 mg/l) ve kısmen saf olmakla beraber bir miktar ester, fuzel yağı ve fermantasyonda meydana gelen, hammaddenin özel tat ve aromasını oluşturan maddeleri birlikte bulundurduğunu saptamışlardır.

Pasin (1985), Türk rakısı ile benzer yabancı alkollü içkilerin uçucu bileşenlerini gaz kromatografisi ile belirlemiş ve miktarları karşılaştırmıştır. Türk rakısının metanol içeriğinin 0.067-0.252 ml/100 ml M.A arasında, buna karşın rakı benzeri içkilerde bu miktarının 0.0053-0.050 ml/100ml değiştiğini saptamıştır. Ayrıca, Türk rakılarında etil asetatın Türk rakısında etil asetatın 14-125 mg/l, fuzel yağının 266-500 mg/l, benzer yabancı ürünlerde ise etil asetatın 1-6 mg/l ve fuzel yağının 7-13 mg/l arasında bulunduğunu bildirmiştir.

Kontominas (1986), yaptığı çalışmada; Yunanistan'ın en popüler damıtık alkollü içkisi olan ouzonun karakteristik aromasını ve lezzetini anason çekirdeğinin başlıca bileşeni olan anetolün oluşturduğunu belirlemiş ve çalışmasında iki farklı ouzo örneğini uçucu bileşikleri bakımından incelemiştir. Araştırmacı örnekleri freon

11 ile ekstrakte etmiş ve daha sonra elde ettiği ekstraktı konsantre ettikten sonra uçucu bileşikleri gaz kromatografisi ile belirlemiştir. Araştırmacı birinci örneğin alkol içeriğini % 42 (h/h), etil asetat içeriğinin iz miktarda, estragol ve anetol içeriğini ise sırasıyla toplam uçucu bileşiklerin %1.66'sı ve % 93.18'i olarak belirlerken, diğer örnekte ise alkol içeriğini % 46 (h/h), etil asetatı iz miktarda, estragol ve anetolu ise toplam uçucu bileşiklerin % 1.06'sı ve % 95.90'ı olarak tespit etmiş ve bu farklılıkların kullanılan materyalin hem kalitesinin hem de miktarının farklılığından kaynaklandığını belirtmiştir.

Postel ve Adam (1989), meyve damıtıklarının hammadde ve üretimlerine göre oldukça farklı kalite ve bileşimlere sahip olduğunu, özellikle de bu farklılığın uçucu bileşik miktarları açısından ön plana çıktığını, bunların yanında damıtığın metil alkol miktarlarının diğer alkollü içkilere göre oldukça yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Yavaş ve Rapp (1991), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile yaptıkları araştırmalar sonucunda Yeni Rakı, Kulüp ve Altınbaş rakılarının metanol ve uçucu bileşikler bakımından farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir.

Versini ve Odello (1991), grappanın alkol içeriğinin % 37.5'den fazla olması gerektiğini ve de genellikle ürünün % 50 düzeylerinde alkol içerdiğini, toplam uçucu bileşik konsantrasyonunun ise en az 140 g/hl olduğunu bildirmişlerdir.

Versini ve ark. (1991), grappanın uçucu bileşiklerinin üzüm çeşidine, yıllandırma süresine, damıtma teknolojisi ve yöntemlerine göre farklılıklar gösterdiğini belirtmişler ve farklı bölgelerden 51 adet aromatize edilmemiş ve yıllandırılmamış grappa örneğinin uçucu bileşiklerini GC ile belirlemişlerdir. Araştırmacılar örneklerin alkol miktarını hacim olarak % 39.44-60.00 düzeyinde, metil alkolü ise 0.12-0.92 ml/100 ml düzeyinde bulurlarken, 1-propanolü 18.50-117.50 mg/100 ml, 2-bütanolü 1.00-212.00 mg/100 ml, 2-metil-1-propanolü 25.50-119.00 mg/100 ml, 1-bütanolü 0.90-7.50 mg/100, 2-metil-1-bütanolü 19.00-95.00 mg/100 ml, 3-metil-1-bütanolü 65.00-377.00 mg/100 ml, asetaldehiti 2.00-540.00 mg/100 ml, etil asetatı 4.50-529.00 mg/100 ml, izoamil asetatı 0.39-9-20 mg/100 ml düzeylerinde belirlemişlerdir. Araştırmacılar örneklerin uçucu bileşikler bakımından

bu kadar farklılık göstermesini coğrafi ve çevresel, cibre fermantasyonu, imalathane koşulları, damıtma tekniği gibi kriterlerden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Baçoğlu ve ark. (1992), suma ve rakıların metil alkol ve yüksek alkol içeriği üzerine yaptıkları çalışmada; sumanın metil alkol, asetaldehit ve yüksek alkol içeriklerinin normal sınırlar içerisinde olduğunu saptamışlardır. Çalışmalarında geleneksel yolla üretilen ve TÜBİTAK ile birlikte ortak olarak geliştirdikleri yöntemle üretilen ve ithal anason esansı ile üretilen rakılarda gaz kromotografik yöntemle asetaldehit, metil asetat, etil asetat, metil alkol ve yüksek alkol miktarlarını saptamışlardır. Rakı örneklerinin yüksek alkol miktarlarını birbirine yakın bulmuşlar ancak geleneksel yolla üretilen rakının metil alkol miktarını diğer iki yöntemle üretilene göre yüksek bulmuşlardır. Metil asetat miktarını geleneksel yolla üretilen rakıda oldukça yüksek bulurlarken, etil asetat miktarını ithal anason esansı ile üretilen rakıda yüksek bulmuşlardır.

Karaali ve Baçoğlu (1995), anason çekirdeği ve anason çekirdeği esansiyel yağının özellikleri ve rakıda bu esansiyel yağın doğrudan kullanımının uygunluğu üzerine bir araştırma yapmışlardır. Anason tohumu esansiyel yağları kullanılarak laboratuvar ortamında üretilen örnekler ile geleneksel olarak üretilen örnekleri karşılaştırılmışlar ve sonuç olarak, anason tohumu esansiyel yağının doğrudan kullanımının Türk rakısının aroması üzerine olumlu bir etkisi olduğunu bildirmişlerdir.

Versini ve ark. (1995), yaptıkları çalışmada Portekiz'in geleneksel damıtık alkollü içkisi olan arbutusu uçucu bileşikler bakımından incelemişlerdir. 25 üreticiden 45 örnek toplamış ve bu örnekler GC ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Araştırmacılar tespit edilen bileşiklerin büyük bir çoğunluğunun fermantasyon sırasında oluştuğunu ve bu bileşiklerin diğer meyve damıtıklarına göre farklı miktarlarda bulunduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, örneklerin etil alkol içeriklerini hacmen % 44-57, metanol içeriklerini 684-1014 g/hl mA, yüksek alkol içeriklerini 109-343 g/hl mA, asetaldehit ve asetal içerikleri toplamını 46.8-454 g/hl mA, etil asetat içeriğini ise 82.8-2807 g/hl mA düzeylerinde tespit etmişlerdir. Araştırmacılar bu sonuçlara dayanarak arbutus örnekleri arasında uçucu bileşikler bakımından farklılıklar bulunduğunu belirtmişlerdir.

Yavaş ve Rapp (1995), Türk rakıları, pernod ve ouzo örneklerinin metil alkol, yüksek alkol ve ester içeriklerini GC ve GC-MS kullanarak belirlemişler ve sonuçları birbirleriyle kıyaslamışlardır. Çalışmada, metil alkol miktarını en düşük pernodda (12 mg/100 mg), en yüksek löwenmilchde (134 mg/100 mg) olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca Türk rakılarının n-propanol miktarının 30-45 g/hl mA arasında değişirken yabancı örneklerde miktar daha düşük bulunmuştur. Türk rakılarında izobütanol ve amil alkolün birbirlerine yakın düzeylerde bulunduğunu, diğer örneklerde ise düşük miktarlarda bulunduğunu bildirmişlerdir.

Fidan ve ark. (1996), Tekel tarafından üretilen 22 adet ve halk arasında boğma rakı olarak bilinen ve evlerde kaçak olarak üretilen 8 adet rakı örneğinde metil alkol miktarlarını belirlemişlerdir. Tekel üretimi rakılarda metil alkol miktarını 78.24-117.37 g/hl mA boğma rakılarda ise 31.99-307.47 g/hl mA değerleri arasında olduğunu saptamışlardır. Sonuç olarak, Tekel'in ürettiği rakıda metil alkol miktarı açısından bir farklılık saptanmazken boğa rakılarda metil alkol miktarının fazla olduğunu ve değişkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Berry ve Slaughter (2003), alkollü içkilerde yüksek alkollerin hammaddede bulunan aminoasitlerin dekarboksilasyonu ve deaminasyonu ya da mayalar tarafından biyosentetik yolla oluşabileceğini, esterlerin ise fermantasyon boyunca alkollerle mayalar arasındaki reaksiyonlar sonucu oluştuğunu ve oluşan esterlerin miktarlarının alkol ve alkol asetil transferaz enzimi miktarıyla ilişkili olduğunu, etanolün en fazla bulunan alkol olması nedeniyle normal olarak en fazla bulunan esterlerin de etil asetat olduğunu belirtmişlerdir.

Yaycı ve ark. (2003), 1992 ve 2001 yılları arasında Türkiye'de metil alkol zehirlenmesinden dolayı meydana gelen ve kayıtlara geçen 271 ölüm vakasının 9'unun kolonya ve rakı tüketiminden kaynakladığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar görülen ölüm vakalarında kandaki metil alkol konsantrasyonunun 10 g/l'nin üzerinde olduğunu bildirmişlerdir.

Arslan ve ark. (2004), farklı üretim yörelerinden toplanan 29 tohum örneğinin uçucu yağ miktarlarını ve bileşimlerini belirlemişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre anasonların uçucu yağ oranları % 1.3-3.7 arasında değiştiğini ve uçucu yağların ana bileşini olan trans-anetol oranının % 78.63-95.21 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Soufleros ve ark. (2004), dutun fermantasyonuyla elde edilen damıtık alkollü bir Yunan içkisi olan “mouro” üzerine yaptıkları araştırmada; alkol, ester ve yağ asidi içeriklerini gaz kromatografisi ile incelemişlerdir. Araştırmada yüksek alkoller, etil asetat ve asetaldehit iç standart yöntemine göre direkt enjeksiyonla analiz edilmiş ve “mouro” metanol ve diğer toksik bileşikler bakımından insan sağlığına zararsız bulunmuştur. Araştırmacılar yüksek konsantrasyonlarda damıtığın kalitesini olumsuz etkileyen bileşiklerden metanolü 107-198 g/hl mA, asetaldehiti 21-79.4 g/hl mA, ve etilasetatı 6.2-1031.7 g/hl mA düzeylerinde bulmuşlar ve bu değerlerin yasal limitlerin altında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca mouronun yüksek alkoller içeriği bakımından istenilen konsantrasyonlarda bulunduğunu bildirmişler ve sonuç olarak da mouronun uçucu bileşikler ve kalite bakımından standart bir ürün olduğuna karar vermişlerdir .

Wang ve ark. (2004), alkollü içkilerdeki metil alkol miktarının gaz kromatografisi ile megapor kolon kullanılarak (CP-Wax 58 CB-30m x 0.53mm x 1.5µm) kolay ve hızlı bir şekilde tespit edilebileceğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar metanolün vücutta alınması durumunda formaldehit ve formik asit gibi yüksek toksisiteye sahip bileşiklere dönüşmesinden dolayı alkollü içkilerdeki miktarlarının oldukça önemli olduğunu, akut zehirlenme derecesine göre sırasıyla baş dönmesi, halsizlik mide bulanması, kusma, bulanık görme, körlük ve ölüme neden olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca metonolün ucuz ve kolay elde edilebilir olması nedeniyle alkollü içki sanayinde kullanıldığını bildirmişler ve tüketici sağlığının korunması için, alkollü içkilerdeki metanol miktarının bu kolonla hızlı ve doğru bir şekilde tespit edilebileceğini vurgulamışlardır.

Apostolopoulou ve ark. (2005), şarap pres artıklarından üretilen distile alkollü yunan içkisi olan tsipouro üzerine yaptıkları araştırmada ticari olarak üretilen ve evlerde üretilen tsipouro örneklerini kullanmışlardır. GS analizleriyle asetaldehit, metanol, etilasetat gibi önemli uçucu bileşenleri tespit etmişler ve benzer damıtık alkollerle sonuçları karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, evlerde üretilen tsipourolarda bileşiklerinin çoğunun yüksek konsantrasyonlarda olduğunu saptamışlar, metil alkol içeriklerinin kabul edilebilir limitlerin çok üzerinde olduğunu belirtmişlerdir.

Cortes ve ark. (2005), İspanya’da üretilen orujo üzerine yaptıkları bir araştırmada, ticari olarak ve evlerde üretilen orujo örneklerinin temel uçucu bileşenleri olan metil alkol, yüksek alkoller, aldehit ve esterleri gaz kromatografisi ile belirlemişlerdir. Sonuç olarak hammaddenin depolanması ve işlenmesine bağlı olarak ticari olarak üretilen orujolarda uçucu bileşenlerinin daha yüksek olduğunu ve bu bileşenler arasında metil alkol, hekzanol, propanol ve etil asetatın temel bileşenler olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, evde üretilen orujolarda ise 2-pentanolün, damıtma sırasında son üründe miktarın artmasından dolayı daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Soufleros ve ark. (2005), koumaria meyvesinden elde edilen, anason eteri yağıyla aromatize edilen, geleneksel bir yunan damıtık alkollü içkisi olan “koumaro” üzerine yaptıkları çalışmada; topladıkları 19 koumaro örneğini GC ile bazı uçucu bileşikler bakımından karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar örneklerin alkol içeriklerini hacim olarak % 21-49.9, metanol içeriklerini 88.9-1152 g/hl mA arasında değiştiğini bildirmişler ve iki örnekte metanol miktarının Avrupa Birliği yasal limiti olan 1000 g/hl mA düzeyinin üzerinde bulunduğuna dikkat çekmişlerdir. Örneklerin yüksek alkol içeriklerinin ise yasal limit olan 140 g/hl mA düzeyinin altında bulunduğunu belirlemişlerdir. Bunun yanında, sağlık açısından tehlikeli olabilen ve ürünün duyuşal özelliklerini olumsuz etkileyen estragol, asetaldehit ve etilasetat gibi bileşiklerin limit değerlerinin altında bulunduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, sonuç olarak, örnekler arasında alkol ve uçucu bileşikler bakımından farklılıklar olduğuna değinmişler ve bu sonuçlara göre koumaronun bu özellikler bakımından standardize edilmesi gerektiğine karar vermişlerdir.

Gerogiannaki-Christopoulou ve ark. (2006), Yunanistan’da üzüm cibresinden elde edilen damıtık alkollerin uçucu bileşenlerini incelemişlerdir. Çalışmada, her bir damıtık 4 eşit kısma ayrılmış ve bunların damıtılması sırasında uçucu bileşiklerin değişimlerini incelemişlerdir. Araştırmada alkoller, karboksilik asitler, ester ve aldehitler gaz kromatografisi kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar diğer ülkelerde üretilen benzer damıtık alkollerle karşılaştırılmıştır. Tüm damıtıklardaki yüksek alkol içeriklerinin Avrupa Birliği Komisyonunca belirlenen üst limitin (140 g/l) altında olduğunu ve meyvemsi- çiçeksi aromayı veren yağ asiti

esterlerinin ve gül kokusu veren 2-fenil etanolün diğer ülkelerde üretilen benzer içkilere göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Jurado ve ark (2006), alkol içeriği % 35 ile %55 arasında değişen anasonlu içki örneklerinin anetol miktarlarını HPLC metodu ile belirlemişler ve sonuçları Avrupa komisyonunun referans yöntem olarak belirttiği GC metodu ile karşılaştırmışlardır. GC metodunda, yüksek şeker içeriğine sahip içkiler enjeksiyon sisteminde kirliliğe yol açtığı için seyreltilmesi gerektiğini ve durumunda anetolün seyrelmesine bağlı olarak analiz hassasiyetini azalttığını belirtmişlerdir. Farklı şeker konsantrasyonlarındaki örneklerin HPLC yöntemi ile analizlerinden elde edilen bulguların GC sonuçları ile benzerlik gösterdiğini ve ön işlem yapılmadan kısa sürede hassas sonuçlar alındığını belirtmişlerdir.

Geroyiannaki ve ark. (2007), Yunanistan'da yetişen 12 beyaz ve 16 kırmızı üzüm çeşidini kullanarak ürettikleri geleneksel distile alkollü içkilerde, asetaldehit ve metanol gibi iki önemli toksik uçucu bileşenin miktarlarını GC kullanarak belirlemişlerdir. Sonuç olarak metil alkol oranını kırmızı çeşitlerden üretilen içkilerde ortalama 6950.5 mg/l ve beyaz çeşitlerden üretilen içkilerde ise 2344.1 mg/l olduğunu ve asetaldehit miktarının 169-530 mg/l arasında değiştiğini ve beyaz çeşitlerde ortalama olarak 325 mg/l ve kırmızı çeşitlerde ise ortalama 317 mg/l olarak bulunduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar bu toksik bileşenlerin miktarının son üründe düşük seviyede olması için hammaddenin sağlıklı olmasını ve damıtmaya özen gösterilmesi gerektiğini vurgulamışlardır.

Jurado ve ark. (2007), patis, sambuca, anis ve rakı gibi anasonlu alkollü içkilerin uçucu bileşenlerini HS-SPME ve GS-MS metodlarını kullanarak tespit etmişlerdir. Çalışmada tüm örneklerde trans-anetol oranının % 41.22-98, cis-anetol oranının % 0.77-18.65 ve estragol oranının % 0.1-17.96 arasında olduğunu ancak anis ve rakıda bunlara ek olarak γ -himachalene oranının % 0.1-17.96 ve α -himachalene oranının % 0-4.8 arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Savchuk ve ark. (2007), alkol, votka, konyak ve diğer yüksek alkollü içkilerin kimyasal bileşimlerini kromatografik yöntemlerle belirlemişler ve bu değerleri yasal olmayan yollarla üretilen etil alkol, sahte konyak ve evlerde üretilen alkollerin kimyasal bileşimleriyle kıyaslamışlardır. Ticari olarak üretilen alkollü içkilerin

kimyasal bileşimleri ve toksik özelliklerinin içerdikleri alkol miktarı ile yakından ilişkili olduğunu, bu örneklerde damıtma sırasında baş üründe oluşan ve toksik etkisi fazla olan etilen glikole dikkat edilmesi gerektiğini bildirmişlerdir.

Zocca ve ark. (2007), metanolün distile alkollü içkilerin üretiminde istenmeyen bir bileşen olduğunu ve işleme sırasındaki üzüm posasının varlığına bağlı olarak miktarının arttığını bildirmişlerdir.

Hang ve Woodams (2008), New York Finger Lake bölgesinde yetiştirilen üzümlerin cibrelerinden ürettikleri grappanın metil alkol içeriğini belirlemek için yaptıkları araştırmada, metil alkol miktarının cibrede kalan fermente olabilir şeker miktarına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. 5 farklı üzüm çeşidi kullanarak yaptıkları çalışmada etanol, metanol ve uçucu asitler (asetik asit) oranlarının sırasıyla % 3.86-5.94, % 0.008-0.036, % 0.023-0.046 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Llobodanin ve ark. (2008), İspanya kökenli Blanquilla çeşidi armut kullanarak elde ettikleri doğal ve konsantre meyve sularını *S. Cerevisiae* kullanarak fermente etmişlerdir. Elde ettikleri şarapları iki farklı koşulda (ortamda tortu bulunması ve bulunmaması) damıtmışlardır. Doğal meyve suyunun kullanılması ile elde edilen distilatın uçucu bileşen miktarının konsantre meyve suyunun kullanılması ile elde edilen distilata göre daha yüksek oranda olduğunu ve bunlara ek olarak ortamda tortu bulunması durumunda bu bileşiklerin konsantrasyonlarında da önemli şekilde attığını belirtmişlerdir. Ancak doğal meyve suyundan elde edilen distilatlarda furfural, metil alkol, asetaldehit, metil asetat miktarlarının daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak doğal meyve suyu ile elde edilen distilatın, konsantre meyve suyu kullanımı ile elde edilen distilata kıyasla hiçbir yararının olmadığını bildirmişlerdir.

Pena ve ark. (2008), 9 orujo örneğinde tepe boşluğuna sıvı faz enjeksiyonu (HS-SPME) ve gaz kromatografisi-selective ion monitoring/mass spectrometry (GC-SIM/MS) metodlarını kullanılarak 22 uçucu bileşeni belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Araştırma materyali olarak, ülkemizde özellikle Çukurova bölgesinde evlerde kaçak olarak üretilen, hammaddesi üzüm ve incir olan 50 farklı boğma rakı örneği kullanılmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Araştırmada Kullanılan Boğma Rakı Örnekleri

Örnek Numarası	Şehir	Çeşit	Örnek Numarası	Şehir	Çeşit
A01	Hatay	Üzüm	B14	Adana	Üzüm
A02	Hatay	Üzüm	B15	Hatay	Üzüm
A03	Hatay	İncir	B16	Hatay	Üzüm
A04	Hatay	Üzüm	B17	Mersin	Üzüm
A05	Hatay	Üzüm	B18	Mersin	İncir
A06	Hatay	İncir	B19	Adana	Üzüm
A07	Hatay	İncir	B20	Adana	Üzüm
A08	Hatay	İncir	B21	Mersin	Üzüm
A09	Hatay	İncir	B22	Hatay	Üzüm
A10	Hatay	Üzüm	B23	Hatay	Üzüm
A11	Mersin	İncir	B24	Mersin	Üzüm
A12	Hatay	İncir	B25	Mersin	Üzüm
B01	Mersin	Üzüm	B26	Hatay	İncir
B02	Mersin	Üzüm	B27	Mersin	Üzüm
B03	Mersin	Üzüm	B28	Adana	Üzüm
B04	Mersin	Üzüm	B29	Adana	Üzüm
B05	Adana	Üzüm	B30	Adana	Üzüm
B06	Adana	Üzüm	B31	Adana	Üzüm
B07	Adana	Üzüm	B32	Adana	Üzüm
B08	Adana	Üzüm	B33	Adana	Üzüm
B09	Adana	Üzüm	B34	Adana	Üzüm
B10	Adana	Üzüm	B35	Adana	Üzüm
B11	Mersin	İncir	B36	Adana	Üzüm
B12	Adana	Üzüm	B37	Adana	Üzüm
B13	Mersin	Üzüm	B38	Adana	Üzüm

A: Anasonlu Örnekler B: Anasonsuz Örnekler

3.1.2. Uçucu Bileşik Standartları

Analizlerde tanımlama ve kalibrasyon için kullanılan asetaldehit, metilasetat, etilasetat, asetal, metanol, 2-bütanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, izoamilasetat, 1-bütanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol, trans anetol estragol ve iç standart olarak kullanılan 3-pentanol, DL-mentol Merck ve Sigma tarafından temin edilmiştir. Kullanılan standartların bazı özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Standartların Özellikleri

Standart Adı	Safılık (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/cm ³)	CAS No
Asetaldehit	99.50	44.05	0.780	75-07-0
Metilasetat	99.00	74.08	0.930	79-20-9
Etilasetat	99.50	88.11	0.900	141-78-6
Asetal	98.00	118.18	0.930	105-57-7
Metanol	99.50	32.04	0.791	67-56-1
2-bütanol	99.00	74.12	0.810	78-92-2
n-propanol	99.50	60.10	0.800	71-23-8
İzobütanol	99.50	74.12	0.803	78-83-1
İzoamilasetat	99.50	130.19	0.868	123-92-2
3-pentanol (iç standart)	99.50	88.20	0.820	584-02-1
n-bütanol	99.00	74.12	0.808	71-36-3
2-metil-1-bütanol	98.00	88.15	0.820	137-32-6
3-metil-1-bütanol	98.00	88.15	0.810	123-51-3
Trans-anetol	99.00	148.20	0.980	4180-23-8
Estragol	98.00	148.20	0.960	140-67-0
DL-mentol (iç standart)	98.00	156.27	-	89-78-1

3.1.3 Analizlerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Uçucu bileşiklerin analizi alev iyonlaşma dedektörlü (FID) “Agilent 7890A” marka gaz kromatografisinde, kapiler fused-slica, “VARIAN” marka “CP-WAX 57CB” (uzunluk: 60m x iç çap: 0.25mm, film kalınlığı: 0, 4µm) kolon ile yapılmıştır.

Şeker analizi “SPD-20A UV” ve “RID 10A” refraktif indeks dedektörlü “Shimadzu LC-20AD” marka HPLC’de yapılmıştır.

Alkol ve yoğunluk analizleri “Mettler Toledo” (Japonya) marka dijital alkol ve yoğunluk ölçer ile yapılmıştır.

Kromatografik analizlerde kullanılan ultra saf su üretiminde “Millipore” marka, simplicity 185 model ultra saf su cihazından yararlanılmıştır.

3.1.4. Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler \geq % 98 saflıktadır. Sülfürik asit, anilin, sodyum hidroksit, etil alkol ve fenol çözeltileri ile fenol kırmızısı ve indigo karmin belirteçleri Merck, sakaroz ise Sigma&Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Genel Analizler

3.2.1.1. Yoğunluk

Boğma rakıllarda yoğunluk tayini Avrupa Birliği referans yöntemine göre yapılmış ve sonuçlar g/cm^3 olarak verilmiştir (Anonim, 2003a).

3.2.1.2. Alkol

Alkol miktarı, Avrurupa Birliği referans yöntemine göre damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvıda dijital alkol ölçer kullanılarak belirlenmiştir ve sonuçlar h/h olarak verilmiştir (Anonim, 2003a).

3.2.1.3. Uçar Asit

Uçar asit, damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvıya indigo karmin çözeltilisi ve fenol kırmızısı belirteci ilave edilip 0.01 N sodyum hidroksit ile titrasyonu sonucu elde edilen sarfiyattan aşağıdaki formüle göre asetik asit cinsinden g/hl mA olarak hesaplanmıştır (Mağden 1987).

$$\text{Uçar Asit} = V \times 0.6 \times 100 / T$$

V: Titrasyonda harcanan 0.01 mol/l'lik NaOH miktarı.

T: Analiz edilen örnekteki % hacim alkol miktarı.

3.2.1.4. Toplam Şeker

Boğma rakılarda şeker analizi Sturm ve ark. (2003)'a göre yapılmıştır. Analizler öncesinde örnekler 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilerek süzölmüş ve doğrudan HPLC cihazına enjekte edilerek şeker miktarları belirlenmiştir. Taşıyıcı faz olarak 5 mm'lık sülfürik asit çözeltilisi kullanılmış ve akış hızı 1 ml/dakika olarak ayarlanmıştır.

Örneklerdeki şeker konsantrasyonlarının belirlenmesinde dış standart yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla sakaroz (Sigma&Aldrich) standardından 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp, HPLC analizleri yapılmış ve elde edilen verilere doğrusal regresyon analizi uygulanarak, eğriyi tanımlayan eşitlik hesaplanmıştır. Bu eşitlik kullanılarak, rakı örneklerindeki şeker miktarları belirlenmiştir.

3.2.1.5. Furfural

Furfural tayini Avrurupa Birliği referans yöntemine göre örneklere asetik asit ve anilin ilave edilip renk değişiminin gözlenmesi şeklinde yapılmıştır (Anonim, 2003a).

3.2.2. Gaz Kromatografisi İle Yapılan Analizler

3.2.2.1 Metanol ve Uçucu Bileşiklerin Analizi

Boğma rakılarda alkol fermantasyonu ve damıtmadan kaynaklanan uçucu bileşikler (etil alkol hariç) asetaldehit, asetal, etil asetat, metil asetat, metanol, n-propanol, 2-bütanol, izobütanol (2-metil-1-propanol), n- bütanol, 2-metil-1-bütanol (aktif amil alkol) ve 3-metil-1-bütanol (izoamil alkol) analizleri gaz kromatografisinde Avrupa Birliği'nin yüksek alkollü içkiler referans analiz metoduna göre yapılmıştır (Kelly ve ark., 1999; Anonim, 2002).

Yöntemde rakı örneği gaz kromatografisine direkt enjekte edilerek uçucu bileşikler belirlenmiştir. Enjeksiyondan önce rakıya iç standart (3-pentanol) ilave edilmiş ve uçucu bileşikler uygun bir kolon ve sıcaklık programıyla birbirinden ayrılmış ve alev iyonlaşma dedektöründe yakalanmıştır. Her bir uçucu bileşiğin miktarı iç standarda göre kalibrasyonla elde edilen cevap faktörleri de dikkate alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar her örnekteki alkol miktarı önceden belirlenerek, 100 litre (1 hektolitre) absölu alkolde gram olarak verilmiştir.

3.2.2.1.(1) Gaz Kromatografisi Koşulları

Uçucu bileşiklerin belirlenmesinde kullanılan Agilent marka GC-7890A model gaz kromatografisinin çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

- Enjektör : Split mode (1:50)
- Dedektör : Alev iyonlaşma dedektörü (FID)
- Kolon : Kapiler Fused-slica, "VARIAN" marka "CP-WAX 57CB" (uzunluk: 60m x iç çap: 0.25mm x film kalınlığı: 0.4µm)
- Enjeksiyon sıcaklığı : 160 °C
- Dedektör sıcaklığı : 180 °C
- Taşıyıcı gaz : Helyum (172 kPa veya 1.3ml/dak. Akış hızı)

- Enjeksiyon miktarı : 1 µl
- Sıcaklık programı : 40 °C'de 4 dakika beklemeden sonra, 40 °C'den 92 °C'ye dakikada 1.8 °C ve 92 °C 'den 180 °C'ye dakikada 30 °C artacak ve 180 °C'de 4 dakika sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır (Erten, 1997).

Her bir örnek için gaz kromotografisine 3 enjeksiyon yapılmıştır.

3.2.2.1.(2) Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi

Uçucu bileşiklerin alıkonma zamanları önce her bir bileşiğin belirli konsantrasyondaki standart çözeltisi gaz kromotografisine tek tek enjekte edilerek, daha sonra da tüm standartların belirli konsantrasyondaki çözeltisinden 3 kez enjekte edilerek belirlenmiştir. Alıkonma zamanları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

3.2.2.1.(3) Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Örneklerdeki uçucu bileşiklerin miktarı iç standart yöntemiyle belirlenmiştir. Standart çözeltilerin hazırlanmasında % 40'lık etil alkol kullanılmıştır. İç standart olarak 3-pentanol kullanılmış ve 3 ml 3-pentanol alınıp hassas terazide tartıldıktan sonra % 40'lık etil alkolle 100 ml'ye tamamlanarak iç standart stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra analizi yapılacak uçucu bileşik standartlarından 3'er ml alınmış, her biri hassas terazide tartılmış ve % 40'lık etil alkolle 100 ml'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde stok kalibrasyon çözeltisi hazırlanmıştır. 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltisi hazırlamak amacıyla, bu stok çözeltilerden 0, 0.1, 0.5, 1, 2 ml alınıp her birine 1/10 oranda seyreltilmiş olan stok iç standart çözeltilerden (3-pentanol) 1 ml ilave edilerek % 40'lık alkolle 100 ml'ye tamamlanmıştır. 5 farklı konsantrasyondaki kalibrasyon çözeltileri gaz kromotografisine 3 tekerrürlü enjekte edilmiş ve elde edilen piklerin alanları temel alınarak her bir bileşik için cevap faktörü hesaplanmıştır (Anonim, 2002). Kalibrasyon grafiklerinin değerlendirilmesiyle elde edilen veriler Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanları

Pik Numarası	Bileşik Adı	Alıkonma Zamanı (dk)
1	Asetaldehit	5.688
2	Metilasetat	7.908
3	Etilasetat	9.666
4	Asetal	9.860
5	Metanol	10.645
6	2-bütanol	17.175
7	1-propanol	18.011
8	2-metil-1-propanol	21.267
9	İzoamilasetat	22.442
10	3-pentanol (iç standart)	22.664
11	1-bütanol	25.306
12	2-metil-1-bütanol	29.400
13	3-metil-1-bütanol	29.600

Çizelge 3.4. Uçucu Bileşiklerin Kalibrasyon Verileri

Uçucu Bileşikler	Korelasyon	Doğrusal Kalibrasyon Grafiği
Asetaldehit	0.9998	$y = 0.51668x - 0.00298$
Metil Asetat	0.9999	$y = 0.41450x - 0.00373$
Etil Asetat	0.9999	$y = 0.53813x - 0.00323$
Asetal	0.9901	$y = 0.43532x + 0.01493$
Metanol	0.9999	$y = 0.45178x + 0.00035$
2-butanol	0.9999	$y = 0.84842x - 0.00436$
n-propanol	0.9999	$y = 0.82445x - 0.00333$
izobütanol	0.9999	$y = 0.97429x - 0.00819$
izoamilasetat	0.9999	$y = .0.79428x - 0.00698$
n-bütanol	0.9999	$y = 0.92013x - 0.00354$
2-metil-1-bütanol	0.9999	$y = 1.00417x - 0.00599$
3-metil-1-bütanol	0.9999	$y = 1.01190x - 0.00060$

3.2.2.1.(4) Hesaplama

Cevap Faktörünün Hesaplanması

Her bir uçucu bileşik için cevap faktörü aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (Anonim, 2002).

$$RF = \frac{\text{Standardın Pik Alanı}}{\text{Bileşiğin Pik Alanı}} \times \frac{\text{Bileşiğin Konsantrasyonu}}{\text{İç Standardın Konsantrasyonu}}$$

Uçucu Bileşiklerin Miktarlarının Hesaplanması

Örneklerin uçucu bileşik konsantrasyonları aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmış, sonuçlar g/hl mA cinsinden verilmiştir (Kelly ve ark., 1999).

$$C_i = (A_i / A_{st}) \times C_{st} \times RF \times (100 / H_i)$$

C_i : Bileşiğin konsantrasyonu (g/hl).

A_i : Bileşiğin pik alanı.

A_{st} : İç standardın pik alanı

C_{st} : İç standardın konsantrasyonu.

RF : Cevap faktörü.

H_i : Hacim olarak örneğin alkol miktarı.

3.2.2.2. Trans-anetol ve Estragol Analizi

Boğma rakılardaki anasondan gelen, trans-anetol ve estragol miktarları gaz kromatografisinde, direkt enjeksiyonla iç standart yöntemine göre belirlenmiştir.

Enjeksiyon öncesi rakılara iç standart (DL-mentol) ilave edilmiş ve trans-anetol, estragol uygun bir kolon ve sıcaklık programıyla birbirinden ayrılmış ve alev iyonlaşma dedektöründe yakalanmıştır. Bileşiklerin miktarları iç standarda göre kalibrasyonla elde edilen cevap faktörleri de dikkate alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar örneğin litresinde mg olarak verilmiştir (Anonim, 2002).

3.2.2.2.(1) Gaz Kromatografisi Koşulları

Trans-anetol ve estragol analizi için uygulanan gaz kromatografisi çalışma koşulları aşağıda verilmiştir:

- Enjektör : Split mode (1:40)
- Dedektör : Alev iyonlaşma dedektörü (FID)
- Kolon : Kapiler Fused-slica, "VARIAN" marka "CP-WAX 57CB" (uzunluk: 60m x iç çap: 0.25mm x film kalınlığı: 0.4µm)
- Enjeksiyon sıcaklığı : 230 °C
- Dedektör sıcaklığı : 230 °C
- Taşıyıcı gaz : Helyum (225 kPa veya 2 ml/dak. Akış hızı)
- Enjeksiyon miktarı : 1 µl
- Sıcaklık programı : 180 °C'de sabit

Her bir örnek için gaz kromatografisine 3 enjeksiyon yapılmıştır.

3.2.2.2.(2) Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi

Bu iki bileşiğin alıkonma zamanları bileşiklerin, her bileşiğin belirli konsantrasyondaki standart çözelti gaz kromatografisinde tek tek enjekte edilerek, daha sonra da tüm standartların belli konsantrasyondaki çözeltisinden 3'er defa enjekte edilmesiyle belirlenmiştir. Alıkonma zamanları Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanları

Pik Numarası	Bileşik Adı	Alıkonma Zamanı (dk)
1	DL-mentol (iç standart)	5.580
2	Estragol	5.975
3	Trans-anetol	8.106

3.2.2.2.(3) Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Örneklerin trans anetol ve estragol miktarları iç standart yöntemine göre belirlenmiştir. Standart çözeltilerin hazırlanmasında % 45'lik etil alkol kullanılmıştır. İç standart olarak DL-mentol kullanılmıştır. Kalibrasyon, trans-anetol ve estragol standartlarından hazırlanan stok çözeltiden; birincisi 0.05 g/l estragol -0.25 g/l trans anetol, ikincisi 0.1 g/l estragol-0.5 g/l trans anetol, üçüncüsü 0.15 g/l estragol-0.75 g/l trans anetol, dördüncüsü 0.2 g/l estragol-1 g/l trans anetol, son olarak da 0.25 g/l estragol-1.25 g/l trans anetol içeren 5 ayrı ara çözelti hazırlanarak gaz kromatografisine 3 tekerrürlü enjekte edilmiş ve elde edilen piklerin alanları temel alınarak gaz kromatografisine bağlı bilgisayar programında kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Trans anetol ve Estragolün Kalibrasyon Verileri

Uçucu Bileşik	Korelasyon	Doğrusal Kalibrasyon Grafiği
Trans anetol	0.9995	$y = 0.021012x$
Estragol	0.9994	$y = 0.021207x$

Örneklerdeki trans-anetol ve estargol miktarı GC tarafından belirlendiği için herhangi bir hesaplama gerek yoktur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Boğma Rakıların Genel Bileşimleri

Değişik bölgelerden sağlanan boğma rakıların genel bileşimlerini belirlemek amacıyla etil alkol, yoğunluk, uçar asit ve furfural analizleri yapılmıştır. Analizlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

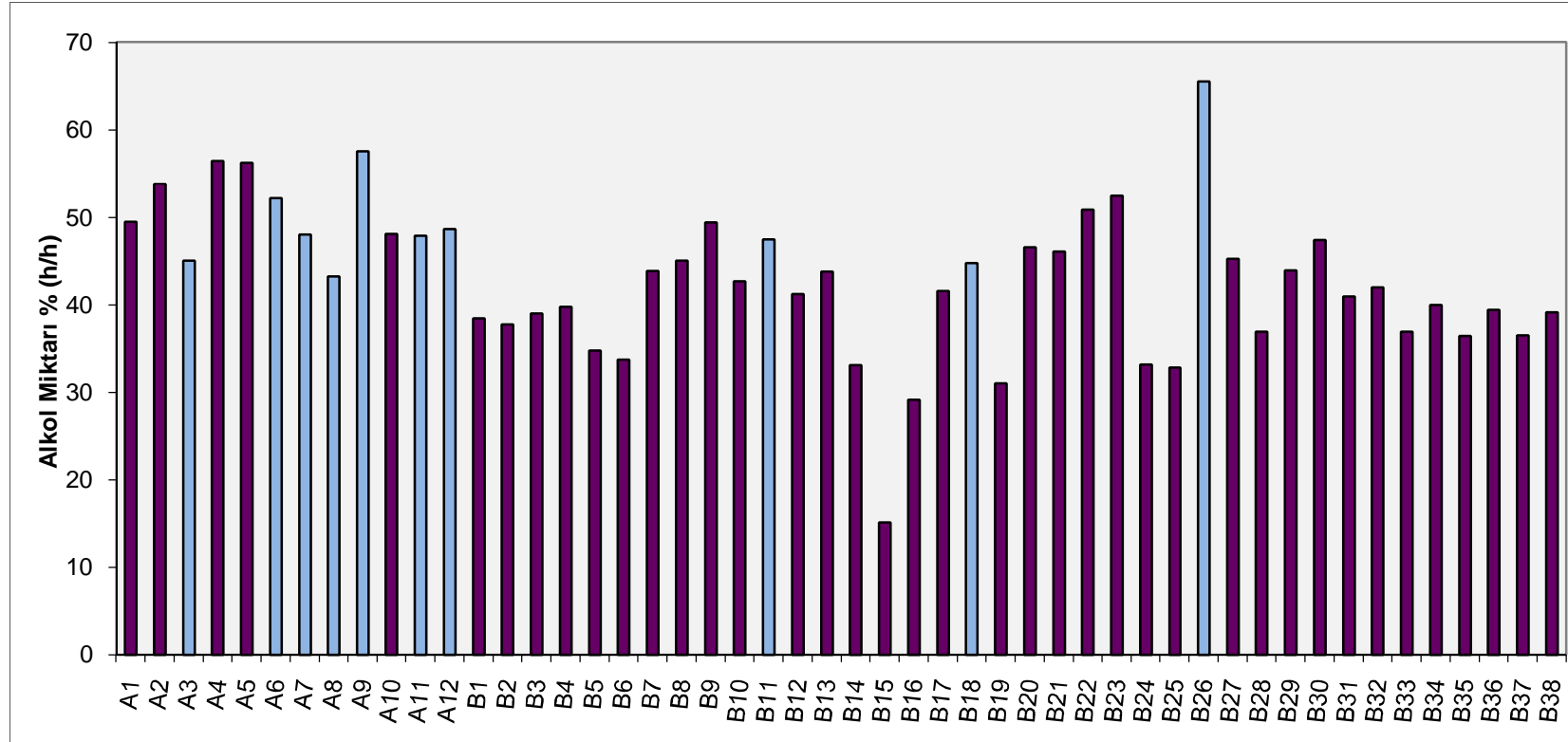
Çizelge 4.1. Boğma rakıların genel bileşimleri.

Örnek	EtilAlkol %(h/h)	Yoğunluk (g/cm ³)	UçarAsit (g/hl _{mA})	Furfural
A01	49.45±0.07	0.9313±0.00	8.91±0.30	Yok
A02	53.80±0.28	0.9218±0.00	10.37±0.15	Yok
A03*	45.45±0.07	0.9401±0.00	10.32±0.28	Yok
A04	56.45±0.07	0.9156±0.00	14.72±0.07	Yok
A05	56.25±0.35	0.9171±0.00	17.28±0.15	Yok
A06*	52.15±0.21	0.9267±0.00	6.04±0.24	Yok
A07*	48.00±0.00	0.9339±0.00	10.93±0.08	Yok
A08*	43.20±0.28	0.9431±0.00	26.87±0.09	Yok
A09*	57.55±0.07	0.9152±0.00	18.19±0.07	Yok
A10	48.05±0.07	0.9338±0.00	1.40±0.00	Yok
A11*	47.85±0.21	0.9347±0.00	35.48±0.35	Yok
A12*	48.65±0.21	0.9331±0.00	26.51±0.17	Yok
B01	38.45±0.07	0.9484±0.00	29.09±0.51	Var
B02	37.75±0.35	0.9506±0.00	34.09±0.33	Var
B03	39.00±0.00	0.9499±0.00	30.50±0.50	Var
B04	39.75±0.35	0.9499±0.00	30.60±0.43	Var
B05	34.75±0.35	0.9555±0.00	227.05±6.10	Yok
B06	33.70±0.42	0.9601±0.00	651.54±1.38	Yok
B07	43.85±0.21	0.9419±0.00	17.92±0.00	Var
B08	45.00±0.00	0.9391±0.00	26.33±0.09	Yok
B09	49.40±0.14	0.9346±0.00	34.00±0.68	Var
B10	42.70±0.42	0.9436±0.00	44.40±0.39	Yok
B11*	47.45±0.07	0.9355±0.00	29.84±0.53	Yok
B12	41.20±0.28	0.9450±0.00	57.30±0.51	Yok
B13	43.75±0.35	0.9423±0.00	32.36±0.58	Yok
B14	33.10±0.14	0.9573±0.00	99.33±1.28	Yok
B15	15.15±0.21	0.9789±0.00	57.82±1.12	Yok
B16	29.15±0.21	0.9613±0.00	30.46±0.87	Yok
B17	41.55±0.07	0.9476±0.00	186.71±0.40	Yok
B18*	44.75±0.35	0.9407±0.00	53.89±0.18	Yok

Örnek	Etil Alkol %(h/h)	Yoğunluk (g/cm ³)	Uçar Asit (g/hlmA)	Furfural
B19	31.05±0.07	0.9612±0.00	305.31±0.00	Yok
B20	46.55±0.07	0.9393±0.00	35.44±0.00	Yok
B21	46.10±0.14	0.9377±0.00	53.36±0.92	Yok
B22	50.85±0.21	0.9286±0.00	12.44±0.08	Yok
B23	52.45±0.07	0.9263±0.00	9.43±0.08	Yok
B24	33.15±0.21	0.9592±0.00	36.83±0.12	Yok
B25	32.85±0.21	0.9585±0.00	27.21±0.25	Yok
B26*	65.50±0.07	0.8956±0.00	4.94±0.00	Yok
B27	45.20±0.28	0.9391±0.00	121.85±0.00	Yok
B28	36.90±0.14	0.9537±0.00	45.77±0.57	Var
B29	43.90±0.14	0.9434±0.00	24.12±0.09	Yok
B30	47.40±0.14	0.9359±0.00	18.16±0.08	Yok
B31	40.95±0.07	0.9467±0.00	26.00±0.10	Var
B32	41.95±0.07	0.9452±0.00	14.94±0.30	Var
B33	36.90±0.14	0.9536±0.00	115.52±0.57	Var
B34	39.95±0.07	0.9497±0.00	154.91±0.10	Yok
B35	36.40±0.14	0.9538±0.00	116.95±0.58	Var
B36	39.40±0.14	0.9497±0.00	163.40±0.43	Yok
B37	36.50±0.00	0.9532±0.00	119.42±1.51	Var
B38	39.10±0.14	0.9499±0.00	178.38±10.30	Yok

* Hammaddesi incir olan boğma rakı örnekleri

Alkol: Analizi yapılan boğma rakıların alkol miktarı % 15.15 ile 65.5 arasında değişmiş ve ortalama % 43.00 olarak bulunmuştur. Alkol miktarları, üzümünden üretilen boğma rakılarda % 15.15 ile 56.45, incirden üretilen boğma rakılarda ise % 43.3 ile 65.5 arasında değişmiştir (Çizelge 4.1). Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne göre rakının alkol içeriği, hacim olarak en az % 40 olmalıdır (Anonim, 2005c). Üzümünden üretilen onyedinci boğma rakı örneğinde alkol miktarı % 31.05 ile 39.95 arasında ve iki örnekte ise % 15.15-29.15'dir. Incirden üretilen boğma rakılarında ise tüm örneklerdeki alkol miktarı ise % 40'ın üzerinde bulunmuştur (Şekil 4.1). Karbonhidratlı maddelerin fermantasyonu ile asıl ürün olarak elde edilen etil alkolün oluşumu; fermente olabilir şeker miktarına, başlangıç maya miktarına ve işleme koşullarına bağlı olarak değişmektedir (Silva ve ark., 2000).



Şekil 4.1. Boğma rakıların alkol miktarları

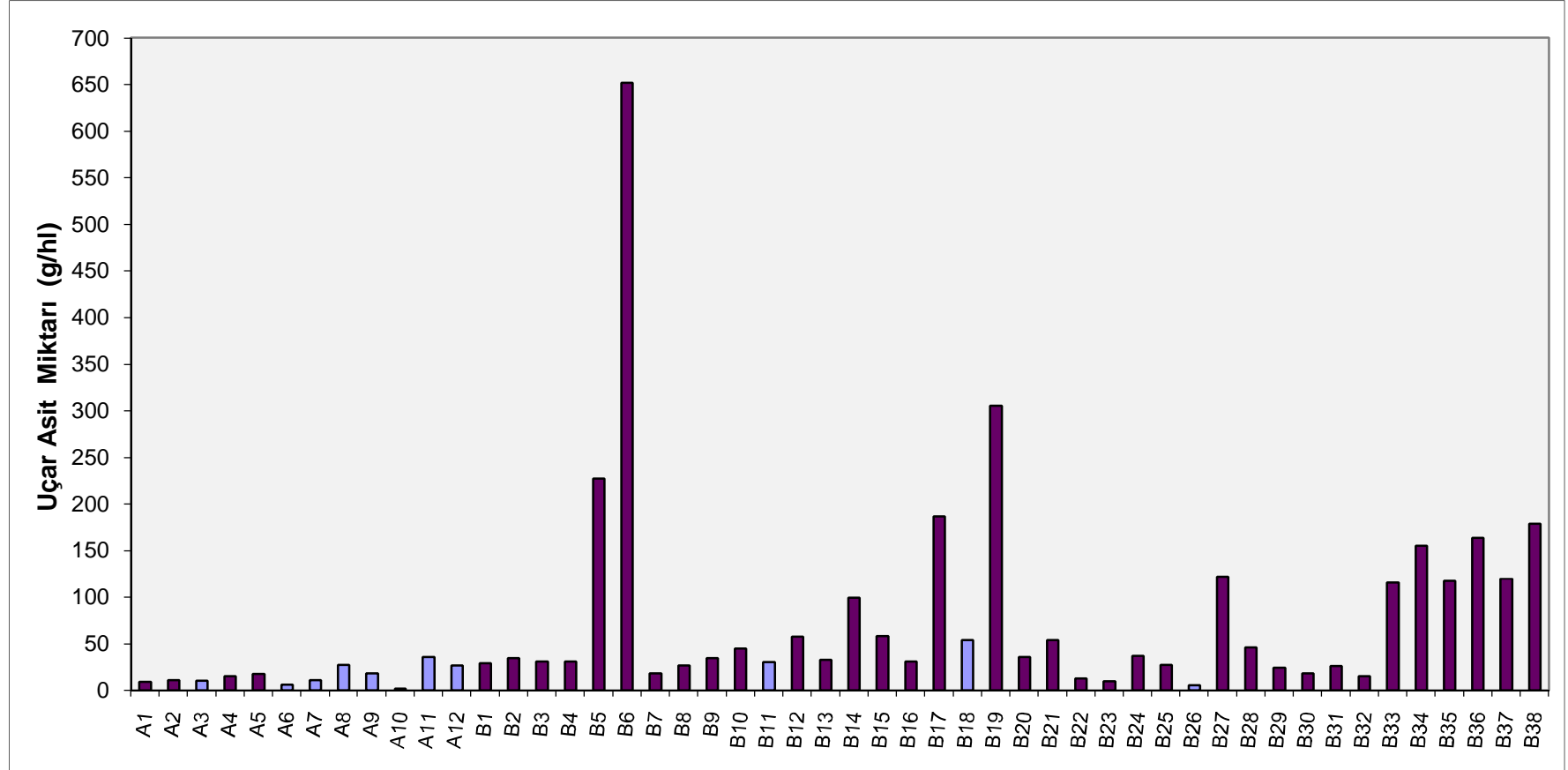
■ : Üzüm ■ : İncir

Fidan ve Anlı (2002), ülkemizde üretilen rakıların alkol miktarlarının % 40-50 (h/h) arasında değiştiğini ve arak, pastis sambuca, anis gibi rakı benzeri damıtık içkilerdeki alkol miktarının ise % 30-55 (h/h) arasında olduğunu bildirmişlerdir. Llobodanin ve ark (2008), doğal ve konsantre armut suyunun fermantasyon sonunda damıtılması sırasında ortamda bulunan tortu maddelerinin etil alkol konsantrasyonunu baş üründe oldukça yükselttiğini ancak, orta ve son kısmında ise önemli farklılığın olmadığını bildirmişlerdir. Soufleros ve ark. (2004), moura üzerinde yaptıkları araştırmada alkol miktarını % 35.48-45.59 arasında olduğunu, alkol miktarındaki bu farklılığın önlenmesi ve standart ürün elde edilebilmesi için daha sistemli üretime ihtiyaç duyulduğunu bildirmişlerdir.

Yoğunluk: Analizi yapılan boğma rakıların yoğunlukları 0.8956 ile 0.9789 g/cm³ arasında değişmiş ve ortalama 0.9422 g/cm³ olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1). Üzüm boğma rakılarında bu miktar 0.9156-0.9789 g/cm³, incir boğmalarında ise 0.8956-0.9431 g/cm³ arasındadır. Görüldüğü gibi incirden elde edilen boğma rakıların yoğunluğu üzümde elde edilen boğma rakılara göre daha düşüktür. Bu durum alkol miktarlarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Toplam Şeker: Ticari rakı üretiminde şeker damıtma sonrasında ilave edilmekte ve Türk Gıda Kodeksi Distile Alkolü İçkiler Tebliği'ne göre litrede en fazla 10 g şeker bulunmalıdır. Analizi yapılan boğma rakı örneklerine son aşamada şeker ilave edilmediğinden, tüm örneklerde şeker iz miktarlarda bulunmuştur (Çizelge 4.1.).

Uçar Asit: Analizi yapılan boğma rakı örneklerinin uçar asit miktarı, 1.49-651.54 g/hl mA arasında olup, ortalaması 80.54 g/hl mA'dir (Çizelge 4.1.) Üzümde elde edilen boğma rakılarda bu miktar 1.49-651.54 g/hl arasındayken, incirden elde edilen boğma rakılarda 4.94-53.89 g/hl mA arasında bulunmuştur. "Türk Gıda Kodeksi Alkollü İçkiler Tebliği"ne göre alkollü içkilerin içerebileceği maksimum uçar asit miktarı asetik asit cinsinden 150 g/hl mA olarak bildirilmiştir (Anonim, 2003b). Üzüm boğma rakılarındaki uçar asit miktarı yedi örnekte bu sınırın üzerinde (154.91-651.54 g/hl mA) olduğu ve bu durumun boğma rakıların kalitesini olumsuz yönde etkilediği bulunmuştur. Hammaddesi incir olan örneklerde ise uçar asit miktarı rakıların kalitelerini olumsuz etkileyecek düzeylerde bulunmamıştır. Fidan ve Şahin (1983), tamamen saf bir alkol fermantasyonunda bile mayaların az da olsa uçucu asitleri oluşturacağını bildirmişlerdir. Karaveli (1975), damıtık alkollü içkilerin 15-20 g/hl'den daha az uçar asit içermesi gerektiğini ve uçar asitin belirli bir düzeyin üzerinde bulunması durumunda rakıda hoş olmayan sirke kokusuna neden olabileceğini belirtmiştir ve rakı üretiminde kullanılan kuru ve yaş üzümlerin taze ve sağlam olması, saf maya kullanımı ve fermantasyon koşullarının iyi ayarlanması ile uçar asit miktarının düşeceğini bildirmiştir.



Şekil. 4.2 Boğma rakıların uçar asit miktarları

Furfural: Furfural, az uçucu bir aldehittir, acı badem ve tarçını anımsatıcı kokuda olmasına karşın oldukça toksik özelliğindedir. Distilasyon sırasında fermente olabilir şekerin, asit ortamda ısıtılması veya Maillard reaksiyonu ile dehidrasyonu sonucu oluşur. Kokusu acıbadem ve tarçını anımsatır, ancak toksik özelliğindedir (Cole ve Noble, 1997). “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre furfuralın rakılarda bulunmaması gerekmektedir. Üzümde elde edilen boğma rakı örneklerinde (B1, B2, B3, B4, B9, B28, B31, B32, B33, B35, B37) furfural saptanırken, incirden elde edilen örneklerde furfurala rastlanmamıştır (Çizelge 4.1). Cortés ve ark. (2005), ev yapımı distile alkollü içkilerdeki furfuralin, damıtma sırasında imbiğin doğrudan ateşe tutulması ile karbonhidratların parçalanması sonucu oluştuğunu ve suda çözünen bir bileşik olması nedeniyle damıtma sırasında son üründe fazla miktarda bulunduğunu bildirmişlerdir. Apostolopoutou ve ark., (2005), ev yapımı tsipouro örneklerinin ortalama furfural konsantrasyonunun oldukça yüksek (18.6 g/hl mA) olduğunu ve bunun nedeninin olumsuz fermantasyon koşulları yüzünden ortamda fermente olabilir şeker varlığından kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

4.2. Boğma Rakıların Uçucu Bileşik Miktarları

Boğma rakılarında asetaldehit, asetal, metil asetat, etil asetat, metil alkol, 2-bütanol, n-propanol, izobütanol, izoamilasetat, n-bütanol, aktif amil alkol ve izoamil alkol olmak üzere toplam 12 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Belirlenen aroma maddelerinin miktarları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Boğma rakı örneklerinin uçucu bileşen miktarları

Örnek	Asetaldehit	Metilasetat	Etilasetat	Asetal	Metanol	1-propanol	2-metil-1-propanol	1-bütanol	2-metil-1-bütanol	3-metil-1-bütanol
A1	10.12±0.54	1.26±0.12	218,17±0,53	15,39±0,29	81,17±0,06	28,34±0,29	28,89±0,31	2,02±0,2	19,92±0,11	112,67±1,2
A2	10.35±0.31	2.79±0.17	280,88±0,23	16,50±0,13	208,44±1,18	50,62±0,04	84,88±0,04	1,39±0,03	40,81±0,54	162,68±0,12
A3	9.73±0.31	2.37±0.48	79,90±1,05	6,37±0,02	277,10±3,54	33,2±0,09	28,93±0,44	2,28±0,33	20,5±0,05	95,92±1,12
A4	17.64±0.09	3.88±0.16	441,29±6,43	33,19±0,34	207,06±1,43	31,33±0,48	32,34±0,1	1,64±0,26	38,05±0,08	144,63±0,84
A5	10.42±0.38	2.31±0.24	158,50±3,05	16,56±0,79	242,21±2,80	39,68±0,00	41,95±0,1	1,67±0,05	19,29±0,35	82,71±0,83
A6	13.40±0.05	1.66±0.22	128,93±0,12	18,51±0,78	147,09±0,58	45,79±0,49	45,34±0,2	1,01±0,03	35,32±0,8	166,83±2,72
A7	4.27±0.44	2.59±0.13	178,01±0,13	3,99±0,31	361,58±9,93	40,78±0,49	59,09±1,02	1,21±0,03	44,52±0,68	170,19±4,8
A8	10.20±0.64	2.79±0.10	150,00±1,15	10,42±1,15	321,69±6,05	48,56±0,26	59,71±0,84	1,93±0,03	68,16±0,95	286,07±3,75
A9	14.83±2.04	1.86±0.10	192,43±2,83	32,47±0,81	53,63±0,20	30,91±0,36	28,04±0,11	1,89±0,18	26,44±0,31	168±0,54
A10	11.98±0.29	1.13±0.17	71,43±0,55	16,07±0,37	114,85±0,74	29,98±0,18	42,7±0,01	2,18±0,16	43,91±0,34	194,93±0,4
A11	4.40±0.27	5.48±0.44	378,98±7,13	5,01±0,37	458,08±5,48	36,43±1,49	57,24±0,37	1,35±0,26	48,17±0,68	262,01±2,9
A12	8.80±0.12	2.65±0.42	106,98±0,48	8,98±0,39	317,19±1,04	33,03±0,58	36,59±0,31	1,56±0,53	29,56±1,04	126,37±0,26
B1	17.74±0.00	1,21±0,04	41,01±1,51	12,83±0,96	159,78±0,68	26,34±0,29	53,9±0,07	1,24±0,05	40,18±0,4	177,25±0,37
B2	22.74±0.74	2,15±0,04	44,78±0,50	14,12±1,92	157,62±0,06	26,01±0,2	53,13±0,6	1,37±0,29	39,76±0,15	174,14±0,2
B3	20.63±0.60	0,55±0,78	45,82±5,00	12,77±0,29	147,38±0,07	25,28±0,07	52±0,83	1,15±0,11	36,73±0,05	161,81±1,61
B4	22.88±0.24	1,48±0,12	50,95±1,56	16,09±0,85	161,79±0,40	27,44±0,04	56,14±0,05	1,44±0,05	40,38±0,44	177,91±0,42
B5	31.22±1.15	3,54±0,45	268,19±5,88	17,41±0,55	260,03±0,74	29,7±0,55	34,9±1,02	2,85±0,56	23,96±0,47	104,12±0,74

(Çizelge 4.2'nin devamı)

Örnek	Asetaldehit	Metilasetat	Etilasetat	Asetal	Metanol	1-propanol	2-metil-1-propanol	1-bütanol	2-metil-1-bütanol	3-metil-1-bütanol
B6	27.16±0.10	3.35±0.12	796,96±9,50	17,82±2,08	99,66±1,23	26,4±0,35	35,57±0,48	1,41±0,05	23,56±0,42	151,75±1,52
B7	6.25±0.03	0,00±0,00	7,51±0,05	5,80±0,26	164,05±0,80	36,67±0,14	87,53±0,11	1,18±0,05	72,15±0,18	272,18±0,29
B8	13.76±0.19	1,59±0,14	63,63±0,64	13,73±0,63	134,44±0,69	23,89±0,09	31,22±0,35	0,85±0,02	31,29±0,6	174,46±0,24
B9	21.72±0.74	1,11±0,05	71,85±0,19	27,25±0,17	148,87±0,34	37,82±0,2	38,38±0,57	1,25±0,21	26,31±0,13	126,51±0,54
B10	14.78±0.97	1,36±0,18	60,42±1,35	11,58±0,10	187,22±2,61	30,55±0,31	38,42±0,69	1,48±0,36	27,33±0,16	134,52±0,61
B11	4.79±0.01	2,44±0,06	157,83±1,79	4,08±0,24	330,67±4,53	54,77±1,15	54,93±0,51	1,46±0,00	52,76±1,01	245,36±3,83
B12	24.49±0.14	1,87±0,03	75,48±0,67	19,40±0,16	214,40±1,98	26,88±0,38	-	1,27±0,06	32,9±0,14	160,83±0,28
B13	11.34±0.03	0,00±0,00	19,98±0,00	8,23±0,16	91,66±0,96	22,82±0,29	40,8±0,61	1,81±0,04	31,67±0,63	158,64±0,8
B14	21.65±0.15	0,00±0,00	128,06±0,43	11,82±1,50	153,86±0,92	37,35±0,19	58,05±0,58	1,43±0,06	38,26±1,26	143,98±2,21
B15	2.75±0.37	0,00±0,00	4,07±1,05	0,00±0,00	97,50±2,03	37,43±1,27	-	2,07±0,12	35,43±0,14	228,03±3,35
B16	2.04±0.06	0,00±0,00	10,53±0,76	0,00±0,00	127,41±4,29	39,52±0,34	58,52±0,73	2,44±0,12	48,97±0,39	174,72±0,93
B17	8.54±0.09	1,79±0,26	274,93±0,09	8,92±0,34	118,98±0,26	23,41±0,05	32,43±0,44	1,35±0,00	28,49±0,83	179,58±0,53
B18	3.62±0.16	1,51±0,07	88,47±0,32	2,60±0,24	241,26±2,42	27,18±0,27	69,93±0,83	1,3±0,09	59,39±0,79	285,54±2,08
B19	8.77±0.82	2,85±0,28	356,29±2,60	3,05±0,61	125,90±0,55	12,77±0,14	14,84±0,18	-	10,39±0,14	54,82±0,21
B20	13.09±0.59	0,00±0,00	70,03±1,05	11,66±1,00	199,41±0,26	27,72±0,15	60,76±0,41	1,96±0,02	45,42±0,12	195,99±0,93
B21	14.07±0.09	1,38±0,19	153,82±0,54	17,24±0,03	141,75±1,03	32,27±0,05	62,22±0,12	1,16±0,05	44,02±0,65	191,65±1,11
B22	21.77±6.97	0,93±0,33	38,56±0,18	42,58±0,24	110,33±0,14	31,61±0,06	91,51±11,09	1,24±0,05	36,46±0,21	201,61±0,25

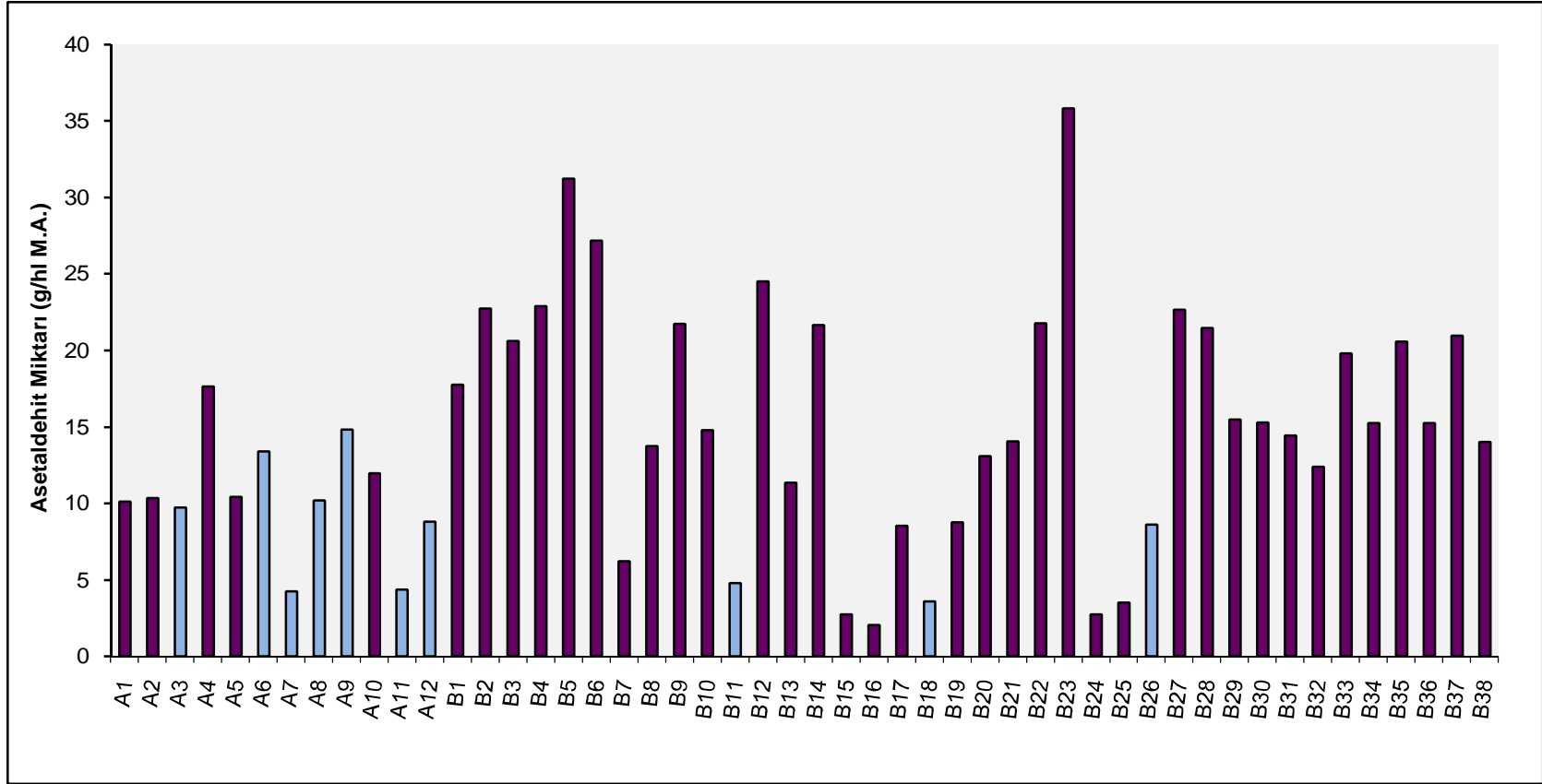
(Çizelge 4.2'nin devamı)

Örnek	Asetaldehit	Metilasetat	Etilasetat	Asetal	Metanol	1-propanol	2-metil-1-propanol	1-bütanol	2-met-1-bütanol	3-met-1-bütanol
B23	35.81±0.81	-	36,36±0,54	43,92±0,48	130,51±0,46	37,07±0,05	97,95±0,09	1,52±0,14	43±0,09	235,98±0,84
B24	2.76±0.06	-	8,95±1,05	0,00±0,00	118,77±3,41	34,3±0,17	41,18±0,73	2,06±0,02	43,64±1,16	232,11±2,08
B25	3.52±0.26	-	11,59±0,75	0,00±0,00	64,79±1,54	21,83±0,45	38,33±0,51	1,26±0,09	37,39±0,43	193,38±0,19
B26	8.63±0.31	2,44±0,08	187,48±1,69	29,95±0,05	336,45±2,04	48,35±0,06	42,11±0,00	2,57±0,28	33,26±0,48	140,65±0,16
B27	22.67±0.06	4,07±0,03	322,42±1,35	24,47±0,06	439,49±0,66	32,03±0,99	27,57±0,55	2,67±0,16	15,84±0,03	74,12±0,33
B28	21.47±0.29	1,15±0,01	49,22±0,96	15,18±2,27	157,32±0,04	27,2±0,32	53,19±1,18	1,2±0,32	37,77±0,13	168,03±0,69
B29	15.50±0.61	1,91±0,12	38,82±1,19	14,43±1,32	164,83±1,75	30,59±0,13	35,07±0,32	1,28±0,12	33,9±0,27	155,98±0,71
B30	15.31±1.07	1,50±0,05	20,45±0,82	17,76±0,91	180,11±9,08	28,24±1,32	31,19±2,4	1,13±0,05	29,88±1,47	120,05±8,26
B31	14.44±0.52	1,50±0,13	35,71±2,55	8,89±0,57	167,83±1,69	26,7±0,19	33,68±0,07	1,13±0,09	36,82±0,09	190,62±0,88
B32	12.42±0.59	1,34±0,12	25,67±0,30	9,38±0,10	164,25±0,72	36,94±1,2	28,4±0,61	1,04±0,16	36,06±0,59	155,86±0,37
B33	19.80±0.78	0,64±0,90	42,89±0,38	11,78±1,95	131,91±0,36	27,01±0,32	36,91±0,21	1,42±0,36	24,65±0,99	130,2±2,27
B34	15.26±0.48	0,81±1,15	283,96±2,17	9,98±0,74	53,18±0,04	23,8±0,18	29,3±0,53	1,17±0,05	29,550,32	182,450,04
B35	20.59±0.06	1,46±0,00	53,73±0,15	11,15±1,28	132,11±0,81	26,6±0,43	37,18±0,04	1,11±0,1	26,33±0,08	138,38±0,43
B36	15.27±0.39	0,80±1,14	274,58±3,29	9,70±0,29	52,54±0,20	24,18±0,14	29,13±0,05	1,09±0,00	28,71±0,0	176,29±0,73
B37	20.95±0.17	0,51±0,73	55,58±0,76	10,63±1,90	133,51±1,86	26,4±0,37	37,33±0,1	1,03±0,15	26,6±0,12	139,71±0,83
B38	14.03±0.51	0,84±1,18	254,05±10,12	8,53±1,14	48,44±0,87	21,56±0,62	26,29±0,38	1,03±0,19	26,58±0,2	163,72±1,27

4.2.1. Asetaldehit

Asetaldehit damıtık alkollü içkilerde bulunan en önemli karbonilli bileşiktir ve toplam aldehit içeriğinin % 90'ını oluşturur. Bundan dolayı, alkollü içkilerde toplam aldehit içeriği, asetaldehit miktarına denk olarak kabul edilir. Etil alkolün bir oksidasyon ürünüdür ve fermantasyondan bir önceki aşamada ara ürün olarak meydana gelir (Silva ve ark., 2000).

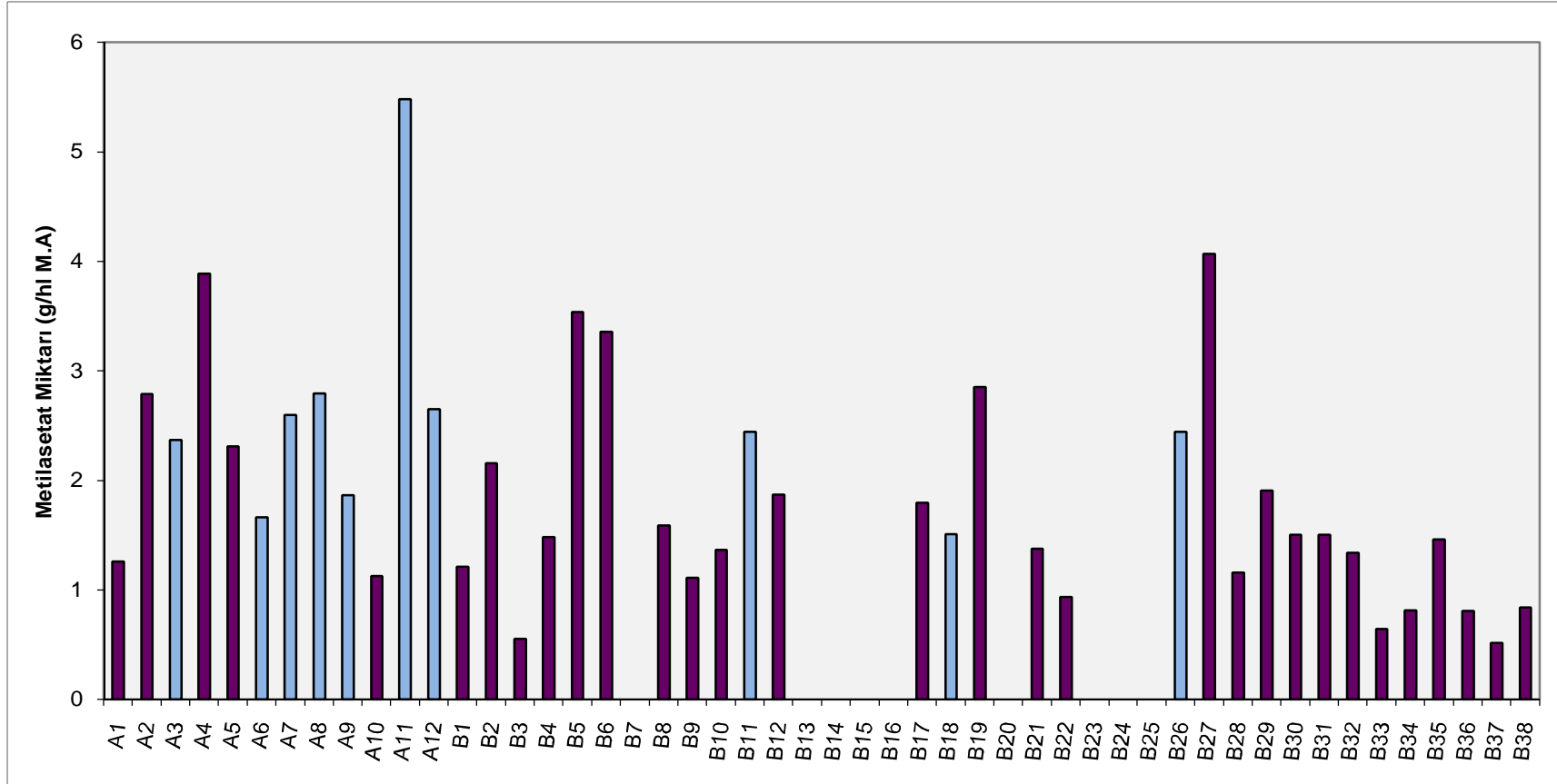
Analizi yapılan boğma rakılardaki asetaldehit miktarı ortalama 14.40 g/hl mA'dür. Asetaldehit miktarı üzümde elde edilen boğma rakılarda 2.04-35.81 g/hl MA arasında ve incirden elde edilen boğma rakılarda ise 3.61-14.83 g/hl MA arasındadır (Çizelge 4.2). Silva ve ark. (2000), bagaceira orujo ve grappa ile yaptıkları çalışmalarda asetaldehit miktarlarını sırasıyla ortalama olarak 615.7, 933 ve 254.5 mg/l olduğunu ve bu farklılığın havalandırma, fermantasyon sıcaklığı, maya miktarı ve SO₂ miktarından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Türker (1966), lardaki asetaldehit miktarlarının 7.7 ile 27.1 g/hl mA arasında değiştiğini belirtirken, Uluöz ve Aktan (1974), rakıların asetaldehit miktarlarını 0.90-8.10 g/hl olarak, Şahin ve Özçelik (1982) ise 8.58-13.3 g/hl mA olarak belirlemişlerdir. Yapılan araştırmalarda, anasonla aromatize edilmiş yüksek alkollü bir Yunan içkisi olan koumaro'da asetaldehit miktarının 34.5 ile 270 g/hl mA arasında (Soufleros ve ark. 2005) ve mouro'da ortalama 44.84 g/hl mA olduğu bildirmişlerdir (Soufleros ve ark. 2004). Apostolopoulou ve ark. (2005), yine bir Yunan damıtık alkollü içkisi olan tsipourodaki asetaldehit içeriğini piyasadan toplanan örneklerde ortalama 54.1 g/hl mA, ev yapımı örneklerde ise ortalama 64.4 g/hl mA olduğunu bildirmişlerdir. Cortes ve ark. (2005) ise üzümde üretilen damıtık alkollü bir İspanyol içkisi olan orujonun asetaldehit içeriğini ticari örneklerde ortalama 27.7 g/hl mA, ev yapımı ürünlerde ise ortalama 26.2 g/hl olduğunu bildirmişlerdir. Geroyiannaki ve ark. (2007), farklı üzüm çeşitlerinden elde ettikleri damıtık içkilerdeki asetaldehit miktarlarının 196 ile 536 mg/l arasında değiştiğini, ortalama asetaldehit miktarlarının beyaz çeşitlerde 325 mg/l, kırmızı çeşitlerde ise 317 mg/l olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen veriler, rakı benzeri yabancı damıtık alkollü içkilerdeki asetaldehit miktarlarıyla benzerlik göstermektedir.



Şekil. 4.3 Boğma rakıların asetaldehit miktarları

4.2.2. Metil Asetat

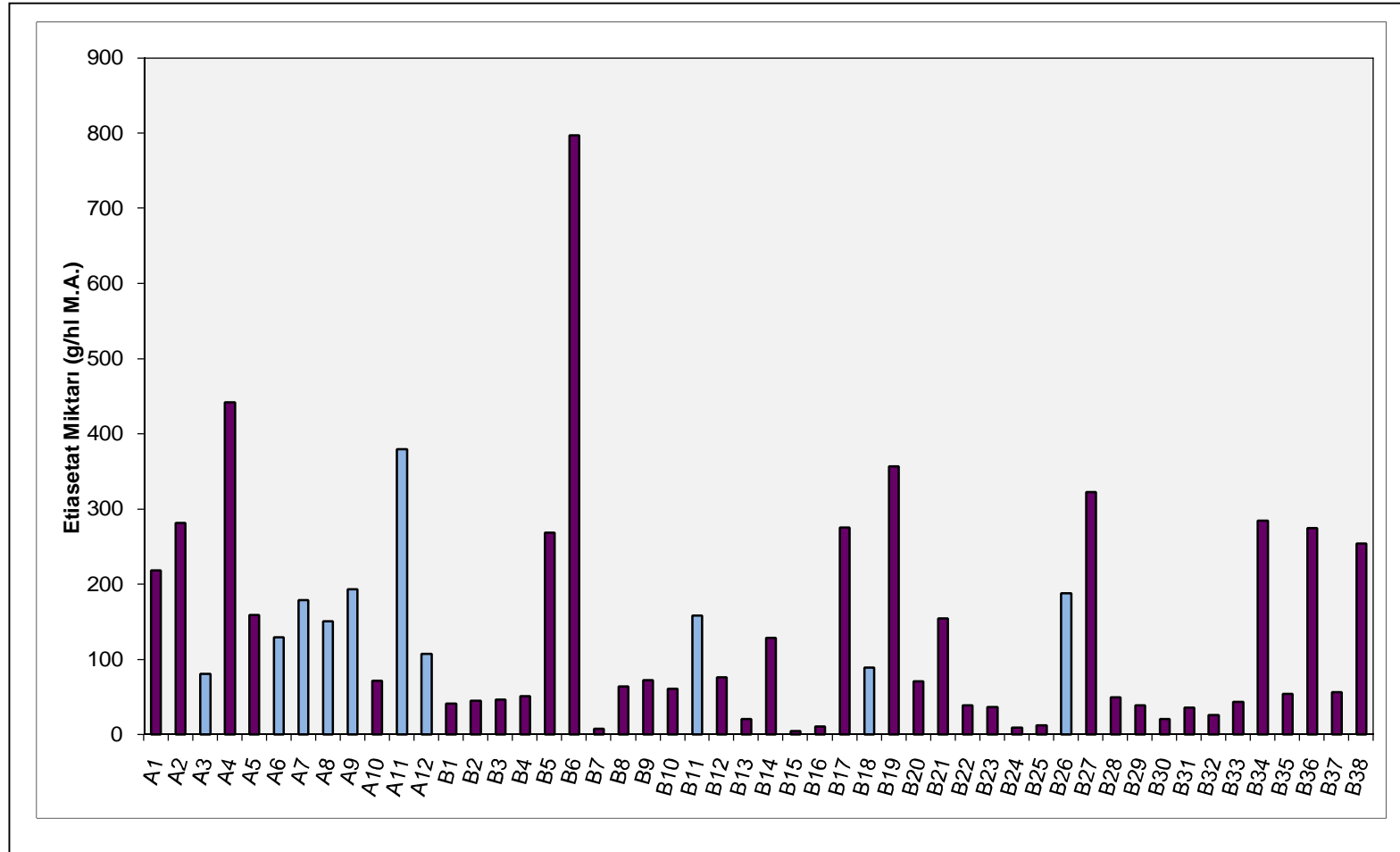
Boğma rakı örneklerinin metil asetat miktarları ortalama 1.92 g/hl MA olarak bulunmuştur. zm boğma rakılarında bu miktar 0.51-4.07 g/hl MA, incir boğma rakılarında ise 1.51-5.48 g/hl MA arasında değişmektedir (Çizelge 4.2). . Literatürde Türk rakıların metil asetat miktarları ile ilgili bir veriye rastlanmamıştır. Cortes ve ark. (2005), orujonun metil asetat içeriğinin ortalama 5.55 g/hl olduğunu, 0.45 g/hl ile 25.6 g/hl arasında deėiŐim gösterdiğini bildirmişlerdir. Profumo ve ark. (1988), İtalyan damıtık alkollü içkisi olan grappa üzerine yaptıkları çalışmada örneklerin metil asetat miktarlarını 0.2-1.2 g/hl mA olarak belirlemişlerdir.



Şekil 4.4. Boğma Rakıların Metilasetat Miktarları

4.2.3. Etil Asetat

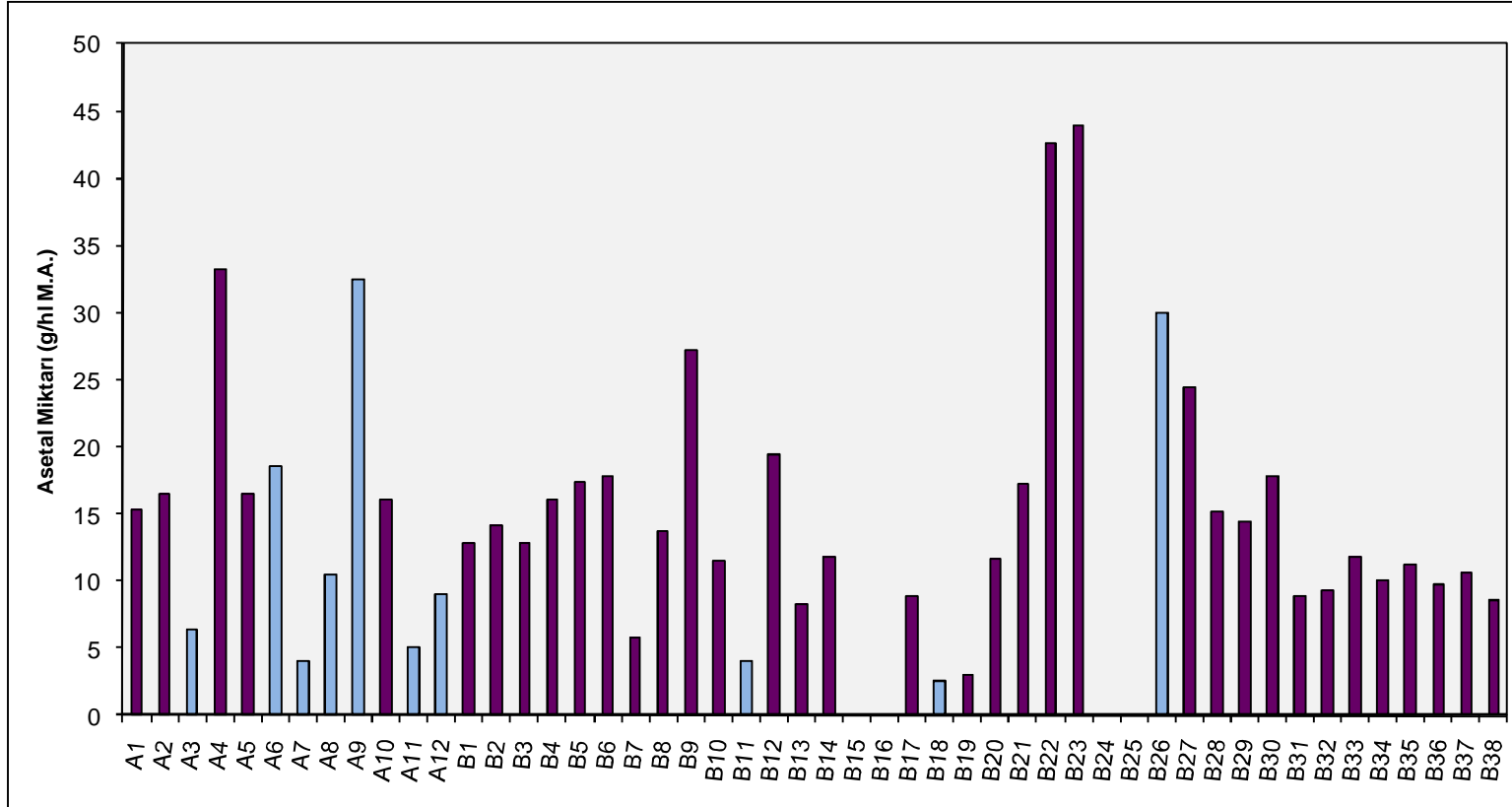
Alkollü içkilerin ana esteri etil asetatdır. Bu bileşen genellikle baş üründe bulunur. Ancak konsantrasyonu fazla olduğunda orta ürüne de geçerek duyuşal kaliteyi olumsuz etkilemektedir (Silva ve ark., 2000). Boğma rakı örneklerinin etil asetat miktarı ortalama 138.32 g/hl mA olarak bulunmuştur. Üzüm boğma rakı örneklerinde 4.07-796.96 g/hl mA arasında değiştiiği, incir boğma rakılarında ise bu miktar 79.90-378.98 g/hl mA arasında değiştirmiştir (Çizelge 4.2). Bu miktarların ürünün duyuşal özelliklerini olumsuz etkileyebilecek düzeylerde olduğu görülmüştür. Türker (1966), rakıların etil asetat içeriğinin 8.6 g/hl ile 11.4 g/hl arasında değiştiiğini bildirmiştir. Uluöz ve Aktan (1974), damıtık alkollü içkiler üzerine yaptıkları çalışma sonucunda rakılarda 1.4 g/hl ile 12.5 g/hl arasında etil asetat bulunduğunu belirlemiştir. Şahin ve Özçelik (1982), bu değerin 9.27-36.6 g/hl mA arasında değiştiiğini, Yavaş ve Rapp (1995), Türk rakılarında 1.4-11.0 g/hl arasında, rakı benzeri damıtık alkollü içkilerde ise 0.94-1.7 g/hl mA arasında bulunduğunu bildirmiştir. Soufleros ve ark. (2005), anasonla aromatize edilmiş olan koumaronun etil asetat içeriğinin 340 g/hl mA olduğunu, Cortes ve ark. (2005), ise orujoda bu miktarın 101 g/hl mA olduğunu bildirmiştir.



Şekil 4.5. Boğma rakıların etilaseatat miktarları

4.2.4. Asetal

Renksiz, uçucu ve hoş kokulu bir madde olan asetal alkollü içkilerin aromasında önemli bir rol oynar (Şahin ve Özçelik, 1982). Asetalin algılanma eşik değerinin 0.0004-0.0042 g/hl mA gibi oldukça düşük olması nedeniyle (Burdock, 2002) rakıdaki miktarı kalite açısından oldukça önemlidir. Boğma rakıların asetal miktarı ortalama 14.96 g/hl MA olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi üzümünden elde edilen boğma rakılarında asetal miktarı 05-43.92 g/hl mA arasında, incir boğma rakılarında ise 2.60-2.47 g/hl mA arasında olduğu saptanmıştır. Şahin ve Özçelik (1982), rakıların asetal miktarlarının 3.05-9.51 g/hl arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Yavaş ve Rapp (1995), rakının uçucu bileşikleri üzerine yaptıkları çalışmada; Türk rakılarının 0.90-7.80 g/hl mA düzeyinde asetal içerdiğini belirlemişlerdir. Cortes ve ark. (2005), “orujo” nun ortalama 1.39 g/hl mA düzeyinde asetal içerdiğini bildirmişlerdir.

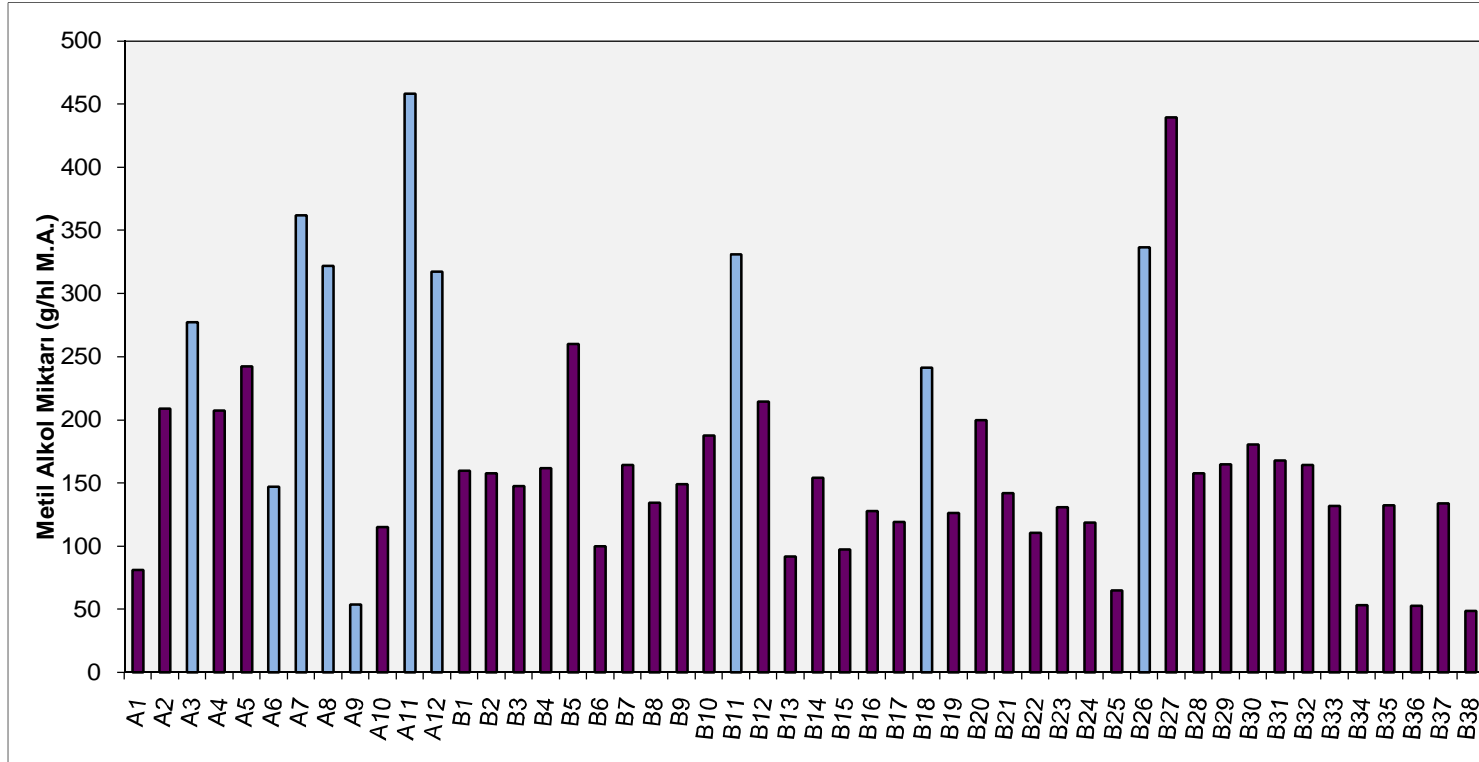


Şekil 4.6. Boğma rakıların asetal miktarları

4.2.5. Metil Alkol

Boğma rakı örneklerindeki metil alkol miktarı ortalama 176.80 g/hl MA olarak bulunmuştur. Üzümden elde edilen boğma rakılarında metil alkol 48.44-439.49 g/hl mA arasında, incirden elde edilen boğma rakılarında ise 53.63-458.08 g/hl mA arasında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Sonuçlardan da görüleceği gibi metil alkol miktarı örnekler arasında büyük değişkenlik göstermektedir. “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakıda bulunmasına izin verilen en yüksek metanol miktarı 150 g/hl mA’dır (Anonim, 2005c). Şekil 4.7’de de görüldüğü gibi birçok örnek bu seviyenin oldukça üzerinde ve insan sağlığı açısından risk taşımaktadır. Başoğlu ve ark. (1992), alkol elde edilmesinde kullanılan hammadde metanol miktarının farklı olmasını sağlar. Farklı distilasyon sistemi veya distilasyonda izlenen yolun farklılığı aynı hammaddeden elde edilen üründe çok değişik miktarda metanolün damıtığa geçmesine neden olur. Uluöz ve Aktan (1974), analiz ettikleri rakıların metanol miktarlarının 33.9-101.8 g/hl arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Şahin ve Özçelik (1982), 7 adet rakı örneğinin metanol içeriğinin 60 ile 120 g/hl mA arasında değiştiğini, Kulüp ve Altınbaş rakılarının Yeni Rakı’ya göre daha yüksek metanol içeriğine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Yavaş ve Rapp (1995), yaptıkları çalışmada rakıların 60-125 g/hl mA, rakı benzeri damıtık alkollü içkilerde ise 12-134 g/hl mA arasında metil alkol içerdiklerini belirlemişlerdir. Fidan ve ark. (1996), Tekele ait 22 rakı örneğinin metil alkol miktarlarının 78.24 g/hl mA ile 117.37 g/hl mA arasında değiştiğini, 8 boğma rakı örneğinde ise 31.99-307.47 g/hl mA arasında değiştiğini ve en yüksek metil alkol değerine incirden üretilen boğma rakılarda rastlandığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, damıtmanın rakı kalitesi üzerindeki etkisini vurgulamışlardır. Dagher ve Ruhayyim (1975), anasonla aromatize edilen rakı benzeri bir içki olan “arak” üzerine yaptıkları çalışmada 16 arak örneğinin metanol içeriğini 6-75 g/hl olarak belirlemişlerdir. Apotolopoulou ve ark. (2005), “tsipouro”ların metanol içeriğinin 60.1-131.8 g/hl mA arasında değiştiğini, Soufleros ve ark. (2005), “mouro” nun ortalama 145.7 g/hl mA metil alkol içerdiğini, Hang ve Woodams (2008), beş farklı üzüm çeşidinden elde edilen grappaların metil alkol içeriğinin 38-112 mg/100 ml (% 40 alkol üzerinden) arasında

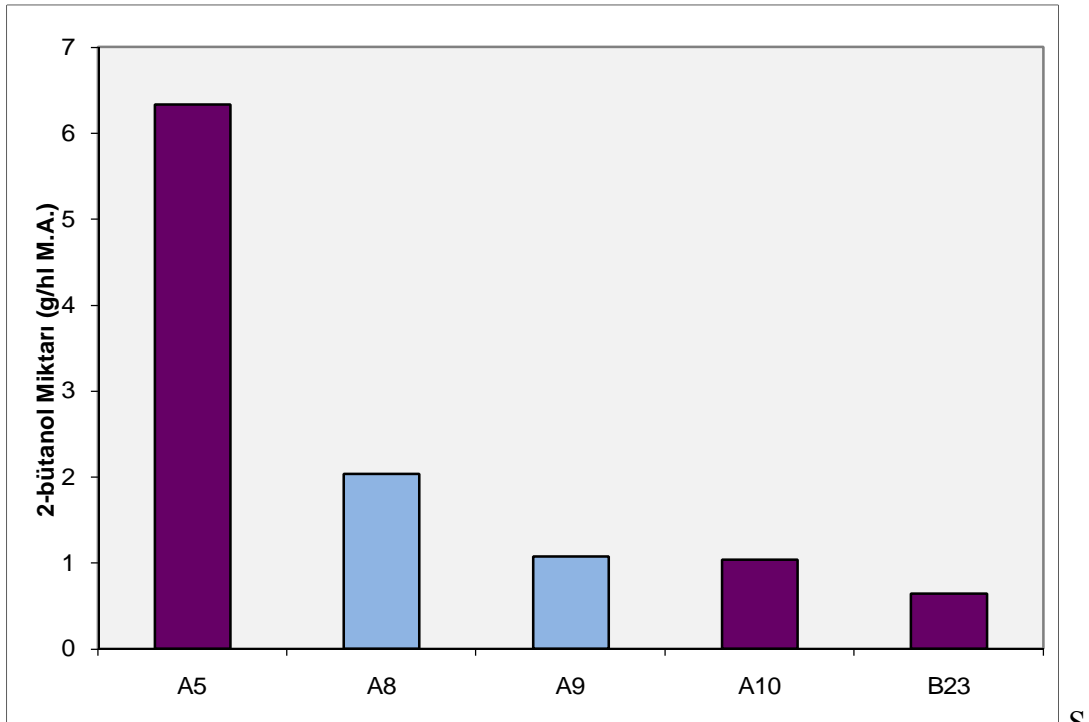
değiştiğini ve bu deęiŐimin fermantasyon 6ncesi 6n iŐlemlere bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Fidan ve ark (1996), metanol6n fermantasyon 6r6nlerinde belli oranlarda mutlaka bulunan ve pektinin paręalanması sonucu oluşan doğal bir 6r6n olduğunu bildirmişlerdir. Meyvelerde ęekirdek ve kabukta bulunan pektolitik enzimler pektinin ester gruplarını hidrolize ederek metanol oluŐtururlar. Alkol fermantasyonu sırasında, hammaddeye bağlı olarak, oluşan metanol miktarı 6zerine ortam pH'sı, kullanılan maya suŐu ve miktarı gibi parametreler rol oynamaktadr.



Şekil 4.7. Boğma rakıların metil alkol miktarları

4.2.6. 2-bütanol

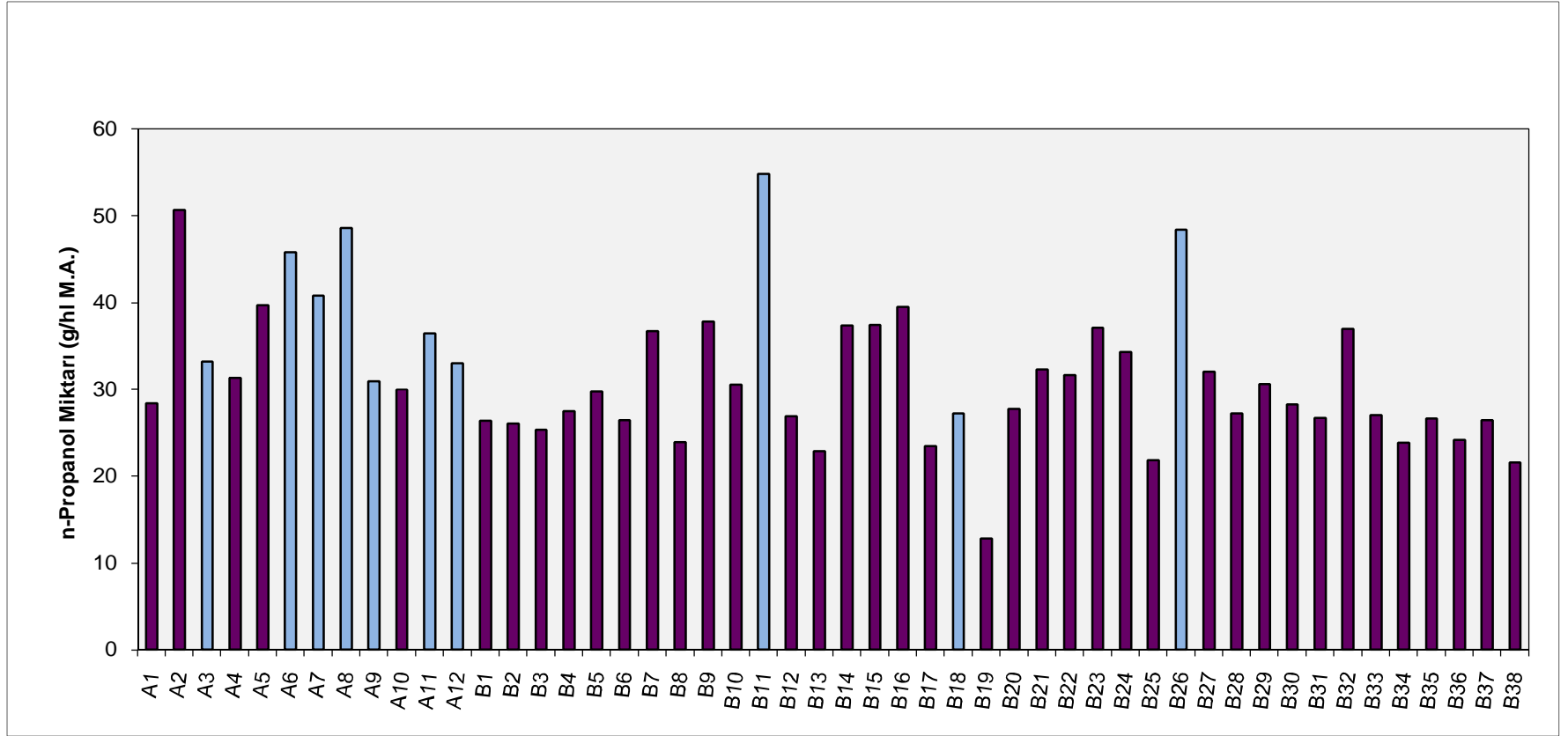
Boğma rakılarda 2-bütanol iz miktarlarda bulunmaktadır. 2-bütanolün miktarı üzümde elde edilen üç örnekte (A5’de 6.34 g/hl MA, A10’da 1.04 g/hl MA ve B23’de 0.64 g/hl MA) ve incirden elde edilen iki örnekte (A8 1.07 g/hl MA, A9 2.04 g/hl MA) düşük miktarlarda bulunmuştur(Çizelge 4.2). 2-bütanol meyvemsi kokuya sahiptir ve algılanma eşik değeri oldukça düşük olan bir bileşiktir. Literatürde Türk rakılarının 2-bütanol miktarları ile ilgili bir veriye rastlanmamıştır. Versini ve ark. (1995), geleneksel bir Portekiz damıtık alkollü içkisi olan “arbutus” üzerine yaptıkları çalışmada 45 örneğin 2-bütanol içeriğinin 1.0-2.8 g/hl mA arasında değiştiğini, örneklerin ortalama 2-bütanol içeriğinin ise 1.23 g/hl mA olduğunu belirlemişlerdir. Cortes ve ark. (2005), “orujo”nun 2-bütanol içeriğinin 0 ile 4.49 g/hl mA arasında değiştiğini, ortalama değerinin ise 1.78 g/hl mA olduğunu bildirmişlerdir.



ekil 4.8. Boğma rakıların 2-bütanol miktarları

4.2.7. n-propanol

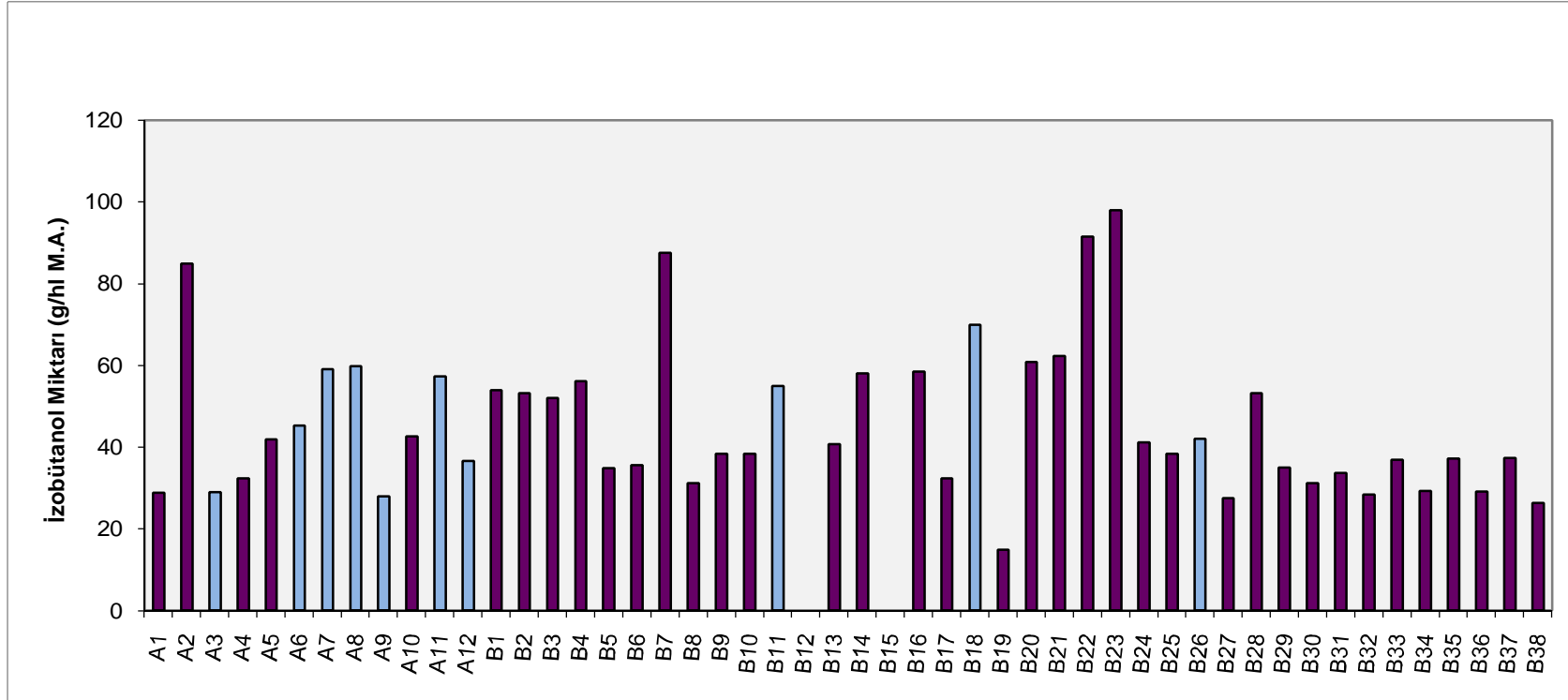
n-propanol, algılanma eşik değerinin düşük olması ve rakılarda yüksek miktarlarda bulunması nedeniyle rakıların kalitesi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Boğma rakılarda n-propanol miktarı ortalama olarak 31.70 g/hl mA olarak bulunmuştur. Üzümünden elde edilen boğma rakılarında bu miktar 12.77-50.62 g/hl mA ve incirden elde edilen boğma rakılarında ise 27.18-54.77 g/hl mA arasında değişmektedir. Rakıların n-propanol miktarları bakımından bu kadar farklılık göstermesi hammadde, fermantasyon ortamı ve koşulları ve özellikle de damıtmada orta ve son ürün ayırımında gerekli özenin gösterilmemesinden kaynaklanabilir. Uluöz ve Aktan (1974), rakılarda n-propanol içeriğinin ortalama olarak 9.6 g/hl mA ile 40.3 g/hl mA arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Yapılan benzer bir çalışmada, rakıların n-propanol içeriğinin 30-45 g/hl mA arasında olduğu tespit edilmiştir (Yavaş ve Rapp 1995). Bulunan ortalama değerlerle literatür sonuçları genel olarak benzerlik göstermektedir. Yapılan araştırmalarda, n-propanol içeriğinin arak'ta (9.4-24.4 g/hl mA) (Dagher ve Ruhayyim, 1975), tsipouro'da 14.3-27.4 g/hl mA (Apostolopoulou ve ark. 2005), grappa'da 35-51 g/hl mA arasında (Profumo ve ark. 1988), orujo'da 6.3-35.3 g/hl mA (Cortes ve ark. 2005) arasında değiştiği bildirilmiştir. Görüldüğü gibi, analizi yapılan boğma rakılarındaki n-propanol içerikleri distile alkollü içkilerle benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.9. Boğma rakıların n-propanol miktarları

4.2.8. İzobütanol (2-Metil-1 propanol)

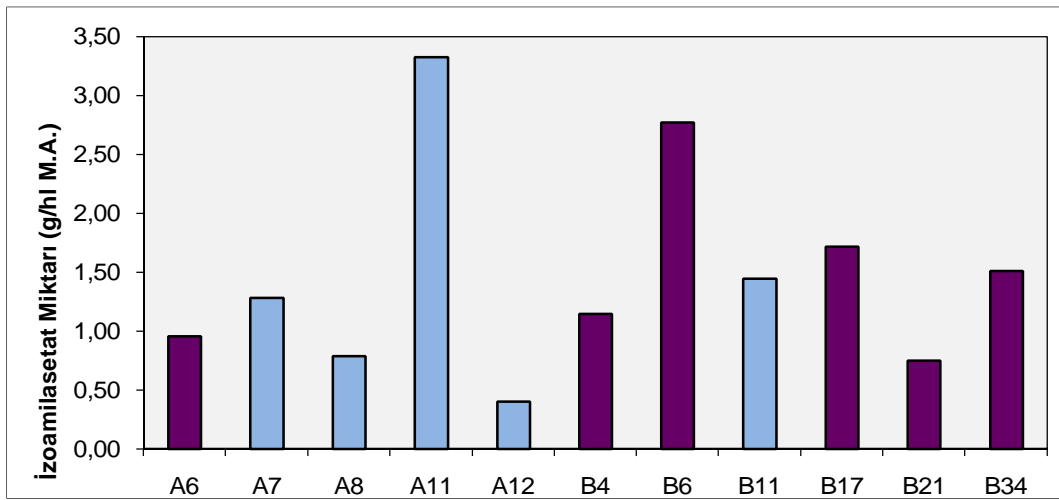
İzobütanol keskin, hoş gitmeyen alkol ve şarap kokusu veren bir bileşiktir. Bu algılama eşik değeri 0.0036-0.33 mg/100 ml'dir. Boğma rakı örneklerinin ortalama izobütanol miktarı 45.74 g/hl MA'dür. Üzüm boğma rakılarında 14.84-97.95 g/hl mA arasında bulunurken, incir boğma rakılarında 28.04-69.93 g/hl mA arasında değişmektedir. Uluöz ve Aktan (1974), rakıların izobütanol miktarlarının 21.4-25.4 g/hl arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Yavaş ve Rapp (1995), rakılarda bu miktarın 57-105 g/hl mA gibi oldukça yüksek değerlerde bulunduğunu bildirmişlerdir. Yapılan çeşitli araştırmalarda izobütanol içeriği araklarda 8.4-43.8 g/hl (Dagher ve Ruhayyim 1975), arbutusta 29.8-85.8 g/hl mA (Versini ve ark. 1995), orujoda 28.6-109 g/hl mA arasında (Cortes ve ark. 2005), mouroda ortalama 24.85 g/hl mA ve koumaroda 43.0 g/hl mA (Soufleros ve ark 2004) olarak bildirilmiştir. Analizi yapılan boğma örneklerindeki sonuçlar literatür verileri ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.10. Boğma rakıların 2-metil-1-propanol miktarları

4.2.9. İzoamilasetat

Boğma rakılarda izoamilalkol miktarı 0.40-3.32 mg/L arasında değişmekte olup toplam elli numune içerisinde onbir numunede izoamilalkol bulunmuştur. Bunlardan en yüksek ve en düşük izoamilasetat miktarı üzümde elde edilen rakılarda tespit edilmiştir. İzoamilasetat meyvemsi ve tatlı bir lezzete sahiptir.

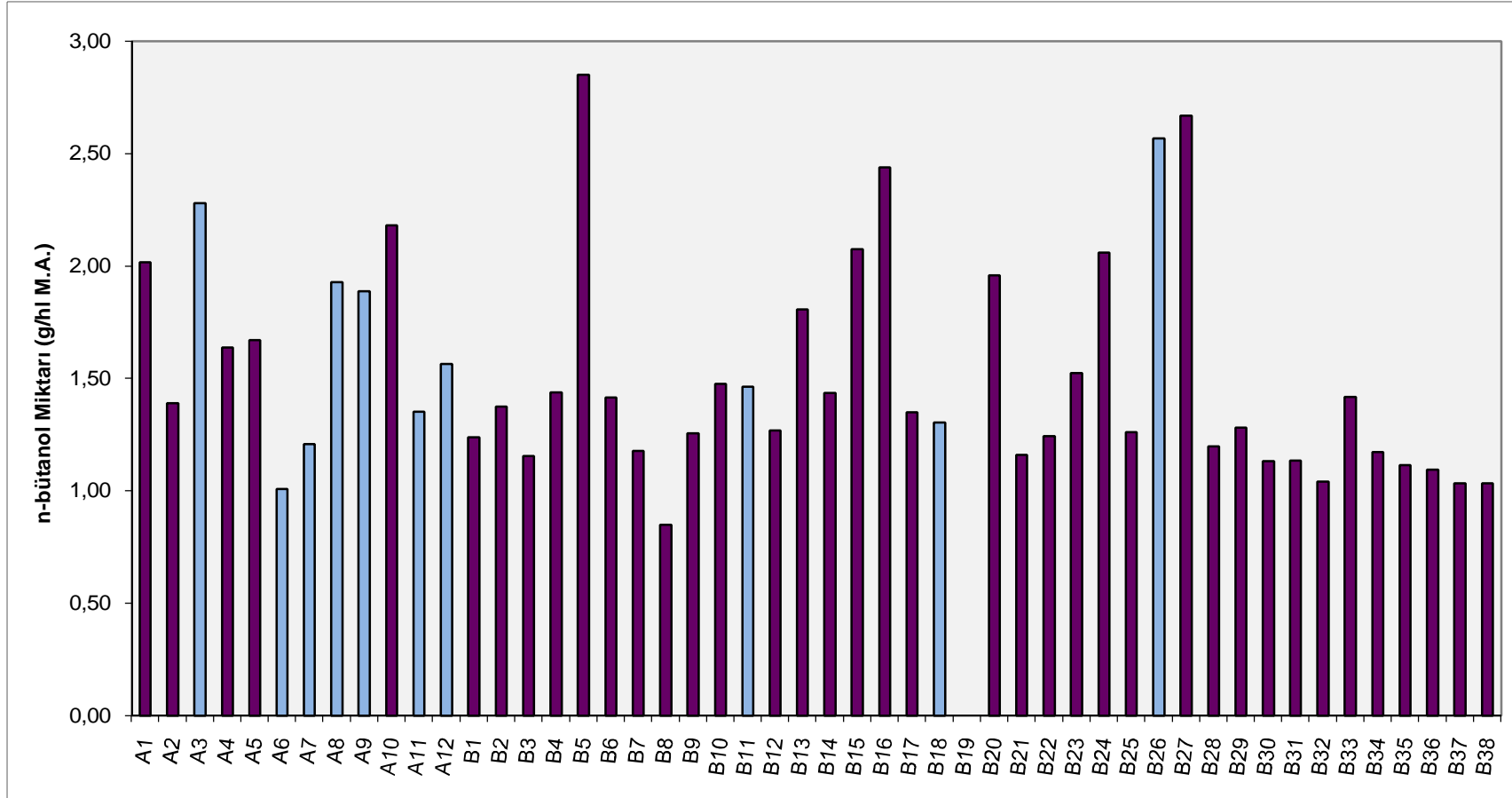


Şekil 4.11. Boğma rakıların izoamilasetat miktarları

4.2.10. n-bütanol

n-bütanol bileşiği kuru ve yakıcı tatta olması ve algılanma eşik değerinin (0.05 g/hl mA) düşük olması nedeniyle rakılardaki miktarı düşük olması istenen bir bileşiktir. Örneklerde n-bütanol miktarları, üzümde elde edilen boğma rakılarda 0.85-2.85 g/hl mA arasında ve ortalama 1.44 g/hl mA olarak bulunurken (Çizelge 4.3) incirden elde edilen boğma rakılarda 1.01-2.57 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 1.65 g/hl mA olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.4). Yavaş ve Rapp (1995), rakıların n-bütanol içeriklerinin 0.06-1.20 g/hl mA düzeylerinde bulunduğunu bildirmişlerdir. Versini ve ark. (1995), "arbutus"un n-bütanol içeriğinin 0.10-1.3 g/hl mA arasında (ortalama 0.31 g/hl mA) olduğunu bildirmişlerdir. Cortes ve ark.

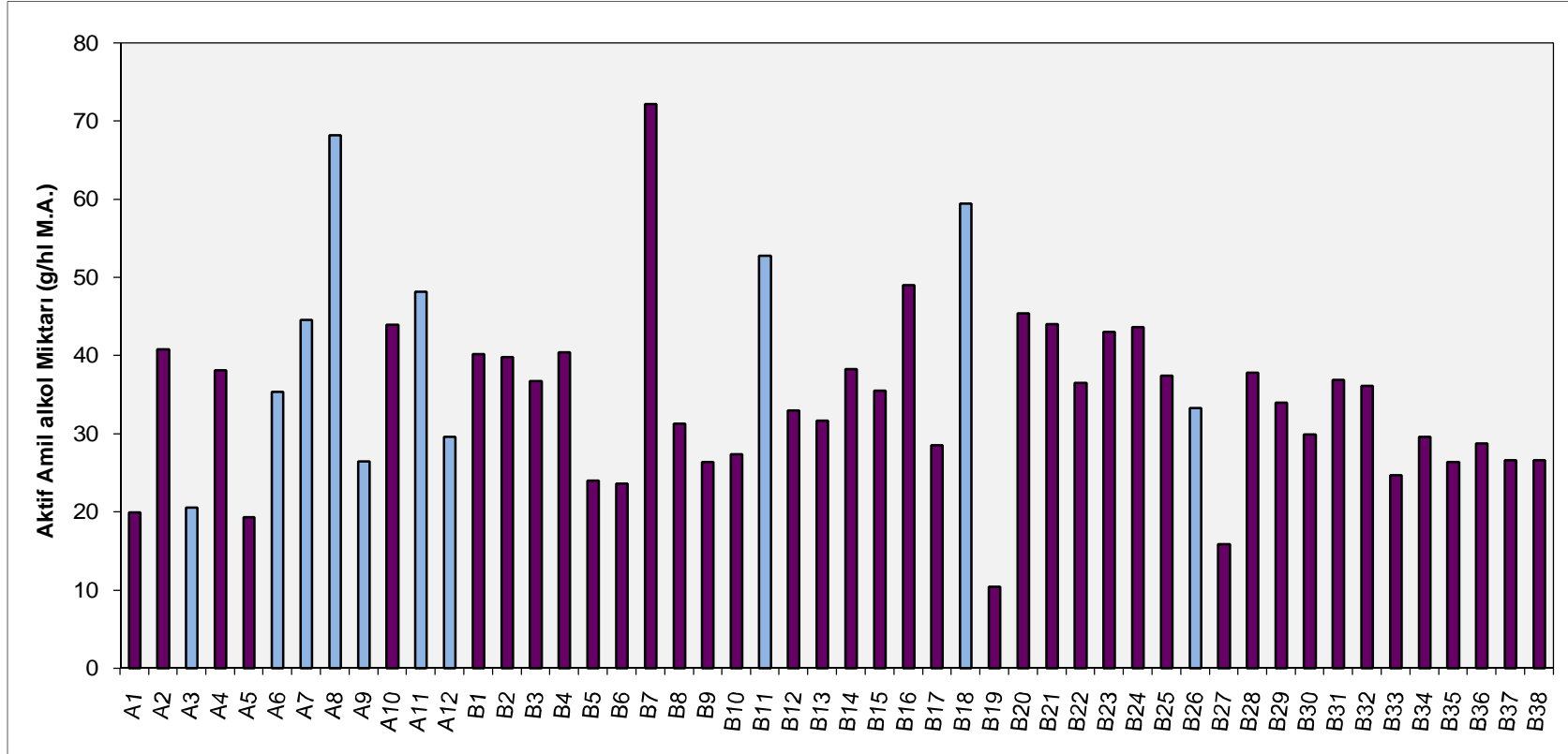
(2005), “orujo”nun 0.55-1.69 g/hl mA arasında n-bütanol ićergini, ortalama deđerin ise 0.94 g/hl mA olduđunu bildirmiŐlerdir.



Şekil 4.12. Boğma Rakıların n-bütanol Miktarları

4.2.11. Aktif Amil Alkol (2-metil-1-bütanol)

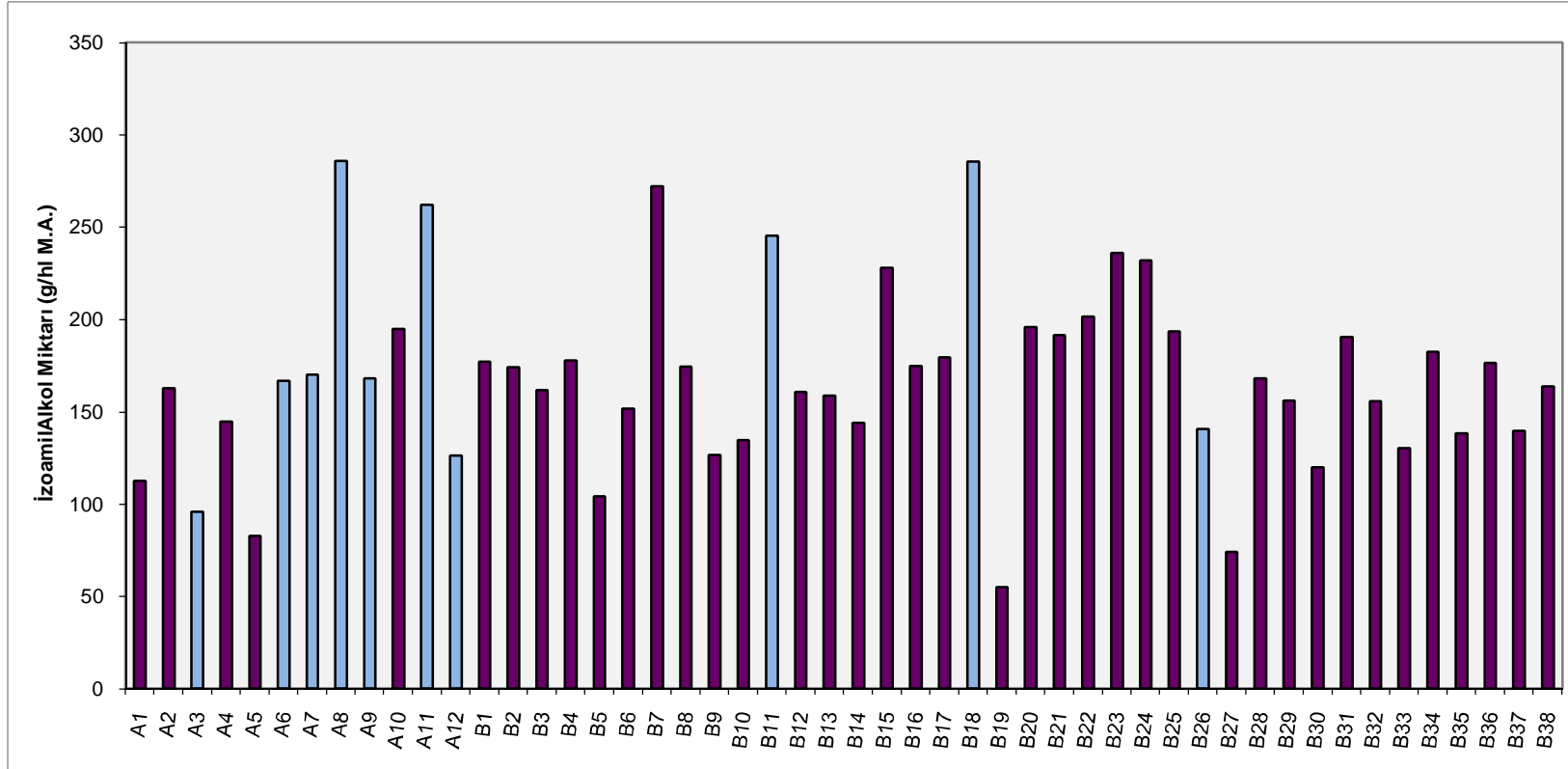
Boğma rakı örneklerinin aktif amil alkol miktarları üzümünden üretilen örneklerde 10.39 ile 72.15 g/hl mA arasında (genel ortalama 33.80 g/hl mA) değişmiştir (Çizelge 4.3). İncirden üretilen örneklerdeki amil alkol miktarı 20.50 ile 68.16 g/hl mA arasındadır (genel ortalama 41.81 g/hl mA) (Çizelge 4.4). Elde edilen sonuçlara bakıldığında, her iki hammaddeden elde edilen boğma rakılardaki aktif amil alkol miktarının yüksek olduğu görülmektedir. Türker (1966), yaptığı çalışmada rakılardaki aktif amil alkol miktarının 8.56-35.0 g/hl mA arasında değiştiğini bildirmiştir. Soufleros ve ark. (2004), mouronun 2-metil-1-bütanol içeriğinin 20.88-48.71 g/hl mA arasında değiştiğini (ortalama içeriğin 33.67 g/hl mA), Cortes ve ark (2005), orujo da bu bileşiğin ortalama miktarının 38.7 g/hl mA olduğunu bildirmişlerdir. Rakı benzeri damıtık alkollü içkilerde 2-metil-1-bütanol içeriğinin boğma rakılara göre benzerlik gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.13. Boğma Rakıların 2-metil-1-bütanol Miktarları

4.2.12. İzoamil Alkol (3-metil-1-bütanol)

Üzümde elde edilen boğma rakılardaki izoamil alkol miktarları 54.82-272.18 g/hl mA arasında değişmiş ve ortalama 162.47 g/hl mA olarak bulunmuştur (Şekil 4.25). İncirden elde edilen örneklerde bu bileşiğin miktarı 95.92-286.07 g/hl mA arasında ve ortalama 194.69 g/hl mA olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.26). Yavaş ve Rapp (1995), rakıların izoamil alkol içeriğinin 6.5-143 g/hl mA arasında olduğunu bildirmişlerdir. Versini ve ark. (1995), arbutusun 3-metil-1-bütanol içeriğinin 51-180.8 g/hl mA arasında değiştiğini, ortalama içeriğin ise 99.78 g/hl mA olduğunu, Soufleros ve ark. (2004), mouronun 3-metil-1-bütanol içeriğinin 100.17-169.09 g/hl mA arasında (ortalama 145.18 g/hl mA olduğunu) olduğunu bildirmişlerdir. Bu bileşiğin miktarı orujoda 118.4 g/hl mA (Cortes ve ark. 2005) ve koumaroda 155.0 g/hl mA (Soufleros ve ark. 2005) olarak bildirilmiştir. Rakılarda ve rakı benzeri damıtık alkollü içkilerde yapılmış çalışmalarda ürünlerin izoamil alkol miktarları arasında oldukça farklılıklar görülmektedir.



Şekil 4.14. Boğma Rakıların İzoamil Alkol Miktarları

4.4. Anasondan Kaynaklı Uçucu Bileşikler

Anasonlu boğma rakı örneklerinde trans-anetol ve estragol analizleri yapılmış ve aroma maddelerinin miktarları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

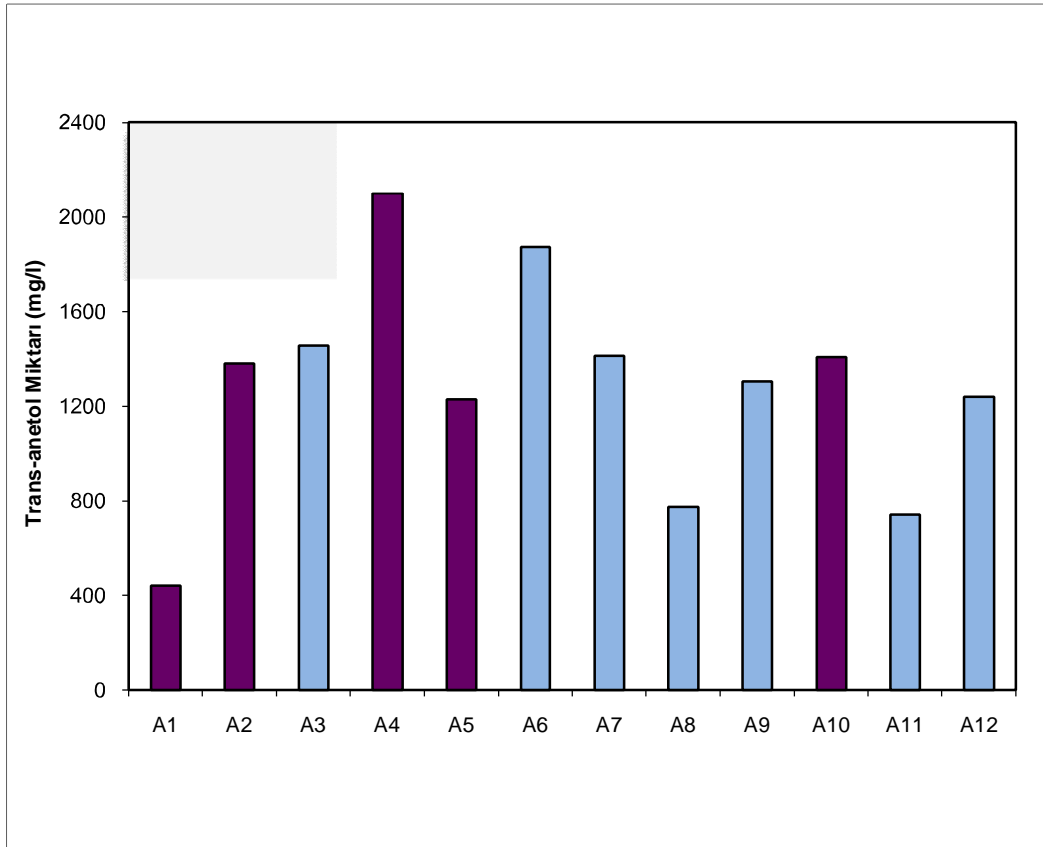
Çizelge 4.3. Boğma Rakıların Eteri Yağ Bileşimi (mg/l)

Örnek	Trans-anetol	Estragol
A1	441.45±101.67	9.9±3.07
A2	1379.22±215.20	32.65±5.46
A3	1456.15±±4.73	34.50±0.52
A4	2098.10±30.97	44.95±1.87
A5	1229.3±52.46	33.54±1.59
A6	1872.75±102.31	45.86±2.72
A7	1412.95±84.35	37.68±0.14
A8	774.19±29.78	22.18±1.64
A9	1304.6±2.26	31.72±0.65
A10	1405.45±4.59	29.69±0.38
A11	740.35±15.35	16.17±0.32
A12	1237.55±2.05	28.44±1.20

4.4.1. Trans-anetol

Rakıya özgün karakterini vermesi nedeniyle anetolün rakıdaki miktarı kalite üzerinde etkilidir. Boğma rakı örneklerinde trans-anetol miktarı 441.46-2098.10 mg/l arasında değişmekle birlikte, ortalama 1279.34 mg/l olarak bulunmuştur (Çizelge 4.3). “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre, rakıda anason tohumundan gelen uçucu yağın anetol miktarı, ürünün litresinde en az 800 mg olmalıdır (Anonim, 2005c). Bu değerlere göre bir örnek (441.45 mg/l) bu sınırın

oldukça altında bulunmuştur. Ouzo örneğinin trans-anetol miktarının % 93.18 ile % 95.90 olduğunu (Kontominas, 1986), pastis, sambuca, anis ve rakı örneklerinde bu oranın % 41.22 ile % 98 arasında değiştiğini (Jurado ve ark. (2007) ve Türk Rakılarında ise % 56.78-89.95 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Yavaş ve Rapp (1995), Türk rakılarında trans-anetol miktarlarının 1500.00-1800.00 mg/l arasında değiştiğini saptamışlardır. Soufleros ve ark. (2005), koumarodaki trans-anetol içerdiğinin ortalama 817.00 mg/l olduğunu bildirmişlerdir.

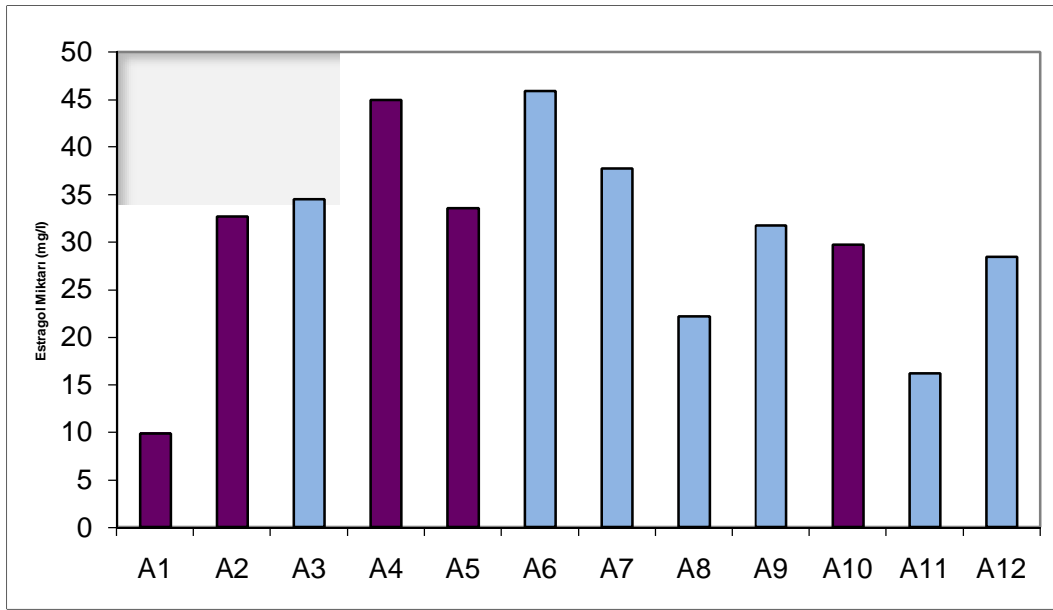


Şekil 4.15. Boğma Rakıların Trans-anetol Miktarları.

4.4.2. Estragol

Boğma rakıların estragol miktarları 9.90 mg/l ile 45.86 mg/l arasında değişmiş ve ortalama 30.61 mg/l olarak bulunmuştur. Kontominas (1986) iki farklı ouzo örneğini uçucu bileşikleri bakımından incelemiş, estragol miktarını % 1.66 ile

% 1.06 olduğunu ve bu farklılığın kullanılan materyalin hem kalitesin hemde miktarının farklılığından kaynakalandığını belirtmiştir. Soufleros ve ark. (2005), “koumaro”nun 27.5 mg/l estragol içerdiğini bildirmişlerdir. Jurado ve ark. (2007), pastis, sambuca, anis ve rakı örneklerinde estragol miktarının % 0.10-17.96 arasında, Türk Rakılarında ise % 0.97-8.34 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.



Şekil 4.16. Boğma Rakıların Estragol Miktarları

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada amacı Adana, Hatay ve İçel illerinde kaçak olarak üretilen boğma rakının, çeşitli kaynaklardan sağlanan örnekleri üzerinde yapılan analizlerle bileşimleri belirlenmiş ve Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne uygunluk durumları incelenmiştir.

Analizi yapılan boğma rakı örneklerinden elde edilen bulgulara göre;

- Boğma rakıların alkol miktarı % 15.15 ile 65.50 arasında değişmiş (üzümden üretilen boğma rakılarda % 15.15 ile 56.45, incirden üretilen boğma rakılarda ise % 43.30 ile 65.50 arasında) ve ortalama % 43.00 olarak bulunmuştur. Boğma rakıların 19'unun alkol miktarı bakımından Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne uygun olmadıkları saptanmıştır.

- Boğma rakı örneklerinin uçur asit miktarı, 1.49-651.54 g/hl mA arasında değişmiş ve ortalama 80.54 g/hl mA olarak saptanmıştır. Üzümden elde edilen boğma rakılarda bu miktar 1.49-651.54 g/hl ve incirden elde edilen boğma rakılarda ise 4.94-53.89 g/hl mA arasındadır. Türk Gıda Kodeksi Alkollü İçkiler Tebliği'ne göre alkollü içkilerin içerebileceği maksimum uçur asit miktarı asetik asit cinsinden 150 g/hl mA olarak bildirilmiştir. Üzümden elde edilen boğma rakı örneklerinde uçur asit miktarının yedisinde bu sınırın üzerinde (154.91-651.54 g/hl mA) olduğu saptanmıştır.

- Boğma rakılarda asetaldehit, asetal, metil asetat, etil asetat, metil alkol, 2-bütanol, n-propanol, izobütanol, izo amilasetat, n-bütanol, aktif amil alkol ve izoamil alkol olmak üzere toplam 12 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Örneklerdeki toplam aldehit miktarı 3.52-50.83 g/hl mA, toplam ester miktarları 7.51-800.31 g/hl mA ve toplam yüksek alkol miktarları 176.40-525.47 g/hl mA arasında değişmiştir.

- Analizi yapılan örneklerde asetaldehitin en önemli karbonilli bileşik olduğu saptanmış ve bu bileşik toplam aldehit içeriğinin % 90'ını oluşturmuştur. Analizi yapılan boğma rakılardaki asetaldehit miktarı ortalama 14.40 g/hl mA'dür. Asetaldehit miktarı üzümden elde edilen boğma rakılarda 2.04-35.81 g/hl MA arasında ve incirden elde edilen boğma rakılarda ise 3.61-14.83 g/hl MA arasındadır.

- Boğma rakı örneklerinin metil asetat miktarları ortalama 1.92 g/hl MA olarak saptanmıştır. Üzümden elde edilen boğma rakılarda bu miktar 0.51-4.07 g/hl MA, incirden elde edilen boğma rakılarda ise 1.51-5.48 g/hl MA arasında değişmiştir.

- Boğma rakı örneklerinin etil asetat miktarı ortalama 138.32 g/hl MA olarak bulunmuştur. Etilasetat miktarları üzümde elde edilen boğma rakı örneklerinde 4.07-796.96 g/hl mA arasında ve incirden elde edilen boğma rakı örneklerinde ise bu miktar 79.90-378.98 g/hl mA arasında değişmiştir.

- Boğma rakı örneklerindeki metil alkol miktarı ortalama 176.80 g/hl MA olarak bulunmuştur. Üzümden elde edilen boğma rakılarda metil alkol miktarının 48.44-439.49 g/hl mA arasında ve incirden elde edilen boğma rakılarda ise 53.63-458.08 g/hl mA arasında olduğu belirlenmiştir. Analizi yapılan boğma rakıların 26'sında adetinin metil alkol miktarının Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği'de belirtilen en yüksek düzey olan 150 g/hl mA'nın üzerinde olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- AKMAN, A., V., ve YAZICIOĞLU, T., 1960. Şarap Kimyası ve Teknolojisi. Fermantasyon Teknolojisi, A.Ü.Z.F. Yayınları, Yayın No: 160, Ankara, (604).
- AKTAN, N., KALKAN, H., 1999. Distile Alkollü İçkiler Teknolojisi. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, (174).
- ANONYMOUS, 1997. Alkollü Bir Türk İçeceği: Rakı. Gıda ve Teknoloji Dergisi, Yıl: 2, sayı: 5(6), 56-59.
- ANONYMOUS, 2002. Reference Methods for the Analysis of Spirits Drinks. Official Journal of the European communities, Council Regulation (EEC) No: 2870/2000, (47).
- ANONYMOUS, 2003a. Commission Regulation (EC) No: 625/2003, (31)s.
- ANONYMOUS, 2003b. Türk Gıda Mevzuatı Distile Alkollü İçkiler Tebliği. Dünya Yayıncılık, İstanbul, (1370).
- ANONYMOUS, 2004. Definition, Description and Presentation of Spirit Drinks. Official Journal of the European communities, Council Regulation (EEC) No: 1576/89, (25).
- ANONYMOUS, 2005b. Merck Güvenlik Bilgi Formu. www.chemdat.de
- ANONYMOUS, 2005c. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği. Tebliğ No: 2005/11, (14)
- APOSTOLOPOULOU, A., A., FLOUROS, A., I., DEMERTZIS, P., G., AKRIDA-DEMERTZI, K., 2005. Differences in Concentration of Principal Volatile Constituent in Traditional Grek Distillates. Food Control, 16,157-164.
- ARSLAN, N., GÜRBÜZ, B., SARIHAN, E. O., 2004. Variation in Essential Oil and Composition in Turkish Anise (*Pimpinella anisum* L.) Populations. Turk J. Agric. For, 28, 173-177.
- ASKEW, B., ve LISLE, D., B., 1971. Variation in the Concentration of Higher Alcohols , Metanol and Ethyl Asetate in Brandies. J.Sci.Fd.Agric., 22,102-104.

- BAŞOĞLU, F., N., KARAALİ, A., PALA, M., MAĞDEN, H., 1992. Damıtma Ürünleri ve Rakının Metanol ve Yüksek Alkol İçerikleri. *Gıda Sanayi*, 6(3), 20-28.
- BERRY, D., R., SLAUGHTER, J., C., 2003 . Alcoholic Beverage Fermentations. in *Fermented Beverage Production* (2nd ed.), Edited by A.G.H. Lea and J.R.Piggott. Kluwer Academic/Plenum Publishers, (423).
- BOULTON, C., Quain, D., 2001. *Biochemistry of Fermentation. Brewing Yeast and Fermentation*. Blackwell Science, Great Britain, (644).
- BURDOCK, G., A., 2002. *Handbook of Flavor Ingredients* (4th Ed.). CRC Pres. BocaRaton, Florida, (1831).
- CABAROĞLU, T., 2004. Methanol Contents of Turkish Varietal Wines and Effect of Processing. *Food Control*, 16(2), 177-181.
- CORTES, S., GIL, M. L., FERNANDEZ, E., 2005. Volatile Composition of Traditional and Industrial Orujo Spirits. *Food Control*, 16, 383-388.
- DAGHER, M. S., ve RUHAYYUM, I. G., 1975. Fusel Oil and Methanol Content of Lebanese Arak. *Journal of Food Science*, 40, 917-918.
- DICKINSON, J., R., 2003. The Formation of Higher Alcohols. In *Brewing Yeast Fermentation Performance* (2nd ed.). Edited by Katherine Smart, Oxford Brookes Uni. Oxford, UK. Bleckwell Science, Great Britain, (308).
- DUBOIS, M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., REBERS, P. A., SMITH, F., 1956. Colorimetrik Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analy. Chem*, 28 (3), 350-356.
- DUFOUR, J. P., MALCOROPS, P., SILCOCK, P., 2003. *Control of Ester Synthesis During Brewery Fermentation* (2nd ed.). Edited by Katherine Smart, Oxford Brookes Uni. Oxford, UK. Bleckwell Science, Great Britain, (308).
- ERTEN, H., 1997. *The Production of Low Alcohol Wines By Aerobic Yeast*. Ph. D. Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh, United Kingdom, (201).
- ERTEN, H., ve CANBAŞ, A., 2003. Alkol Fermentasyonu Sırasında Oluşan Aroma Maddeleri. *Gıda*, 28(6), 615-619.
- FİDAN, I., ve ŞAHİN, İ., 1983. Alkol ve Alkollü İçkiler Teknolojisi. *A.Ü.Z.F. Yayınları*, Yayın No: 863, (304).

- FİDAN, I., DENLİ, Y., ANLI, E., 1996. Türkiye’de Üretilen Rakılarda Metanol Miktarı Üzerine Bir Araştırma. *Gıda*, 21(6), 415-418.
- FİDAN, I., ANLI, E., 2002. Yüksek Alkollü İçkiler. Kavaklıdere Eğitim Yayınları, No: 6, Ankara, (258).
- GUYMAN, J., F., 1970. Composition of California Commercial Brendi Distilates. *Am, j. End. And Vitic* , 21, 61.
- KARAALİ, A., BAŞOĞLU, N.,1995. Essential Oils of Turkish Anise Seed and Their Use in the Aromatization of Raki. *Z Lebensm Unters Forsch*, 200, 440-442.
- KARABAYIR, C., 2005. Alkollü ve Alkolsüz İçkiler. *Dünya Gıda Dergisi*, 6:67-70.
- KELLY, J., CHAPMAN, S., BRERETON, P., 1999. Gas Chromatographic Determination of Volatile Congeners in Spirit Drinks: Interlaboratory Study. *Journal of AOAC International*, Vol, 82, No: 6, 1375-1388.
- KILIÇ, O., 1990. Alkollü İçkiler Teknolojisi. Uludağ Üniversitesi Yayınları, No:7-023-0199, Bursa, (236).
- KONTOMINAS, M, G., 1986. Volatile Constituents of Greek Ouzo. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 34, 847-849.
- LEWIS, M., J., YOUNG, T., W., 2002. Fermentation Biochemistry. In *Brewing* (2nd ed.). Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moskow, (398).
- LOUKATOS, P., KANELAKI, M., KOMAITIS, M., ATHANASIADIS, I., KOUTINAS, A., 2003. A New Technological Approach Proposed for Distillate Production Usin Immobilized Cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol.95, (1), 35-39.
- MAĞDEN, H., 1987. Damıtık Alkollü İçki Likör ve İspirto Analiz Yöntemleri. Tekel Enstitüleri. Yayın No: 361 EM/24, (212).
- NYKANEN, L., ve SUOMALAİNEN, H., 1989. Aroma of Beer Wine and Distilled Alcoholic Beverages. Reidel Publishing Company, London, (413).
- NYKANEN, L., ve NYKANEN, I., 1991. Distilled Beverages. In *Volatile Compounds in Foods & Beverages*, Edited by Henk Maarse. Marcel Dekker, Inc. New York, s. 547-580.

- OUGH, C., S., AMERİNE, M. A., 1988. Methods for Analyses of Musts and Wines. (2nd ed.). John Willey & Sons, New York, (365).
- PASIN, G., 1985. Turkish Alcoholic Beverages. In Alcoholic Beverages, Edited by G.G.Birch and M.G.Lindley. Elsevier Applied Science Publishers, London and Newyork, (232).
- PLATA, C., MILLAN, C., MAURICIO, J., C., ORTEGA, J., M., 2003. Formation of Ethyl Acetate and Isoamyl Acetate by Various Species of Wine Yeast. Food Microbiology, 20, 217-224.
- POSTEL, W., ADAM, L., 1989. Fruit Distillate Flavours. In Distilled Beverage Flavour, Edited by J. R. Piggott and A. Paterson. VCH Publishers, Cambridge, New York, Basel, 133-147.
- PROFUMO, A., RIOLO, C., PESAVENTO, M., FRANCOLI, A., 1988. Evolution of the Italian Distillate “Grappa” During Aging in Wood: A Gas Chromatographic and High Performance Liquid Chromatographic Syudy. American Journal and Viticulture, 39, (4), 273-278.
- RAMSAY, C. R., BERRY, R., 1983. Factors Influencing the Aroma and Flavour of Whisky. Brewing&Distilling Intarnational, 34-37.
- SOUFLERAS, E., H., MYGDALIA, A., S., NATSKOULIS, P., 2004. Characterization and Safety Evaluation of the Traditional Grek Fruit Distilate “Mouro” by Flavor Compounds and Mineral Analysis. Food Chemistry, 86, 625-636.
- SOUFLERAS, E., H., MYGDALIA, A., S., NATSKOULIS, P., 2005. Production Process and Characterization of the Tradiotinal Grek Fruit Distillate “Koumaro” by Aromatik and Mineral Composition. Journal of Food Composition and Analysis, 18, 669-716.
- ŞAHİN, İ., ÖZÇELİK, F., 1982. Damıtık Alkollü İçkilerimizin Bileşimi, Özellikle Metanol Miktarı Üzerine Bir Araştırma. Gıda, 7(3), 121-129.
- TÜRKER, İ., 1966. Memleketimiz Damıtık Alkollü İçkilerinde ve Bilhassa Rakıda Yüksek Alkoller ve Esterler Üzerine Gaz Kromotografisi ile Araştırma. A.Ü.Z.F. Yayınları, Yayın No: 275, Ankara , (42).

- ULUÖZ, M., ve AKTAN, N., 1974. Türk Damıtık Alkollü İçkilerinde Metanol ve Fuzel Yağlarının Gaz Kromotografisi ile Tayini ve Yabancı Damıtık İçkilerle Mukayesesi. Tübitak Yayınları: 224, TOAG Seri no: 31, Ankara , (41).
- VARRAM, A., H., ve SUTHERLAND, J., P., 1994. Beverages, Chapman&Hall, London, (464).
- VERSİNİ, G., MONETTI, A., DALLA SERA, A., INAMA, S., 1991. Analytical and Statistical Characterization of Grappa from Different Italian Regions. In Les Eaux-De-vie Traditionnelles D'origine Viticole, Edited by Alain Bertrand. Lavoiser-Tec&Doc Paris, (290).
- VERSİNİ, G., ODELLO, L., 1991. Grappa: Considerations on the Italian Traditional Distillation. In Les Eaux-De-vie Traditionnelles D'origine Viticole, Edited by Alain Bertrand. Lavoiser-Tec&Doc Paris, (290).
- VERSİNİ, G., SEEBER, R., DALLA SERRA, A., SFERLAZZO, G., CARVALHO, B., RENIERO, F., 1995. Aroma Compounds of Arbutus Distillates. In Food Flavors Generation, Analysis and Process Influence, Edited by G.Charalambos, Elsevier. 1779-1790.
- WANG, M., WANG, J., CHOONG, Y., (2004). A Rapid and Accurate Method for Determination of Methanol in Alcoholic Beverage by Direct Injection Capillary Gas Chromatography. Journal of Food Composition and Analysis, 17, 187-196.
- YAVAŞ, İ., RAPP, A., RUPPRECHT, R., 1991. Vergleichende Gaschromatographische Untersuchungen von Türkischen Anis-Spirituosen (Raki). Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 87, 242-245.
- YAVAŞ, İ., ve RAPP, A., 1991. Gaschromatographisch-Massenspektrometrische Untersuchungen der Aromastoffe von Raki Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 87, 41-45.
- YAVAŞ, İ., ve RAPP, A., 1995. Aroma Components of Raki. In Food Flavors Generation, Analysis and Process Influence, Edited by G.Charalambos, Elsevier. 1791-1811.
- YAYCI, M., AĞRITMIŞ, H., TURLA, A., KOÇ, S., (2003). Fatalities Due to Methyl Alcohol Intoxication in Turkey. Forensic Science International, 131, 36-41.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimimi Ankara'da tamamladı. 1998 yılında Uludağ üniversitesi Karacabey MeslekYüksek Okulu Gıda Teknolojisi Programını kazandı ve 2000 yılında mezun oldu. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2005 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı sene Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladı. Halen Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans öğrencisi. Aynı zamanda özel bir şirkette denetçi olarak görev yapmakta.