

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orhan GÖZEN

**TÜRK RAKILARININ BAZI UÇUCU BİLEŞİKLERİ ÜZERİNE BİR
ARAŞTIRMA**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2005

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRK RAKILARININ BAZI UÇUCU BİLEŞİKLERİ ÜZERİNE BİR
ARAŞTIRMA**

Orhan GÖZEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

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

İmza.....	İmza.....	İmza.....
Doç. Dr. Turgut CABAROĞLU	Prof. Dr. Ahmet CANBAŞ	Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No :

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından Desteklenmiştir.**

Proje No: ZF.2004.YL.46

- 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

**TÜRK RAKILARININ BAZI UÇUCU BİLEŞİKLERİ ÜZERİNE BİR
ARAŞTIRMA**

Orhan GÖZEN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Turgut CABAROĞLU
Yıl : 2005, Sayfa: 82
Jüri : Doç. Dr. Turgut CABAROĞLU
Prof. Dr. Ahmet CANBAŞ
Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

Bu çalışmada ülkemizde üretilen rakıların (Yeni Rakı, Burgaz, Efe, Tekirdağ, Kulüp ve Altınbaş) genel bileşimleri ve temel uçucu bileşikleri belirlenmiş ve rakılarımızın Türk Gıda Kodeksine uygunlukları araştırılmıştır. Temel uçucu bileşikler (asetaldehit, asetal, metil asetat, etil asetat, 2-bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, aktif amil alkol, izoamil alkol, trans anetol ve estragol) gaz kromatografisi-alev iyonlaşma dedektörünün kullanıldığı Avrupa Birliği Referans Analiz Yöntemine göre belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre her bir markaya ait ortalama değerler dikkate alındığında, Türk rakılarının metanol miktarları 37.86-90.21 g/hl mA arasında, toplam aldehit miktarları 2.41-6.58 g/hl mA arasında, toplam ester miktarları 8.94-21.12 g/hl mA arasında, toplam yüksek alkol miktarları 49.03-125.28 g/hl mA arasında, toplam uçucu madde miktarları 67.80-138.67 g/hl mA arasında, trans anetol miktarları 1165-1454 mg/l arasında bulunmuştur. Rakıların, genel bileşim, metanol, trans anetol ve iki örnek hariç toplam uçucu madde miktarları bakımından Türk Gıda Kodeksine uygun olarak üretildikleri ve sağlık açısından herhangi bir risk taşımadıkları belirlenmiştir. Ancak aynı tipteki farklı markalar arasında ve hatta aynı markanın farklı partileri arasında uçucu bileşikler açısından minimum ve maksimum miktarlar arasında büyük farklılıklar olduğu ve bu açıdan bazı ürünlerde standardizasyona ihtiyaç duyulduğu, ayrıca yalnızca sumadan üretilen rakıların özellikle yüksek alkoller ve toplam uçucu madde bakımından, suma ve tarımsal kökenli etil alkol kullanılan rakılara göre, daha zengin oldukları sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Türk rakısı, uçucu bileşikler, esterler, aldehitler, yüksek alkoller, trans-anetol

ABSTRACT

MSc THESIS

A RESEARCH ON THE MAIN VOLATILE COMPOUNDS OF TURKISH RAKIES

Orhan GÖZEN

DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU

Year: 2005, Pages:

Jury : Assoc. Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU

Prof. Dr. Ahmet CANBAŞ

Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

In this study, general composition and main volatile compounds of Turkish rakies (Yeni Rakı, Burgaz, Efe, Tekirdağ, Kulüp and Altınbaş) produced in Turkey were determined and appropriateness of the composition to Turkish Food Codex was investigated. Main volatile compounds (acetaldehyde, acetal, methyl acetate, ethyl acetate, 2-butanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, trans anethole and estragol) analysed by direct injection capillary gas chromatography-FID according to European Communities Reference Method.

According to the results of average values of the each trade mark, methanol levels varied between 37.86-90.21 g/hl pA, total aldehyd between 2.41-6.58 g/hl pA, total ester between 8.94-21.12 g/hl pA, higher alcohol between 49.03-125.28 g/hl pA, total volatile compounds between 67.80-138.67 g/hl pA, trans anetol between 1165-1454 mg/l. The results showed that rakies were produced according to Turkish Food Codex which were well-matched for value of general composition, methanol, trans anetol and total volatile compounds (except two samples) and had no risk for health. But it was concluded that there was a big differences between minimum and maximum levels of volatile compounds in the some type of different trademarks, even though different parties in the same trademarks. For this reason standardization is needed in some products. And also it was found that rakies produced from only suma is rich especially in higher alcohol and total volatile compounds compared to rakies produced from suma and agricultural ethyl alcohol.

Key Words : Turkish raki, volatile compounds, esters, aldehydes, higher alcohols, trans-anethole

TEŞEKKÜR

Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan, araştırmalarım ve tezimin yazımı süresince yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Turgut Cabaroğlu'na, jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren sayın hocalarım Prof. Dr. Ahmet Canbaş ve Prof. Dr. Filiz Özçelik'e, tezimin çeşitli aşamalarında yardımcı olan Ayşegül Karakaş ile Araştırma Görevlileri Murat Yılmaztekin ve Kemal Şen'e tezimin istatistiksel analizini gerçekleştirmemde yardımcı olan Araştırma Görevlisi Adnan Bozdoğan'a, örneklerin toplanmasında katkılarından dolayı Mey İçki San. ve Tic. A.Ş., Elda İçecek ve Enerji Hizmetleri San. ve Tic. A.Ş. ile Burgaz Alkollü İçkiler San. ve Tic. A.Ş.'ye ve tüm öğrenim hayatım boyunca maddî, manevî büyük fedakârlıklar yaparak benim bu noktaya gelmemi sağlayan anneme, babama ve abime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Rakı Üretimi.....	4
2.2. Rakıda Bulunan Uçucu Bileşikler ve Bunların Genel Özellikleri	7
2.2.1. Alkol Fermantasyonu Sırasında Oluşan Uçucu Bileşikler.....	7
2.2.1.1. Etil Alkol.....	10
2.2.1.2. Metil Alkol.....	11
2.2.1.3. Yüksek Alkoller	12
2.2.1.4. Esterler	15
2.2.1.5. Aldehitler	17
2.2.2. Anasondan Kaynaklanan Uçucu Bileşikler.....	19
2.3. Rakı ve Benzeri Alkollü İçkilerde Uçucu Bileşiklerin Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	20
3. MATERYAL VE METOT	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Hammadde	28
3.1.2. Uçucu Bileşik Standartları	29
3.1.3 Analizlerde Kullanılan Araç ve Gereçler.....	30

3.1.4. Kimyasal Maddeler	31
3.2. Metot	31
3.2.1. Genel Analizler	31
3.2.1.1. Yoğunluk.....	31
3.2.1.2. Alkol.....	31
3.2.1.3. Uçar Asit	31
3.2.1.4. Toplam Şeker	32
3.2.1.5. Furfural.....	32
3.2.2. Gaz Kromatografisi İle Yapılan Analizler	33
3.2.2.1 Metanol ve Uçucu Bileşiklerin Analizi.....	33
3.2.2.1.(1) Gaz Kromatografisi Koşulları	33
3.2.2.1.(2) Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi	34
3.2.2.1.(3) Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	36
3.2.2.1.(4) Hesaplama	37
3.2.2.2. Trans-anetol ve Estragol Analizi.....	37
3.2.2.2.(1) Gaz Kromatografisi Koşulları	38
3.2.2.2.(2) Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi	38
3.2.2.2.(3) Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	39
3.2.4. İstatistiksel Değerlendirme	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	41
4.1. Rakıların Genel Bileşimleri.....	41
4.1.1. Alkol.....	41
4.1.2. Yoğunluk.....	41
4.1.3. Toplam Şeker	43
4.1.4. Uçar Asit	44
4.1.5. Furfural.....	45
4.2. Rakıların Uçucu Bileşik Miktarları	45
4.2.1. Asetaldehit	45
4.2.2. Asetal	49
4.2.3. Metil Asetat.....	50

4.2.4. Etil Asetat.....	50
4.2.5. Metanol	52
4.2.6. 2-bütanol	53
4.2.7. n-propanol	54
4.2.8. İzobütanol.....	55
4.2.9. n-bütanol	56
4.2.10. Aktif Amil Alkol (2-metil-1-bütanol)	57
4.2.11. İzoamil Alkol (3-metil-1-bütanol).....	58
4.3. Rakıların Toplam Uçucu Bileşikleri	59
4.3.1. Toplam Aldehit	59
4.3.2. Toplam Ester	61
4.3.3. Toplam Yüksek Alkol.....	61
4.3.4. Toplam Uçucu Madde.....	63
4.4. Anason Kaynaklı Uçucu Bileşikler.....	64
4.4.1. Trans-anetol	64
4.4.2. Estragol	66
5.SONUÇ.....	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	76
EKLER.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü
GC	: Gaz Kromatografisi
MS	: Kütle Spektrometresi
mA	: Mutlak Alkol

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Etil Alkol, Metil Alkol ve Bazı Uçucu Bileşiklerin Toksisiteleri.....	9
Çizelge 3.1. Araştırmada Kullanılan Rakı Örnekleri	28
Çizelge 3.2. Standartların Özellikleri.....	30
Çizelge 3.3. Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanları	34
Çizelge 3.4. Uçucu Bileşiklerin Kalibrasyon Verileri	36
Çizelge 3.5. Trans anetol ve Estragolün Kalibrasyon Verileri.....	39
Çizelge 4.1. Rakı Örneklerinin Genel Bileşimleri.	42
Çizelge 4.2. Rakıların Maksimum-Minimum ve Ortalama Uçucu Bileşik Miktarları ve Standart Sapmaları	47
Çizelge 4.3. Rakıların Toplam Uçucu Madde Miktarları	60
Çizelge 4.4. Rakıların Eteri Yağ Bileşimi.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Rakı Üretim Aşamaları	5
Şekil 2.2. Fermantasyon Sırasında, Mayalar Tarafından Oluşturulan Önemli Uçucu Bileşikler	8
Şekil 2.3. Alkol Fermantasyonu Ürünleri	10
Şekil 2.4. Elrich Reaksiyonu İle Yüksek Alkol Oluşumu.....	13
Şekil 2.5. Elrich Reaksiyonu İle İzoamil Alkolün Oluşumu.....	13
Şekil 2.6. Kimyasal Yolla Etil Asetat Oluşumu.....	16
Şekil 2.7. Biyokimyasal Yolla Etil Asetat Oluşumu.....	16
Şekil 3.1. Uçucu Bileşik Standartlarına Ait Kromatogram.....	35
Şekil 3.2. Estragol ve Trans anetol Standartlarına Ait kromatogram.	39
Şekil 4.1. Rakıların Şeker Miktarları.	43
Şekil 4.2. Rakıların Uçar Asit Miktarları	44
Şekil 4.3. Rakıların Asetal Miktarları	49
Şekil 4.4. Rakıların Etil Asetat Miktarları	51
Şekil 4.5. Rakıların Metanol Miktarları	53
Şekil 4.6. Rakıların n-propanol Miktarları.....	55
Şekil 4.7. Rakıların İzobütanol Miktarları	56
Şekil 4.8. Rakıların Aktif Amil Alkol Mikktarları.....	58
Şekil 4.9. Rakıların İzoamil Alkol Miktarları	59
Şekil 4.10. Rakıların Toplam Yüksek Alkol Miktarları.....	62
Şekil 4.11. Rakıların Toplam Uçucu Madde Miktarları	633
Şekil 4.12. Rakıların Trans anetol Miktarları.....	66
Şekil 4.13. Rakıların Estragol Miktarları	67

1. GİRİŞ

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 eskitilmeyen damıtık bir alkollü içkidir. Rakı adının bir görüşe göre razaki cinsi üzüm çeşidinden, başka bir görüşe göre ise Orta-Doğu ülkelerinde kullanılan ve Arapça’da “terleten” anlamına gelen arak kelimesinden geldiği tahmin edilmektedir (Fidan ve Şahin, 1983). Günümüzde Irak’ın Kerkük bölgesinde damıtılarak elde edilen ve anasonla aromatize edilen alkollü içkiye “Arak” denilmektedir. Ancak arak ile rakının gerek üretim yöntemi gerekse duysal özellikleri bakımından benzerliği yoktur. Rakı benzeri anasonlu damıtık içkiler, Türkiye dışında Orta-Doğu ülkeleri, Balkanlar ile Fransa, İtalya, Yunanistan, Kıbrıs gibi çeşitli Akdeniz ülkelerinde değişik yöntemlerle yapılıyor olsa da ülkemizde üretilen rakıya nazaran gerek bileşim gerekse duysal özellikler bakımından farklılıklar göstermektedir. Türk rakısının korunması ve benzerlerinden ayrılması amacıyla 1999 yılında “Menşe İşareti” tescili yapılmış ve coğrafi işaret siciline kaydedilmiştir ve bu karar Avrupa Birliği tarafından tanınmıştır. Avrupa Birliği’nin her ülkeye özgü bir ürün için verdiği bu menşe işaretini Türkiye’de içki sektöründe ilk kez rakı almıştır (Fidan ve Anlı, 2002).

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 (*Pimpinella anisum*) ile ikinci kez damıtılmasıyla Türkiye’de üretilen ve alkol oranı % 45-50 arasında değişen distile alkollü bir içkidir. Üründeki toplam alkolün en az % 65’i sumadır. Hazırlanmasında rafine beyaz şeker kullanılır ve şeker miktarı en fazla 10 g/l’dir (Anonim, 2005c).

Türkiye’nin ulusal içkisi haline gelen rakı, ülkemizde biradan sonra en çok üretilen ve tüketilen alkollü içkidir ve ülke ekonomisinde önemli yer tutar. Türkiye’de rakı üretimi toplam yüksek alkollü içki üretiminde % 80’lik bir paya sahiptir. 2004 yılı tahmini değerlerine göre Türkiye’de toplam rakı üretimi 60 milyon litredir (Karabayır, 2005; Anonim, 2005a).

Ülkemizde rakı üretimi, 2003 yılında devlet tekeli kalkıncaya kadar, Tekel Genel Müdürlüğü bünyesinde faaliyet gösteren içki fabrikalarında gerçekleştirilmiş ve “Yeni Rakı”, “Kulüp”, “Altınbaş” ve “Tekirdağ” markaları altında 4 tipte piyasaya sunulmuştur. Günümüzde ise, Tekel’in alkollü içkiler bölümünü satın alan ve aynı markalarla üretime devam eden firmaya ilaveten, üç yeni firma daha pazara girmiş ve ürünlerini “Efe Rakı”, “Burgaz Rakı” ve “Mercan Rakı” markalarıyla piyasaya sunmuşlardır. Piyasadaki rakılar üretimde kullanılan etil alkolün kaynağına ve derecesine göre 3 gruba ayrılır. Bunlar sadece üzüm suması kullanılan ve alkol derecesi % 50 olan “Altınbaş” ve “Kulüp”, yine sadece üzüm suması kullanılan ve alkol derecesi % 45 olan “Tekirdağ” ve son olarak da Türk Gıda Kodeksi Alkollü İçkiler Tebliğince izin verildiği şekilde, ürünün toplam alkol içeriğinin % 35’i kadar tarımsal kökenli etil alkol kullanılarak üretilen ve % 45 alkol içeren “Yeni Rakı”, “Burgaz Rakı”, “Efe Rakı” ve “Mercan Rakı”dır.

Devlet tekelinin kalktığı ve yeni üretici firmaların pazara girdiği bu günlerde, üretilen ve piyasaya sunulan “Türk rakılarının” kaliteleri ve Türk Gıda Kodeksi’ne uygunlukları konusu son derece büyük önem taşımaktadır.

Rakı damıtık bir alkollü içki olduğu için rakı kalitesini belirleyen temel unsurlar uçucu bileşiklerdir. Bunlar etanol, metanol, etanol ve metanol dışındaki 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, aldehitler (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

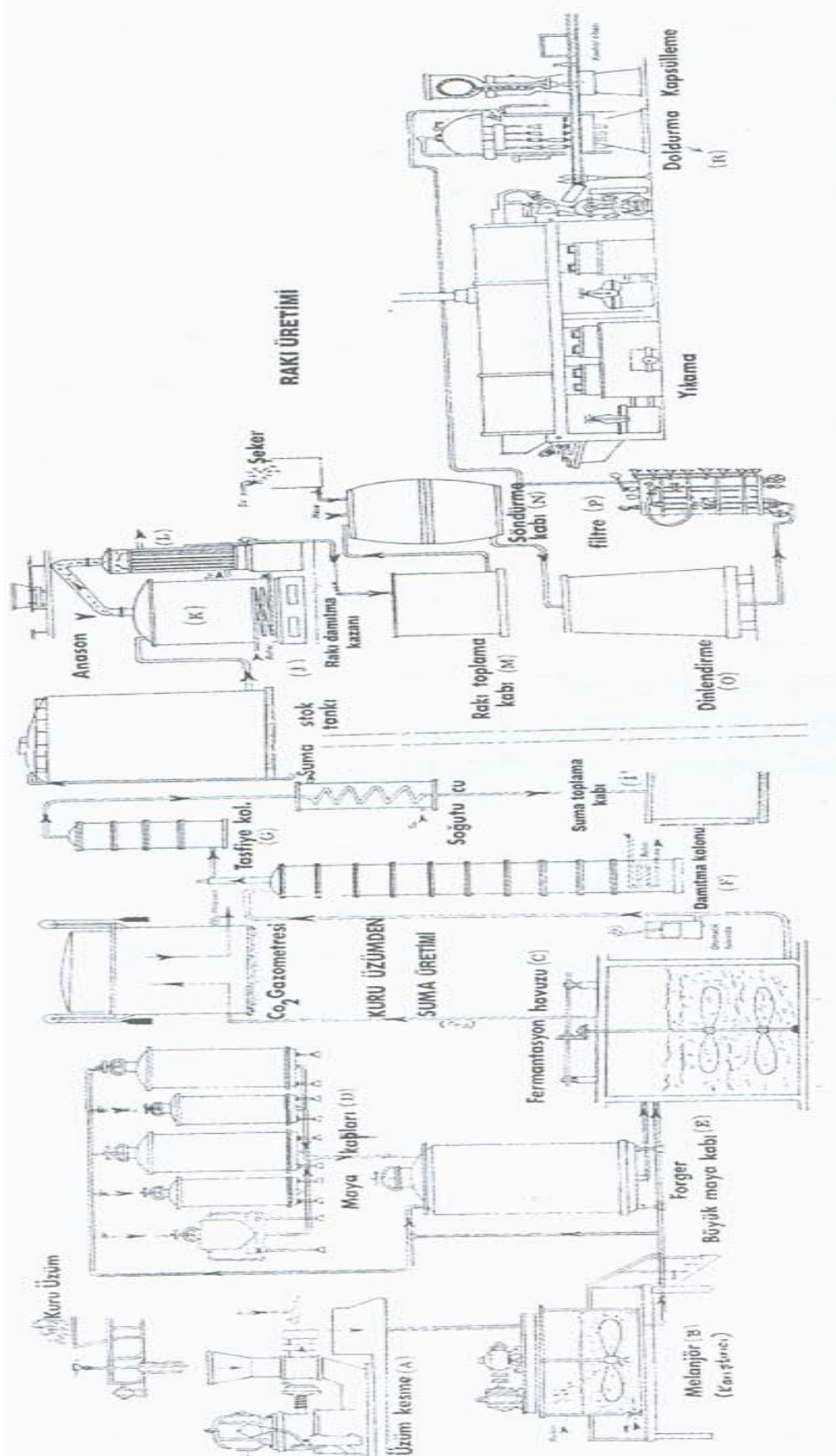
(Fidan ve Şahin, 1983; Başoğlu ve ark., 1992). Bu nedenle son üründe bu bileşiklerin miktarları sağlık açısından güvenli kabul edilen limitlerde tutulmalıdır. Üretim sırasında damıtma işlemiyle, bu bileşiklerin kaynama noktalarının farklı olmasından yararlanılarak, bileşiklerin birbirlerinden ayrılmasına 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.

Ülkemizde üretilen rakıların uçucu bileşikleri üzerine son yıllarda yapılmış araştırma sayısı son derece sınırlıdır. Tekirdağ, Efe ve Burgaz rakılarının bileşimi ve uçucu bileşikleri üzerine ise herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu araştırmada ülkemizde Yeni Rakı, Tekirdağ, Altınbaş, Kulüp, Efe ve Burgaz rakıları olmak üzere 6 farklı isim altında üretilen Türk rakılarının uçucu bileşiklerinin belirlenmesi, tüketici sağlığı ve Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne uygunluklarının saptanması ve farklı işletmelerde uçucu bileşikler bakımından ne derece standart bir üretim yapıldığının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**2.1. Rakı Üretimi**

Rakı üretiminde kullanılan hammaddeler, kuru veya yaş üzüm, melas kökenli etil alkol, anason, şeker ve sudur. Ülkemizde alkollü içkiler konusunda yazılan çeşitli kitaplardan (Fidan ve Şahin, 1983; Kılıç, 1990; Yavaş ve Rapp, 1995; Aktan ve Kalkan, 1999; Fidan ve Anlı, 2002) rakı üretimi aşağıdaki şekilde özetlenmiş ve rakı üretim aşamaları Şekil 2.1’de verilmiştir. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, kuru üzümler ilk olarak parçalama değirmenlerinden geçirilir. Bu işlem, mayşeleme sırasında şekerin suya kolay geçmesini sağlamak amacıyla yapılır. Parçalanmış üzümler melanjör adı verilen mayşeleme kazanlarına alınır. Burada melanjöre üzüm ağırlığının 4 katı kadar su ilave edilerek karıştırılır. 30 dakika içinde şıra % 15-16 ballinge gelir ve mayşe hazırlanmış olur. Fermantasyon için hazırlanan mayşe fermantasyon tankına alınır ve üzerine önceden hazırlanmış olan saf maya ilave edilir. Fermantasyonun gidişi kontrol edilerek mayşenin kuru maddesi yarıya düştüğü zaman 100 hl daha mayşe ilave edilir ve bome derecesi sıfır oluncaya kadar fermantasyona devam edilir (Fidan ve Şahin, 1983). Fermantasyon sıcaklığı 28-32 °C, süresi ise 50-60 saat kadardır ve fermantasyon sonucu elde edilen olgun mayşenin alkol derecesi % 8 düzeyindedir. Elde edilen olgun mayşe kaba tortunun dibe çökmesi için 8-10 saat dinlendirilir. Fermantasyon sonucu elde edilen % 8 alkol içeren mayşe kolonlarda damıtılarak % 93-94 alkol derecesine getirilir ve elde edilen sıvıya suma denir (Fidan ve Anlı, 2002). Elde edilen suma iyi özellikteki su ile alkol derecesi % 45’e düşürülür. Bir önceki damıtmadan kalan aporaklar, alkol derecesi ayarlanan suma, elde edilecek ürüne göre kullanılacaksa tarımsal kökenli etil etil alkol ve son olarak da litrede 80-120 g olacak şekilde 6 saat kadar önce ısıtılmış olan anason her biri beşer tonluk olan ve buharla ısıtılan geleneksel bakır imbiklere alınarak damıtma işlemi gerçekleştirilir. Damıtma 42-46 saat sürer. Damıtmada etil alkole göre daha düşük sıcaklıklarda buharlaşan asetaldehit, asetal, metil asetat, etil asetat ve metil alkolün bulunduğu baş ürün ile daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşan

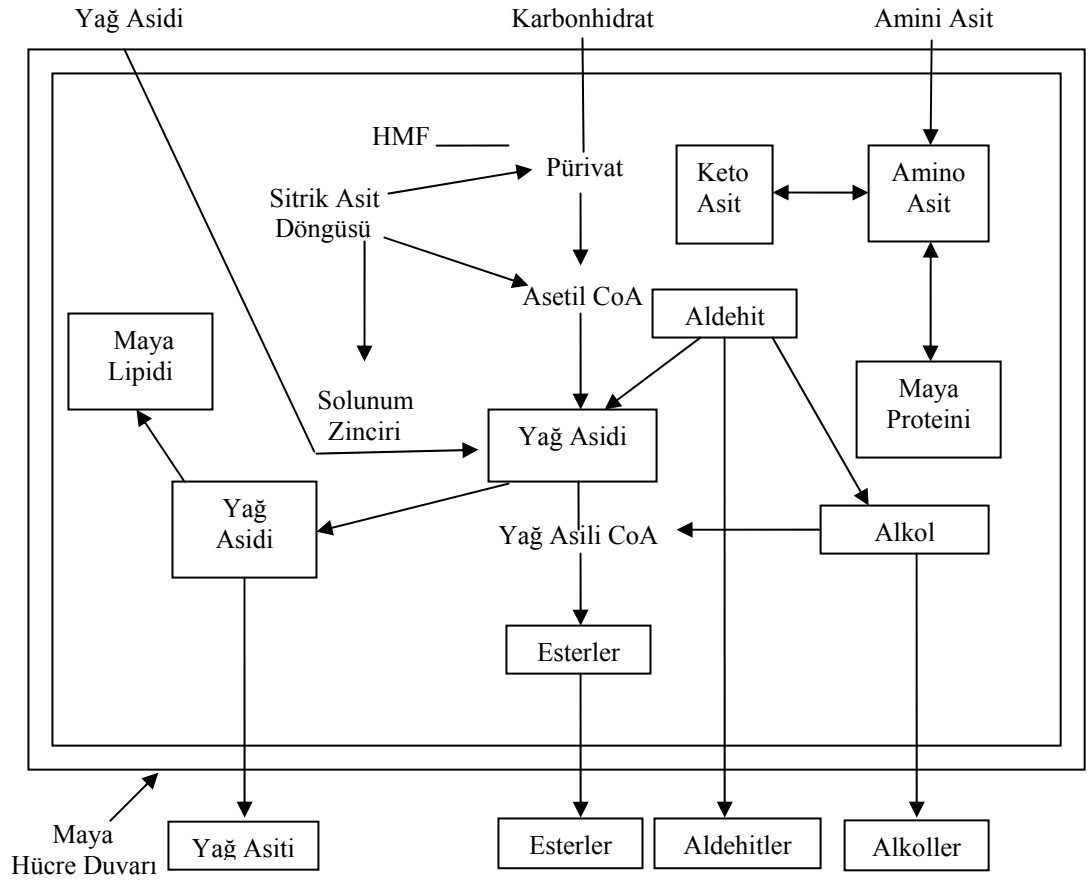


Şekil 2.1.1. Rakı Üretim Aşamaları (Fidan ve Anlı, 2002).

yüksek alkollerin (2-bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, aktif amil alkol, izoamil alkol) bulunduğu son ürün ayrılarak etil alkolce zengin orta ürün alınıp rakıya işlenir. Baş ürün keskin kokulu, süt gibi beyaz renktedir. Baş ürünün akışı damıtma başlangıcından 2 saat sonra başlar ve 6 saat sürer. Bu sırada sıcaklık 80 °C'yi geçmez. Bu kısım toplam sumanın % 10'u kadardır. Baş ürünün alınması tamamlandıktan sonra orta ürün alınmaya başlanır. Bu kısmın alınmasında ısı ve alkol derecesinin yanında koku ve tatta önemli rol oynar. Orta ürünün alınması yaklaşık 31 saat sürer, sıcaklık 85-91 °C arasındadır. Orta ürün toplam sumanın % 62-64'ü kadardır ve % 79-81 alkol içerir. Koku ağırlaşır ısı derecesi yükselmeye, alkol derecesi % 75-78'e düşmeye başlayınca son ürün alınmaya başlanır. Akış süresi 6-7 saattir, tüm ürünün yaklaşık % 24-25'i kadardır. Elde edilen aporaklar bir sonraki taze sumaya eklenmek üzere karıştırılır. Aporaklar % 45-50 alkol içerir (Fidan ve Şahin, 1983; Kılıç, 1990). Elde edilen orta ürün sulandırılarak üretilecek rakı tipine göre % 45-50 alkol içeriğine getirilir ve bu işleme söndürme denir. Söndürme sırasında rakılara 4-6 g şeker ilave edilir. Rakı, dinlendirilen bir içki olmasa da biraz olsun olgunlaşması, yumuşaması ve anasonla alkolün uyum sağlaması için 30-120 gün dinlendirilir. Dinlendirilen rakı son olarak filtreden geçirilerek şişelenir (Yavaş ve Rapp, 1995; Aktan ve Kalkan, 1999).

2.2. Rakıda Bulunan Uçucu Bileşikler ve Bunların Genel Özellikleri**2.2.1. 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 2.2’de görüldüğü gibi fermantasyon sırasında maya hücre duvarı içerisinde biyokimyasal reaksiyonlara uğrayarak uçucu bileşiklerin oluşturulmasında temel rol oynamaktadır. Fermantasyon koşulları ve fermantasyon sıvısı bileşimindeki farklılıklar 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 2.1’de etil alkol, metil alkol ve bazı uçucu bileşiklerin toksisiteleri verilmiştir.



Şekil 2.2. Fermantasyon Sırasında, Mayalar Tarafından Oluşturulan Önemli Uçucu Bileşikler (Berry ve Slaughter, 2003).

Çizelge 2.1. Etil Alkol, Metil Alkol ve Bazı Uçucu Bileşiklerin Toksisiteleri (Anonim, 2005b).

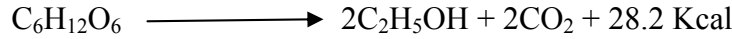
Bileşik	
Etil Alkol	LD ₅₀ (dermal tavşan) : > 20000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : > 6200 mg/kg
Asetaldehit	LD ₅₀ (oral, sıçan) : > 661 mg/kg
Asetal	LD ₅₀ (dermal, tavşan) : 5000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 4570 mg/kg
Metil Asetat	LD ₅₀ (dermal, tavşan) : >2000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : >5000 mg/kg
Etil Asetat	LD ₅₀ (dermal, tavşan) : 18000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 5620 mg/kg
Metil Alkol	LD ₅₀ (oral, sıçan) : 5628 mg/kg LDL ₀ (oral, insan) : 143 mg/kg
n-propanol	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	LD ₅₀ (dermal, tavşan) : 2000 mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan) : 2830 mg/kg
n-bütanol	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

LD₅₀ : Deneklerin % 50'sini öldüren doz.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°C ve kaynama noktası da 78.3°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 2.3'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 2.3. Etil Alkol Fermantasyonu (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

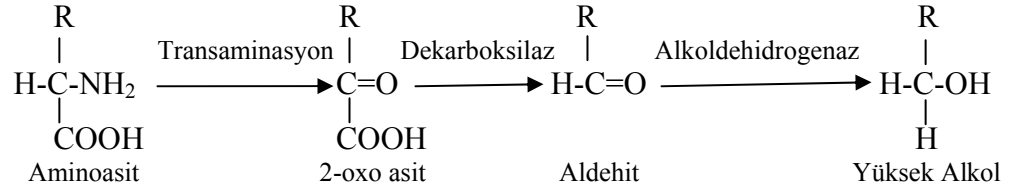
CH₃OH kimyasal formülüyle bilinen metanol oda sıcaklığında renksiz, akışkan bir sıvı olup hoş olmayan koku ve yakıcı bir tada sahiptir. Metil alkolün yoğunluğu 0.79 g/cm³, molekül ağırlığı 32.04 g/mol, erime noktası -95 °C, kaynama noktası ise 64.5 °C'dir. Bilindiği gibi metil alkol toksik ve sağlığa zararlı bir maddedir. Aşırı dozda alındığında körlüğe ve ölümlere neden olur. Öldürücü doz olarak 50-75 g verilmekte ise de 11.5 g'da bile ölüm saptanmıştır. Metanol vücutta önce formaldehite okside olur ve sonra formik aside dönüşür. Bu, kanın ve doku sıvısının bikarbonat oranını düşürerek aşırı oksitlenmesine yol açar ve asitliğin yükselmesiyle de hücre fonksiyonu bozulur, merkezi sinir sistemi etkilenir ve aşırı durumlarda ölüme kadar gider (Cabaroğlu, 2004; Anonim, 2005b).

Damıtık alkollü içkilerde bulunan metanol fermentasyon 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 fermentasyona tabi tutulduklarından; kabuk çekirdek ve saptta bulunan çözünebilir pektik maddeler sırada 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). Fermentasyon 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 fermentasyon ürünü metanol içeriği bakımından zengin olur (Cabaroğlu, 2004).

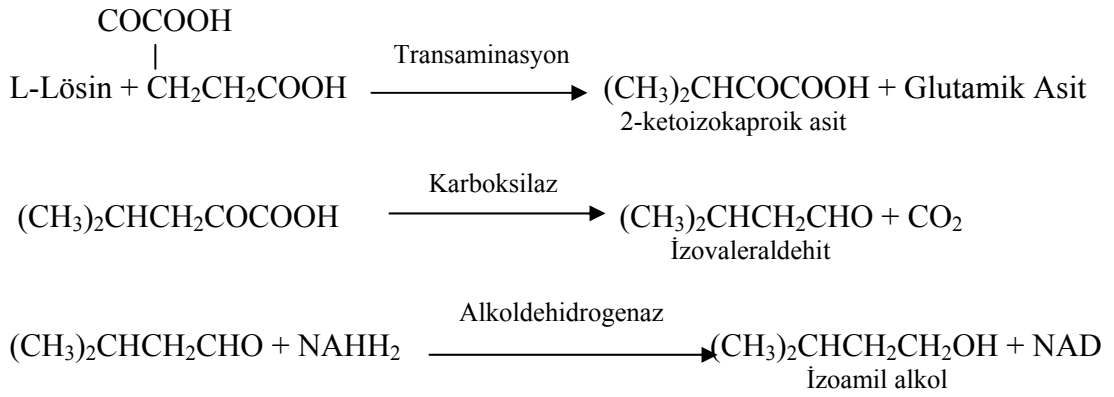
“Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakıda metanol miktarı hacmen % 100 alkolün hektolitresinde 150 gramdan fazla olmamalıdır (Anonim, 2005c). Avrupa Birliği yüksek alkollü içkiler standardına göre ise metanol miktarı şaraptan elde edilen damıtık alkolde 200 g/hl mA'yı, üzüm cibresinden 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), İzomilal醇 (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 grubu transaminasyona uğrar ve keto asit oluşur. Daha sonra keto asit aldehide dönüşmek üzere dekarboksile olur. Oluşan aldehit indirgenir ve yüksek alkol ortaya çıkar (Şekil 2.4 ve 2.5). 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).



Şekil 2.4. Elrich Reaksiyonu İle Yüksek Alkol Oluşumu (Dickinson, 2003)



Şekil 2.5. Elrich Reaksiyonu İle İzoamil 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 $0.041\text{-}0.082 \text{ mg/100 ml}$ '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 algılanma eşik değeri $0.57\text{-}4 \text{ mg/100 ml}$ 'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

İzobütanol

Fermantasyon bütıl alkolü, izobütıl alkol, 2-metil-1-propanol, izopropil karbinol, 1-hidroksimetilpropan olarak da bilinir ve kapalı formülü C_4H_9OH 'dır. Yoğunluğu 0.802 g/cm^3 , molekül ağırlığı 74.12 g/mol , erime noktası $-108 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası ise $108 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Su, etil alkol ve eterde çözünür. İzobütanol renksiz, akıcı olup keskin, hoş ağıtmeyen alkol ve şarap kokusunda olup algılanma eşik değeri $0.036\text{-}0.33 \text{ mg/100 ml}$ 'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

n-bütanol

1-bütanol, bütıl alkol, bütan-1-ol olarak da bilinir ve kapalı formülü C_4H_9OH 'dır. Yoğunluğu 0.808 g/cm^3 , molekül ağırlığı 74.12 g/mol , erime noktası 89

°C, kaynama noktası ise 117.7 °C'dir. N-bütanol, renksiz, sıvı, amil ve etil alkol kokularında, kuru ve yakıcı tattadır. Algılanma eşik değeri 0.05-50 mg/100 ml'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

Aktif amil alkol

2-metil-1-bütanol, olarak da bilinir ve $C_5H_{11}OH$ kapalı formülüne sahiptir. Yoğunluğu 0.82 g/cm^3 , molekül ağırlığı 88.15 g/mol , erime noktası -70 °C , kaynama noktası ise $127-129 \text{ °C}$ 'dir. Su, etil alkol ve eterde çözünür. Renksiz, sıvı ve etil alkol kokusundadır (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

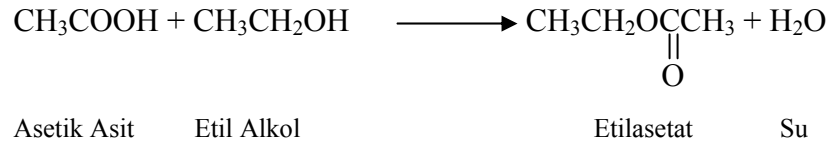
İzoamilalkol

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. Amil alkol yani 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 oluşmaktadır (Berry ve Slaughter, 2003; Guyman, 1970). İzoamilalkolün yoğunluğu 0.81 g/cm^3 , molekül ağırlığı 88.15 g/mol , erime noktası -117 °C , kaynama noktası ise $130-131 \text{ °C}$ 'dir. Su ve organik çözücülerde çözünür. İzoamilalkol, fuzel yağı ve karakteristik keskin viski kokusunda olup tiksindirici bir tada sahiptir. Algılanma eşik değeri 0.025-0.41 mg/100 ml'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

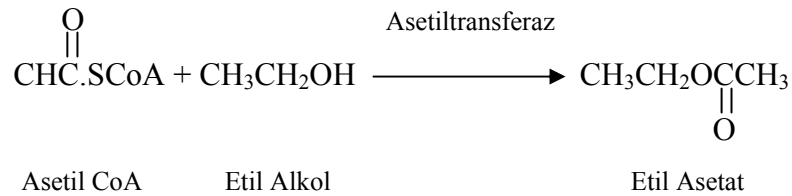
2.2.1.4. Esterler

Esterler damıtık alkollü içkilerin aromaları üzerine etkili olan en önemli bileşiklerdir. Bunlar içerisinde yüksek miktarlarda bulunan etil asetat ve metil asetat damıtık alkollü içkiye buke verir. Bir içkiyi karakterize etmek için, bütün unsurlarını belirlemek yerine başlıca unsurlarını belirlemek, içkinin kalitesi hakkında fikir vermeye yetebilir. Bu unsurlardan birisi de etil asettattır (Başoğlu ve ark., 1992).

Esterler kimyasal ve biyokimyasal yollarla meydana gelirler. Şekil 2.6’da gösterilen kimyasal yol, yani alkol ve asit arasındaki basit ve kondensasyon reaksiyonu ile oluşum, oldukça yavaştır. Bu nedenle esterler çoğunlukla maya tarafından biyokimyasal yolla üretilirler. Esterler maya hücresi içinde Şekil 2.7’de görüldüğü gibi alkol ve asetil-CoA arasında meydana gelen ve çeşitli enzimler tarafından katalizlenen reaksiyonlar sonucunda oluşurlar (Erten ve Canbaş, 2003; Dufour ve ark., 2003). Fermantasyon boyunca asetat esterlerinin *Saccharomyces cerevisiae* tarafından oluşumunu katalizleyen enzim, alkol asetil transferaz enzimidir (Plata ve ark. 2003).



Şekil 2.6. Kimyasal Yolla Etil Asetat Oluşumu (Fidan ve Şahin 1983).



Şekil 2.7. Biyokimyasal Yolla Etil Asetat Oluşumu (Lewis ve Young 2002).

Etil Asetat

Etil asetat $C_4H_8O_2$ kapalı formülüne sahiptir ve molekül ağırlığı 88.11 g/mol, yoğunluğu 0.898 g/cm³, 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 çözgen 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 asetatta en yüksek konsantrasyona sahip esterdir (Lewis ve Young 2002).

Metil Asetat

Asetik asit metil esteri, metil etanoat olarak da bilinir. $C_3H_6O_2$ kapalı formülüne sahiptir. Yoğunluğu 0.93 g/cm³, molekül ağırlığı 74.08 g/mol, erime noktası -98 °C, kaynama noktası ise 57.5 °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^3 , molekül ağırlığı 44.05 g/mol , erime noktası $-123 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası ise $20.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Su ve etil alkolde çözünür. Algılanma eşik değeri $0.00007\text{-}20 \text{ mg/100 ml}$ 'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b).

Asetaldehit rakılarda bulunan en önemli aldehittir. Damıtık alkollü içkilerin toplam aldehit içeriğinin % 90'ını oluşturur. Bu nedenle literatürde asetaldehit miktarı damıtığın toplam aldehit içeriğine denk olarak kabul edilir (Nykanen ve Nykanen, 1991). Asetaldehit etil alkol ve asetatların oluşumunda görev alır bu nedenle de kilit bir bileşiktir (Boulton ve Quain, 2001).

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 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 (Boulton ve Quain, 2001; 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 içkilerde 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/cm^3 , molekül ağırlığı 118.18 g/mol , erime noktası -100

°C, kaynama noktası ise 102 °C'dir. Keskin, otsu, hoş 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. 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. Türkiye'de üretilen anasonların başlıca iki tipi Çeşme ve Tefenni anasonları olup, önemli üretim merkezleri Çeşme, Acıpayam, Tefenni ve Elmalı ilçeleridir (Fidan ve Şahin, 1983). Anasonun ısıtıcı, hazmı kolaylaştırıcı, ağrıları dindirici ve şişkinlik giderici özellikleri vardır. Anason % 1.3-3.7 oranında eteri yağ içerir. Bu eteri yağın da en az % 78-95'i ana bileşen olan trans-anetoldür (Arslan ve ark., 2004). Türk rakısı, Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliğine göre en az 0.8 g/l anetol içermelidir (Anonim, 2005c). Anason eteri yağında trans-anetol dışında estragol, linalol, α -terpineol, cis-anetol, metil öjenol, anisaldehit, anisik asit ve anisil alkol de bulunmaktadır (Arslan ve ark., 2004). Anason eteri yağında bulunan bu bileşiklerden trans-anetol ve estragol rakılarda bulundukları miktarlar nedeniyle rakı kalitesinde etkili bileşiklerdir. Eteri yağda bulunan diğer bileşikler ise rakılarda ya iz miktarlarda bulunur ya da hiç bulunmazlar (Karaali ve Başoğlu, 1995; Anonim, 1997).

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/cm³, kaynama noktası 234-239.5 °C, erime noktası ise 21 °C'dir (Burdock, 2002). Suda çözünmezken diğer organik çözücülerde çözünür. Anetol oda sıcaklığında katı olup, kar beyazı yaprakçık ve pulcuklar halindedir. Eteri yağdan soğutma ile izole edilebilir, ışık ve hava ortamında oksitlenerek anisaldehit ve anason asidini oluşturur

(Fidan ve Şahin, 1983). Baharatımsı ve karakteristik anason kokusunda olup şekerli bir tattadır (Fidan ve Anlı, 2002). Algılanma eşik değeri 1.5 mg/100 ml ve bu konsantrasyonda şekerli, anason ve likörüksü tattadır (Burdock, 2002).

Estragol

4-alilanol, p-alilanol ve kavikol metil eter olarak da bilinir. $C_{10}H_{12}O$ kapalı formülüne sahiptir ve molekül ağırlığı 148.20 g/mol'dür. Yoğunluğu 0.968 g/cm³, kaynama noktası 216 °C'dir. Estragol, renksiz ve oda sıcaklığında sıvı bir bileşiktir. Anetolden farklı bir şekilde anasonu hatırlatan şekerli bir tattadır (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 ve diğer damıtık içkilerdeki yüksek alkoller ve esterler üzerine gaz kromatografisi ile yaptığı araştırmada metil alkol miktarının en az cinde ve en çok iyi rakıda olmak üzere 10.9- 291.7 g/hl olduğunu bildirmiştir. Araştırmacı ayrıca iyi rakıda yüksek alkollerin miktarının (1260 g/hl) çok fazla olduğunu, esterlerden ise etil asetat, bütil asetat ile izoamilasetat'ın belirlendiğini açıklamıştır. Asetik asit Tek rakısında bulunmayıp kanyakta ise 62.6 g/hl olarak bulmuştur. Araştırmacı; kimyasal yöntemle belirlenen asetaldehidin ise tamamının serbest halde olup kanyakta 119.0 g/hl, rakılarda 38.5-116.6 g/hl, votkada 5.7 g/hl, cinde 9.2 g/hl olduğunu saptamıştır. Ayrıca fermantasyon yoluyla üretilen damıtık alkollü içkilerde bulunan metanolün, 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 içkileri üzerine bir araştırma yapmışlar ve benzer yabancı içkilerle karşılaştırmışlardır. Yüksek alkol içeriği bakımından örnekler arasında büyük farklar olmadığını bildirmişlerdir. Çalışmada rakılardaki metanol miktarının 0.067-0.252 ml/100 ml mA düzeylerinde

bulunduğunu, karşılaştırma için analizi yapılan Yunanistan ve Bulgaristan rakılarında ise metanolün 0.0053-0.050 ml/100 ml mA düzeylerinde bulunduğunu bildirmişler ve bu oranların çok düşük olduğu vurgulamışlardır.

Dagher ve Ruhayyum (1975), rakı benzeri bir içki olan arak üzerine bir çalışma yapmışlar ve 16 farklı üreticiye ait olan Lübnan arak örneklerindeki metanol ve yüksek alkol içeriklerini incelemişlerdir. Çalışmada toksik etkisi nedeniyle metanol üzerinde önemle durulmuş ve oluşan metanolün miktarı üzerinde pektin ve pektolitik enzimlerin etkili olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar örneklerin metanol içeriğini 6-75 g/hl, yüksek alkollerden propanolü 9.4-21 g/hl, izobütanolü 8.4-43.8 g/hl, amilalkolü 8.6-124 g/hl düzeylerinde bulmuşlardır. Bileşimdeki bu büyük farklılıkların sıcaklık, havalandırma gibi fermantasyon koşullarından ve özellikle damıtma işleminden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Şahin ve Özçelik (1982), damıtık alkollü içkilerimizin bileşimini belirlemek amacıyla fabrikalardan sağladıkları 9 suma ve 11 içki ispiertosu ile 11 içkiyi incelemişlerdir. Çalışmalarında inceledikleri bir Altınbaş, bir Kulüp ve beş Yeni Rakı örneğinin yüksek alkol içeriklerinin 36.2-122.7 g/hl arasında değiştiğini ve farklı işletmelerin ürettikleri rakıların çok farklı miktarlarda yüksek alkol içerdiğini, metanol içeriklerinin 26.5-57.2 g/hl arasında değiştiğini ve bu miktarların sağlığa zararlı sınırların altında bulunduğunu, ester içeriklerinin ise 4.4-19.8 g/hl düzeylerinde bulunduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca gelecekte ihraç olanaklarının da dikkate alınarak ülkemize özgü rakı üretimine daha büyük özen gösterilmesi gerektiğini ve rakının bileşiminin işletmeler ve partiler için tekdüze bir duruma getirilmesi gerektiğini vurgulamışlardır.

Pasin (1985), Türk rakısı ile benzer diğer yabancı alkollü içkilerin metanol, etilasetat ve fuzel yağlarının miktarlarını karşılaştırmıştır. Türk rakısının metanol içeriğinin 0.067-0.252 ml/100 ml M. A. arasında, diğer yabancı rakı benzeri içkilerin ise 0.0053-0.050 ml/100 ml M. A. arasında değiştiğini ve yine Türk rakısında etilasetatın 14-125 mg/l, fuzel yağının 266-500 mg/l, benzer yabancı ürünlerde ise etilasetatın 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 "ouzo" nun karakteristik aromasını ve lezzetini anason

çekirdeğinin başlıca bileşeni olan anetolün oluşturduğunu belirtmiş ve çalışmasında iki farklı “ouzo” örneğini uçucu bileşikleri bakımından incelemiştir. Araştırmacı örnekleri freon 11 ile ekstrakte etmiş ve daha sonra da elde ettiği ekstraktı konsantre ettikten sonra uçucu bileşikleri gaz kromatografisi ile belirlemiştir. Araştırmacı birinci örneğin alkol içeriğini % 42 (h/h), etil asetat içeriğini iz miktarda, estragol ve anetol içeriğini ise sırasıyla toplam uçucu bileşiklerin % 1.06’sı ve % 93.18’i olarak belirlerken, diğer örnekte ise alkol içeriğini % 46 (h/h), etil asetatı iz miktarda, estragol ve anetolü ise toplam uçucu bileşiklerin % 1.66’sı ve % 95.90’ı olarak tespit etmiş ve bu farklılıkların kullanılan materyalin hem kalitesinin hemde miktarının farklılığından kaynaklandığını belirtmiştir.

Profumo ve ark. (1988), geleneksel bir İtalyan damıtık alkollü içkisi olan 20 “grappa” örneğinin uçucu bileşiklerini GC ve HPLC ile belirlemişlerdir. Araştırmacılar asetaldehit 35-145 g/hl mA, metanolü 120-740 g/hl mA, etil asetatı 25-190 g/hl mA, n-propanolü 35-51 g/hl mA, n-bütanolü 25-220 g/hl mA, i-bütanolü 46-101 g/hl mA ve amil alkolü 185-261 g/hl mA düzeylerinde belirlemişlerdir.

Nykanen ve Suomalainen (1989), kullanılan maya suşuna göre oluşan yağ asidi esterlerinin farklılık gösterdiğini, esterlerin oluşmasında fermantasyon sıcaklığı ve pH’nın da etkili olduğunu, izoamil asetat, izobütil asetat, etil bütirat ve hekzil asetat gibi meyvemsi esterlerin düşük fermantasyon sıcaklığında oluştuğunu belirtmişlerdir.

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

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

Versini ve ark. (1991), grappanın uçucu bileşiklerinin üzüm çeşidine, yıllandırma süresine, damıtma teknolojisi ve yöntemine 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 % 39-60 düzeyinde, metil alkolü ise 0.12-0.92 ml/100 ml mA düzeyinde bulurlarken, 1-propanolü 18.5-117.5 mg/100ml mA, 2-bütanolü 1.0-212.0 mg/100ml mA, 2-metil-1-propanolü 25.5-119.0 mg/100ml mA, 1-bütanolü 0.9-7.5 mg/100ml mA, 2-metil-1-bütanolü 19.0-95.0 mg/100ml mA, 3-metil-1-bütanolü 65.0-377.0 mg/100ml mA, asetaldehidi 2.0-540.0 mg/100ml mA, etil asetatı 4.50-529 mg/100ml mA düzeylerinde belirlemişlerdir. Araştırmacılar örneklerin uçucu bileşikler bakımından bu kadar farklılık göstermesini coğrafi ve çevresel koşullar, cibre fermantasyonu, imalathane koşulları, damıtma tekniği gibi kriterlerden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

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.

Yavaş ve ark. (1991), triklor-flor metan çözgeni ile sıvı-sıvı ekstraksiyon sonucu ve polar ve GC-MS kullanarak Yeni Rakı, Kulüp ve Altınbaş rakılarında 60'tan fazla bileşiği tanımlamışlardır. Araştırmacılar Yeni Rakı, Kulüp ve Altınbaş rakılarının benzer aroma maddelerine sahip olduklarını ve sadece kantitatif yönden birbirlerinden ayrılacaklarını belirtmişlerdir. Bunlar arasında anason tohumunun tipik bileşiklerinin yanı sıra kuru ve yaş üzüm gibi hammaddelerin karakteristik özelliklerini taşıyan bileşiklerin de bulunduğunu bildirmişlerdir.

Baçoğlu ve ark. (1992), suma ve rakıların metanol ve yüksek alkol içeriği üzerine yaptıkları çalışmada; sumanın, metanol, asetaldehit ve yüksek alkol içeriklerinin normal sınırlar içerisinde olduğunu saptamışlardır. Çalışmalarında geleneksel yolla üretilen, TÜBİTAK ile birlikte ortak olarak geliştirdikleri yöntemle üretilen ve ithal anason esansı ile üretilen rakılarda gaz kromatografik yöntemle asetaldehit, metil ve etil asetat, metanol ve yüksek alkol miktarlarını saptamışlardır. Rakı örneklerinin yüksek alkol miktarlarını birbirine yakın bulmuşlar fakat geleneksel yolla üretilen rakının metanol 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 en yüksek bulmuşlardır.

Varram ve Sutherland (1994), brendinin 546'dan fazla aroma maddesi ile en kompleks aromaya sahip bir distile alkollü içki olduğunu, aktif aroma bileşiklerinin en önemli kaynağının fermantasyon olduğunu, ancak hammadde kalitesinin de buna önemli etkide bulunduğunu bildirmişlerdir. Brendinin en önemli yüksek alkollerinin 3-metil-1-bütanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-bütanol ve n-propanol olduğunu, bu yüksek alkollerin brendide her zaman bulunduğunu ve yüksek konsantrasyonlarının buke ve kaliteye olumsuz etki yaptığını bildirmişlerdir. Metanolün sadece düşük miktarlarda bulunduğunu, 2-bütanol ve n-bütanolün kaliteli brendilerde bulunmadığını, etil asetatın ise tüm brendilerde bulunduğunu, bunun yanında etil, hekzil, izopentilmiristatin aromadan sorumlu en önemli esterler olduğunu belirtmişlerdir.

Karaali ve Başoğlu (1995), anason çekirdeği ve anason çekirdeği esansiyel yağının özellikleri ve rakıda bu esansiyel yağın direkt kullanımının uygunluğu üzerine bir araştırma yapmışlardır. Araştırma sonucunda anason tohumu esansiyel yağının direkt 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 damıtlıklarına 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), yaptıkları çalışmada; Altınbaş, Kulüp, Yeni Rakı ile löwenmilch, pernod ve ouzo örneklerinin, GC ve GC-MS kullanarak, metanol, yüksek alkol ve ester içeriklerini belirlemişler ve örnekleri birbirleriyle kıyaslamışlardır. En düşük metanol miktarının pernodda (12mg/100ml mA), en

yüksek metanol miktarının ise löwenmilchde (134 mg/100ml mA) olduğunu belirlemişlerdir. Türk rakısında n-propanol miktarı 30-45 g/hl mA arasında değişmekteyken yabancı örneklerde miktar daha yüksek bulunmuştur. Türk rakılarında izobütanol ve amil alkolün birbirlerine yakın düzeylerde bulunduğunu, diğer örneklerde ise oldukça düşük miktarlarda bulunduğunu belirtmişlerdir.

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, metanol miktarlarını belirlemişlerdir. Tekel üretimi rakılarda metanol miktarını 78.24-117.37 g/hl mA, boğma rakılarda ise 31.99-307.47 g/hl mA değerleri arasında saptamışlardır. Sonuç olarak, araştırmacılar, tekelin ürettiği rakılarda metanol miktarı açısından farklılık olmadığına, bunun yanında boğma rakılarda ise metanol miktarlarının hem tekel rakılarından birkaç kat fazla olduğu hem de kendi aralarında oldukça farklılıklar gösterdiğini bildirmişlerdir.

Kelly ve ark. (1999), alkollü içkilerde uçucu bileşiklerin GC ile belirlenmesi metodu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmaya 8 ülkeden 31 laboratuvar katılmıştır ve uçucu bileşiklerin tayininde değişik kolon ve koşullar denenmiştir. Araştırmacılar analizleri direkt enjeksiyonla ve iç standart yöntemine göre yapmışlar ve araştırma sonunda yüksek alkollü içkilerdeki asetaldehit, asetal, aktif amil alkol, izoamil alkol, metanol, etil asetat, n-bütanol, 2-bütanol, izobütanol ve n-propanol gibi temel uçucu bileşiklerin belirlenmesinde en iyi sonucu veren GC kolonu ve analiz koşullarını belirlemişlerdir .

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.

Arslan ve ark. (2004), Türkiye'deki farklı anason üretim yörelerinden toplanan 29 anason tohumu örneğinin uçucu eteri yağ miktarlarını ve bileşenlerini belirlemişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre anason populasyonlarının uçucu yağ

oranlarının % 1.3-3.7 arasında değiştiğini, anason uçucu yağının ana bileşeni olan trans-anetolün oranının ise % 78.63-95.21 arasında değişim gösterdiğini belirlemişlerdir.

Yaycı ve ark. (2003), 1992 ve 2001 yılları arasında Türkiye’de metanol zehirlenmesinden dolayı meydana gelen ve kayıtlara geçen 271 ölüm vakasının 29’unun kolonya ve rakı tüketiminden kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar görülen ölüm vakalarında kandaki metil alkol konsantrasyonunun 10 g/l’nin üzerinde olduğunu bildirmişlerdir.

Loukatos ve ark. (2003), farklı sıcaklıklarda immobilize hücre kullanımıyla oluşan uçucu bileşiklerin miktarları ve özellikleri üzerine bir araştırma yapmışlardır. Elde edilen damıtıkta etil alkol, metanol, asetaldehit, etil asetat, n-propanol, izobütanol ve amil alkol miktarlarını incelemişler ve damıtıktaki uçucu bileşiklerin çeşit ve miktarlarının fermantasyon sıcaklığıyla yakın bir ilişkisi olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar 16 °C’de selülozik materyal kullanılarak üretilen damıtığın amil alkol içeriğinin oldukça düşük olduğunu ve bu uygulamayla elde edilen damıtığın oldukça hoş bir aromaya sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Soufleros ve ark. (2004), dutun fermantasyonuyla elde edilen damıtık alkollü bir Yunan içkisi olan “mouro” üzerine yaptıkları çalışmada; alkol, ester ve yağ asidi içeriklerini gaz kromatografisi ile incelemişlerdir. Çalışmada 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), yaptıkları çalışmada alkollü içkilerdeki metanol miktarının gaz kromatografisi ile kolay ve hızlı bir şekilde, megapor kolon (CP-Wax 58 CB-30m x 0.53mm x 1.5µm) ile tespit edilebileceğini belirlemişlerdir.

Araştırmacılar metanolün vücutta 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, buna rağmen alkollü içki sanayinde ucuz ve kolay elde edilebilir olması nedeniyle kullanıldığını bildirmişler ve metanol miktarının bu kolonla doğru ve hızlı bir şekilde tespit edilebileceğini vurgulamışlardır.

Apostolopoulou ve ark. (2005), şarapçılık pres artığından üretilen distile alkollü yunan içkisi olan “tsipouro” üzerine yaptıkları bir çalışmada; ticari olarak üretilen ve evlerde kaçak olarak üretilen tisipouro örneklerinde GC analizleriyle önemli olan 10 uçucu bileşiği direkt enjeksiyonla tespit etmişler ve diğer alkollü damıtıklarla karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar ev üretimi tisipourolarda bileşiklerin çoğunun yüksek konsantrasyonlarda olduğunu saptamışlar, özellikle bu örneklerin metanol içeriklerinin kabul edilebilir limitlerin çok üzerinde 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.

3. MATERYAL VE METOT**3.1. Materyal****3.1.1. Hammadde**

Araştırmada materyal olarak ülkemizde 3 firma tarafından 7 farklı işletmede 6 marka altında üretilen; Yeni, Tekirdağ, Kulüp, Altınbaş, Burgaz ve Efe rakıları ele alınmış ve değişik tarihlerde üretilen 16 adet Yeni Rakı (aynı firmanın 5 farklı işletmesinden), 4 adet Tekirdağ, 4 adet Kulüp, 4 adet Altınbaş, 4 adet Efe ve 4 adet Burgaz Rakı olmak üzere toplam 36 adet rakı örneği kullanılmış ve örnekler iki paralelli olarak alınmıştır. Her bir markaya ait örneklerin yarısı işletmelerden, yarısı piyasadan temin edilmiştir. Örneklem aşamasında “Mercan Rakı” piyasaya sunulmadığından araştırmaya dahil edilmemiştir.

Çizelge 3.1. Araştırmada Kullanılan Rakı Örnekleri

Fabrika Kodu	Ürün Kodu	Markası
İzmir İçki Fabrikası	Y1	Yeni Rakı
	Y2	Yeni Rakı
	Y3	Yeni Rakı
	Y4	Yeni Rakı
Diyarbakır İçki Fabrikası	Y5	Yeni Rakı
	Y6	Yeni Rakı
	Y7	Yeni Rakı
	Y8	Yeni Rakı
Nevşehir İçki Fabrikası	Y9	Yeni Rakı
	Y10	Yeni Rakı
	Y11	Yeni Rakı
	Y12	Yeni Rakı

Çizelge 3.1.'in devamı.

Tekirdağ İçki Fabrikası	Y13	Yeni Rakı
	Y14	Yeni Rakı
	T1	Tekirdağ Rakısı
	T2	Tekirdağ Rakısı
	T3	Tekirdağ Rakısı
	T4	Tekirdağ Rakısı
İstanbul İçki Fabrikası	Y15	Yeni Rakı
	Y16	Yeni Rakı
	K1	Kulüp Rakısı
	K2	Kulüp Rakısı
	K3	Kulüp Rakısı
	K4	Kulüp Rakısı
	A1	Altınbaş Rakısı
	A2	Altınbaş Rakısı
	A3	Altınbaş Rakısı
	A4	Altınbaş Rakısı
Elda Alkollü içkiler	E1	Efe Rakı
	E2	Efe Rakı
	E3	Efe Rakı
	E4	Efe Rakı
Burgaz Alkollü İçkiler	B1	Burgaz Rakı
	B2	Burgaz Rakı
	B3	Burgaz Rakı
	B4	Burgaz Rakı

3.1.2. Uçucu Bileşik Standartları

Analizlerde tanımlama ve kalibrasyon için kullanılan asetaldehit, asetal, etil asetat, metil asetat, metanol, n-propanol, 2-bütanol, izobütanol, n- bütanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1bütanol, trans anetol, estragol ve iç standart olarak kullanılan 1-pentanol Merck ve Sigma firmalarından temin edilmiştir. Kullanılan standartların bazı özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Standartların Özellikleri

Standart Adı	Saflık (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/cm ³)	CAS No
Asetaldehit	99.5	44.05	0.78	75-07-0
Asetal	98	118.18	0.93	105-57-7
Etil Asetat	99.5	88.11	0.90	141-78-6
Metil Asetat	99	74.08	0.93	79-20-9
Metanol	99.5	32.04	0.791	67-56-1
n-propanol	99.5	60.10	0.80	71-23-8
2-bütanol	99	74.12	0.81	78-92-2
İzobütanol	99.5	74.12	0.803	78-83-1
n-bütanol	99	74.12	0.808	71-36-3
2-metil-1-bütanol	98	88.15	0.82	137-32-6
3-metil-1-bütanol	98	88.15	0.81	123-51-3
1-pentanol	98.5	88.15	0.82	71-41-0
Trans-anetol	99	148.2	0.98	4180-23-8
Estragol	98	148.2	0.96	140-67-0

3.1.3 Analizlerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Uçucu bileşiklerin analizi alev iyonlaşma dedektörlü (FID) “Shimadzu GC-14B” 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.

Spektrofotometrik analizler için “Shimadzu 1201” marka spektrofotometre kullanılmıştır.

Piknometrik analizler sertifikalı ve ayarlı “Brand” marka piknometrelerde gerçekleştirilmiştir.

Kromotografik 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 firmasından temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Genel Analizler

3.2.1.1. Yoğunluk

Rakılarda yoğunluk tayini 20 °C’de piknometrik yöntem ile yapılmıştır. Sonuçlar g/cm³ olarak verilmiştir (Anonim, 1990).

3.2.1.2. Alkol

Alkol miktarı, damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvının, piknometre ile bulunan yoğunluğundan özel çizelgeler yardımıyla % hacim (h/h) olarak saptanmıştır (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.1.3. Uçar Asit

Uçar asit, damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvıya indigo karmin çözeltisi ve fenol kırmızısı belirteci ilave edilip 0.01 N sodyum hidroksit ile titrasyonu sonucu

elde edilen sarfıyattan 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

Rakılarda şeker tayini spektrofotometrik yöntemle örneklerin belli oranlarda seyreltilip, % 5'lik fenol ve % 99.5'lik sülfürik asit ilave edilmesinden sonra 490 nm'deki absorbans değerinin aşağıda belirtilen formülde yerine koyulmasıyla hesaplanmış ve sonuçlar g/l cinsinden verilmiştir (Dubois ve ark., 1956).

$$\text{Şeker Miktarı} = (A - 0.0592 / 0.0099) \times 1000$$

A: 490 nm'deki absorbans değeri

3.2.1.5. Furfural

Furfural tayini Avrurupa Birliği 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**

Rakılarda alkol fermentasyonu ve damıtmadan kaynaklanan uçucu bileşikler (etil alkol hariç) asetaldehit, asetal, etil asetat, metil asetat, metanol, n-propanol, 2-bütanol, izobütanol, n- bütanol, 2-metil-1-bütanol ve 3-metil-1bütanol Kelly ve ark. (1999) ve Avrupa Birliği referans yöntemine (Anonim, 2002) göre analiz edilmiştir.

Yöntemde rakı örneği gaz kromatografisine direkt enjekte edilerek uçucu bileşikler belirlenmiştir. Enjeksiyondan önce rakıya iç standart (1-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) absöü alkolde gram olarak verilmiştir.

3.2.2.1.(1) Gaz Kromatografisi Koşulları

Uçucu bileşiklerin belirlenmesinde kullanılan Shimadzu marka GC-14B 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).

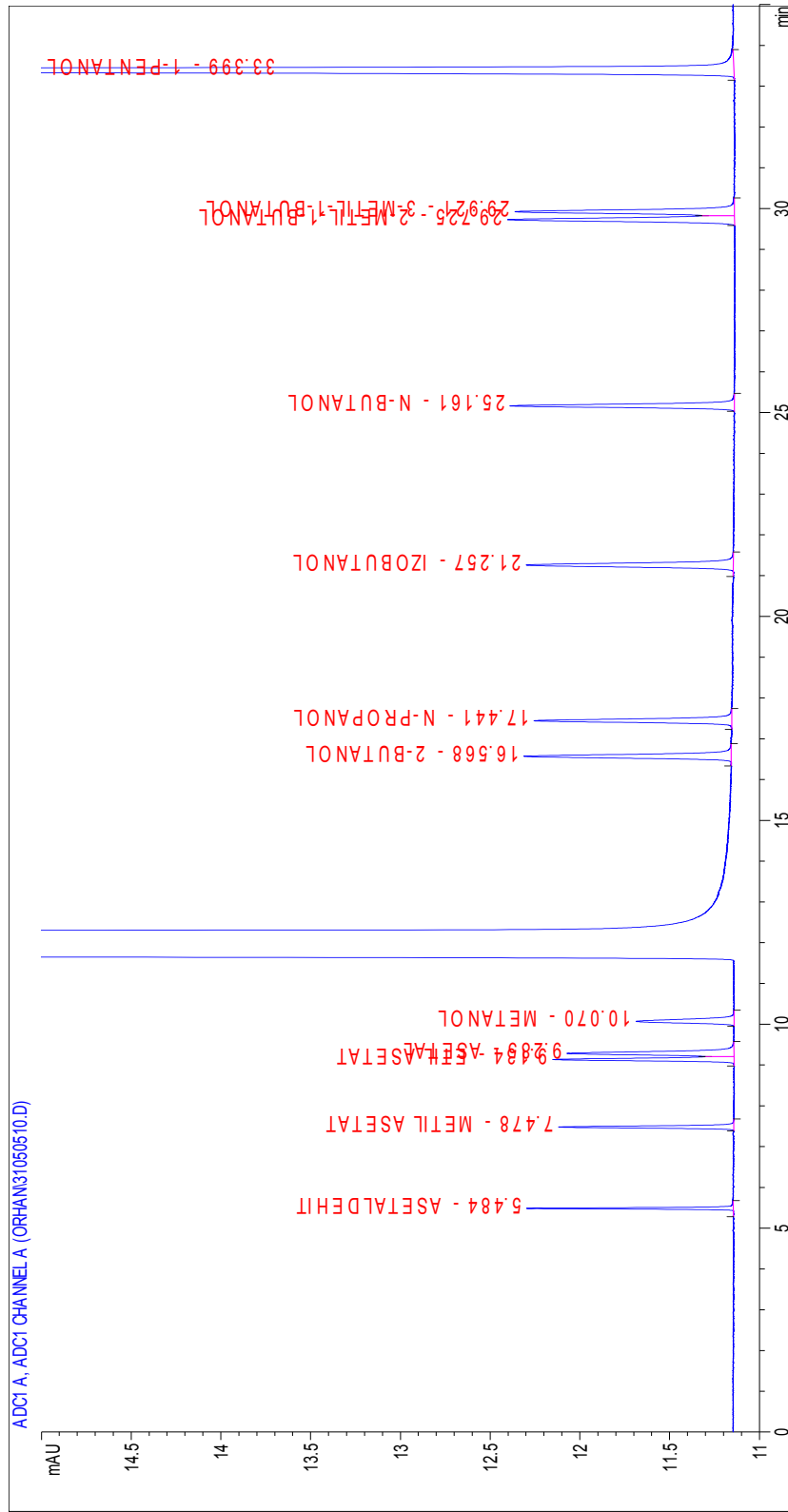
Her bir örnek için gaz kromatografisine 3 enjeksiyon yapılmıştır.

3.2.2.1.(2) Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi

Uçucu bileşiklerin alıkonma zamanları önce her bir bileşiğin belirli konsantrasyondaki standart çözeltisi gaz kromatografisine tek tek enjekte edilerek, daha sonra da tüm standartların belirli konsantrasyondaki çözeltisinden 3 kez enjekte edilerek belirlenmiştir. Alıkonma zamanları Çizelge 3.3’de, elde edilen kromatogram ise Şekil 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanları

Pik Numarası	Bileşik Adı	Alıkonma Zamanı (dk.)
1	Asetaldehit	5.484
2	Metil Asetat	7.478
3	Etil Asetat	9.124
4	Asetal	9.285
5	Metanol	10.070
6	2- bütanol	16.568
7	n-propanol	17.441
8	İzobütanol	21.257
9	n-bütanol	25.161
10	2-metil-1-bütanol	29.725
11	3-metil-1-bütanol	29.921
12	1-pentanol(iç standart)	33.399



Şekil 3.1. Uçucu Bileşik Standartlarına Ait Kromatogram

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 1-pentanol kullanılmış ve 3 ml 1-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 çözeltiden 0, 0.1, 0.5, 1, 2 ml alınıp her birine 1/10 oranında seyreltilmiş olan stok iç standart çözeltiden (1-pentanol) 1 ml ilave edilerek % 40'lık alkolle 100 ml'ye tamamlanmıştır. 5 farklı konsantrasyondaki kalibrasyon çözeltileri gaz kromatografisine 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 3.4. Uçucu Bileşiklerin Kalibrasyon Verileri

Uçucu Bileşikler	Korelasyon	Standart Sapma	Doğrusal Kalibrasyon Grafiği
Asetaldehit	0.9999	0.00452	$y = 0.46798x$
Metil Asetat	0.9998	0.00947	$y = 0.42281x$
Etil Asetat	0.9998	0.01239	$y = 0.54682x$
Asetal	0.9998	0.01686	$y = 0.72227x$
Metanol	0.9997	0.01180	$y = 0.46670x$
2-butanol	0.9997	0.02337	$y = 0.93376x$
n-propanol	0.9997	0.02157	$y = 0.86903x$
izobütanol	0.9997	0.0284	$y = 1.04116x$
n-bütanol	0.9997	0.02643	$y = 0.95398x$
2-metil-1-bütanol	0.9996	0.03227	$y = 1.04388x$
3-metil-1-bütanol	0.9996	0.03165	$y = 1.05023x$

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

Rakılardaki anasondan gelen, trans-anetol ve estragol miktarları gaz kromatografisinde, direkt enjeksiyonla dış standart yöntemine göre belirlenmiştir. Trans-anetol ve estragol uygun bir kolon ve sıcaklık programıyla birbirinden ayrılmış ve alev iyonlaşma dedektöründe yakalanmıştır. Bileşiklerin miktarları kalibrasyon

grafiğinden elde edilen formüle göre hesaplanmıştır. Sonuçlar örneğin litresinde mg olarak verilmiştir (Anonim, 2002).

3.2.2.2.(1) Gaz Kromatografisi Koşulları

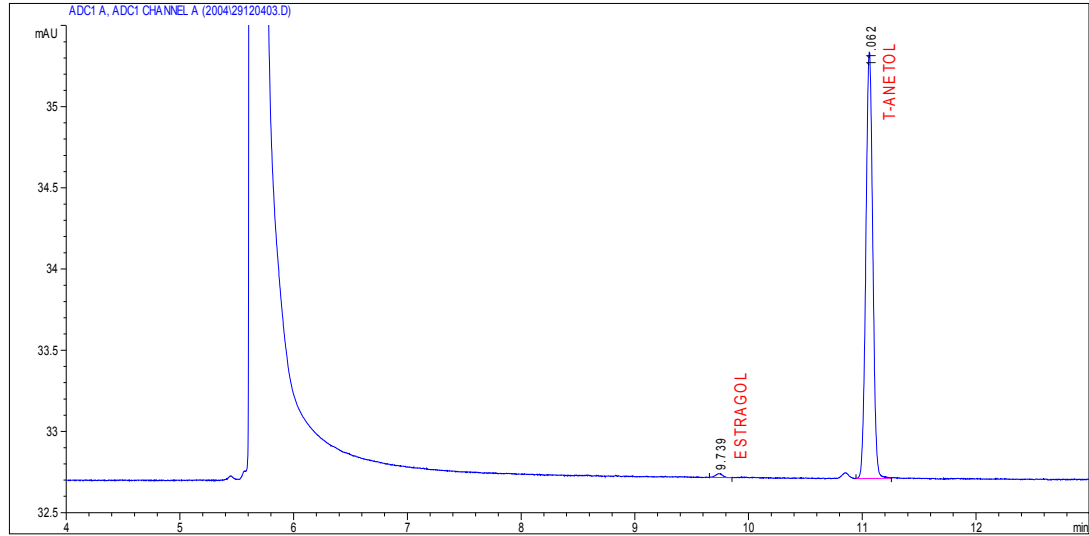
Trans-anetol ve estragol analizi için uygulanan gaz kromatografisi çalışma koşulları aşağıda verilmiştir:

- 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, standart çözeltilerinin 3’er defa enjekte edilmesiyle belirlenmiştir. Buna göre trans-anetolün alıkonma zamanı 11.06 dakika, estragolün alıkonma zamanı ise 9.73 dakika olarak belirlenmiş ve elde edilen kromatogram Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Estragol ve Trans anetol Standartlarına Ait kromotogram.

3.2.2.2.(3) Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Örneklerin trans anetol ve estragol miktarları dış standart yöntemine göre belirlenmiştir. Standart çözeltilerin hazırlanmasında % 40'lık etil alkol kullanılmıştır. Kalibrasyon, trans-anetol ve estragol standartlarından hazırlanan stok çözeltilerden; 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 3.5).

Çizelge 3.5. Trans anetol ve Estragolün Kalibrasyon Verileri.

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

3.2.4. İstatistiksel Değerlendirme

Analiz sonuçları, SPSS 10.0 paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuş ve önemli bulunan farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir (Bek ve Efe, 1988; Özdamar, 1999).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA**4.1. Rakıların Genel Bileşimleri**

Yeni Rakı, Efe, Burgaz, Tekirdağ, Kulüp ve Altınbaş örneklerinde etil alkol, yoğunluk, toplam şeker, uçar asit ve furfural analizleri yapılmış ve elde edilen minimum, maksimum ve ortalama değerler ile istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

4.1.1. Alkol

“Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakının alkol içeriği, hacim olarak en az % 40 olmalıdır (Anonim, 2005c). Örneklerin alkol miktarları, ortalama olarak Yeni Rakı’da % 45.04, Efe’de % 45.34, Burgaz’da % 45.61, Tekirdağ’da % 45.35, Kulüp’te % 50.05, Altınbaş’ta ise % 50.07 olarak bulunmuştur. İstatistiksel açıdan Kulüp ve Altınbaş rakıları ile diğer 4 marka arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p < 0.001$) (Çizelge 4.1). Yavaş ve Rapp (1995), yaptıkları çalışmada Yeni Rakı ve Tekirdağ rakılarının % 45 (h/h), Altınbaş ve Kulüp rakılarının ise % 50 (h/h) alkol içerdiğini bildirmişlerdir. Bu sonuçlara göre Türk rakılarının alkol içerikleri “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne uygundur. Altınbaş ve Kulüp rakılarının alkol içeriklerinin diğerlerine göre yüksek olması ürün özelliğinden kaynaklanmaktadır.

4.1.2. Yoğunluk

Rakıların yoğunlukları Yeni Rakı, Efe , Burgaz, Tekirdağ rakılarında ortalama 0.9395 ile 0.9409 arasında değişirken Kulüp’te 0.9321, Altınbaş’ta ise 0.9320 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi Altınbaş ve Kulüp rakılarının yoğunluğu diğerlerine göre daha düşüktür. Bu durum Altınbaş ve Kulüp rakılarının alkol miktarlarının daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. İstatistiksel olarak Kulüp

ve Altınbaş rakıları ile diğer rakılar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.001$) (Çizelge 4.1).

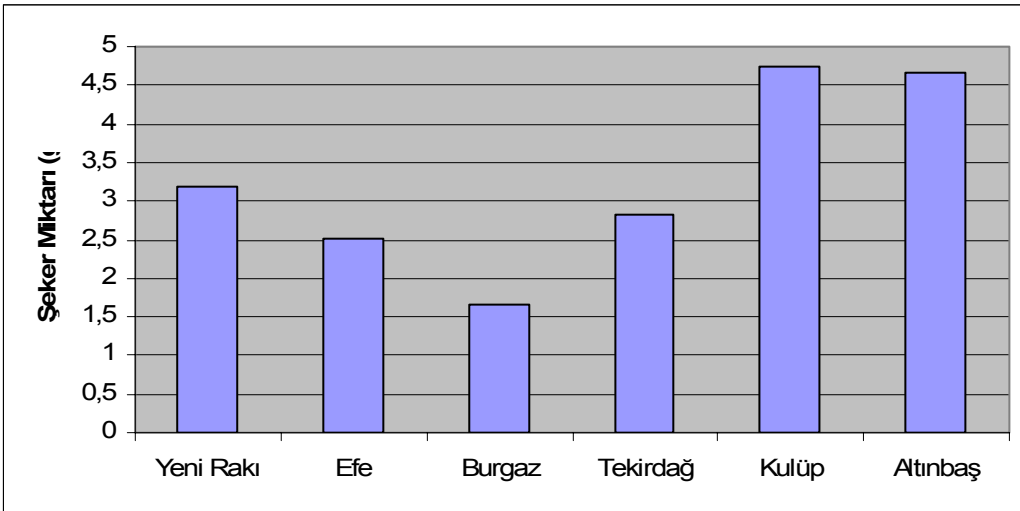
Çizelge 4.1. Rakı Örneklerinin Genel Bileşimleri.

Örnek		Etil Alkol %(h/h)(20 °C)	Yoğunluk (g/cm ³)(20 °C)	Şeker (g/l)	Uçar Asit (g/hl mA)	Furfural
Yeni Rakı	min	44.80	0.9413	2.81	2.34	Yok
	mak	45.24	0.9406	3.46	4.53	-
	ort	45.04^{b*}	0.9409^a	3.19^b	3.36^a	-
	ss	0.21	0.00033	0.27	0.89	-
Efe	min	45.10	0.9408	2.12	1.57	Yok
	mak	45.85	0.9396	2.88	2.96	-
	ort	45.34^b	0.9405^a	2.51^c	2.35^b	-
	ss	0.34	0.00064	0.31	0.63	-
Burgaz	min	45.40	0.9402	1.27	1.58	Yok
	mak	45.90	0.9397	2.06	2.43	-
	ort	45.61^b	0.9399^a	1.65^d	2.04^b	-
	ss	0.21	0.0004	0.41	0.35	-
Tekirdağ	min	44.90	0.9412	2.50	3.40	Yok
	mak	45.59	0.9401	3.47	4.30	-
	ort	45.35^b	0.9405^a	2.82^{bc}	3.75^a	-
	ss	0.83	0.0015	0.44	0.40	-
Kulüp	min	49.95	0.9319	4.45	1.58	Yok
	mak	50.20	0.9314	5.24	1.90	-
	ort	50.05^a	0.9316^b	4.75^a	1.73^b	-
	ss	0.12	0.00039	0.35	0.14	-
Altınbaş	min	49.97	0.9318	4.05	1.14	Yok
	mak	50.16	0.9315	5.26	2.25	-
	ort	50.07^a	0.9315^b	4.67^a	1.88^b	-
	ss	0.08	0.00022	0.58	0.51	-

* Aynı sütunda değişik harflerle gösterilen ort. değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.001$)
ort: ortalama miktar, min: minimum miktar, mak: maksimum miktar, ss: standart sapma.

4.1.3. Toplam Şeker

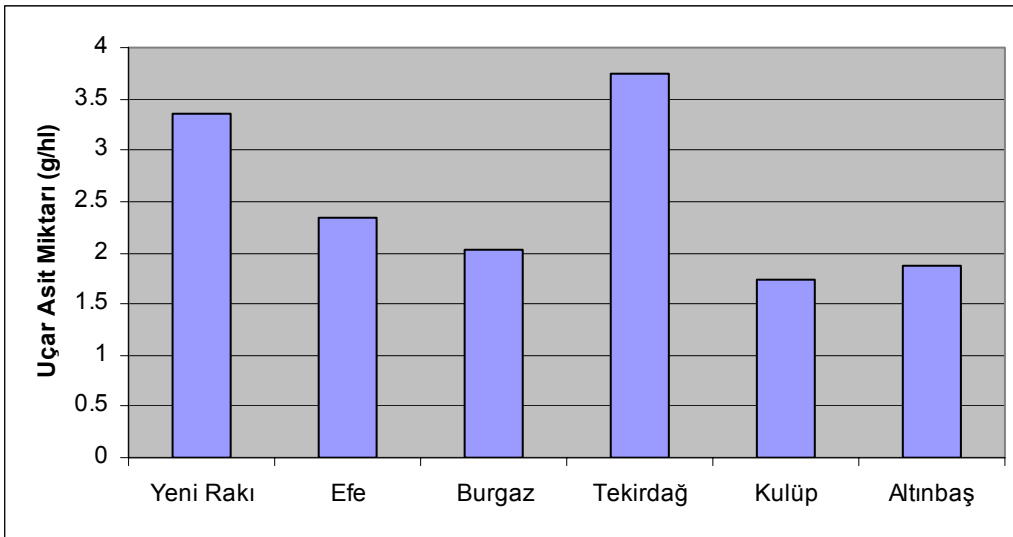
Rakıların toplam şeker miktarları, ortalama olarak Yeni Rakı'da 3.19 g/l, Efe'de 2.51 g/l, Burgaz'da 1.65 g/l, Tekirdağ'da 2.82 g/l, Kulüp'te 4.75 g/l, Altınbaş'ta ise 4.67 g/l bulunmuş ve Şekil 4.1'de grafiksel olarak verilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi Kulüp ve Altınbaş diğerlerine göre daha yüksek şeker içeriğine sahiptir. Kulüp ve Altınbaş'ta şeker miktarının daha yüksek olması ürün özelliğinden kaynaklanmaktadır. Yavaş ve Rapp (1995)'in bildirdiğine göre Yeni Rakıya 4 g/l, Kulüp ve Altınbaş'a 6 g/l şeker ilave edilir. Ancak bulunan değerler bu miktarların altındadır. Şeker miktarları bakımından Kulüp ve Altınbaş rakıları arasında istatistiksel açıdan bir fark tespit edilemezken diğer tüm örnekler arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.001$) (Çizelge 4.1). “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakılar 10 g/l'den daha az şeker içermelidir (Anonim, 2005c). Şahin ve Özçelik (1982), 7 rakı örneği üzerine yaptıkları çalışmada, örneklerin şeker miktarlarının 2.76 g/l ile 6.80 g/l arasında değiştiğini, rakıların şeker miktarları bakımından oldukça farklılık gösterdiğini ve standardizasyonunun gerektiğini bildirmişlerdir. Bulunan sonuçlar ile, Şahin ve Özçelik (1982)'in sonuçları benzerlik göstermektedir. Rakılar şeker içerikleri bakımından “Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne uygun olsa da markalar arasında farklılıklar olduğu ve standart bir üretim yapılmadığı görülmektedir.



Şekil 4.1. Rakıların Şeker Miktarları.

4.1.4. Uçar Asit

Rakıların uçar asit miktarları 1.14 g/hl mA ile 4.53 g/hl mA arasında değişmiştir (Çizelge 4.1). Rakıların ortalama uçar asit miktarları dikkate alındığında en düşük miktar 1.73 g/hl mA ile Kulüp'te belirlenmiş, bunu 1.88 g/hl ile Altınbaş, 2.03 g/hl ile Burgaz, 2.35 g/hl ile Efe, 3.36 g/hl mA ile Yeni Rakı ve 3.75 g/hl mA ile Tekirdağ izlemektedir. Şekil 4.2'de rakıların uçar asit miktarları grafiksel olarak da görülmektedir. Türk Gıda Kodeksine göre alkollü içkilerin içerebileceği maksimum uçar asit miktarı asetik asit cinsinden 150 g/hl mA olarak bildirilmiştir (Anonim, 2003b). Ortalama uçar asit miktarları açısından, Yeni Rakı ve Tekirdağ ile diğer rakılar arasında ki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.001$) (Çizelge 4.1). Belirlenen uçar asit miktarları, 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 belirtmiş ve rakı üretiminde kullanılan kuru ve yaş üzümelerin taze ve sağlam olması, saf maya kullanımı ve fermantasyon koşullarının iyi ayarlanması ile uçar asit miktarının düşeceğini bildirmiştir.



Şekil 4.2. Rakıların Uçar Asit Miktarları.

4.1.5. Furfural

Furfural, “aldehit prisomüsik” olarak da bilinen az uçucu bir aldehittir. Hoş acı badem kokusunda olmasına rağmen toksisitesi oldukça yüksek bir bileşiktir (Karaveli, 1975). Analiz edilen tüm rakı örneklerinde furfurala rastlanmamıştır (Çizelge 4.1). “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre de furfural, rakılarda bulunmaması gereken bir bileşiktir. Şahin ve Özçelik (1982)’de yaptıkları çalışmada Türk rakılarında furfural bulunmadığını bildirmişlerdir.

4.2. Rakıların Uçucu Bileşik Miktarları

Yeni Rakı, Efe, Burgaz, Tekirdağ, Kulüp ve Altınbaş rakılarının içerdiği asetaldehit, asetal, metil asetat, etil asetat, metanol, 2-bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, aktif amil alkol ve izoamil alkol bileşiklerinin minimum, maksimum ve ortalama miktarları ile istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.2’de ve her bir markaya ait kromotogramlar Ek Şekil 1, 2, 3, 4, 5 ve 6’da verilmiştir.

4.2.1. Asetaldehit

Asetaldehit rakılarda bulunan en önemli aldehittir. Fermantasyon sırasında oluşur ve damıtma işlemiyle konsantrasyonu artar (Nykanen ve Nykanen, 1991). Asetaldehit oldukça keskin, batıcı, acı, eterimsi ve otsu bir kokuya sahiptir. Yüksek miktarlarda ise çürük elma tat ve kokusu verir (Apostopoulou ve ark., 2005; Boulton ve Quain, 2001). Asetaldehit algılanma eşik değerinin 0.00007-20 g/hl gibi oldukça düşük olması (Burdock, 2002) ve hoşla gitmeyen tat ve kokuda olması nedeniyle rakılarda miktarının düşük olması istenen bir bileşiktir. Türk rakılarının asetaldehit miktarları 1.18 g/hl mA ile 7.65 g/hl mA arasında değişmiş ve genel ortalama 3.07 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Ortalama asetaldehit miktarları, Yeni Rakı’da 2.68 g/hl mA, Efe’de 4.89 g/hl mA, Burgaz’da 3.59 g/hl mA, Tekirdağ’da 2.53 g/hl mA, Kulüp’te 2.70 g/hl mA, Altınbaş’ta ise 2.05 g/hl mA olarak

bulunmuştur. Örnekler arasında asetaldehit miktarları bakımından istatistiksel bir fark tespit edilememiştir. Türker (1966), yaptığı çalışmada rakıların asetaldehit miktarlarının 7.7 g/hl mA 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. Elde edilen verilerle literatür verileri genel olarak benzerlik göstermektedir. Rakı benzeri yabancı damıtık alkollü içkilerde asetaldehit miktarları analiz edilen Türk rakılarına göre oldukça yüksektir. Örneğin, Soufleros ve ark. (2005), anasonla aromatize edilmiş yüksek alkollü bir Yunan içkisi olan “koumaro”nun asetaldehit içeriğini ortalama 100 g/hl mA, Soufleros ve ark. (2004), damıtık alkollü bir Yunan içkisi olan “mouro”da bu miktarı 44.84 g/hl mA, Apostolopoulou ve ark. (2005), yine bir Yunan damıtık alkollü içkisi olan tsipouronun asetaldehit içeriğini 54.1 g/hl mA, Cortes ve ark. (2005) ise üzümünden üretilen damıtık alkollü bir İspanyol içkisi olan orujonun asetaldehit içeriğini 27.7 g/hl mA olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 4.2. Rakıların maksimum-minimum ve ortalama Uçucu Bileşik Miktarları ve standart sapmaları(g/hl mA).

Örnek	Yeni Rakı				Efe				Burgaz			
Bileşik	min	mak	ort	ss	min	mak	ort	ss	min	mak	ort	ss
Asetaldehit	2.07	3.28	2.68	0.51	3.3	7.65	4.89	1.9	1.18	6.72	3.59	2.68
Asetal	0.44	0.78	0.58 ^{b*}	0.16	1.03	2.09	1.69 ^a	0.47	0.31	1.11	0.70 ^b	0.45
Metil asetat	0.93	2.48	1.57	0.65	0.55	2.19	1.75	0.80	0.25	0.46	0.38	0.99
Etil asetat	4.49	9.30	7.37 ^b	2.2	14.90	26.38	19.37 ^a	5.17	3.9	22.17	12.07 ^{ab}	8.73
Metanol	22.66	56.26	37.86	14.76	33.94	109.9	90.21	37.52	17.14	106.86	63.76	49.63
2-bütanol	0.26	0.70	0.47	0.20	İz	İz	İz	-	İz	İz	İz	-
n-propanol	19.73	26.55	22.95 ^c	3.14	18.51	31.01	27.10 ^{bc}	5.77	3.51	20.22	12.21 ^d	9.17
izobütanol	29.08	37.37	34.38	3.79	27.84	36.63	30.15	4.32	5.27	37.08	22.12	17.32
n-bütanol	0.67	0.90	0.76	0.11	0.27	1.05	0.65	0.32	0.22	1.18	0.73	0.40
Aktif amil alkol	5.07	17.88	9.45 ^a	5.73	3.11	3.66	3.27 ^b	0.26	1.50	8.24	4.72 ^b	3.07
İzoamil alkol	11.66	38.25	21.88 ^b	11.44	7.47	10.05	9.32 ^b	1.24	3.00	16.64	9.24 ^b	6.43

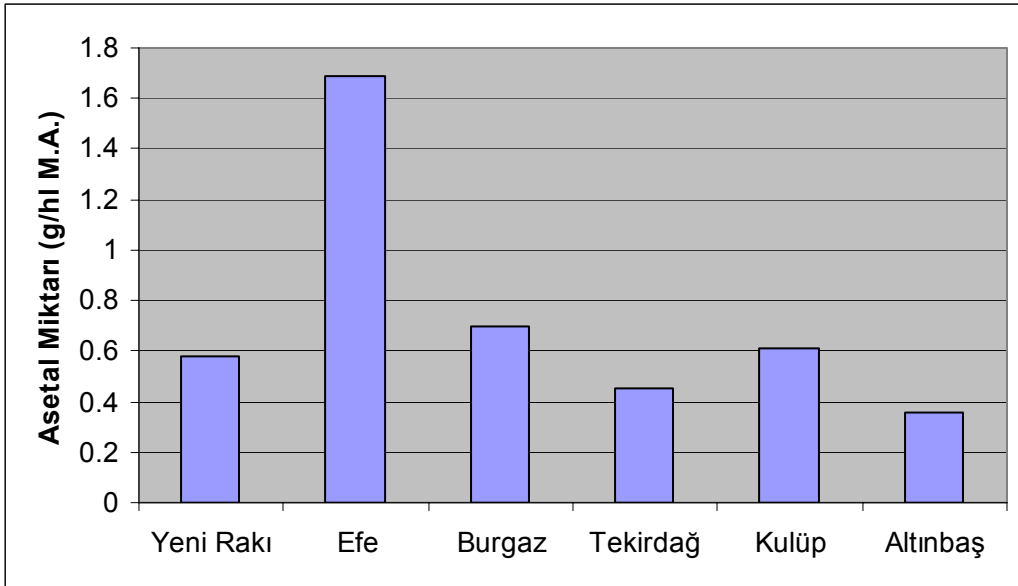
Çizelge 4.2.'nin devamı.

Örnek	Tekirdağ				Kulüp				Altınbaş				Genel
	min	mak	ort	ss	min	mak	ort	ss	min	mak	ort	ss	
Bileşik													
Asetaldehit	2.34	2.62	2.54	0.13	2.24	3.25	2.70	0.44	1.80	2.35	2.05	0.23	3.07
Asetal	0.27	0.59	0.45 ^{b*}	0.13	0.52	0.85	0.61 ^b	0.16	0.23	0.45	0.36 ^b	0.09	0.73
Metil asetat	0.26	10.63	4.60	1.20	0.35	0.60	0.49	0.11	0.36	0.95	0.63	0.24	1.56
Etil asetat	7.46	11.09	9.33 ^b	1.71	6.19	14.69	10.19 ^b	3.88	6.29	16.98	9.33 ^b	5.14	11.27
Metanol	44.01	49.43	47.55	2.55	43.94	52.24	47.92	3.53	37.90	54.94	46.80	8.12	55.68
2-bütanol	0.33	0.49	0.41	0.07	0.30	0.41	0.36	0.04	0.22	0.52	0.35	0.13	0.40
n-propanol	24.92	37.59	32.10 ^{ab}	5.30	32.40	36.65	34.1 ^{ab}	1.95	31.68	40.57	37.15 ^a	3.82	27.60
izobütanol	31.00	55.49	44.95	10.34	42.29	51.38	46.56	3.73	43.72	58.67	49.08	6.60	37.88
n-bütanol	0.62	0.90	0.76	0.13	0.71	0.99	0.88	0.11	0.57	1.05	0.86	0.21	0.77
Aktif amil alkol	7.37	12.71	10.17 ^a	2.29	9.83	16.53	12.17 ^a	3.09	8.82	13.00	11.41 ^a	1.82	8.53
İzoamil alkol	20.61	23.71	21.84 ^a	1.34	21.01	35.32	26.49 ^a	6.34	22.80	28.31	25.56 ^a	2.53	19.06

* Aynı sayıda değişik harflerle gösterilen ortalama değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.001)

4.2.2. Asetal

Rakıların asetal miktarları 0.23 g/hl mA ile 2.09 g/hl mA arasında değişmiş ve genel ortalama 0.73 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Renksiz, uçucu ve hoş kokulu bir madde olan asetal alkollü içkilerin aromasında önemli bir rol oynar ve olumlu bir etki yapar (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. Ortalama asetal miktarları Şekil 4.3'te grafiksel olarak verilmiştir. Efe rakı 1.69 g/hl mA ile en yüksek düzeyde asetal içerirken bunu 0.70 g/hl mA ile Burgaz, 0.61 g/hl mA ile Kulüp, 0.58 g/hl mA ile Yeni Rakı, 0.45 g/hl mA ile Tekirdağ ve 0.36 g/hl mA ile Altınbaş rakıları izlemiştir. Asetal miktarları bakımından Efe Rakı ile diğer markalar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p < 0.001$) (Çizelge 4.2). 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; Altınbaş rakısının 0.90 g/hl mA, Kulüp rakısının 7.80 g/hl mA ve Yeni Rakı'nın da 2.60 g/hl mA düzeyinde asetal içerdiğini belirlemişlerdir. Cortes ve ark. (2005), "orujo" nun ortalama 1.39 g/hl mA düzeyinde asetal içerdiğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.3. Rakıların Asetal Miktarları.

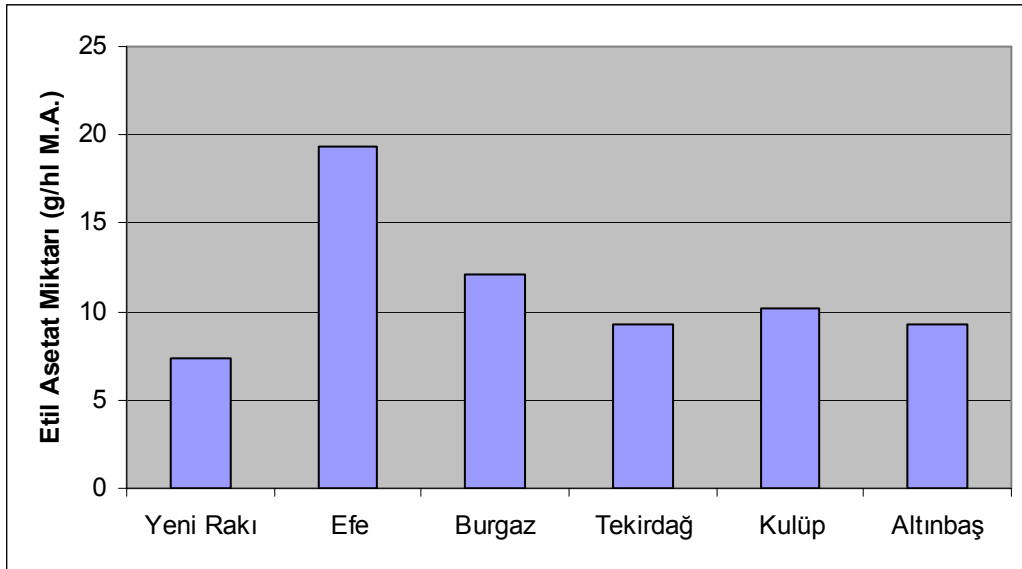
4.2.3. Metil Asetat

Metil asetat hoş a giden, meyvemsi kokuya ve keskin acı bir lezzete sahiptir. Aroma algılanma eşik değeri 0.15-4.7 g/hl mA'dür, 6 g/hl mA'deki tat karakteri ise otsu, oldukça hafif, meyvemsi, taze, rom ve viski benzeridir (Anonim, 2005b; Burdock, 2002). Rakı örneklerinin metil asetat miktarları 0.25 g/hl mA ile 10.63 g/hl mA arasında değışmiş ve genel ortalama 1.56 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Metil asetat miktarları bakımından rakılar arasında istatistiksel açıdan bir fark bulunmamıştır. Elde edilen ortalama değerlere göre, Burgaz 0.38 g/hl mA ile en düşük miktarda metilasetat içerirken bunu 0.49 g/hl mA ile Kulüp, 0.63 g/hl mA ile Altınbaş, 1.57 g/hl mA ile Yeni Rakı, 1.75 g/hl mA ile Efe izlemiş, en yüksek metil asetat miktarı ise 4.60 g/hl mA ile Tekirdağ rakısında bulunmuştur. 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 değışim 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.

4.2.4. Etil Asetat

Etil asetat yüksek konsantrasyonlarda (15-20 g/hl) aseton ve çözen kokusunda olup konsantrasyon yükseldikçe mide bulandırıcı olur, daha düşük konsantrasyonlarda ise hoş a giden, meyvemsi, ananas benzeri ve çiçeksi aromaya sahip, üzüm ve sherry tadında bir bileşiktir. Bu nedenle de alkollü içkilerde yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları istenmez (Burdock 2002; Apostolopoulou ve ark., 2005). Rakıların etil asetat miktarları 3.9 g/hl mA ile 26.38 g/hl mA arasında değışmiş ve genel ortalama 11.27 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Etil asetat miktarları, ortalama olarak Yeni Rakı'da 7.37 g/hl mA, Tekirdağ ve Altınbaş'ta 9.33 g/hl mA, Kulüp'te 10.19 g/hl mA, Efe'de 19.37 g/hl mA, Burgaz'da ise 12.07 g/hl mA olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). İstatistiksel analiz sonuçlarına göre etil asetat miktarları bakımından, Yeni Rakı, Tekirdağ, Kulüp ve Altınbaş

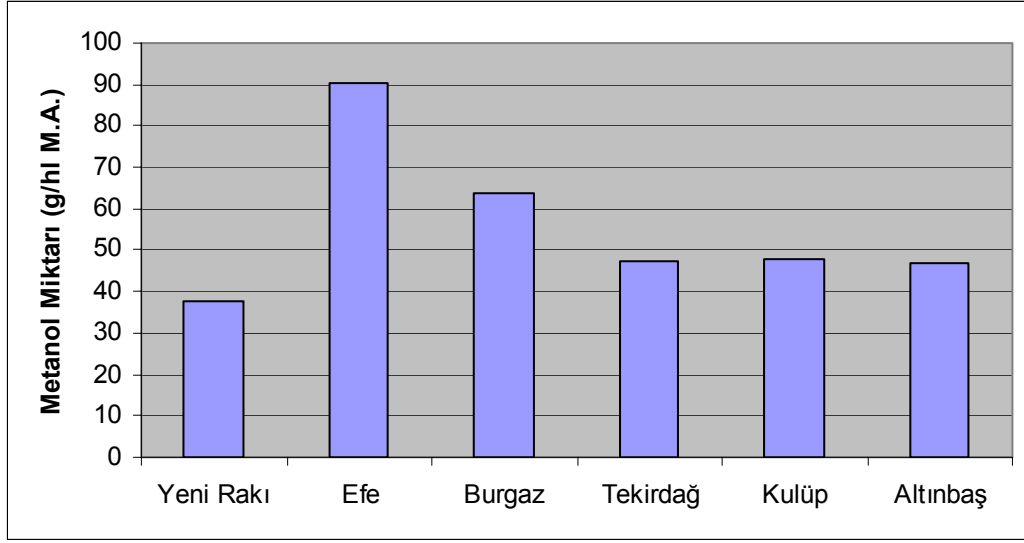
rakıları arasında fark bulunmazken, bunlar ile Efe ve Burgaz rakıları arasında ve Efe ile Burgaz rakıları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Özellikle Efe rakının 2, Burgaz rakının 1 örneğinde etil asetat miktarı 20 g/hl mA'ün üzerinde bulunmuş ve bu miktarların ürünün duysal özelliklerini olumsuz etkileyebilecek düzeylerde olduğu görülmüştür. Türker (1966), rakıların etil asetat içeriğinin 8.6 g/hl ile 11.4 g/hl arasında değiştiğini 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 belirlemişlerdir. Şahin ve Özçelik (1982), bu değerin 9.27-36.6 g/hl mA arasında değiştiğini, Başoğlu ve ark. (1992), 1.11 g/hl mA düzeyinde olduğunu, Yavaş ve Rapp (1995), ise Yeni Rakıda 6.40 g/hl mA, Altınbaşta 11.0 g/hl mA, Kulüpte ise 1.4 g/hl mA bulunduğunu bildirmişlerdir. Efe rakıda bulunan değerler hariç, bulunan sonuçlar ile literatür değerleri, benzerlik göstermektedir. Rakı benzeri bazı yabancı damıtık içkilerde ise etil asetat miktarları rakıya göre oldukça yüksektir. Örneğin, 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 bildirmişlerdir.



Şekil 4.4. Rakıların Etil Asetat Miktarları.

4.2.5. Metanol

Rakıların metanol miktarları 17.14-109.92 g/hl mA arasında değişmiş, ortalama olarak 55.68 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Efe rakı ortalama 90.21 g/hl mA ile en yüksek miktarda metanol içerirken bunu, 63.76 g/hl mA ile Burgaz, 47.92 g/hl mA ile Kulüp, 47.55 g/hl mA ile Tekirdağ, 46.80 ile Altınbaş ve 37.86 g/hl mA ile Yeni Rakı izlemiştir (Şekil 4.5). Metanol miktarları bakımından rakılar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır. Fakat, Efe ve Burgaz rakılarının metanol içeriği diğerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakıda bulunmasına izin verilen en yüksek metanol miktarı 150 g/hl mA’dır (Anonim, 2005c). Görüldüğü gibi Türk rakılarının metanol içerikleri tebliğde belirtilen üst sınır olan 150 g/hl mA’nın oldukça altında olup insan sağlığı açısından herhangi bir risk taşımamaktadır. 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 g/hl mA 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 Altınbaşın 60 g/hl mA, Kulübün 78 g/hl mA, Yeni Rakının ise 125 g/hl mA metanol içerdiğini belirlemişlerdir. Fidan ve ark. (1996), rakıların metanol miktarlarını belirlemek amacıyla 22 örnek üzerinde yaptıkları bir çalışmada metanol miktarlarının 78.24 g/hl mA ile 117.37 g/hl mA arasında değiştiğini saptamışlardır. Araştırmada bulunan metanol miktarları önceki çalışmalarda bulunan değerlerle kıyaslandığında rakıların metanol miktarlarının geçmiş yıllara oranla daha da azaldığı söylenebilir. Bunun da nedeni günümüzde işletmelerde modern damıtma sistemlerinin kullanılması ve gerektiğinde metanol tutucuların devreye sokulmasıdır. 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 bildirmişlerdir.



Şekil 4.5. Rakıların Metanol Miktarları.

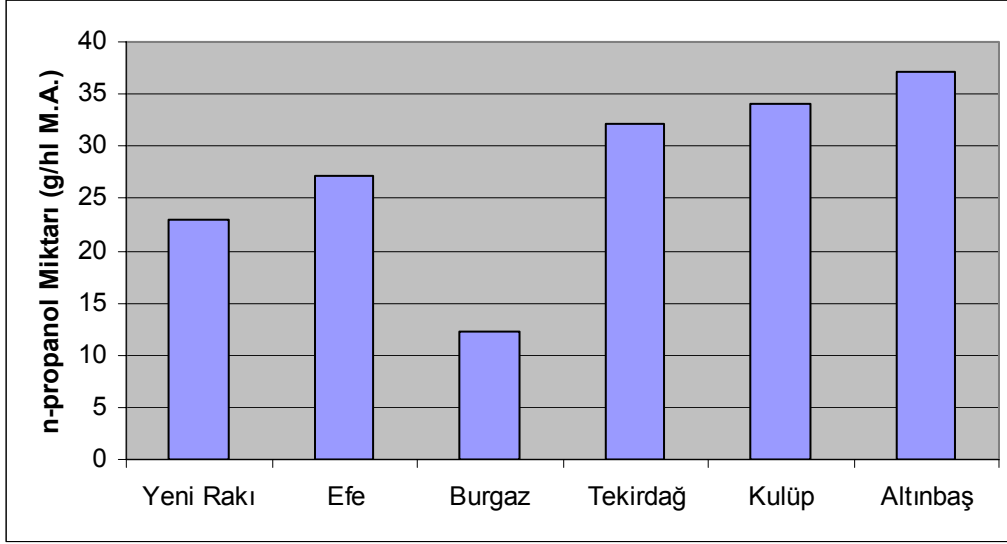
4.2.6. 2-bütanol

Rakıların 2-bütanol miktarları iz miktar ile 0.7 g/hl mA arasında değişmiş, genel ortalama 0.4 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Efe ve Burgaz rakılarında 2-bütanol iz miktarlarda bulunurken, ortalama olarak Yeni Rakı'da 0.47 g/hl mA, Tekirdağ'da 0.41 g/hl mA, Kulüp'te 0.36 g/hl mA, Altınbaş'ta 0.35 g/hl mA gibi düşük miktarlarda tespit edilmiştir. 2-bütanol meyvemsi kokuya sahiptir ve algılanma eşik değeri oldukça düşüktür. 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.

4.2.7. n-propanol

N-propanol, alkol kokusunda ve karakteristik olgun meyve aromasına sahip bir bileşiktir. Algılanma eşik değeri 0.57-4 g/hl mA 'dır (Burdock, 2002; Anonim, 2005b). Algılanma eşik değerinin düşük olması ve rakılarda yüksek miktarlarda bulunması nedeniyle rakı kalitesine etkisi oldukça önemlidir. Rakıların n-propanol miktarları 3.51 g/hl mA ile 40.57 g/hl mA arasında değişmiş ve genel ortalama 27.6 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Ortalama n-propanol miktarlarına göre Burgaz rakı 12.21 g/hl mA ile diğer rakılara oranla oldukça düşük bulunmuş ve bunu 22.95 g/hl mA ile Yeni Rakı, 27.10 g/hl mA ile Efe, 32.10 g/hl mA ile Tekirdağ, 34.13 g/hl mA ile Kulüp ve 37.15 g/hl mA ile Altınbaş rakıları izlemiştir (Şekil 4.6). Tamamen sumadan üretilen Tekirdağ, Kulüp ve Altınbaş rakılarının n-propanol miktarları, üretiminde tarımsal kökenli etil alkol kullanılan diğer rakılara göre daha yüksek bulunmuştur. N-propanol miktarları bakımından, rakılar arasındaki fark İstatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.001$) (Çizelge 4.2). İstatistiksel değerlendirmeye göre Tekirdağ ve Kulüp rakıları arasında fark bulunmazken diğer tüm örnekler n-propanol miktarları bakımından birbirlerinden farklı bulunmuştur. 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), çalışmalarında 12 adet rakı örneğinin n-propanol içeriğinin ortalama olarak 9.6 g/hl mA ile 40.3 g/hl mA arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Başoğlu ve ark. (1992), Yeni Rakının n-propanol içeriğini 16.82 g/hl mA olarak belirlemişlerdir. Yavaş ve Rapp (1995), çalışmalarında Yeni Rakı'nın 39 g/hl mA, Altınbaş'ın 30 g/hl mA, Kulüp'ün ise 45 g/hl mA n-propanol içerdiğini bildirmişlerdir. Bulunan ortalama değerlerle literatür sonuçları genel olarak benzerlik göstermektedir. Dagher ve Ruhayyim (1975), "arak"ın n-propanol içeriğinin 9.4-24.4 g/hl mA arasında değiştiğini belirlerken, Apostolopoulou ve ark. (2005), "tsipouro"nun n-propanol içeriğinin 14.3-27.4 g/hl mA arasında, Profumo ve ark. (1988), "grappa"nın n-propanol içeriğinin 35-51 g/hl mA arasında, Cortes ve ark. (2005), "orujo"nun n-

propanol içeriğinin 6.3-35.3 g/hl mA arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Rakı ve rakı benzeri yabancı içkilerin n-propanol miktarlarının benzer olduğu görülmektedir.

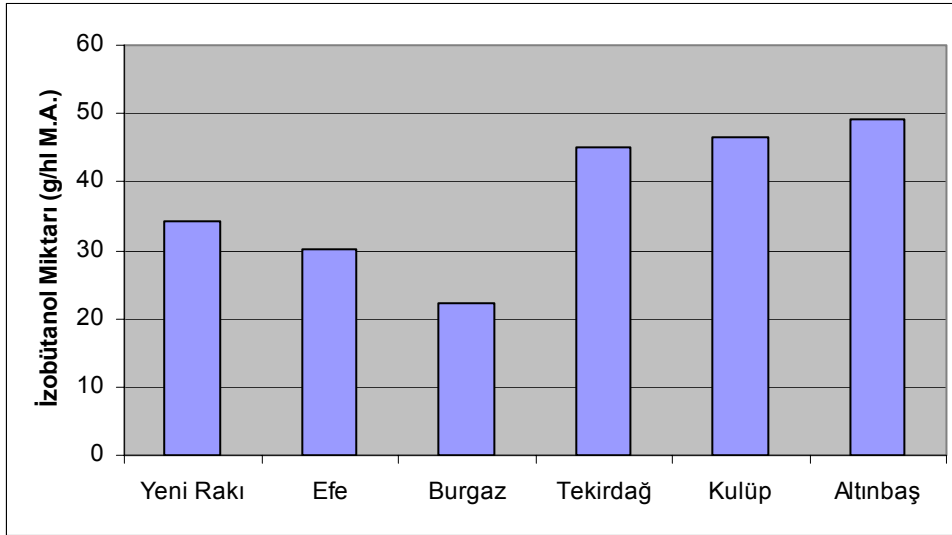


Şekil 4.6. Rakıların n-propanol Miktarları.

4.2.8. İzobütanol

Rakıların izobütanol miktarları, 5.27-58.67 g/hl mA arasında değişirken genel ortalama 37.88 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Şekil 4.7’de görüldüğü gibi tamamen sumadan üretilen Tekirdağ Kulüp ve Altınbaş rakılarının izobütanol miktarları, üretiminde tarımsal kökenli etil alkol kullanılan diğer rakılara göre daha yüksek bulunmuştur. Fakat, bu fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır. Ortalama değerler dikkate alındığında, Altınbaş 49.08 g/hl mA ile en yüksek, Burgaz ise 22.12 g/hl mA ile en düşük izobütanol içeriğine sahip örneklerdir. Türker (1966), Yeni Rakı’nın izobütanol içeriğini 42.1 g/hl mA, Kulüp rakısının izobütanol içeriğini ise 48.8 g/hl mA olarak belirlemiştir. Uluöz ve Aktan (1974), rakıların izobütanol miktarlarının 21.4-25.4 g/hl arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Başoğlu ve ark. (1992), Yeni Rakı’nın izobütanol içeriğini 28.4 g/hl mA olarak belirlerken, Yavaş ve Rapp (1995), Yeni Rakı’da bu miktarın 105 g/hl mA, Kulüp’te 85 g/hl mA, Altınbaşta ise 57 g/hl mA gibi oldukça yüksek değerde bulunduğunu bildirmişlerdir. Dagher ve Ruhayyim (1975), 16 arak örneğinin izobütanol içeriğinin 8.4-43.8 g/hl

arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Versini ve ark. (1995), “arbutus”un izobütanol içeriğinin 29.8-85.8 g/hl mA arasında değiştiğini, ortalama içeriğin ise 45.48 g/hl mA olduğunu bildirmişlerdir. Cortes ve ark. (2005), “orujo”nun 28.6-109 g/hl mA arasında izobütanol içeriğine sahip olduğunu, ortalama içeriğin ise 61.2 g/hl mA olduğunu belirlemişlerdir. Soufleros ve ark (2004), mouronun ortalama 24.85 g/hl mA izobütanol içerdiğini, Soufleros ve ark (2005) ise koumaronun 43.0 g/hl mA izobütanol içerdiğini belirtmişlerdir. Bulunan sonuçlar ile literatür sonuçları genel olarak benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.7. Rakıların İzobütanol Miktarları.

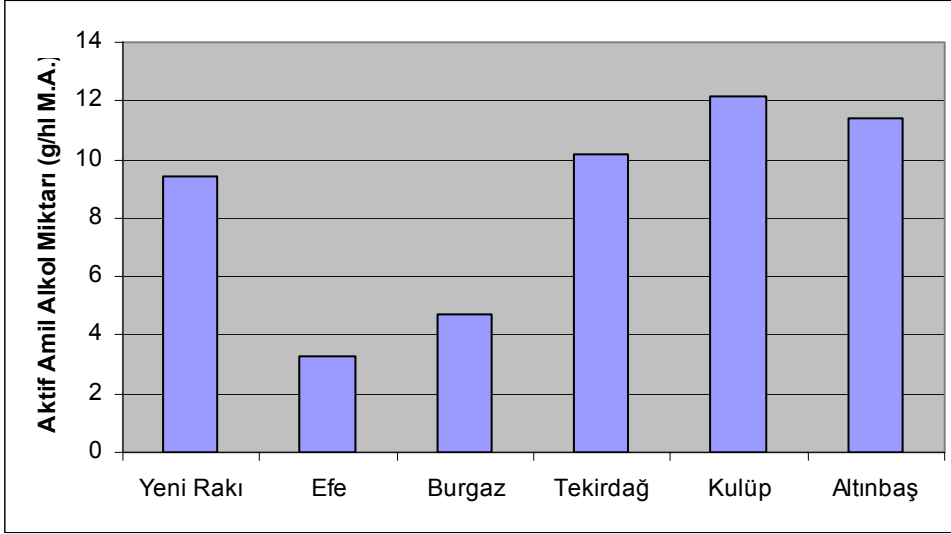
4.2.9. n-bütanol

Rakıların n-bütanol miktarları 0.22 g/hl mA ile 1.18 g/hl mA arasında değişmiş ve genel ortalama 0.78 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). n-bütanol miktarları bakımından rakılar arasında fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır. N-bütanol algılanma eşik değerinin 0.05 g/hl mA gibi düşük seviyelerde olması ve kuru-yakıcı tatta olması nedeniyle rakılardaki miktarı düşük olması istenen bir bileşiktir. Başoğlu ve ark. (1992), Yeni Rakı’nın n-bütanol içeriğini 0.80 g/hl mA olarak belirlemişler, Yavaş ve Rapp (1995), ise Yeni Rakı’nın

0.54 g/hl mA, Kulüp'ün 0.06 g/hl mA, Altınbaş'ın 1.2 g/hl mA düzeylerinde n-bütanol içerdiğini bildirmişlerdir. Versini ve ark. (1995), “arbutus”un n-bütanol içeriğinin 0.10-1.3 g/hl mA arasında olduğunu, ortalama içeriğin ise 0.31 g/hl mA olduğunu bildirmişlerdir. Cortes ve ark. (2005), “orujo”nun 0.55-1.69 g/hl mA arasında n-bütanol içeriğini, ortalama değerin ise 0.94 g/hl mA olduğunu bildirmişlerdir.

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

Rakıların aktif amil alkol miktarları 1.5-17.88 g/hl mA arasında değişmiş ve genel ortalama 8.53 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Aktif amil alkol miktarları bakımından rakılar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.01$) (Çizelge 4.2). Ortalama değerler dikkate alındığında, Efe 3.27 g/hl mA ve Burgaz 4.72 g/hl mA ile oldukça düşük miktarda aktif amil alkol içeren örneklerdir. Yeni Rakı 9.45 g/hl mA, Tekirdağ 10.17 g/hl mA, Altınbaş 11.41 g/hl mA, Kulüp 12.17 g/hl mA aktif amil alkol içermektedir. Bu rakılar ile Efe ve Burgaz rakıları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Tamamen sumadan üretilen Tekirdağ Kulüp ve Altınbaş rakılarının aktif amil alkol miktarları üretiminde tarımsal kökenli etil alkol kullanılan diğer rakılara göre daha yüksek bulunmuştur (Şekil 4.8). Türker (1966), Yeni Rakı'nın 8.56 g/hl mA, Kulüp rakısının ise 35.0 g/hl mA aktif amil alkol içerdiğini bildirmiştir. Yavaş ve Rapp (1995), Yeni Rakı'da 15.0 g/hl mA, Kulüp'te 3.7 g/hl mA, Altınbaş'ta ise 39.0 g/hl mA aktif amil alkol bulunduğunu bildirmişlerdir. Versini ve ark. (1995), “arbutus”un 2-metil-1-bütanol içeriğinin 17.2-68.4 g/hl mA arasında değiştiğini ve ortalama olarak 32.77 g/hl mA olduğunu, Soufleros ve ark. (2004), “mouro”nun 2-metil-1-bütanol içeriğinin 20.88-48.71 g/hl mA arasında değiştiğini, ortalama içeriğin ise 33.67 g/hl mA olduğunu bildirmişlerdir. Cortes ve ark (2005), “orujo” da 38.7 g/hl mA, 2-metil-1-bütanol bulunduğunu bildirmişlerdir. Rakı benzeri damıtık alkollü içkilerde 2-metil-1-bütanol içeriğinin Türk rakılarına göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

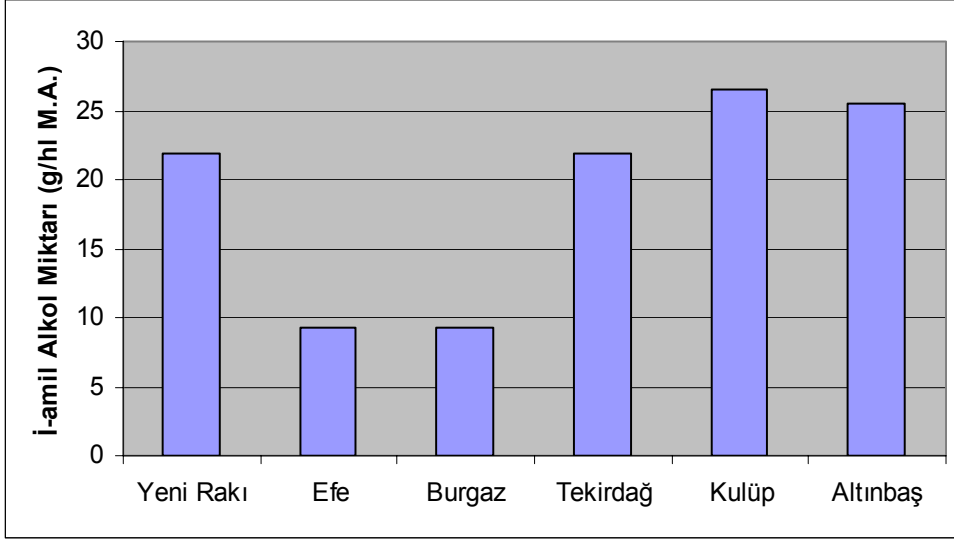


Şekil 4.8. Rakıların Aktif Amil Alkol Mikktarları.

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

Rakıların izoamil alkol miktarları 3.0-38.25 g/hl mA arasında değişmiş ve genel ortalama 19.06 g/hl mA olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Ortalama olarak, Yeni Rakı 21.88 g/hl mA, Tekirdağ 21.84 g/hl mA, Kulüp 26.49 g/hl mA, Altınbaş 25.56 g/hl mA, Efe 9.32 g/hl mA, Burgaz 9.24 g/hl mA izoamil alkol içermektedir. Efe ve Burgaz rakılarının izoamil alkol miktarı diğerlerine oranla daha düşük bulunmuştur. Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi, tamamen sumadan üretilen Tekirdağ, Kulüp ve Altınbaş rakılarının izoamil alkol miktarları üretiminde tarımsal kökenli etil alkol kullanılan diğer rakılara göre daha yüksek bulunmuş ve bu iki grup arasındaki fark istatistiksel açıdan da önemli bulunmuştur ($p < 0.01$) (Çizelge 4.2). Türker (1966), Yeni Rakı'nın 20.24 g/hl mA, Kulüp rakısının ise 39.9 g/hl mA izoamil alkol içerdiğini bildirmiştir. Yavaş ve Rapp (1995), Yeni Rakı'nın 43.0 g/hl mA, Kulüp rakısının 6.5 g/hl mA, Altınbaş'ın ise 143 g/hl mA izoamil alkol içerdiğini bildirmişlerdir. Versini ve ark. (1995), "arbutus"un 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), "mouro"nun 3-metil-1-bütanol içeriğinin 100.17-169.09 g/hl mA arasında, ortalama içeriğin ise 145.18 g/hl mA olduğunu

bildirmişlerdir. Cortes ve ark (2005), “orujo” da 118.4 g/hl mA, Soufleros ve ark. (2005) ise “koumaro”da 155.0 g/hl mA 3-metil-1-bütanol bulunduğunu bildirmişlerdir. Rakılarda ve rakı benzeri damıtık alkollü içkilerde yapılmış çalışmalarda ürünlerin izoamil alkol miktarları arasında oldukça farklılıklar görülmektedir.



Şekil 4.9. Rakıların İzoamil Alkol Miktarları.

4.3. Rakıların Toplam Uçucu Bileşikleri

Rakıların toplam aldehit, toplam ester, toplam yüksek alkol ve toplam uçucu madde miktarları Çizelge 4.3’te verilmiştir.

4.3.1. Toplam Aldehit

Rakılardaki toplam aldehit miktarı asetaldehit ve asetal miktarlarının toplanmasıyla bulunmuştur. Damıtık alkollü içkilerde aldehitin % 85-90’ı asetaldehitten oluşmaktadır. Asetaldehitin kendine özgü batıcı ve tırmalayıcı bir kokusu vardır (Apostolopoulou ve ark., 2005). Bu nedenle miktarlarının düşük olması istenir. Fermantasyon sırasında havalanma, fermantasyon ortamında nitrat bulunması, yüksek fermantasyon sıcaklığı ve yüksek oranda maya aşılması aldehit oluşumunu arttıran parametrelerdir (Fidan ve Şahin, 1983). Fermantasyon sırasında

Çizelge 4.3. Rakıların Toplam Uçucu Madde Miktarları (g/hl mA)

Örnek		Toplam Aldehit	Toplam Ester	Toplam Yüksek Alkol	Toplam Uçucu Madde
Yeni Rakı	Ort	3.25 ^{b*}	8.94 ^b	90.66 ^{bc}	105.45 ^b
	Min	2.51	5.88	72.68	91.44
	Mak	4.06	11.78	111.81	124.34
	Ss	0.63	2.49	16.11	13.94
Efe	Ort	6.58 ^a	21.12 ^a	70.49 ^{cd}	100.53 ^{bc}
	Min	5.39	17.09	66.54	97.04
	Mak	8.68	26.93	73.17	103.72
	Ss	1.45	4.45	2.8	3.27
Burgaz	Ort	4.30 ^b	12.44 ^b	49.03 ^d	67.8 ^c
	Min	1.51	4.24	16.70	25.96
	Mak	7.8	22.62	82.70	109.43
	Ss	3.12	8.73	35.63	46.96
Tekirdağ	Ort	2.98 ^b	13.93 ^{ab}	110.98 ^{ab}	130.88 ^{ab}
	Min	2.85	7.72	85.47	99.00
	Mak	3.19	21.07	131.59	158.43
	Ss	0.15	5.69	19.29	24.89
Kulüp	Ort	3.31 ^b	10.68 ^b	121.47 ^a	136.81 ^{ab}
	Min	2.79	6.76	116.17	128.60
	Mak	4.10	15.29	132.53	144.30
	Ss	0.58	3.92	7.65	6.43
Altınbaş	Ort	2.41 ^b	9.96 ^b	125.28 ^a	138.67 ^a
	Min	2.16	6.65	112.02	121.81
	Mak	2.80	17.59	138.28	150.85
	Ss	0.3	5.16	10.82	13.13
Genel	Ort	3.81	12.84	94.65	113.27

* Aynı sütunda değişik harflerle gösterilen ortalama değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.001 ve p<0.05)

uygun koşulların sağlanması ile oluşabilecek aldehit miktarı ayarlanabilir. Rakıların toplam aldehit miktarları, 1.51 g/hl mA ile 8.68 g/hl mA arasında değişmiş ve genel ortalama 3.81 g/hl mA olarak bulunmuştur. Toplam aldehit miktarları, ortalama olarak, Yeni Rakı'da 3.25 g/hl mA, Burgaz'da 4.30 g/hl mA, Tekirdağ'da 2.98 g/hl mA, Kulüp'te 3.31 g/hl mA, Altınbaş'ta 2.41 g/hl mA olarak bulunurken, en yüksek değer 6.58 g/hl mA ile Efe rakıda tespit edilmiştir. Efe ile diğer markalar arasında ki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$) (Çizelge 4.3).

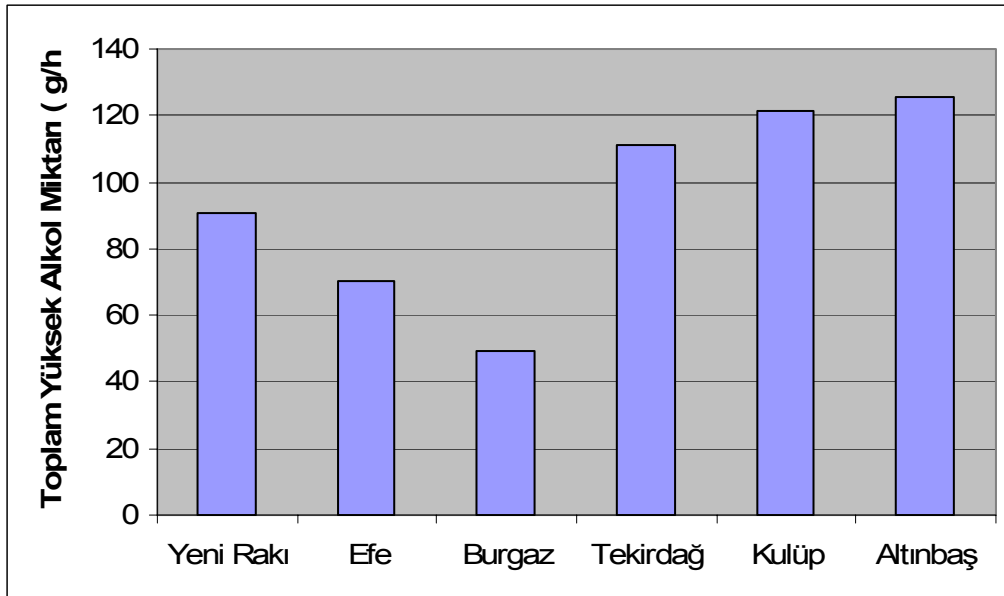
4.3.2. Toplam Ester

Rakıların toplam ester miktarı etil asetat ve metil asetat miktarlarının toplanmasıyla bulunmuştur. Esterler içerisinde en fazla bulunan etil asetat, düşük konsantrasyonlarda hoş giden çiçeksi bir aromaya sahipken, 15 g/hl mA'ün üzerindeki konsantrasyonlarda ise istenmeyen tat ve kokuya neden olurlar (Apostolopoulou ve ark., 2005). Bu nedenle rakılarda bulunan etil asetat miktarının düşük olması istenir. Toplam ester içeriği rakı kalitesi açısından önemli bir kriterdir. Etil asetat damıtık alkollü içkilerin toplam ester içeriğinin % 90-95'ini oluşturur (Nykanen ve Nykanen, 1991). Hammadde ve fermantasyon sırasında oluşabilecek bakteriyel bulaşı ester miktarının artmasında etkili unsurlardır. Rakıların toplam ester miktarları 4.24 g/hl mA ile 26.93 g/hl mA arasında değişmiş genel ortalama 12.84 g/hl mA olarak bulunmuştur. Toplam ester miktarları ortalama olarak, Yeni Rakı'da 8.94 g/hl mA, Burgaz'da 12.44 g/hl mA, Tekirdağ'da 13.93 g/hl mA, Kulüp'te 10.68 g/hl mA, Altınbaş'ta 9.96 g/hl mA ve Efe rakıda 21.12 g/hl mA olarak bulunmuştur. Efe rakı en yüksek ester içeriğine sahip olup, Efe rakı ile diğer rakılar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$) (Çizelge 4.3).

4.4.3. Toplam Yüksek Alkol

Rakıların toplam yüksek alkol miktarları, 2-bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol miktarlarının toplanmasıyla elde edilmiştir. Rakıların toplam yüksek alkol miktarları 16.7 g/hl mA ile 138.28 g/hl mA

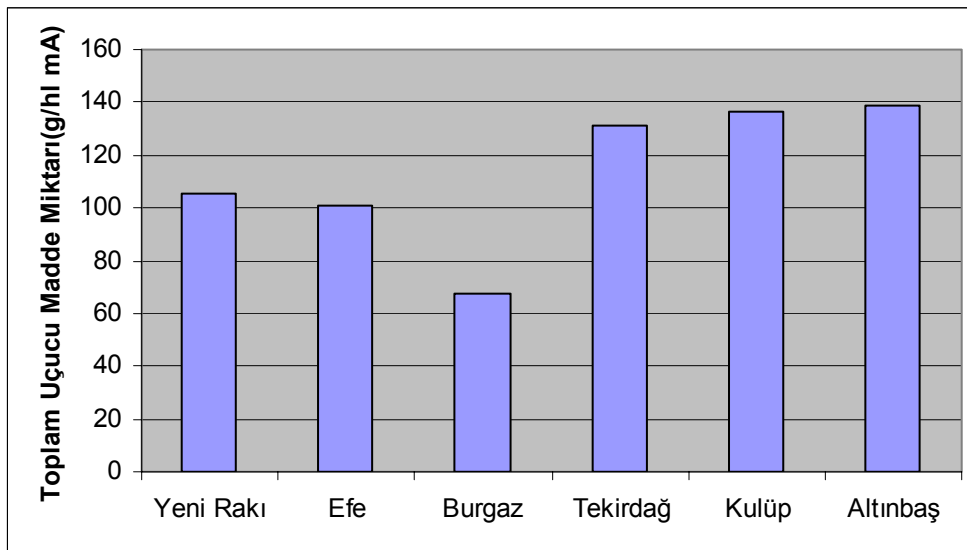
arasında değişmiş ve genel ortalama 94.65 g/hl mA olarak bulunmuştur. Ortalama toplam yüksek alkol miktarları dikkate alındığında Altınbaş 125.28 g/hl mA ile en yüksek düzeyde yüksek alkol içerirken bunu sırasıyla 121.47 g/hl mA ile Kulüp, 110.98 g/hl mA ile Tekirdağ, 90.66 g/hl mA ile Yeni Rakı, 70.49 g/hl mA ile Efe ve 49.03 g/hl mA ile Burgaz rakı izlemiştir. Yüksek alkol miktarları bakımından Kulüp ve Altınbaş rakıları arasında istatistiksel açıdan bir fark bulunmazken bu iki rakı ile diğer rakılar arasındaki ve Yeni Rakı, Efe, Burgaz, Tekirdağ rakıları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.001$) (Çizelge 4.3). Şekil 4.9’da örneklerin yüksek alkol miktarları grafiksel olarak verilmiştir. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi sadece sumadan üretilen Tekirdağ, Altınbaş, ve Kulüp rakılarının yüksek alkol miktarları üretiminde tarımsal kökenli etil alkol kullanılan rakılara göre daha yüksek bulunmuştur. Başoğlu ve ark. (1992), Yeni Rakı’nın toplam yüksek alkol miktarını 101.39 g/hl mA olduğunu, Şahin ve Özçelik (1982), yüksek alkol miktarlarının 75.45-284.40 g/hl mA arasında değiştiğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.10. Rakıların Toplam Yüksek Alkol Miktarları.

4.3.4. Toplam Uçucu Madde

Yüksek alkollü içkilerde toplam uçucu madde miktarı, metil alkol ve etil alkol dışındaki uçar asit, aldehit, ester ve yüksek alkollerin toplanmasıyla hesaplanır ve “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakının içermesi gereken toplam uçucu madde miktarı 100 g/hl mA veya daha fazla olmalıdır (Anon 2005c). Rakıların uçucu madde miktarları 25.96 g/hl mA ile 158.43 g/hl mA arasında değişmiş ve genel ortalama 113.27 g/hl mA olarak bulunmuştur. Toplam uçucu madde miktarları bakımından Kulüp ve Tekirdağ rakıları arasında istatistiksel açıdan bir fark bulunmazken bu iki rakı ile diğer rakılar arasındaki ve Yeni Rakı, Efe, Burgaz, Altınbaş rakıları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.001$) (Çizelge 4.3). Rakıların ortalama toplam uçucu madde miktarları dikkate alındığında, en yüksek miktar Altınbaş’ta saptanmış, bunu sırasıyla Kulüp, Tekirdağ, Yeni Rakı, Efe ve Burgaz rakı izlemiştir (Şekil 4.11). 2 örnek dışında tüm rakı örneklerinin toplam uçucu madde miktarı bakımından “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne uygun olduğu belirlenmiştir. Tamamen sumadan üretilen Tekirdağ, Kulüp ve Altınbaş rakılarının toplam uçucu madde miktarları tarımsal kökenli etil alkol karıştırılan diğer rakılara göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun başlıca nedeni de tarımsal kökenli etil alkolün sumaya göre oldukça düşük miktarlarda uçucu bileşik içermesidir.



Şekil 4.11. Rakıların Toplam Uçucu Madde Miktarları.

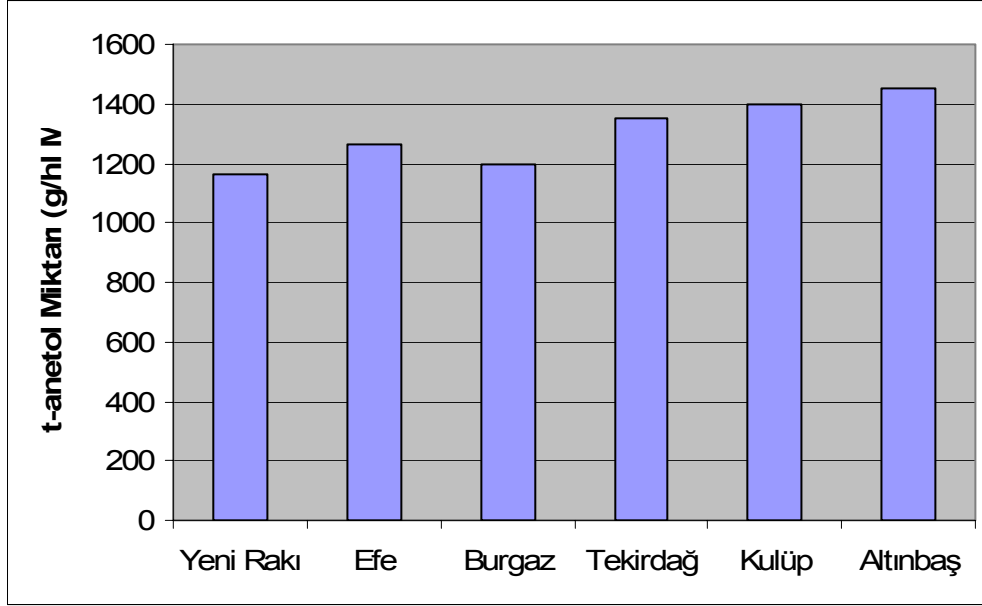
4.4. Anason Kaynaklı Uçucu Bileşikler**4.4.1. Trans-anetol**

“Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre rakıda anason tohumundan gelen uçucu yağın trans anetol miktarı, ürünün litresinde en az 800 mg olmalıdır (Anonim, 2005c). Rakıya özgün karakterini vermesi nedeniyle anetolün rakıdaki miktarı kalite üzerinde etkilidir. Rakıların trans anetol miktarları 1066 mg/l ile 1565 mg/l arasında değişmiş ve ortalama 1304 mg/l bulunmuştur (Çizelge 4.4). Örneklerin ortalama anetol miktarları; Yeni Rakı’da 1165 mg/l, Tekirdağ’da 1353 mg/l, Kulüp’te 1395 mg/l, Altınbaş’ta 1454 mg/l, Efe’de 1266 mg/l, Burgaz’da ise 1194 mg/l olarak bulunmuştur (Şekil 4.12). Altınbaş, Kulüp ve Tekirdağ rakılarının diğer rakılara göre daha fazla trans anetol içerdiği belirlenmiştir. Bu durum ürün özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Öte yandan aynı tip kabul edilen Yeni Rakı, Burgaz ve Efe’nin ortalama değerlerinin birbirine yakın olduğu, stabilite açısından Yeni Rakı’daki değerlerin en stabil olduğu belirlenmiştir. Anetol miktarları bakımından tüm örnekler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$) (Çizelge 4.4). Şahin ve Özçelik (1982), Kulüp’ün 1440 mg/l, Altınbaş’ın 1328 mg/l, Yeni Rakı’nın ise 760-1416 mg/l arasında anetol içerdiğini bildirmiş ve rakıların anetol miktarlarının oldukça farklı olduğunu belirtmişlerdir. Yavaş ve Rapp (1995), anetol miktarlarını Yeni Rakı’da 1290 mg/l, Kulüp’te 1700 mg/l, Altınbaş’ta 1650 mg/l olarak belirlemişlerdir. Soufleros ve ark. (2005), koumaronun ortalama 817 mg/l trans anetol içerdiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.4. Rakıların Eteri Yağ Bileşimi (mg/l)

Örnek		Trans-anetol	Estragol
Yeni Rakı	Ort	1165 ^d	33.13 ^{bc}
	Min	1155	22.85
	Mak	1182	37.90
	Ss	12.71	4.40
Efe	Ort	1266 ^{bcd}	38.81 ^{ab}
	Min	1143	36.20
	Mak	1423	44.05
	Ss	116.1	3.54
Burgaz	Ort	1194 ^{cd}	24.76 ^c
	Min	1066	10.81
	Mak	1265	34.3
	Ss	92.09	10.81
Tekirdağ	Ort	1353 ^{abc}	37.73 ^{ab}
	Min	1246	33.6
	Mak	1565	49.3
	Ss	145.99	7.72
Kulüp	Ort	1395 ^{ab}	43.45 ^{ab}
	Min	1257	37.00
	Mak	1559	52.70
	Ss	128.92	6.73
Altınbaş	Ort	1454 ^a	47.93 ^a
	Min	1378	38.10
	Mak	1536	65.40
	Ss	73.91	12.13
Genel	Ort	1304.00	37.63

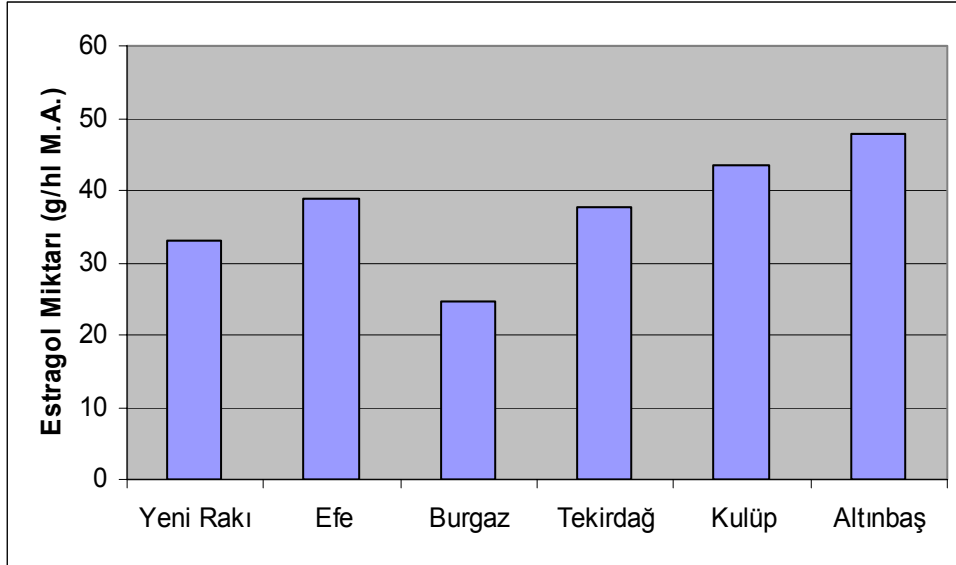
* Aynı sütunda değişik harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.001).



Şekil 4.12. Rakıların Trans anetol Miktarları.

4.4.2. Estragol

Rakıların estragol miktarları 10.81 mg/l ile 65.4 mg/l arasında değişmiş ve ortalama 37.63 mg/l bulunmuştur (Çizelge 4.4). Ortalama olarak, Yeni Rakı'nın 33.13 mg/l, Tekirdağ'ın 37.73 mg/l, Kulüp'ün 43.45 mg/l, Altınbaş'ın 47.93 mg/l, Efe'nin 38.81 mg/l ve Burgaz'ın ise 24.76 mg/l estragol içerdiği belirlenmiştir (Şekil 4.13). Estragol miktarları bakımından Tekirdağ, Kulüp ve Efe rakıları arasında ki fark istatistiksel açıdan önemli değilken bu rakılar ile diğer rakılar arasında ve Yeni Rakı, Burgaz ve Altınbaş rakıları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$) (Çizelge 4.4). Literatürde rakıların estragol miktarları üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Soufleros ve ark. (2005), “koumaro”nun 27.5 mg/l estragol içerdiğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.13. Rakıların Estragol Miktarları.

5.SONUÇ

Bu çalışmada ülkemizde üç farklı firma tarafından farklı markalar altında (Yeni Rakı, Tekirdağ, Kulüp, Altınbaş, Efe ve Burgaz) üretilen rakıların genel bileşimleri ve temel uçucu bileşikleri (asetaldehit, asetal, metil asetat, etil asetat, metanol, 2-bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, aktif amil alkol, izoamil alkol, trans-anetol ve estragol) belirlenerek Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliğine uygunlukları araştırılmıştır.

İşletmelerden ve piyasadan toplanan 36 adet rakı örneği üzerinde yapılan analizlerden elde edilen bulgulara göre;

-Rakılarda alkol miktarlarının Yeni Rakı, Tekirdağ, Efe ve Burgaz rakılarında % hacim olarak 44.80 ile 45.90 arasında, Kulüp ve Altınbaş'ta 49.95 ile 50.20 arasında değiştiği, toplam şeker miktarlarının Yeni Rakı, Tekirdağ, Efe ve Burgaz rakılarında 1.27 g/l ile 3.47 g/l arasında, Kulüp ve Altınbaş'ta 4.05 ile 5.26 g/l arasında bulunduğu, furfurala rastlanmadığı, uçar asit miktarlarının 1.57 g/hl mA ile 4.53 g/hl mA arasında değiştiği ve rakıların alkol, toplam şeker, furfural ve uçar asit miktarları bakımından Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliğine uygun oldukları,

-Metanol miktarlarının 17.14 g/hl mA ile 109.92 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 55.68 g/hl mA olduğu ve bu açıdan tüm örneklerin tebliğe uygun oldukları ve sağlık açısından herhangi bir risk taşımadıkları,

-Anasondan gelen trans-anetol miktarlarının 1066 mg/l ile 1565 mg/l arasında değiştiği ve ortalama 1304 mg/l olduğu ve trans-anetol miktarları bakımından Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliğine uygun oldukları, özellikle Kulüp ve Altınbaş'ın diğerlerine göre daha yüksek miktarlarda trans-anetol içerdikleri,

-Temel uçucu bileşiklerden asetaldehit miktarlarının 1.18 g/hl mA ile 7.65 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 3.07 g/hl mA olduğu, asetal miktarlarının 0.23 g/hl mA ile 2.09 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 0.73 g/hl mA olduğu, metil asetat miktarlarının 0.25 g/hl mA ile 10.63 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 1.56 g/hl mA olduğu, etil asetat miktarlarının 3.90 g/hl mA ile 26.38 g/hl

mA arasında değiştiği ve ortalama 11.27 g/hl mA olduğu, 2-bütanol miktarlarının iz miktar ile 0.70 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 0.4 g/hl mA olduğu, n-propanol miktarlarının 3.51 g/hl mA ile 40.57 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 27.6 g/hl mA olduğu, izobütanol miktarlarının 5.27 g/hl mA ile 58.67 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 37.88 g/hl mA olduğu, n-bütanol miktarlarının 0.22 g/hl mA ile 1.18 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 0.78 g/hl mA olduğu, aktif amil alkol miktarlarının 1.50 g/hl mA ile 17.88 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 8.53 g/hl mA olduğu, izoamil alkol miktarlarının 3.00 g/hl mA ile 38.25 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 3.07 g/hl mA olduğu,

-Toplam uçucu madde miktarlarının (toplam aldehit, toplam ester, toplam yüksek alkol ve uçar asit) 25.96 g/hl mA ile 158.43 g/hl mA arasında değiştiği ve ortalama 113.27 g/hl mA olduğu ve rakıların, toplam uçucu madde miktarları bakımından 2 örnek hariç, Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliğine uygun oldukları belirlenmiştir. Ancak aynı tipteki farklı markalar arasında ve aynı markanın farklı partileri arasında, uçucu bileşikler açısından minimum ve maksimum miktarlar arasında büyük farklılıklar olduğu görölmüş ve bu açıdan bazı markalarda standardizasyona ihtiyaç olduğu saptanmıştır. Öte yandan yalnızca sumadan üretilen rakıların (Tekirdağ, Kulüp ve Altınbaş), üretiminde suma ve belirli oranda tarımsal kökenli etil alkol ilave edilenlere (Yeni Rakı, Efe ve Burgaz) göre, yüksek alkoller ve toplam uçucu madde miktarları bakımından daha zengin oldukları belirlenmiştir.

Rakı üretiminde tekelin kalktığı ve yoğun bir rekabetin başladığı bu yeni dönemde, firmalarımızın gerek iç piyasada kalıcı olmaları ve gerekse türk rakısını geręek anlamda markalaştırıp dünya pazarına girebilmelerinin ön koşulu, üretimin standardizasyonu olup, özellikle araştırma-geliştirme faaliyetlerinde bu konu üzerinde önemle durulması gerekir.

KAYNAKLAR

- AKTAN, N., KALKAN, H., 1999. Distile Alkollü İçkiler Teknolojisi. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, (174)s.
- ANONİM, 1990. Recueil des Methodes International d'analyses des Vins et des mouts. Office International de la Vigne et du Vin, Paris.
- ANONİM, 1997. Alkollü Bir Türk İçeceği: Rakı. Gıda ve Teknoloji Dergisi, Yıl: 2, sayı: 5(6), 56-59.
- ANONİM, 2002. Reference Methods for the Analysys of Spirits Drinks. Official Journal of the European communities, Council Regulation (EEC) No: 2870/2000, (47)s.
- ANONİM, 2003a. Community analysis Method for Neutral AlcoholCommission Regulation (EC) No: 625/2003, (31)s.
- ANONİM, 2003b. Türk Gıda Mevzuatı Distile Alkollü İçkiler Tebliği. Dünya Yayıncılık, İstanbul, (1370)s.
- ANONİM, 2004. Definition, Description and Presentation of Spirit Drinks. Official Journal of the European communities, Council Regulation (EEC) No: 1576/89, (25)s.
- ANONİM, 2005a. <http://arsiv.hurriyetim.com.tr/tatilpazar/turk/98/07/12/eklhab/01ekl.htm>.
- ANONİM, 2005b. Merck Güvenlik Bilgi Formu. www.chemdat.de
- ANONİM, 2005c. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği. Tebliğ No: 2005/11, (14)s
- APOSTOLOPOULOU, A., A., FLOUROS, A., I., DEMERTZIS, P., G., AKRIDA-DEMERTZI, K., 2005. Differences in Concentration of Principal Volatile Constituent in Traditional Grek Distilates. 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.

- 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.
- BEK, Y., EFE, E., 1988. Araştırma ve Deneme Metotları-I. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Ders Kitabı. No: 71, Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Ofset ve Teksir Atölyesi, Adana, (395)s.
- 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)s.
- BOULTON, C., QUAIN, D., 2001. Biochemistry of Fermentation. Brewing Yeast and Fermentation. Blackwell Science, Great Britain, (644)s.
- BURDOCK, G., A., 2002. Handbook of Flavor Ingredients (4th Ed.). CRC Pres. BocaRaton, Florida, (1831)s.
- 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)s.
- 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)s.
- ERTEN, H., 1997. The Production of Low Alcohol Wines By Aerobic Yeast. Ph. D. Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh, United Kingdom, (201)s.

- ERTEN, H., ve CANBAŞ, A., 2003. Alkol Fermantasyonu 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)s.
- 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)s.
- 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.
- KARAVELİ, M., 1975. Rakı ve Damıtma Teknolojisi. Tekel Genel Müdürlüğü, İstanbul, (136)s.
- 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)s.
- 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/Planum Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moskow, (398)s.
- LOUKATOS, P., KANELAKI, M., KOMAITIS, M., ATHANASIADIS, I., KOUTINAS, A., 2003. A New Technological Approach Proposed for Distillate Production Using Immobilized Cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95 (1), 35-39.

- MAĞDEN, H., 1987. Damıtık Alkollü İçki likör ve İspirto Analiz Yöntemleri. Tekel Enstitüleri. Yatın No: 361 EM/24, (212)s.
- NYKANEN, L., ve SUOMALAİNEN, H., 1989. Aroma of Beer Wine and Distilled Alcoholic Beverages. Reidel Publishing Company, London, (413)s.
- 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)s.
- ÖZDAMAR, K., 1999. Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi, Kaan Kitabevi, Eskişehir, (535)s.
- PASİN, 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)s.
- 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 Performence 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.
- SOUFLEROS, E., H., MYGDALIA, A., S., NATSKOULIS, P., 2004. Characterization and Safety Evaluation of the Traditional Greek Fruit Distilate “Mouro” by Flavor Compounds and Mineral Analysis. Food Chemistry, 86, 625-636.

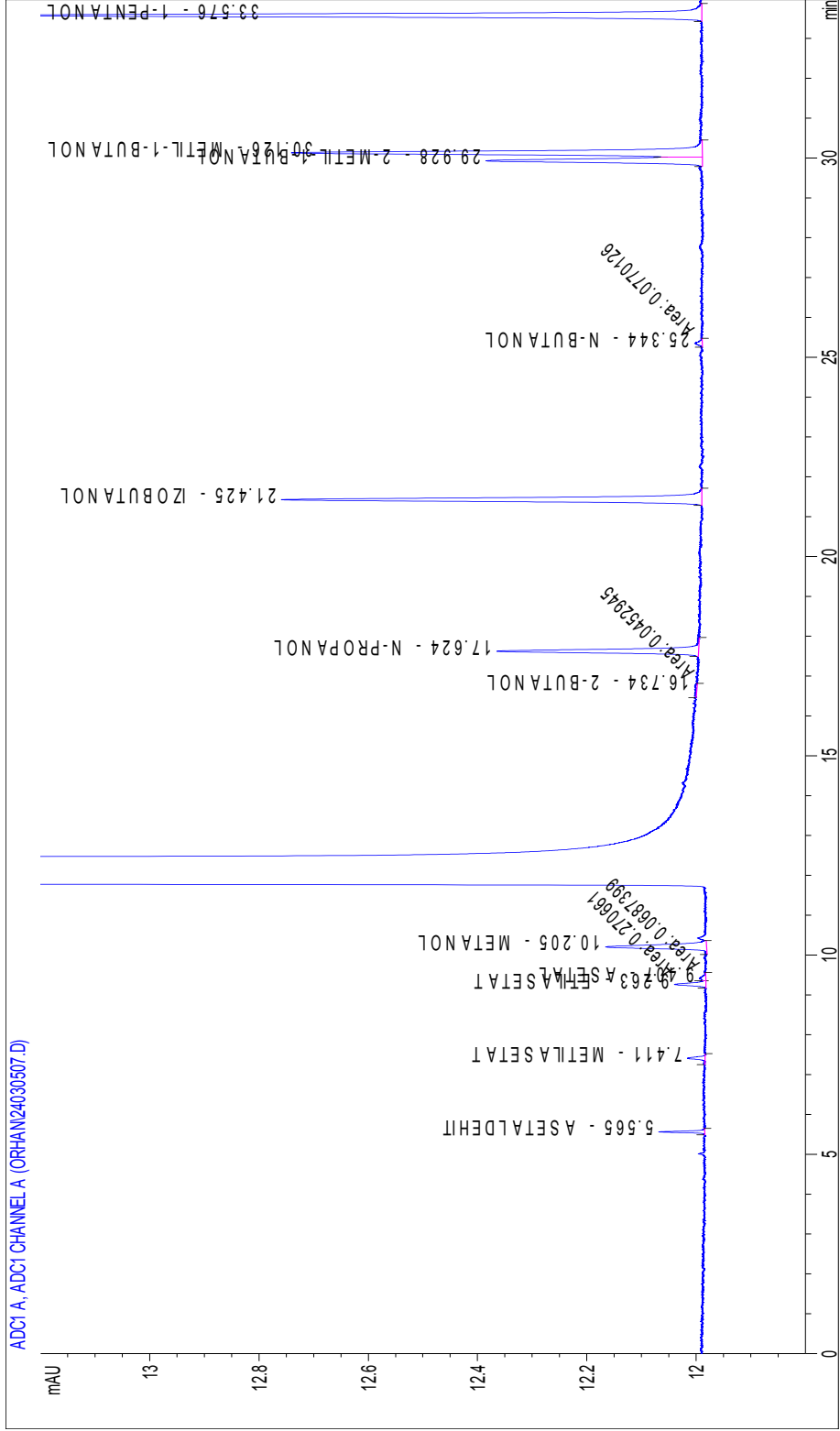
- SOUFLEROS, E., H., MYGDALIA, A., S., NATSKOULIS, P., 2005. Production Process and Characterization of the Traditional Greek Fruit Distillate “Koumaro” by Aromatic and Mineral composition. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 669-716.
- ŞAHİN, İ., ÖZÇELİK, F., 1982. Damıtık Alkollü İçkilerimizin 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 Kromatografisi ile Araştırma. A.Ü.Z.F. Yayınları, Yayın No: 275, Ankara , (42)s.
- ULUÖZ, M., ve AKTAN, N., 1974. Türk Damıtık Alkollü İçkilerinde Metanol ve Fuzel Yağlarının Gaz Kromatografisi ile Tayini ve Yabancı Damıtık içkilerle Mukayesesi. Tübitak Yayınları: 224, TOAG Seri no: 31, Ankara , (41)s.
- VARRAM, A., H., SUTHERLAND, J., P., 1994. *Beverages*, Chapman&Hall, London, (464)s.
- 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)s.
- 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)s.
- VERSİNİ, G., SEEGER, 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., 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.

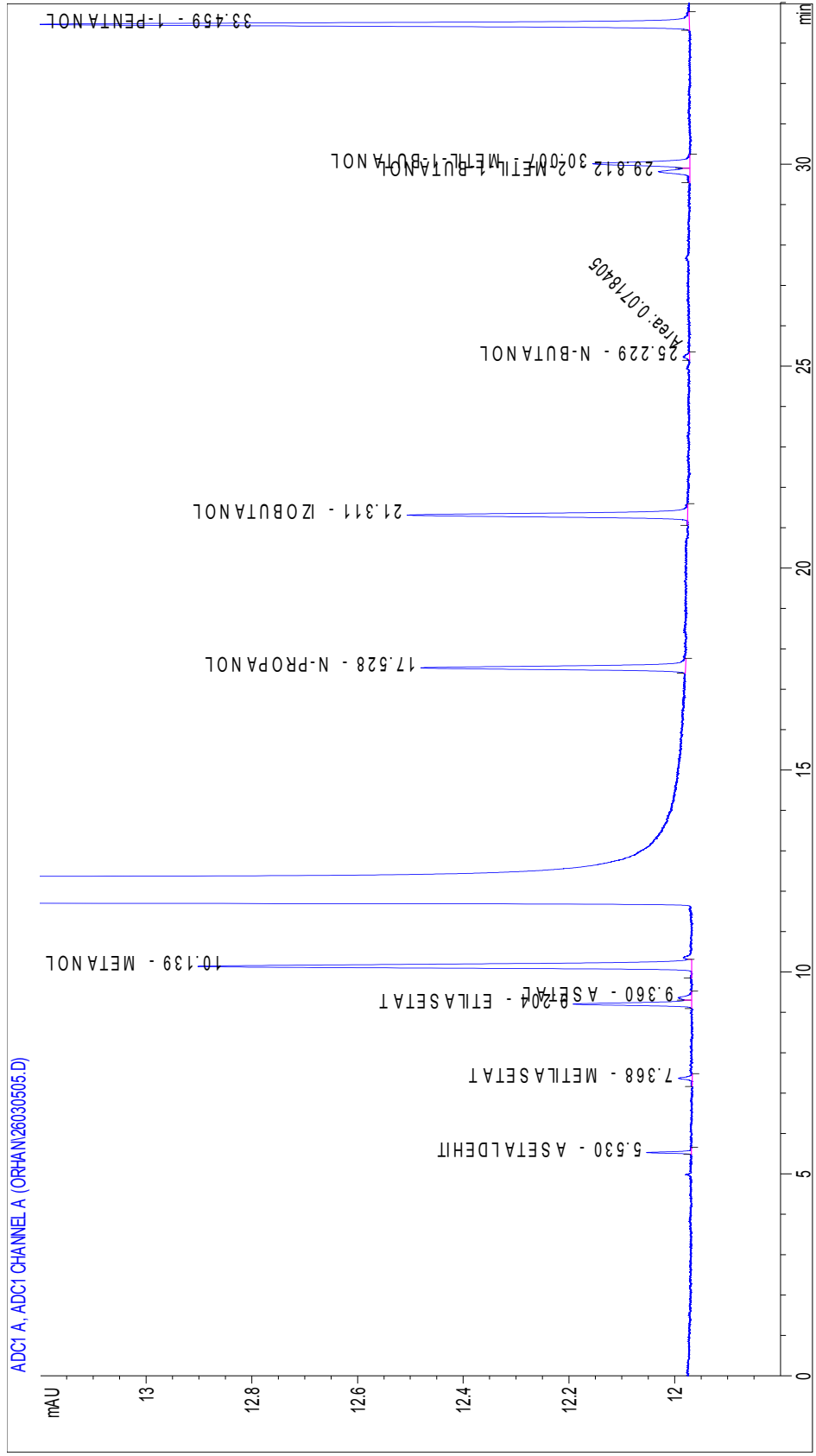
ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İzmir’de doğdum. İlk ve orta öğrenimimi aynı şehirde tamamladım. 1998 yılında Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünü kazandım ve 2002 yılında bu bölümden mezun oldum. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladım. 2005 yılında bir sene boyunca Anadolu Efes Biracılık ve Malt San. A.Ş.’de yemekhane kalite kontrol sorumlusu olarak görev yaptım.

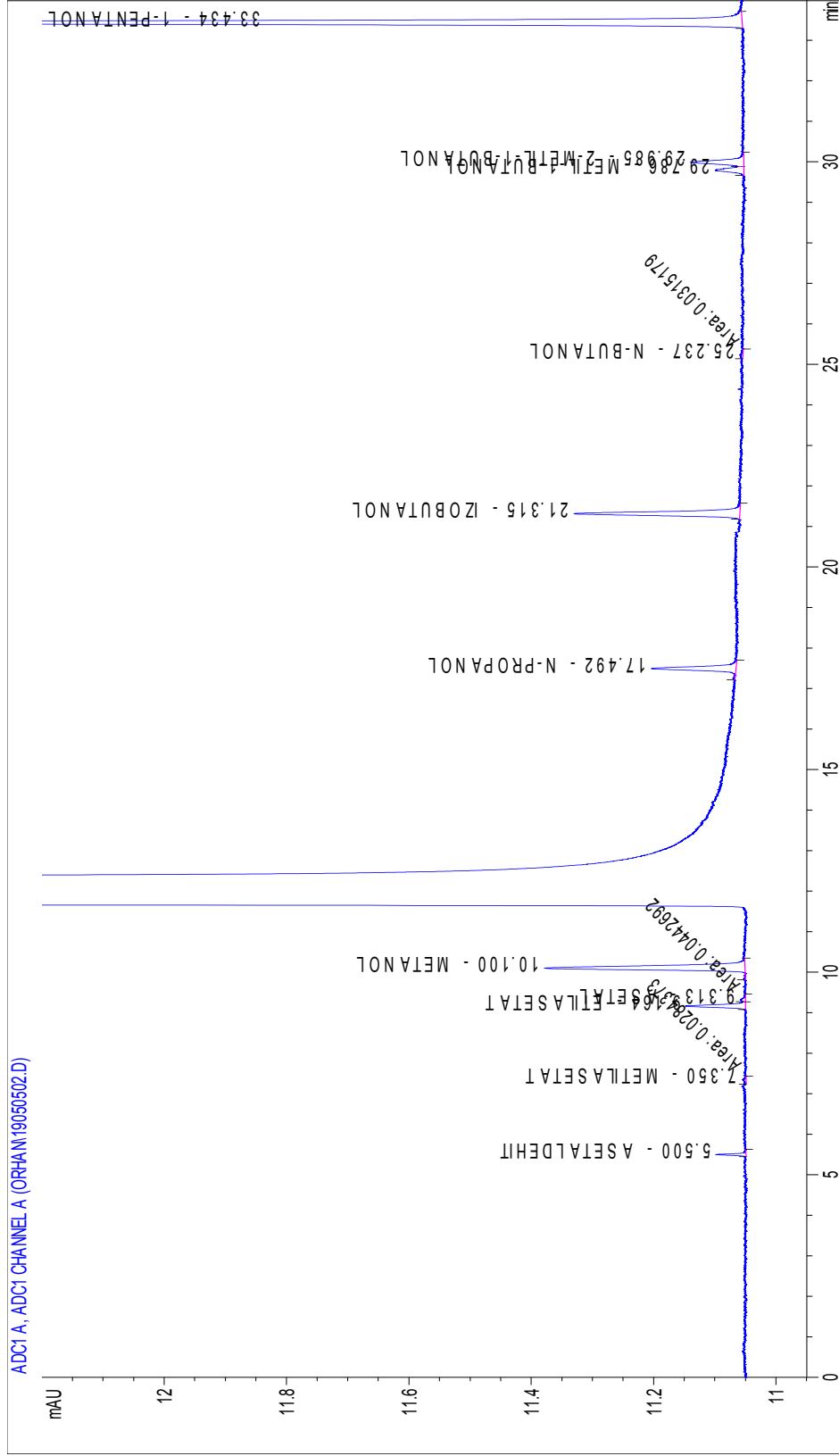
EKLER



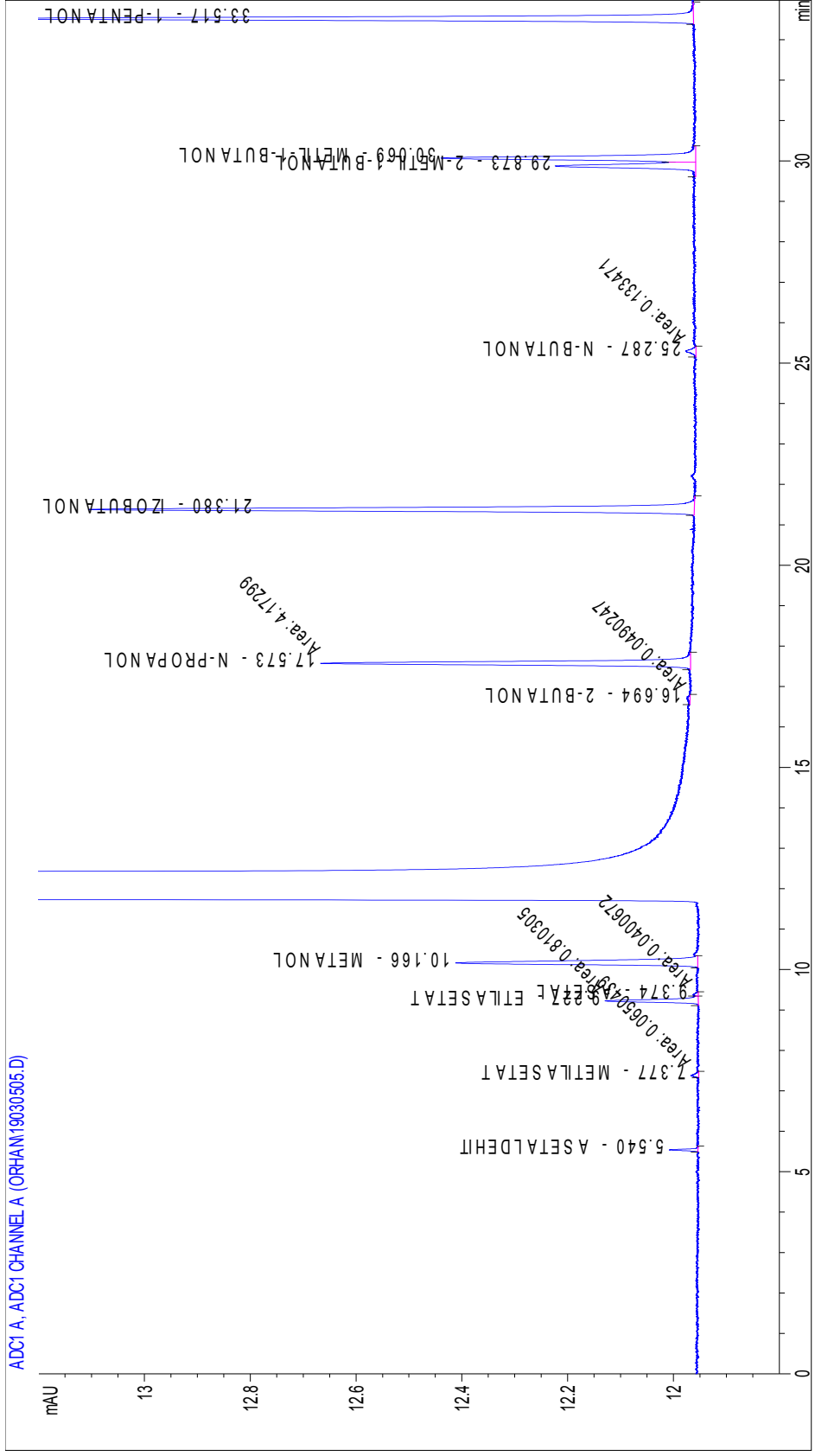
Ek Şekil 1. Yeni Rakı'ya Ait Kromotogram.



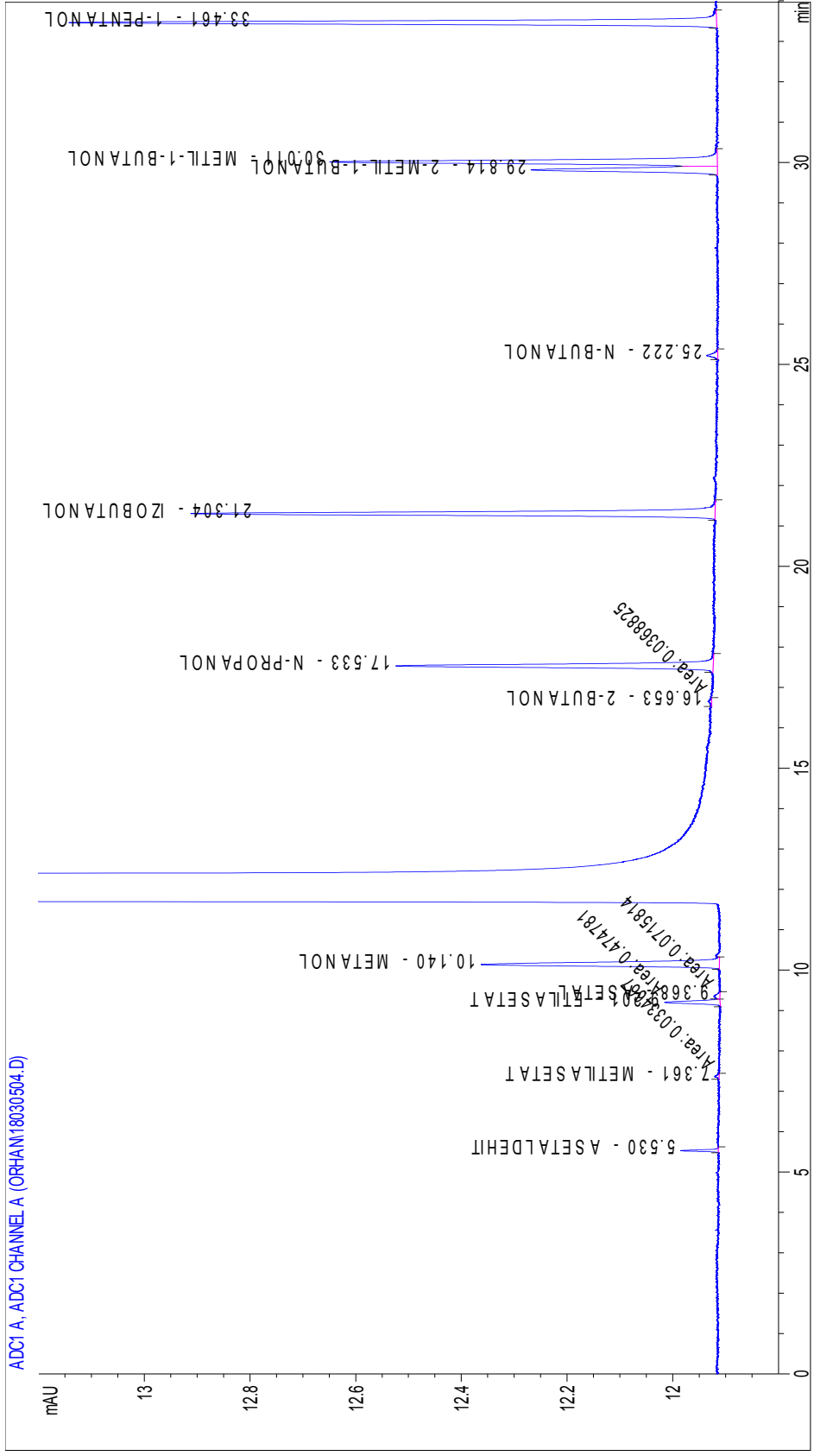
Ek Şekil 2. Efe Rakısına Ait Kromotogram.



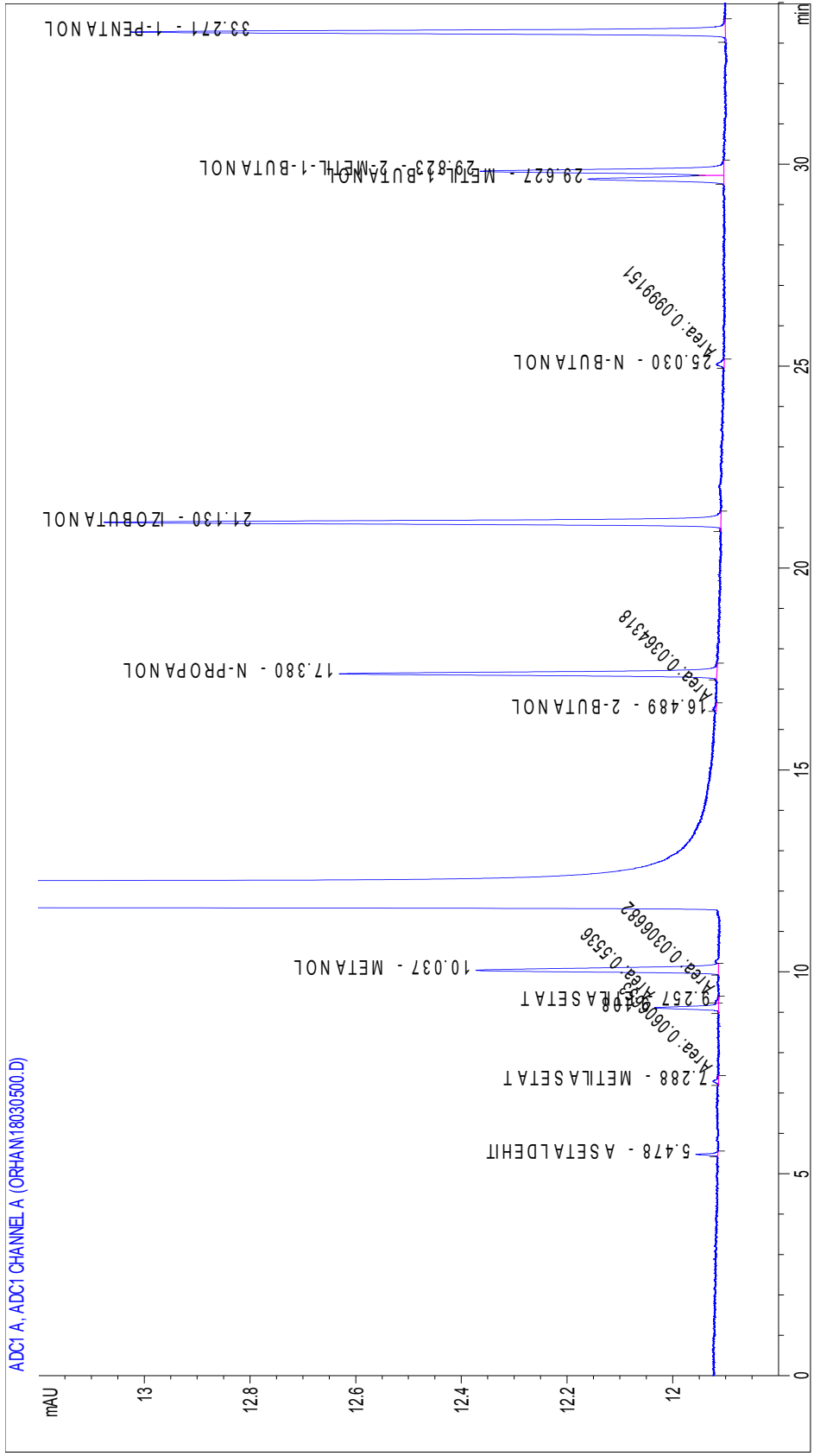
Ek Şekil 3. Burgaz Rakısına Ait Kromotogram.



Ek Şekil 4. Tekirdağ Rakısına Ait Kromotogram.



Ek Şekil 5. Kulüp Rakısına Ait Kromotogram.



Ek Şekil 6. Altınbaş Rakısına Ait Kromotogram.