

FARKLI TİP TÜRK RAKILARINDA TEMEL UÇUCU BİLEŞİKLERİN GAZ KROMATOĞRAFİSİNDE DOĞRUDAN ENJEKSİYONLA BELİRLENMESİ*

Seda Özkandan¹, Turgut Cabaroğlu^{2**}

¹Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji AbD Adana
²Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş tarihi / Received: 05.01.2012

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 02.02.2012

Kabul tarihi / Accepted: 04.02.2012

Özet

Bu çalışmada, tek üzüm çeşidinden (Misket), yaş üzümünden ve kuru üzüm suması melas alkolü karışımından üretilen farklı tipteki rakıların bileşimleri ve temel uçucu bileşikleri araştırılmıştır. Metanol ve 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) AB referans yöntemine göre GC- FID ile belirlenmiştir. Rakıların temel uçucu bileşiklerini, sırasıyla, anason kaynaklı trans anetol ve suma kaynaklı yüksek alkoller, esterler, aldehitler ve uçucu asitler oluşturmuştur. Rakılarda, toplam uçucu madde miktarları uçar asit dahil, 124.99-163.40 g/hL mA arasında, trans anetol miktarları 1038-1380 mg/L arasında, metanol miktarları 43.96-56.91 g/hL mA arasında değişmiştir. En yüksek toplam uçucu madde miktarı Misket üzümünden elde edilen rakıda bulunmuştur. Tek çeşitten ve yaş üzümünden üretilen rakıların, karışımdan üretilen rakılara göre daha yüksek miktarlarda toplam uçucu madde ve özellikle yüksek alkoller içerdikleri belirlenmiştir. Yüksek alkol miktarları bakımından tipler arasındaki fark önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Trans anetol miktarı en yüksek yaş üzüm rakısında, en düşük misket rakısında belirlenmiştir. Öte yandan, genel olarak rakıların bileşimlerinin TGK Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne uygun oldukları saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Türk Rakısı, rakı tipi, uçucu bileşikler, doğrudan enjeksiyon, GC-FID

* Bu makale birinci yazarın Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür. This paper is a part of first author's Msc thesis

** Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ tcabar@cu.edu.tr ☎ (+90) 322 338 61 73/2172 📠 (+90) 322 338 6614

DETERMINATION OF MAIN VOLATILE COMPOUNDS IN DIFFERENT TYPE OF TURKISH RAKIES BY GAS CHROMATOGRAPHY WITH DIRECT INJECTION METHOD

Abstract

Composition and main volatiles of different types of Turkish rakies produced from mono variety (Muscat), fresh grapes and blended distillate of raisin (Suma) and alcohol of agricultural origin (molasses) were investigated. Methanol and main volatile compounds (acetaldehyde, acetal, methyl acetate, ethyl acetate, 2-butanol, n-propanol, izobutanol, n-butanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, trans anethole and estragole) were analyzed with direct injection method according to EU Reference Method by GC-FID. The main volatile compounds of rakies were trans-anethole originated from aniseed, higher alcohol, esters and aldehydes originated from Suma (distillate of grape). The levels of total volatiles (volatile acidity included), trans-anethole and methanol in rakies varied between 124.99-163.40 g/hL mA, 1038-1380 mg/L and 43.96-56.91 g/hL mA respectively. The highest level of total volatiles was determined in the raki produced from Muscat grape. It was found that rakies produced from mono variety and fresh grapes contained higher level of total volatiles especially higher alcohol than the raki produced from blended distillates. There was a significant differences among the higher alcohol levels of rakies at $P < 0.05$. The highest amount of trans-anethole was found in the fresh grape raki and the lowest in the mono varietal raki. Meanwhile, it was found that the composition of rakies were in compliance with the Turkish Distillate Beverages Codex.

Keywords: Turkish raki, raki type, main volatiles, direct injection, GC-FID

GİRİŞ

Rakı yaş veya kuru üzüm şirasının, *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile etil alkol fermantasyonuna bırakılması sonucunda elde edilen alkollü mayşenin damıtılması ve damıtığın anason tohumuyla ikinci kez distile edilerek aromatize edilmesiyle üretilen yüksek alkollü bir içkidir. Bugün Türkiye'den başka Balkan ülkeleri, Suriye, Lübnan, Kıbrıs, İtalya, Fransa ve İspanya gibi ülkelerde de anasonlu içkiler yapılmaktadır (1, 2).

"Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler" tebliğine göre rakı; yalnızca suma veya tarımsal etil alkolle karıştırılmış sumanın, 5000 litre ya da daha küçük hacimli geleneksel bakır imbiklerde, anason tohumu (*Pimpinella anisum*) ile ikinci kez distile edilmesi sonucu üretilen, alkollü içkidir. Üründeki toplam alkolün en az % 65'i sumadır ve tohumdan gelen eteri yağın anetol miktarı en az 800 mg/L'dir (3).

2003 yılında alkollü içki sektöründe yapılan özelleştirme ile devlet tekelinin kalkması ve yeni üretici firmaların pazara dâhil olması nedeniyle,

ürün çeşitliliği oldukça artmıştır (tek üzüm çeşidinden üretilen rakılar, yaş üzüm rakısı ve % 65 suma ile % 35 tarımsal etil alkol karışımından elde edilen rakı vb.). Rakı damıtık bir alkollü içki olduğu için rakı kalitesini belirleyen temel unsurlar uçucu bileşiklerdir. Bunlar etanol, metanol, etanol ve metanol dışındaki temel 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. Bunlardan anason eteri yağı dışındaki uçucu bileşikler çoğunlukla alkol fermantasyonu sırasında mayalar tarafından oluşturulmakta, kısmen de hammaddeden gelmektedir. Alkollü mayşenin damıtılması ile etil alkolle birlikte uçucu bileşikler damıtığa geçmekte ve bu bileşiklerin konsantrasyonları son üründe artmaktadır. Alkol fermantasyonu ile meydana gelen alkollü sıvının damıtığında bulunan su ve etil alkol dışındaki başlıca bileşikler; metanol, aldehytler (asetaldehyt, asetal), esterler (etil asetat, metil asetat) ve

yüksek alkollerdir (2-bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol) (2, 4). 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 (1, 5, 6). Bu nedenle, son üründe bu bileşiklerin miktarları sağlık açısından güvenli kabul edilen limitlerde tutulmalıdır (6, 7). Etil alkol dışındaki uçucu bileşikler ikinci damıtma orta ürünün alınma zamanına bağlı olarak az veya çok miktarlarda rakıya geçerler. 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 oldukça sınırlıdır (8-11). Bu çalışmada farklı kaynaklardan (tek çeşit üzümünden, yaş üzümünden, tarımsal etil alkol ile suma karışımından) kontrollü şekilde üretilen rakıların temel uçucu bileşiklerinin belirlenmesi ve tipler arasındaki farklılıkların ortaya konması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırmada materyal olarak misket rakısı, yaş üzüm rakısı ve kuru üzüm suması (% 65) ile, melas kökenli tarımsal etil alkol (% 35) karışımından elde edilen üç farklı tip rakı kullanılmıştır. 1. Tip tek çeşitten (monosepaj) İzmir ve çevresinde yetiştirilen Misket üzümünden üretilmiş (misket rakısı), 2. Tip çeşit gözetilmeksizin Ege, İç Anadolu, Tarsus'ta yetişen çeşitli yaş üzümünden üretilmiş (yaş üzüm rakısı) ve 3. Tip kuru üzümünden elde edilen suma ile melas kökenli etil alkol, sırasıyla, % 65 ve % 35 oranında karıştırılarak (karışım rakı) üretilmiştir. Rakı üretimleri özel bir alkollü içki firması tarafından Türk rakısının coğrafi işaret tescil belgesinde belirtilen yöntemlere göre, kontrollü koşullar altında gerçekleştirilmiştir (12).

Analiz Yöntemleri

Uçucu Bileşikler ve Metanol Analizi: Uçucu bileşikler (etil alkol hariç) asetaldehit, asetal, etil asetat, metil asetat, metanol, 1-propanol, 2-bütanol, izobütanol, 1- bütanol, aktif ve izoamil alkol ile metanol Avrupa Birliği referans yöntemine (13) göre analiz edilmiştir. Yöntemde rakı örneği gaz kromatografisine (GC) doğrudan enjekte edilerek uçucu bileşikler belirlenmiştir. Enjeksiyondan önce rakıya iç standart (3-pentanol) ilave edilmiş ve bileşikler uygun bir kolon ve sıcaklık programıyla birbirinden ayrılmış ve alev iyonlaşma dedektöründe yakalanmıştır. Her bir bileşiğin miktarı iç standarda göre kalibrasyonla elde edilen cevap faktörleri de dikkate alınarak hesaplanmıştır. Yöntemin validasyon parametreleri, her bir bileşik için çalışılan aralık, kalibrasyon eğrisinden elde edilen korelasyon katsayısı, geri kazanım, tayin limiti ve ölçüm limiti değerleri Yılmaztekin ve Cabaroğlu (14)'nda belirtildiği gibidir.

Gaz kromatografisi koşulları: Uçucu bileşiklerin miktarı alev iyonlaşma dedektörlü "Agilent 6890N" marka GC de CP-Wax 57CB (Varian) marka kapılar kolon (uzunluk 60 m, iç çap: 0.25 mm, film kalınlığı: 0.4 µm) ile gerçekleştirilmiştir. Örneğin enjeksiyonu split modda (1:50) yapılmış, enjeksiyon sırasında enjeksiyon bloğu sıcaklığı 160 °C ve analiz süresince dedektör sıcaklığı 180 °C'de tutulmuştur. Kolon sıcaklığı, 40 °C'de 4 dakika beklemeden sonra dakikada 1.8 °C artarak 94 °C'ye ve daha sonra dakikada 3 °C artarak 180 °C'ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 4 dakika sabit kalacak şekilde programlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum (1.3 mL/dk akış hızı) kullanılmıştır. Cihaza enjekte edilen örnek miktarı 1 mikrolitredir.

Cevap Faktörünün (CF) Hesaplanması: Her bir bileşik için cevap faktörü aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (13).

$$CF = (\text{Standardın Pik Alanı} / \text{Bileşiği pik alanı}) \times (\text{Bileşiğin Konsant.} / \text{İç standardın konsant.})$$

Uçucu Bileşiklerin Miktarlarının Hesaplanması: Doğrudan enjeksiyonla belirlenen uçucu bileşiklerin konsantrasyonları aşağıdaki formül yardımıyla önce mg/100 mL cinsinden hesaplanmış ve bulunan değerler örneğin alkol derecesi belirlendikten

sonra g/hL mutlak Alkol (mA) cinsinden (%100 alkol üzerinden) ifade edilmiştir

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

C_i : Bileşiğin konsantrasyonu (mg/100mL)

A_i : Bileşiğin pik alanı

A_{st} : İç standardın pik alanı

C_{st} : İç standardın konsantrasyonu

RF: Cevap faktörü

Trans-anetol ve Estragol Analizi: Rakılardaki trans-anetol ve estragol miktarı GC'de, direkt enjeksiyonla iç standart yöntemine göre belirlenmiştir (13). İç standart olarak mentol kullanılmıştır. Trans-anetol ve estragol uygun bir kolon ve sıcaklık programıyla birbirinden ayrılmış ve alev iyonlaşma detektöründe yakalanmıştır. Analizler yukarıda belirtilen marka GC ve kolonda gerçekleştirilmiştir. GC koşulları AB referans yönteminde belirtildiği gibi uygulanmıştır (13). Bileşiklerin miktarları kalibrasyon grafiğinden elde edilen formüle göre litrede mg olarak hesaplanmıştır.

Genel Analizler

Rakı örneklerinde yoğunluk ve etil alkol piknometrik yöntemle, şeker Luff-Schoorl yöntemine göre yapılmıştır (13, 15). 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 sarfiyattan, aşağıdaki formüle göre asetik asit cinsinden g/hL mA olarak hesaplanmıştır (13, 16).

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

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

T: Analiz edilen örnekteki % hacim alkol miktarı

Çizelge 1. Farklı tipteki rakıların genel bileşimleri

	Tip 1 (Misket)	Tip 2 (Yaş üzüm)	Tip 3 (Karışım)*
Etil alkol (% h/h)	45.1	50.0	44.8
Yoğunluk (g/cm ³ , 20 °C)	0.9426	0.9323	0.9420
Şeker (g/L)	5.9	6.1	4.6
Metanol (g/hL mA)	56.91	43.96	54.10

*Kuru üzüm suması (% 65) ile melas alkollü (% 35) karışımından üretilen rakı

İstatistiksel Analiz

Analiz sonuçları, SPSS 16.0 paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuş ve önemli bulunan farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Rakıların Genel Bileşimleri

Misket üzümü (1. Tip), yaş üzüm (2. Tip) ve kuru üzüm suması / melas alkollü karışımından (3. Tip) elde edilen rakı örneklerinin etil alkol, yoğunluk, şeker ve metil alkol içerikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Örneklerin alkol miktarları, misket rakısında % 45.1 (h/h), yaş üzüm rakısında % 50.0 (h/h) ve karışım rakıda % 44.8 (h/h) olarak bulunmuştur. "Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği"ne göre rakının alkol içeriği, hacim olarak en az % 40 olmalıdır (3). Bu sonuçlara göre, elde edilen rakıların alkol içerikleri "Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği"ne uygundur (3). Yaş üzüm rakısının alkol içeriğinin diğerlerine göre yüksek olması ürün özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Örneklerin yoğunluk değerleri 0.9323 g/cm³ ile 0.9426 g/cm³ arasında değişmiştir. Yaş üzüm rakısının yoğunluğu diğerlerine göre daha düşüktür. Bu durum, bu örneğin alkol miktarının diğer tiplere göre daha yüksek olmasından kaynaklanmıştır.

Rakıların şeker içerikleri; birinci tipte 5.9 g/L, ikinci tipte 6.1 g/L ve üçüncü tipte 4.6 g/L olarak bulunmuştur. Sadece üzüm sumasından elde edilen rakıların, suma ile tarımsal etil alkol karışımından elde edilen rakılara göre daha yüksek şeker içerdikleri görülmektedir. "TGK

Distile Alkollü İçkiler Tebliği"ne göre rakılar 10 g/L'den daha az şeker içermelidir (2,3). Fidan ve Anlı (1), rakı tipine göre litreye 4-6 g arasında şeker ilave edildiğini bildirmiştir. Görüldüğü gibi, rakı örneklerinin şeker içerikleri kodekse uygun olup literatürle de uyumludur.

Rakıların metanol miktarları 43.96-56.91 g/hL mA arasında değişmiştir (Çizelge 1). Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne göre rakıda bulunmasına izin verilen en yüksek metanol miktarı 150 g/hL mA'dır (3). Görüldüğü gibi, Türk rakılarının metanol içerikleri tebliğde belirtilen üst sınır olan 150 g/hL mA'ın oldukça altında olup insan sağlığı açısından herhangi bir risk taşımamaktadır. Ülkemizde üretilen rakılar üzerinde yapılan çeşitli araştırmalarda rakıların metanol miktarlarının 17.14-109.92 g/hL mA arasında değiştiği bildirilmiştir (8,9,10).

Rakılarda Belirlenen Temel Uçucu Bileşikler

Farklı tipteki rakılarda doğrudan enjeksiyonla belirlenen başlıca 9 uçucu bileşik ve miktarları Çizelge 2'de verilmiştir.

Aldehitler: Rakıda toplam aldehit miktarı asetaldehit ve asetal miktarlarının toplamı olarak

Çizelge 2. Farklı tipteki rakılarda belirlenen temel uçucu bileşikler ve miktarları (g/hL mA)

Bileşikler	Tip 1 (Misket)	Tip 2 (Yaş üzüm)	Tip 3 (Karışım)*	F
Asetaldehit	2.20	2.53	2.59	ÖD
Asetal	2.05a	1.89a	2.53b	*
Toplam aldehit	4.25	4.42	5.12	ÖD
Etil asetat	8.00	10.20	11.78	ÖD
Metil asetat	2.97	2.71	2.71	ÖD
Toplam ester	10.97	12.91	14.49	ÖD
1-Propanol	38.46a	32.51b	20.09c	*
İzobutanol	47.60a	51.39b	39.39c	*
1-Butanol	2.41	1.76	2.02	ÖD
Aktif-amil alkol	14.76	17.13	11.97	ÖD
İzoamil alkol	43.35	31.60	30.17	ÖD
Toplam yüksek alkol	146.58a	134.39b	103.64c	*
Uçar asit	1.60	1.92	1.74	ÖD
Toplam uçucu madde**	163.40	153.64	124.99	

*Kuru üzüm suması (% 65) ile melas alkollü (% 35) karışımından üretilen rakı

**Toplam uçucu madde uçar asit miktarı ile GC den elde edilen uçucuların toplanmasıyla elde edilir.

Aynı satırdaki farklı harfler, ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi'ne göre farklı olduğunu ($P<0.05$) göstermektedir. ÖD: Önemli değil

g/hL mA arasında değişmiştir. Asetal miktarı 3. tip rakıda diğerlerine göre önemli düzeyde farklı bulunmuştur ($P<0.05$).

Esterler: Rakıların toplam ester miktarı etil asetat ve metil asetat miktarlarının toplamı olarak ifade edilir. Toplam ester içeriği rakı kalitesi açısından önemli bir kriterdir. Rakı örneklerinde toplam ester miktarı 10.97 ile 14.49 g/hL mA arasında değişmiş ve tipler arasındaki fark önemli bulunmamıştır ($P<0.05$). Yapılan son araştırmalarda Türk rakılarının ester içeriklerinin 6.1-21.1 g/hL mA arasında değiştiği bildirilmiştir (8, 9, 11).

Esterler içerisinde en fazla bulunan etil asetat, düşük konsantrasyonlarda hoş giden çiçeksi bir aromaya sahipken, 15 g/hL mA'ün üzerindeki konsantrasyonlarda istenmeyen tat ve kokuya neden olur (2, 7). Bu nedenle, rakılarda etil asetat miktarının düşük olması istenir. Etil asetat damıtık alkollü içkilerin toplam ester içeriğinin % 90-95'ini oluşturur (4). Rakı örneklerinde etil asetat miktarı 8.00 g/hL mA ile 11.78 g/hL mA arasında bulunmuştur. Şahin ve Özçelik (7) damıtık alkollü içkiler üzerine yaptıkları çalışmada, rakılarda 9.27-36.6 g/hL mA arasında etil asetat bulunduğunu belirlemişlerdir. Gözen (8), rakılarda bu değer 3.9-26.38 g/hL mA arasında değiştiğini, Koca (9) ise 5.6-17.7 g/hL mA arasında değiştiğini bildirmiştir.

Rakılarda bulunan ikinci önemli ester olan metil asetat hoş 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 (3,19). Rakı örneklerinin metil asetat miktarları 2.71 g/hL mA ile 2.97 g/hL mA arasında değişmiştir. Metil asetat miktarları bakımından rakı tipleri arasında istatistiksel açıdan bir fark bulunmamıştır. Gözen (8), Türk rakılarının metil asetat miktarlarının ortalama 1.56 g/hL mA olduğunu bildirmiştir.

Yüksek alkoller: Rakıların toplam yüksek alkol miktarları 1-propanol, izobütanol, 1-bütanol, aktif amil alkol (2-metil-1-bütanol) ve izo-amil alkol (3-metil-1-bütanol) miktarlarının toplamı olarak ifade edilir (2, 13). Rakı örneklerinde toplam yüksek alkol miktarı 103.64 g/hL mA ile 146.58 g/hL mA arasında değişmiştir. En yüksek yüksek alkol miktarı Misket rakısında belirlenmiş, bunu

yaş üzüm rakısı ve kuru üzüm sumasına melas alkollü karıştırılarak üretilen rakı izlemiştir. Yaş üzümünden ve tek üzüm çeşidinden elde edilen rakıların, kuru üzüm suması ve tarımsal kökenli alkolden elde edilen rakıya göre, yüksek alkoller bakımından daha zengin oldukları belirlenmiştir. Koca (9), Türk rakılarında yüksek alkol miktarlarının 89.1-151.3 g/hL mA arasında değiştiğini bildirmiştir.

Rakılarda belirlenen yüksek alkoller içerisinde miktar olarak en fazla bulunun bileşik 3 tipte de izobütanol olmuştur. Bunu, misket ve karışım rakıda izoamil alkol, yaş üzüm rakısında 1-propanol, izlemiştir (Çizelge 2). Yavaş ve Rapp (20), ouzo, pernod ve Löwenmilch'de izobütanolü 0-0.21 mg/L arasında, 1-propanolü 0-8.6 mg/L arasında, izoamil alkollü 0.68-1.06 mg/L arasında tespit etmişlerdir. Rakılarda belirlenen yüksek alkol miktarlarının, ouzo ve pernod gibi tarımsal etil alkolden üretilen diğer anasonlu içkilerin yüksek alkol miktarlarına göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Avrupa mevzuatına göre rakı benzeri anasonlu içkilerin üretiminde yalnızca tarımsal kökenli etil alkol kullanılır ve bu alkolde neredeyse uçucu bileşik bulunmaz (21). Türk rakısı ise en az % 65'i sumadan üretildiği için alkolden (sumadan) gelen uçucu bileşikler bakımından Avrupa'da üretilen benzer anasonlu içkilere göre daha zengindir. Bu Türk rakısı ile Avrupa kökenli anasonlu içkiler arasındaki en önemli farklardan birisidir.

Uçar asit: Rakıların uçar asit miktarları 1.60 g/hL mA ile 1.92 g/hL mA arasında değişmiştir (Çizelge 2). Uçar asit miktarları açısından, tipler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ($P<0.05$). Belirlenen uçar asit miktarları, rakıların kalitelerini olumsuz etkileyecek düzeylerde bulunmamıştır. Gözen (8), Türk rakılarında uçar asit miktarının 1.14-4.53 g/hL mA arasında değiştiğini bildirmiştir.

Toplam Uçucu Madde: Rakıların toplam uçucu madde miktarı, aldehit, ester, yüksek alkoller ve uçar asit miktarlarının toplamı (metil alkol hariç) olarak ifade edilir (2,13) ve TGK Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne göre rakılarda toplam uçucu miktarı en az 100 g/hL mA veya bu değer üzerinde olmalıdır. Toplam uçucu madde miktarı 3 tip rakıda da 100 g/hL mA'nın üzerinde bulunmuştur. En yüksek miktar Misket rakısında

belirlenmiş, bunu yaş üzüm rakısı ve kuru üzüm sumasına melas alkolü karıştırılarak üretilen rakı izlemiştir. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda, Türk rakılarında toplam uçucu madde miktarlarının 102.3-170.6 g/hL mA arasında değiştiği bildirilmiştir (9, 11). Cabaroğlu ve Yılmaztekin (11), yalnızca sumadan elde edilen rakıların, sumaya tarımsal kökenli etil alkol karıştırılarak üretilen rakılara göre daha yüksek miktarlarda toplam uçucu madde içerdiklerini bildirmişlerdir.

Anasondan Kaynaklanan Temel Uçucu Bileşikler

Rakıya anasondan geçen ve rakının özgün karakterini veren iki temel bileşik trans anetol ve estragoldür. "TGK Distile Alkollü İçkiler Tebliği"ne göre rakıda anason tohumundan gelen uçucu yağın trans anetol miktarı, en az 800 mg/L olmalıdır (3). Trans- anetol miktarları rakı tipine bağlı olarak 1038 mg/L ile 1380 mg/L arasında değişmiştir (Çizelge 3). En düşük miktar Misket rakısında, en yüksek miktar ise yaş üzüm rakısında tespit edilmiştir. Yaş üzüm rakılarında trans-anetol miktarının diğer iki tipe göre belirgin düzeyde yüksek oldukları saptanmıştır. Genelde, Misket rakısı gibi tek çeşitten üretilen rakılarda sumanın karakteristik özelliğinin ön plana çıkarılması için diğer tiplere göre daha az anason kullanılır. Gözen (8) ve Koca (9) Türk rakılarında trans-anetol miktarının 1028 mg/L ile 1565 mg/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Diğer anason kaynaklı bileşik olan estragol miktarı ise 32 mg/L ile 40 mg/L arasında bulunmuş ve en yüksek miktar yaş üzüm rakısında tespit edilmiştir. Cabaroğlu ve Yılmaztekin (11) yalnızca sumadan elde edilen rakıların, sumaya tarımsal etil alkol karıştırılmasıyla elde edilen rakılara göre daha yüksek düzeylerde trans-anetol ve estragol içerdiklerini bildirmişlerdir.

SONUÇ

Tek üzüm çeşidinden, yaş üzümünden ve suma+melas alkolü karışımından olmak üzere üç farklı tipte üretilen rakıların bileşimleri ve temel uçucu bileşikleri araştırılmıştır. Üç rakı tipinde belirlenen suma ve alkol kaynaklı temel uçucu bileşiklerden aldehit ve ester miktarları arasındaki fark önemli bulunmazken yüksek alkol miktarları arasındaki fark önemli düzeyde bulunmuştur. Yüksek alkol miktarına ilişkin en büyük değer Misket rakısında bulunmuş, bunu yaş üzüm rakısı ve karışım rakı takip etmiştir. Yüksek alkollerden, özellikle izobutanol miktarları ve 1-propanol miktarları arasındaki fark önemli düzeyde bulunmuştur. Tamamen sumadan elde edilen rakıların yüksek alkoller ve toplam uçucu madde miktarlarının karışım rakıya göre belirgin düzeyde yüksek olduğu saptanmıştır. Tipler arasında anetol miktarı bakımından da belirgin farklılıklar tespit edilmiştir. En yüksek trans anetol miktarı yaş üzüm rakısında belirlenirken en düşük miktar Misket rakısında saptanmıştır. Misket rakısında trans anetol miktarının düşük olması bir tip özelliği olup, çeşit rakı özelliğinin ön plana çıkarılması isteğinden kaynaklanmaktadır. Öte yandan, rakıların bileşimlerinin TGK Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne uygun oldukları belirlenmiştir. Son yıllarda, sektördeki gelişmelere bağlı olarak rakıda ürün çeşitliliği artış göstermiştir. Buna paralel olarak rakı sektöründeki yeni tip ürünlerin farklılığının ortaya konması ve standardizasyonun sağlanması açısından benzer çalışmaların sürdürülmesinde yarar vardır.

Teşekkür: Araştırma materyallerini sağlayan MEY Alkollü İçkiler Sanayi AŞ.'ye ve projeyi destekleyen Çukurova Üniversitesi'ne teşekkür ederiz. Bu çalışma Çukurova Üniversitesi BAP birimi tarafından desteklenmiştir (ZF2009YL9).

Çizelge 3. Farklı tipteki rakılarda anasondan gelen eteri yağ miktarları (mg/L)

	Tip 1 (Misket)	Tip 2 (Yaş üzüm)	Tip 3 (Karışım) ¹	F
Trans-anetol	1038a	1380a	1100b	*
Estragol	32	40	34	ÖD

¹Kuru üzüm suması (% 65) ile melas alkolü (% 35) karışımından üretilen rakı

*Aynı satırdaki farklı harfler, ortalamaların Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi'ne göre farklı olduğunu ($P<0.05$) göstermektedir. ÖD: Önemli değil

KAYNAKLAR

1. Fidan I, Anlı E. 2002. *Yüksek Alkollü İçkiler*. Kavaklıdere Eğitim Yayınları, No: 6, Ankara, (258)s.
2. Anlı RE, Bayram M. 2010. Traditional aniseed-flavored spirit drinks. *Food Reviews Int*, 26:246-269.
3. Anon 2005. Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği (2005/11). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. 16 Mart 2005 tarih ve 25757 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
4. Nykanen L, Nykanen I. 1991. Distilled Beverages. In: *Volatile Compounds in Foods & Beverages*, Henk Maarse (Ed). Marcel Dekker, Inc. New York, pp. 547-580.
5. Başoğlu FN, Karaali A, Pala M, Mağden H. 1992. Damıtma Ürünleri ve Rakının Metanol ve Yüksek Alkol İçerikleri. *Gıda Sanayi*, 6(3):20-28.
6. Fidan I, Denli Y, Anlı E. 1996. Türkiye’de Üretilen Rakılarda Metanol Miktarı Üzerine Bir Araştırma. *GIDA*, 21(6): 415-418.
7. Şahin İ, Özçelik F. 1982. Damıtık Alkollü İçkilerimizin Bileşimi, Özellikle Metanol Miktarı Üzerine Bir Araştırma. *GIDA*, 7(3):121-129.
8. Gözen O. 2005. Türk Rakılarının Bazı Uçucu Bileşikleri Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Adana, 83s.
9. Koca İ, 2007. Rakılarda Anetol ve Özellikle Metanol Olmak Üzere Uçucu Bileşenlerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Ankara,70s.
10. Anlı, RE, Vural N, Gücer Y. 2007. Determination of The Principal Volatile Compounds of Turkish Raki. *Inst Brewing*, 113(3):302-309.
11. Cabaroğlu T, Yılmaztekin M. 2011. Methanol and major volatile compounds of Turkish Raki and effect of distillate source, *Inst Brewing*, 117(1), 98-105.
12. Anon 2009. Rakı-Distile Alkollü İçki, Coğrafi İşaret Tescil Belgesi (no: 136), Türk Patent Enstitüsü. 8 Aralık 2009 tarih ve 27426 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
13. Anon 2002. Reference Methods for the Analysis of Spirits Drinks. Official Journal of the European Communities, Council Regulation (EEC) No: 2870/2000 of 19 December 2000.
14. Yılmaztekin M, Cabaroglu T. 2011. Confirmatory method for the determination of volatile congeners and methanol in Turkish Raki according to European Union Regulation (EEC) No 2000R2870: Single laboratory validation, *AOAC Int*, 94(2), 611-617.
15. Anon 2005. Reference Methods for the Analıysis of Wines (1990R2676-EN). Official Journal of the European Communities, Commission Regulation (EEC) No:2676/90 of 17 September 1990.
16. Anon 2003. Common organisation of the market in wine with regard to market mechanisms. Official Journal of the European Communities, Commission Regulation (EEC) No: 625/2003 of 2 april 2003.
17. Silva M.L, Malcata X, and Revel G. 1996. Volatile content of grape marcs in Portugal, *Food Comp Anal*, 9, 72-80.
18. Apostolopoulou AA, Flouros AI, Demertzis PG, Akrida-Demertzi K. 2005. Differences in Concentration of Principal Volatile Constituent in Traditional Grek Distilates. *Food Control*, 16:157-164.
19. Burdock GA. 2002. *Handbook of Flavor Ingredients*, 4th Edition, CRC Pres, Florida, USA, 1831p.
20. Yavaş İ, Rapp A. 1995. Aroma Components of Raki. In: *Food Flavors Generation, Analysis and Process Influence*, G. Charalambous (Ed), Elsevier, Amsterdam, Netherlands pp. 1791-1811.
21. Anon 2008. Geographical indications of spirit drinks. Official Journal of the European Union, Council Regulation (EC) No: 10/2008 of 15 January 2008.