

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilara BERGAMA

**RAKİ DİSTİLASYONUNDA FRAKSİYONEL AYIRMANIN VE
DİSTİLASYON SAYISININ AROMA MADDELERİ ÜZERİNE
ETKİSİ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2017

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**RAKİ DİSTİLASYONUNDA FRAKSİYONEL AYIRMANIN VE
DİSTİLASYON SAYISININ AROMA MADDELERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Dilara BERGAMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 4/01/2017 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Serkan SELLİ
ÜYE

.....
Doç.Dr. Haşim KELEBEK
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

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

Proje No: FYL-2015-5364

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve
fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri
Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAKİ DİSTİLASYONUNDA FRAKSİYONEL AYIRMANIN VE DİSTİLASYON SAYISININ AROMA MADDELERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Dilara BERGAMA

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Yıl: 2017, Sayfa: 115
Jüri :Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
:Prof. Dr. Serkan SELLİ
:Doç. Dr. Haşim KELEBEK

Bu çalışmada imbikte rakı distilasyonunda uygulanan zamana bağlı fraksiyonel ayırmanın ve distilasyon sayısının (üç distilasyon) aroma maddeleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Distilatlardaki makro aroma maddeleri AB Referans Yöntemine göre doğrudan enjeksiyonla GC-FID’de, mikro aroma maddeleri ise sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle, GC-MS/FID’de belirlenmiştir. Distilatlarda alkol, metanol, uçar asit ve yoğunluk analizleri yapılmıştır. Üç distilasyonda da etil alkol miktarları birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmış; metanol miktarı birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru artmıştır. Distilatların etil alkol miktarı düştükçe metanol miktarı artmıştır. Birinci distilasyonun 5 farklı fraksiyonunda anasondan gelen aroma maddeleri miktarı, suma kaynaklı aroma maddelerinden daha yüksek bulunmuştur. Birinci distilasyonun fraksiyonları arasındaki toplam aroma madde miktarları sırasıyla 2921.70mg/L, 2861.80 mg/L, 3827.69 mg/L, 3064.82 mg/L ve 409.26 mg/L olarak bulunmuştur. Distilatlardaki aroma madde miktarları ilk üç fraksiyonlarda birbirine yakın bulunmuş ancak beşinci fraksiyonda keskin düşmüştür. Birinci distilasyonda en yüksek aroma madde miktarı rakıya işlenen orta fraksiyonda saptanmıştır. Rakıya aromasını veren anasondan gelen önemli bileşikler olan trans-anetol (2425.28 mg/L) ve estragol miktarı (77.72 mg/L) en yüksek orta fraksiyonlarda tespit edilmiştir. Distilasyon sayısı arttıkça suma ve anasondan gelen aroma maddesi azalmış ancak aldehit gibi ağır kokular elemine olarak duyu kalite artmıştır. Distilasyon sayısı arttıkça orta ürünlerdeki yüksek alkol, ester ve aldehit miktarı azalmıştır. Asetaldehit son distilasyonun orta ürününde saptanamamıştır. Rakı kalitesi için en iyi fraksiyonun, orta fraksiyon olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Rakı, aroma, fraksiyonel ayırma, imbikte distilasyon.

ABSTRACT

MSc THESIS

EFFECT OF FRACTIONATION AND TRIPLE POT STILL DISTILLATION ON THE AROMA COMPOUNDS OF DISTILLATS DURING RAKI PRODUCTION

Dilara BERGAMA

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

Supervisor :Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Year: 2017, Pages: 115
Jury : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
: Prof. Dr. Serkan SELLİ
: Assoc. Prof. Dr.Haşim KELEBEK

In this study, the time-dependent fractionation (5 fractionation in each distillation) and triple pot still distillation on the aroma compounds of distillats during raki production were investigated. The major aroma compounds in raki distillats were analyzed by direct injection method according to EU Method, minor aroma compounds were extracted with liquid-liquid extraction method and analyzed by GC-MS/FID. Alcohol, methanol, volatile acidity and density were also analyzed in distillates. In three distillations, the amount of ethyl alcohol decreased from the first fraction to the fifth fraction; the amount of methanol increased from the first fraction to the fifth fraction. The amount of methanol increased as the amount of ethyl alcohol decreased in the distillates. In 5 different fractions of the first distillation, the amount of aroma substances from the anise was found to be higher than those of the aroma substances derived from *suma*. The total aroma substances among the fractions of the first distillation were 2921.70 mg/L, 2861.80 mg/L, 3827.69 mg/L, 3064.82 mg/L, 409.26 mg/L respectively. The amount of aroma compounds in distillates was close to each other in the first three fractions, but sharply decreased in the fifth fraction. In the first distillation, the highest amount of aroma was detected in the middle cut fraction processed in raki. Trans-anethole (2425.28 mg/L) and estragole (77.72mg/L) from the anise which gives raki flavor were found the highest in middle cut fractions. As the number of distillation increased, the amount of the aroma compounds from anise and *suma* decreased, but the sensory quality improved with elimination of off-flavour. As the number of distillation increased, the amount of higher alcohols, esters and aldehydes in the middle cut products decreased. Acetaldehyde was not detected in the middle cut fraction of the final distillation. The best fraction for raki quality, was detected as the middle cut fraction.

Key Words: Raki, aroma, fractionation, pot still distillation.

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada imbikte rakı distilasyonunda uygulanan zamana bağlı fraksiyonel ayırma işlemlerinin ve distilasyon sayısının (birinci, ikinci ve üçüncü distilasyon) aroma maddeleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Yaş üzümünden elde edilen %94.5'luk suma, iyi derecede su ile %45 alkol derecesine düşürülmüş ve içerisine %7 oranında anason tohumu ilave edilerek 5000 litrelik imbiklerde damıtılmıştır. 48 saatlik distilasyon sonunda 5 farklı fraksiyon elde edilmiştir. Birinci distilasyondan sonra orta fraksiyon alınmış içerisine anason tohumu ilave edilerek ikinci distilasyon ve aynı şekilde üçüncü distilasyon uygulanmıştır. Her distilasyondan elde edilen 5 farklı fraksiyona ait distilatlarda aroma maddeleri ve genel analizler gerçekleştirilmiştir. Distilatlardaki makro aroma maddeleri AB referans yöntemine göre GC-FID cihazında doğrudan enjeksiyonla ve mikro aroma maddeleri ise dietileter-pentan (1:1) çözgeni kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edildikten sonra GC-MS-FID cihazında belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre; her üç distilasyon sonunda elde edilen 5 farklı fraksiyonda alkol miktarları birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmış; yoğunluk miktarı, birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru artmıştır. Her üç distilasyonun son fraksiyonundaki uçar asit miktarı diğer fraksiyonlara göre daha yüksek bulunmuştur. Distilatların uçar asit miktarları, alkol oranı yüksek olan distilatlarda (ikinci distilasyon hariç) daha düşük bulunmuştur. Her üç distilasyonun 5 farklı fraksiyonunda metanol miktarı birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru artmış ve her distilasyonun son fraksiyonunda en yüksek miktarda metanol tespit edilmiştir. Her distilasyonun 5 fraksiyonunda distilatın etil alkol miktarı düşükçe metanol miktarı artmıştır.

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun 5 fraksiyonları arasındaki toplam aroma maddelerine bakıldığında anasondan gelen aroma maddelerinin, suma kaynaklı aroma maddelerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Birinci distilasyonun 5 fraksiyonundaki suma kaynaklı toplam aroma madde miktarı

fraksiyonlar arasında 68.26 – 1272.98 mg/L; ikinci distilasyonun fraksiyonları arasında 75.89 – 1614.41 mg/L; üçüncü distilasyonun fraksiyonları arasında 17.36 – 1469.96 mg/L arasında değişmiştir. Üç distilasyonun ilk üç fraksiyonunda birbirine yakın değerler bulunmuş; son üründe suma kaynaklı aroma madde miktarında keskin düşüş tespit edilmiştir. Birinci distilasyonun 5 fraksiyonundaki yüksek alkol miktarları fraksiyonlar arasında 40.43 – 1192.65 mg/L; ikinci distilasyonun fraksiyonları arasında 68.72 – 1246.48 mg/L; üçüncü distilasyonun fraksiyonları arasında 17.36 – 1301.36 mg/L arasında değişmiş ve yüksek alkol miktarlarında 3 distilasyonda da ilk üç fraksiyon birbirine yakın bulunmuş ancak son fraksiyonlarda keskin düşüş saptanmıştır. Özellikle birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonda da suma kaynaklı yüksek alkol miktarının son fraksiyonlara doğru yüksek olması beklenirken en yüksek miktarlar ilk üç fraksiyonlarda saptanmış; yüksek alkoller azeotropik özellik göstermişlerdir. Birinci distilasyonun 5 fraksiyonundaki ester miktarları fraksiyonlar arasında 9.13 – 79.64 mg/L; ikinci distilasyonun fraksiyonları arasında 7.17 – 372.28 mg/L; üçüncü distilasyonun fraksiyonları arasında 0 – 92.91 mg/L arasında değişmiş ve ester miktarı (birinci distilasyon hariç) ikinci ve üçüncü distilasyonda birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır. Birinci distilasyonun 5 fraksiyonundaki aldehit miktarları fraksiyonlar arasında 16.71 – 107.21 mg/L; ikinci distilasyonun fraksiyonları arasında 0 - 82.88 mg/L; üçüncü distilasyonun fraksiyonları arasında 0 – 81.15 mg/L arasında değişmiş ve 3 distilasyonda da en düşük değerler rakıya işlenen orta üründe tespit edilmiştir. Üç distilasyona da bakıldığında anasondan gelen aroma madde miktarlarının baş ve orta ürün olarak adlandırılan ilk üç fraksiyonda, son ürüne göre daha yüksek bulunduğu görülmektedir. Birinci distilasyonun 5 fraksiyonundaki anasondan gelen toplam aroma madde miktarı fraksiyonlar arasında 341 – 2554.71 mg/L; ikinci distilasyonun fraksiyonları arasında 15.23 – 5224.71 mg/L; üçüncü distilasyonun fraksiyonları arasında 4.59 – 2397.98 mg/L olarak değişmiştir. Genel olarak üç distilasyona da bakıldığında anasondan gelen aroma madde miktarlarının baş ve orta ürün olarak adlandırılan

ilk üç fraksiyonda, son ürüne göre daha yüksek bulunduğu görülmüştür. Baş ürünlerdeki (1. ve 2.fraksiyon) anason kaynaklı aroma madde miktarının yüksek olması; bir sonraki distilasyonda aporak olarak kullanılmasını açıklamaktadır. Her distilasyonda anasondan gelen aroma maddeleri arasında yer alan ve rakıda bulundukları miktarlar nedeniyle rakı kalitesinde etkili bileşikler olan transanetol ve estragol miktarı, en yüksek orta fraksiyonlarda bulunmuştur. Ayrıca ikinci ve üçüncü distilasyon yapılmadan önce anason yüklemesi yapıldığı için anasondan gelen aroma madde miktarında distilasyonlar arasında özellikle transanetol ve estragol miktarında pek bir değişiklik olmamıştır.

Distilasyon sayısının rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonlardaki aroma maddelerine etkisi incelendiğinde; distilasyon sayısı arttıkça rakıya işlenen orta ürünlerin alkol miktarı azalmış; birinci distilasyonda %75 iken, ikinci distilasyonda %69.9'a, üçüncü distilasyonda ise %66.6'ya düşmüştür. Distilasyon sayısı arttıkça orta ürünlerdeki yoğunluk miktarı artmış; metanol miktarı azalmıştır. Ayrıca distilasyon sayısının artması orta ürünlerdeki uçar asit miktarının azalmasını sağlamıştır. Distilasyon sayısının artması orta ürünlerdeki suma kaynaklı yüksek alkol, ester ve aldehit miktarının azalmasını sağlamış; özellikle rakının duysal özelliklerini olumsuz etkileyen etil asetat ve asetaldehit miktarında ikinci ve üçüncü distilasyonda miktar azalması daha da belirginleşmiştir. Distilasyonlar arası anasondan gelen toplam aroma madde miktarına bakıldığında; her distilasyon öncesi anason yüklemesinden dolayı orta fraksiyonlarda anasondan gelen aroma madde miktarında pek bir değişiklik görülmemiştir. Distilasyon sayısı arttıkça anason ve suma kaynaklı tanımlanan toplam aroma madde sayısı azalmıştır.

Genel olarak değerlendirildiğinde ise, rakı üretiminde uygulanan fraksiyonel ayırma işleminin en büyük etkisinin aldehitler ve esterler üzerine olduğu, distilatlardaki sumadan ve anasondan gelen aroma madde düzeyini önemli derecede etkilediği, en uygun fraksiyonun orta fraksiyon ve uygun olmayan fraksiyonun ise 5.fraksiyon olduğu belirlenmiştir. Ayrıca distilasyon sayısının orta

fraksiyonlardaki suma kaynaklı aldehit ve ester miktarını düşürdüğü, ağır kokulu bileşikleri azalttığı ve rakının duyusal özelliklerini olumlu etkilediği belirlenmiştir.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bana değerli görüş ve önerileriyle yol gösteren danışmanım Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU'na, jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Serkan SELLİ ve Doç. Dr. Haşim KELEBEK'e, tezimin çeşitli aşamalarında bana yardımcı olan Arş. Gör. Merve DARICI, Serap DURAN, Zeynep Dilan ÇELİK'e ve bu süreçte her daim yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen Eda SALMAN, Burçak SALMAN ve Zerrin ALKAN'a teşekkür ederim. Beni bugünlere getiren ve tüm öğrenim hayatım boyunca maddi, manevi her tür fedakârlığı yapan canım aileme ve maddi manevi yanımda olan eşim Emre BERGAMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
3. MATERYAL VE METOD	17
3.1. Materyal.....	17
3.2. Metod	19
3.2.1. Aroma Maddelerinin Analizi.....	19
3.2.1.1. GC’de Doğrudan Enjeksiyonla Makro Aroma Maddelerinin Analizi.....	19
3.2.1.1.(1). GC-FID Koşulları	19
3.2.1.1.(2). Kalibrasyon Eğrisi ve Hesaplama	20
3.2.1.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonla Mikro Aroma Maddelerinin Analizi	22
3.2.1.2.(1). Temsili (Repesantatif) Test	22
3.2.1.2.(2). Aroma Maddelerinin Ekstraksiyonu	23
3.2.1.2.(3). GC-MS ve GC-FID Koşulları.....	24
3.2.1.2. (4). Hesaplama.....	24
3.2.2. Genel Analizler.....	25
3.2.2.1. Yoğunluk	25
3.2.2.2. Alkol	25

3.2.2.3. Uçar asit.....	25
3.2.4. İstatiksel Analiz	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
4.1. Distilatların Genel Bileşimleri	27
4.1.1. Alkol.....	27
4.1.2. Yoğunluk	28
4.1.3. Uçar Asit.....	28
4.1.4. Metanol.....	29
4.2. Birinci distilasyonda fraksiyonel ayırmanın aroma maddeleri üzerine etkisi	31
4.3. İkinci distilasyonda fraksiyonel ayırmanın aroma maddeleri üzerine etkisi	53
4.4. Üçüncü distilasyonda fraksiyonel ayırmanın aroma maddeleri üzerine etkisi	71
4.5. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda aroma maddeleri üzerine etkisi...	88
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Tekel dönemi rakı üretim tekniklerinde fraksiyonel ayrımın dağılımı.....	4
Çizelge 1.2. Yeni rakı üretim tekniklerinde fraksiyonel ayrımın dağılımı	4
Çizelge 3.1. İmbik distilasyonu sonunda elde edilen distilatlar ve kodları	17
Çizelge 3.2. Distilasyon sırasında zamana bağlı fraksiyonel ayırma işlemi.....	18
Çizelge 4.1. Distilatların genel bileşimleri	31
Çizelge 4.2. Birinci distilasyonda 5 farklı fraksiyonun aroma maddeleri ve miktarları	33
Çizelge 4.3. İkinci distilasyonda 5 farklı fraksiyonun aroma maddeleri ve miktarları	55
Çizelge 4.4. Üçüncü distilasyonda 5 farklı fraksiyonun aroma maddeleri ve miktarları	73
Çizelge 4.5. Orta fraksiyonların aroma maddeleri ve miktarları	90



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 3.1.	Temsili test formu	23
Şekil 4.1.	Birinci distilasyonda sumadan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi.....	32
Şekil 4.2.	Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam yüksek alkol miktarı nın değişimi	40
Şekil 4.3.	Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam ester miktarının değişimi	42
Şekil 4.4.	Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki asetaldehit ve asetal miktarının değişimi	45
Şekil 4.5.	Birinci distilasyonda anasondan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi.....	46
Şekil 4.6.	Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam terpen miktarının değişimi	47
Şekil 4.7.	Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam uçucu fenol miktarı değişimi	49
Şekil 4.8.	Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki transanetol miktarının değişimi	50
Şekil 4.9.	Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki estragol miktarının değişimi.....	51
Şekil 4.10.	İkinci distilasyonda sumadan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi.....	54
Şekil 4.11.	İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam yüksek alkol miktarının değişimi	61
Şekil 4.12.	İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam ester miktarının değişimi	63
Şekil 4.13.	İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki asetaldehit ve asetal miktarının değişimi	65

Şekil 4.14. İkinci distilasyonda anasondan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi.....	66
Şekil 4.15. İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam terpen miktarının değişimi	67
Şekil 4.16. İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam uçucu fenol miktarının değişimi	68
Şekil 4.17. İkinci distilasyonda transanetol miktarının fraksiyonlara göre miktarı ve dağılımı	69
Şekil 4.18. İkinci distilasyonda estragol miktarının fraksiyonlara göre miktarı ve dağılımı	70
Şekil 4.19. Üçüncü distilasyonda sumadan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi.....	72
Şekil 4.20. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam yüksek alkol miktarının değişimi	79
Şekil 4.21. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam ester miktarının değişimi	81
Şekil 4.22. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki asetaldehit ve asetal miktarı ve dağılımı	82
Şekil 4.23. Üçüncü distilasyonda anasondan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi.....	83
Şekil 4.24. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam terpen miktarının değişimi	84
Şekil 4.25. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki uçucu fenol bileşiklerin miktarı ve dağılımı	85
Şekil 4.26. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki transanetol miktarı ve dağılımı	86
Şekil 4.27. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki estragol miktarı ve dağılımı	87

Şekil 4.28. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda sumadan gelen toplam aroma madde miktarı üzerine etkisi	89
Şekil 4.29. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda toplam yüksek alkol miktarı üzerine etkisi.....	94
Şekil 4.30. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda toplam ester miktarı üzerine etkisi	96
Şekil 4.31. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda anasondan gelen toplam aroma madde miktarı üzerine etkisi	97
Şekil 4.32. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda toplam terpen miktarı üzerine etkisi	98
Şekil 4.33. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda toplam uçucu fenol miktarı üzerine etkisi.....	100
Şekil 4.34. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda transanetol miktarı üzerine etkisi	101
Şekil 4.35. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda estragol miktarı üzerine etkisi.....	102



SİMGELER VE KISALTMALAR

GC-MS	:Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü
GC	: Gaz Kromatografisi
mA	: Mutlak Alkol





1. GİRİŞ

Ülkemizde yaşayan uygarlıkların kültürel mirasının bir sentezi olan rakı geleneksel üretim tekniği ile günümüze kadar ulaşmış ve markalaşmış bir distile alkollü içkidir. Türk rakısı yalnızca suma veya tarım kökenli etil alkol ile karıştırılmış sumanın, 5000 litre hacimli geleneksel bakır imbiklerde, anason tohumu ile distile edilmesiyle sadece Türkiye’de üretilen distile alkollü bir içkidir. Rakı karakteristik özelliğini Türkiye Cumhuriyeti sınırları içinde yetişen üzüm, anason ve geleneksel üretim yöntemlerinden alır (Cabaroğlu, 2014).

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 toplam rakı üretimi 2015 yılı değerlerine göre 39 milyon litredir (Karabayır, 2005; Tapdk, 2016).

Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği’ne göre rakı, yalnızca suma veya tarımsal kökenli etil alkolle karıştırılmış sumanın, 5000 litre veya 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 800 mg/L’dir (Fidan ve Anlı, 2002).

Türk rakısı sumadan üretilen anason aromalı distile alkollü bir içkidir. Damıtılmaya göre Türkiye’de iki tip rakı üretilir. Birinci tip sadece yaş üzümünden üretilen rakı, ikinci tip rakı ise üzüm sumasına tarımsal kökenli etil alkol katılmasıyla elde edilen rakıdır (Cabaroğlu, 2011).

Rakı üretiminde kullanılan hammaddeler, yaş üzüm, kuru üzüm, anason, şeker ve tarım kökenli hammaddeden elde edilen etil alkoldür. Rakı yapımında kuru üzüm kullanılacaksa eğer; kuru üzümünden önce suma elde olunur. Suma; Türk Gıda Kodeksi’nin distile alkollü içkiler standardına göre üzüm tat ve kokusunu korumak amacıyla, hacmen en fazla %94,5 alkole kadar distile edilmiş, üzüm kökenli distilattır. Gerekğinde rakı yapımında sumaya %35 oranına kadar tarımsal

kökenli ve şeker içeren ürünlerden elde edilen etil alkol katılmaktadır (Fidan ve Anlı, 2002).

Kuru üzüm sumaya işlenirken parçalama, mayşeleme, mayanın çoğaltılması, fermentasyon ve damıtma aşamalarından geçer. Değirmende parçalanan kuru üzümler mayşeleme kazanlarına gönderilerek kuru üzüm mayşesi elde edilir. Elde edilen mayşe etil alkol fermentasyonuna bırakılır ve fermentasyon sonucunda %8-9 alkol içeren alkollü mayşe elde edilir. Alkollü mayşenin kolonlu damıtma yöntemiyle damıtılmasıyla, %93-94 alkol dereceli suma elde edilir (Fidan ve Anlı, 2002). Elde edilen suma rakı üretiminde kullanılır (Karaveli, 1975).

Rakı yapımında kullanılan bir diğer önemli hammadde de anasondur. Anason, rakının aromalize edilmesinde rol oynar. Kullanılan anason miktarı rakı çeşidine, anasonun kalitesine ve katılan aporak (ilk ve son ürün karışımı) oranına göre değişmekte olup, %6–10 arasındadır (Fidan ve Sahin, 1993). Anason, Doğu Akdeniz ülkelerinde eski tarihi devirlerin bir kültür bitkisidir. Claus (1961)'den edinilen bilgilere göre ısıtıcı, solunumu kolaylaştırıcı, ağrıları dindirici ve şişkinlik gidericidir. 970 yıllarında Ön Asya ve Akdeniz kıyılarında yetiştiği bilinmekte olup, 16. yüzyılda kültüre alınmıştır (Aktan ve Kalkan, 1999).

Ülkemizde kültürü yapılan anason *Pimpinella anisum* L. (yeşil anason)'dur. Anason üretimi, Türk tarımında önemli bir yer almakta, özellikle Akdeniz ve Marmara bölgelerinde çiftçinin gelir kaynağı olmaktadır (Aktan ve Kalkan, 1999). Türkiye anasonlarının başlıca iki tipi Çeşme ve Tefenni anasonları olup, üretim merkezleri Çeşme, Acıpayam, Tefenni ve Elmalı ilçeleridir (Fidan ve Sahin, 1993). 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).

Rakı benzeri anasonlu damıtık içkiler, Orta-Doğu ülkeleri, Balkanlar ile çeşitli Akdeniz ülkelerinde değişik yöntemlerle yapıyor olsa da Türk rakısına nazaran gerek bileşim gerekse duysal özellikler bakımından farklılıklar göstermektedir. Türk rakısını korumak ve benzerlerinden ayırmak amacıyla 2009 yılında Türk Patent Enstitüsünden ‘Coğrafi İşaret Tescili’ alınmıştır (R.G 8/12/2009, 27426; T.N:136). Üretim alanı ‘Türkiye Cumhuriyeti’ olarak belirtilen rakı, ‘menşe adı’ olarak tescillenmiştir.

Rakı üretiminde damıtma işlemi buharla ısıtılan ve her biri 5’er tonluk olan bakır imbiklerde gerçekleştirilir. Kazanlara önce suma doldurulur. Sonra kullanılacak durumda ise önceki damıtmadan kalan baş ve son ürünler (aporak) konur ve alkol miktarı iyi kalitedeki su ile %45’e söndürülür. Anason kullanılmadan en fazla 6 saat önce bir vagonda 14-24°C’deki su ile ısıtılır. Son yıllarda rakı üretiminde kullanılan anason önceden ısıtılmadan da doğrudan kazana verilmektedir. Her iki şekilde de kullanılacak anason miktarı, üretilecek rakının cinsine bağlı olarak su ile söndürülmüş sumanın toplam hacmi üzerinden %6-10’u kadardır (Fidan ve Anlı, 2002).

Rakıda damıtma ortalama 42-46 saat sürmektedir. En iyi damıtma saatte 50 litreyi geçmemektedir. Son üründe alkol oranı %10’un altına düştüğünde 36-38 saatte de damıtma bitirilebilir (Karaveli, 1975).

Ülkemizde rakı üretiminde sumaya anason ve su ilavesiyle imbikler içerisinde gerçekleştirilen damıtma işleminde zamana bağlı fraksiyonlara ayırma uygulanmakta ve genellikle damıtma sonucunda, 5 farklı fraksiyon elde edilmektedir. Ancak Çizelge 1.1’de sınıflandırıldığı gibi tek el zamanında rakı üretiminde; bu fraksiyonlarda zamana bağlı ayırım sırasında baş ürün olarak 2. Fraksiyon, orta ürün olarak 3. Fraksiyon (rakı), son ürün olarak 4. fraksiyon alınmakta ve 1. fraksiyon imalat harici olarak ayrılmaktaydı. Damıtma öncesinde

ise bir önceki damıtma işleminden kalan 2., ve 4., fraksiyonlar (aporak) tekrar imbiğe ilave edilmekteydi. Ancak yeni rakı üretim tekniklerinde sınıflandırma Çizelge 1.2’de gösterildiği üzere; 1. ve 2. fraksiyon baş ürün, 3. fraksiyon orta ürün; 4. ve 5. fraksiyon ise son ürün olarak sınıflandırılmaktadır.

Çizelge 1.1.Tekel dönemi rakı üretim tekniklerinde fraksiyonel ayrımın dağılımı

İmalat harici	1.fraksiyon
Baş ürün	2.fraksiyon
Orta ürün	3.fraksiyon
Son ürün	4.fraksiyon
Aporak	2. ve 4. fraksiyon

Çizelge 1.2. Yeni rakı üretim tekniklerinde fraksiyonel ayrımın dağılımı

Baş ürün	1. ve 2. fraksiyon
Orta ürün	3.fraksiyon
Son ürün	4. ve 5. fraksiyon
Aporak	1.,2.,4., ve 5. fraksiyon

Üretilcek rakının kalitesi arttıkça, sumaya karıştırılacak aporak (baş ve son ürün karışımı) azaltılır veya hiç katılmaz (Fidan ve Anlı, 2002).

Rakı yapımında damıtma sırasında uygulanan fraksiyonel dağılımda amaç; en iyi ürün olan 3. fraksiyona ulaşmaktır. Günümüzde ise rakı üretim tekniklerinde; üretilcek rakının kalitesine göre normal kalitede rakı için aporak olarak 1., 2., 4., ve 5. fraksiyon kullanılmaktadır. İyi kalitede rakı üretmek için ise aporak olarak sadece 2. ve 4. fraksiyonlar kullanılmakta ve 1. ve 5. fraksiyonlar alınmamaktadır.

Yapılan çalışmada fraksiyonlarla beraber rakı üretimindeki damıtma seyri aşağıdaki gibidir;

1. **Fraksiyon:** 1 saat (Baş ürün; gerektiğinde imalat harici)
2. **Fraksiyon:** 3-4 saat (Baş ürün)
3. **Fraksiyon(Rakı):** 26-31 saat (orta ürün)
4. **Fraksiyon:** 6-8 saat (Son ürün)
5. **Fraksiyon:** 0-4 saat (Son ürün; gerektiğinde imalat harici) sürmektedir.

Damıtmadan sonra orta ürün ölçülüp dinlendirme tanklarına gönderilir. Orta ürünün alkol derecesi yaklaşık %80 olduğundan, yapılacak rakı çeşidine göre su ile alkol derecesi düşürülür. Bu işleme “söndürme” denir. Söndürme işlemi sırasında isteğe bağlı olarak rakının litresine 4-6 g şeker ilave edilebilir. Dinlendirme fıçılarındaki karıştırıcı paletler su ile alkol ve suyun iyice karışmasını sağlar. İşlem bittikten sonra karıştırma 1–2 saat daha devam eder (Fidan ve Şahin, 1993). Rakı, dinlendirilen bir içki olmamakla beraber, her yeni damıtılan içkide olduğu gibi biraz olsun olgunlaşması, yumuşaması ve anasonla alkolün uyum sağlaması gerektiğinden, en az 1 ay dinlendirilir. . Rakı şişelemeden önce filtreden geçirilir, şişelenir ve şişenin ağzı metal kapaklarla kapatılır. Kontrol edilir ve etiketlenir (Fidan ve Anlı, 2002).

Rakı kalitesini etkileyen başlıca unsurlar rakının yapısında bulunan etanol, metanol, anasondan kaynaklanan uçucu yağlar ve etanol ve metanol dışındaki diğer uçucu bileşiklerdir. Bu saydığımız bileşenlerin miktarı ve birbirlerine oranı rakının kendine özgü tat ve aromasını, sağlık açısından güvenilirliğini ortaya koyar. Etanol, metanol ve diğer uçucu bileşenlerin oluşumu ve ürünlerdeki oranları üzerine fermente edilen hammaddelerin cinsi, niteliği ve üretim şekillerinin yanı sıra fermantasyon koşullarının ve damıtma tekniğinin etkinliği de oldukça etkilidir. Özellikle damıtma esnasında etil alkolle birlikte uçucu bileşenlerin son ürünlerdeki miktarı artmaktadır. Damıtma sonucunda oluşan damıtıkta başlıca su, etil alkol, metil alkol, esterler (etilasetat, metil asetat), aldehitler (asetaldehit, asetal) ve yüksek alkoller (2- bütanol, n-propanol, izobütanol, n-bütanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol) bulunmaktadır (Cabaroğlu ve Özkandan, 2012).

Damıtma sırasında zamana bağılı fraksiyonlara ayırma; sumadan ve anasondan gelen aroma bileşiklerinin her bir fraksiyonda farklı bileşimde olmasına neden olmaktadır. Ülkemizde rakı işletmelerinde damıtma sonunda 5 farklı fraksiyon ile elde edilmektedir. Ancak bu fraksiyonların makro ve mikro aroma bileşimi bugüne dek detaylı incelenmemiştir. Özellikle sumadan ve anasondan gelen mikro aroma bileşenlerinin fraksiyonel ayırma sonundaki dağılımları konusunda bilgi bulunmamaktadır. Öte yandan son yıllarda etiketlerinde 2 distile, 3 distile yazan yeni bir rakı tipi piyasaya çıkmıştır. Bu tip rakıların normal üretim prosesiyle üretilen rakılardan daha yüksek birim fiyatlarda satıldığı bilinmektedir. Ancak birden fazla imbik distilasyonu ile elde edilen rakıların tek imbik distilasyonu ile elde edilen rakılardan farkının ne olduğu bilinmemektedir. Bunu tespit etmenin yolu da tek distilasyon ve birden fazla distilasyon uygulanan rakıların aroma maddelerinin incelenmesidir.

Bu çalışmada, rakı üretiminde imbikte distilasyon aşamasında uygulanan zamana bağılı fraksiyonel ayırma işlemlerinin ve damıtma sayısının aromamaddeleri üzerine etkilerinin ortaya konması amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Şahin ve Özçelik (1982), çalışmalarında inceledikleri bir altınbaş, bir kulüp ve beş yeni rakı örneğinin yüksek alkol içeriklerini 362.6-1227.5 mg/L düzeylerinde saptamışlar ve farklı işletmelerin ürettikleri rakıların çok farklı miktarlarda yüksek alkol içerdiğini ifade etmişlerdir. Araştırmacılar örneklerin metanol içeriğinin 265.5-572.69 mg/L; ester içeriğinin ise 44.0-198.4 mg/L düzeylerinde bulunduğunu bildirmişlerdir Damıtma sırasında ayrılan baş ürünün asetaldehit gibi aldehytlerin, etil asetat gibi esterlerin, son üründe ise amil, propil ve bütıl alkol gibi yüksek alkollerin yoğun olarak bulunduğunu; orta üründe ise etil alkolün yanında bir miktar ester ve fuzel yağı bulunduğunu bildirmişlerdir.

Pasin (1985), çalışmasında; Türk rakısının üretim tekniğı verilmiş ve Türk rakısı ile benzer yabancı alkollü içkilerin metanol, etil asetat ve yüksek alkol miktarları karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda benzer yabancı içkilerde etil asetat miktarı 1-6 mg/L ve yüksek alkol miktarı 7-13 mg/L arasında bulunurken, Türk rakısının etil asetat miktarı 14-125 mg/L ve yüksek alkol miktarı 266- 500 mg/L arasında tespit edilmiştir.

Profumo ve ark. (1988), İtalyan damıtık alkollü içkisi olan 20 “grappa” örneğinde GC ve HPLC ile yaptıkları çalışmada; asetaldehiti 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 arasında belirlemişlerdir.

Başıoğlu ve ark. (1992), suma ve rakıların metanol ve yüksek alkol içeriğı 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 kromotografik 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.

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), 22 tanesi tekel tarafından, 8 tanesi boğma rakı olarak bilinen ve evlerde kaçak üretilen toplam 30 adet rakı örneğinin metanol miktarını belirlemişlerdir. Tekel tarafından üretilen örneklerin metanol miktarını 78,24–117,37 g/hL mA, boğma rakıların metanol miktarını ise 31,99–307,47 g/hL mA olarak bulmuşlardır. Araştırmacılar, Tekel tarafından üretilen rakılar arasında farklılık olmadığını, ancak boğma rakıların hem kendi içinde büyük farklılıklar gösterdiğini hem de tekel rakılarına göre birkaç kat fazla miktarda metanol içerdiğini ortaya koymuşlardır.

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 esterin de etil asetat olduğunu belirtmişlerdir.

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.

Arslan ve ark. (2004), Türk anason popülasyonlarının uçucu yağ miktarı ve bileşiminin değişimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Farklı yörelerden toplanmış 29 anason tohumu örneği materyal olarak kullanılmıştır. Analizler hasattan 3 ay sonra yapılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre anason popülasyonlarının uçucu yağ oranları %1.3-3.7 arasında değişim gösterdiği belirtilmiştir. En fazla uçucu yağ miktarları genellikle Balıkesir, Burdur, Denizli ve İzmir illerinden toplanan örneklerden elde edilmiştir. Uçucu yağların temel bileşeni trans-anetol olup, oranı %78.63-95.21 arasında değişim göstermiştir. Belirlenen diğer önemli bileşenler α -terpineol, estragol ve linalol olarak belirtilmiştir.

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 1.5 μ m) 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.

Cortés et al. (2005), tarafından Galician Orujo içkisinde yapılan bir çalışmada 7 tane endüstriyel, 7 tane ev yapımı olmak üzere toplam 14 örnek kullanılmıştır. Gaz kromatografisi kullanılarak örneklerdeki metanol, yüksek alkoller, aldehytler ve esterler gibi önemli bileşiklerin miktarları belirlenmiştir. Her iki içki grubunun uçucu bileşik kompozisyonlarını ve aralarındaki farklılıkları tespit etmeyi amaçlayan bu çalışmada, sonuçlar değerlendirilmiş ve bileşikler arası önemli farklılıklar tespit edilmemiştir. Ancak; proses sırasında veya hammaddenin depolanması esnasında oluşan bileşiklerin miktarı endüstriyel orjinli örneklerde daha yüksek bulunmuştur. Bu bileşikler arasında metanol, 1-hekzanol, 1-propanol ve etil asetatın bulunduğu ve bunların duyuusal etkilerinin negatif olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan, 2-feniletanol (gülün nüansını sağlayan önemli bir aromatik bileşik) ev yapımı örneklerde daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebinin, distilasyonun son aşamalarında etanol oranının düşük olmasından dolayı 2-feniletanolun aromaya etkisinin belirginleşmesinin olabileceği belirtilmiştir.

Apostolopoulou et al. (2005), tarafından şarap atığından üretilen distile alkollü Yunan içkisi olan “tsipouro” ile yapılan bir çalışmada; ticari olarak üretilen tsipouro ile evde kaçak olarak üretilen tsipouro örnekleri kullanılmıştır. GC analizleriyle asetaldehit, metanol, etil asetat gibi önemli uçucu bileşikler, doğrudan enjeksiyonla, tespit edilmiştir. Sonuçta; ev yapımı tsipourolarda uçucu bileşiklerin çoğu yüksek konsantrasyonda bulunmuş, özellikle metanol içeriklerinin kabul edilebilir limitlerin çok üzerinde olduğu ortaya konulmuştur.

Gözen (2006), Türkiye’de üretilen farklı markalara ait 36 adet rakı örneğinin uçucu bileşiklerini, gaz kromatografisi-alev iyonlaşma dedektörü kullanarak, tespit etmiştir. 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 g/hL mA arasında bulunmuştur.

Jurado ve ark. (2006), Anason aromalı distile alkollü içkilerin uçucu aroma bileşimini gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ve headspace katı faz mikro ekstraksiyon (HS-SPME) ile belirlemişlerdir. Ekstraksiyon üzerine; örnek hacmi, sıcaklık, zaman, iyonik kuvvetin etkisini incelemişlerdir. Pastis, sambuca, anis ve raki gibi anason aromalı distile alkollü içkiler analiz edilmişlerdir. Major bileşikler; trans-anetol (41.22–98%), cis-anetol (0.77–18.65%) ve estragol (0.1–17.96%) oranlarında bulmuşlardır. γ -Himachalene (0–28.07%) ve α -himachalene (0–4.8%) aroma maddeleri rakı ve anis içkisinde mevcut olarak tespit edilmiştir. Belirlenen aroma maddeleri dört farklı içki arasındaki farklılıkları belirlemek için kimyasal tanımlayıcılar olarak kullanılmıştır. Temel bileşenler analizi (PCA), lineer ayırma analizi (LDA) ve yapay sinir ağları (YSA) karakterizasyon amaçlı kemometrik araçlar olarak kullanılmışlardır.

Koca (2007), Türkiye’de 4 farklı firmanın ürettiği on bir rakı markasının (Yeni Rakı, Tekirdağ, Altınbaş, Kulüp, Burgaz, Efe rakı, Efe Yaş Üzüm, Sarı Zeybek, Çilingir, Fasıl, Mercan) etil alkol, metil alkol, trans-anetol başta olmak üzere diğer uçucu bileşikleri gaz kromatografisi ile belirlemiştir. Çalışmada; Türk rakılarının etil alkol miktarları, % hacim olarak, 42.5 ile 48.7 arasında, metil alkol miktarları 26.112 -70.080 g/hL mA arasında, trans-anetol miktarları 1028–1554 mg/L arasında, toplam ester miktarları 6.154 g/hL mA-18.089 g/hL mA arasında, toplam yüksek alkol miktarları 89.17 g/hl mA-151.32 g/hL mA arasında ve toplam uçucu madde miktarları 102.3–170.6 g/hL mA arasında tespit edilmiştir.

Anlı ve ark. (2007), Türk rakılarının başlıca aroma maddelerini belirlemişlerdir. 20 farklı firmanın rakıları ve 5 ev yapımı Türk Rakısı major uçucu bileşenleri ve metanol GC-MS kullanılarak doğrudan enjeksiyon ile

belirlenmiştir. Aroma maddelerinin belirlenmesinde SPME kullanılmıştır. 8 farklı aroma maddesi SPME ile belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda farklı bölgelerde üretilen ev yapımı rakılarda, üzerinde çalışılan başlıca aroma maddelerinin nispeten daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Toksik bileşen olan metanol ise yasal sınırın çok altındaki bir seviyede tespit edilmiştir.

Özkandan (2009), yaptığı çalışmada ülkemizde; tek üzüm çeşidinden üretilen (Misket, Sultaniye, Boğazkere), yaş üzümünden üretilen (Kulüp, Tekirdağ, İzmir) ve tarımsal kökenli etil alkol ile kuru üzüm sumasından üretilen (Yeni rakı) rakıların aroma bileşimlerini belirlemiş ve üretimde kullanılan hammaddelerin aroma bileşimine etkilerini araştırmıştır. Rakılardaki majör aroma maddeleri AB Referans Yöntemine göre doğrudan enjeksiyonla GC-FID’de, minör aroma maddelerini ise sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle GC-MS-FID’ de belirlemiştir. Rakılarda 8 adet yüksek alkol, 12 adet ester, 10 adet terpen, 8 adet fenol, 4 adet aldehit, 1 adet keton bileşimini ve 3 adet diğer bileşiklerini olmak üzere toplam 46 adet aroma bileşiği tanımlamıştır. Toplam aroma maddeleri miktarı, tarımsal kökenli etil alkol ile kuru üzüm sumasından üretilen rakıda 1707.53 mg/L, yaş üzümünden elde edilen rakılarda 1797.82-2010.52 mg/L arasında, tek üzüm çeşidinden üretilen rakılarda 1688.34-1990.46 mg/L arasında tespit etmiştir. Aroma maddelerini kaynaklarına göre gruplandırıldığında ise 21 adet bileşiğin etil alkolden (suma), 25 adet bileşiğin anasondan kaynaklandığı belirlemiş ve kümeleme ile temel bileşen analizi sonucunda sumadan kaynaklanan bileşikler bakımından rakılar arasında farklılık olduğunu; yaş üzüm sumasından ve tek çeşitten üretilen rakıların daha zengin olduklarını belirlemiştir. Rakı örneklerinde, koku aktiflik değerine göre, öne çıkan bileşiklerin sırasıyla trans-anetol, estragol, linalol, izoöjenol, etil hekzanoat, izoamil asetat olduğunu ve bunların çoğunlukla anasondan kaynaklandığını belirlemiştir.

López-Vázquez ve ark. (2010), Orujo de Galicia adı verilen ve üzüm püresinden elde edilen alkollü damıtık bir içkide yaptıkları çalışmada örneği doğrudan enjekte ederek temel uçucu bileşikleri (asetaldehit, etil asetat, asetal,

metanol, butan-2-ol, butan-1-ol ve daha yüksek alkoller) tespit etmişlerdir. 23 dakika süren analizde; etil esterler, asetatlar, yüksek alkoller, 1-hekzanol ve karbonil bileşikler gibi 23 adet uçucu bileşik saptanmış ve damıtılmış maddenin kalitesi için önemli bulunmuştur. Bu bileşiklerin, fermentasyon koşulları, depolama teknikleri ve damıtma işleminin kalite kontrolünde çok önemli olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan yöntemle 0.9988'den 0.9999'a kadar değişen r^2 değerleri ile kabul edilebilir aralıkta bulunan, ve izobutiraldehit için 0.003 mg / L ve dietil süksinat için 0.076 mg / L arasında değişen algılama sınırları doğrulanmıştır.

Cabaroğlu ve ark. (2011), değişik ticari Türk rakılarında HS-SPME ve GC-MS ile aroma maddelerini tanımlamışlardır ve % oranlarını vermişlerdir. SPME için 75 µm çapında CAR/PDMS fiberini kullanmışlar ve 43 adet aroma maddesi belirlemişlerdir. Rakılarda makro aroma bileşiklerden trans anetholün %86.47-94.19; valensenin %1.15-6.77, estragolün %2.66-5.46 ve cis-anetholün %0.72-2.33 oranında bulunduğunu bildirmişlerdir. PCA analizi ile de rakıların birbirinden farkını ve aroma maddelerinin çoğununun anasondan kaynaklandığını tespit etmişlerdir.

Cabaroğlu ve Yilmaztekin (2011), yaptıkları çalışmada; etanol, metanol, damıtıktaki önemli uçucu bileşikleri (aldehitler, esterler, daha yüksek alkoller), anason bazlı anetol ve estragole), uçucu asit ve şeker değerleri iki tip 40 adet ticari rakı örneklerinde belirlemiş ve rakının esas bileşimine distilat kaynağının etkisini incelenmişlerdir. Damıtma ve rakı örneklerinin anasondan kaynaklanan önemli bileşiklerini Avrupa Komisyonu Referans Yöntemine göre GC-MS-FID ile doğrudan enjeksiyon ile analiz etmişlerdir. Varyans analizi ve PCA sonuçlarıyla Rakı örneklerinin iki tipi arasında anlamlı bir fark olduğunu saptamışlardır. Toplam uçucu maddeler (esterleri ve yüksek alkoller), metanol, trans-anetol, estragole ve şeker değerleri, sadece sumadan yapılan rakı örneklerinde daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca tüm rakı örneklerinin analiz bileşen seviyelerinin Türk Distile Alkollü İçkiler Yönetmeliğine uygun olduğunu belirlemişlerdir. Metanol seviyeleri; Tip 1 rakısında 28,00-50,87 g/hL mutlak alkol, Tip II örneklerinde ise ve 22,03-

41,06 g/hL mA seviyesinde bulmuşlardır. Distilata göre toplam uçucuların seviyeleri tip 1 örneklerinde 142,88 g / hL ortalama değer ve uçucu seviye aralıkları, 136,12-147,88 g / hL arasında tespit etmişlerdir. Tip 2 örneklerinde bulunan değer ise ve 107,9 g / hL'dir. Bu değer de 102,44-113,45 g / hL arasında bir ortalama değere sahiptir. Anason bazlı aroma maddesi olan trans anethol tip 1 örneklerinde (1,298-1,570 mg/L), tip 2 (1,014-1,199 mg/L) örneklerine göre daha yüksek seviyede bulunmuştur. Distilasyondaki uçucu bileşenlere göre, Türk rakısının diğer alkollü içkilerle kıyaslandığında daha değerli uçucu bileşenlere sahip olduğu saptanmıştır.

Cabaroğlu ve Yılmaztekin (2011), distile alkollü içkilerde uçucu madde ve metanol analizi için kullanılan AB metodunu Türk rakısı için geliştirmişlerdir. Kullanılan metod özgünlük, doğruluk, kesinlik, doğrusallık ve sağlamlık açısından doğrulanmıştır. Bu çalışmada metodun özgünlüğü ve metottan elde edilen verilere göre yüksek oranda doğruluk gösterdiği belirlenmiştir (%97.5-100.1). Türk rakısında tespit edilen diğer konsantrasyonlara göre, çok uçucu bileşenler için 0.200-26.390mg/100 ml, az uçucu bileşenler için 1.155-48.00 mg/100ml oranlarında metodun doğrusallığını test etmişlerdir. Kullanılan tüm analitlerin kalibrasyon eğrilerine göre güvenilirliğinin yüksek olduğu görülmüştür ($R^2 > 0.998$). 11 analitin gün içinde ve arasındaki (RSD) değerlerini % 0.18-4.50 oranında; LOD ve LOQ değerlerini sırasıyla 0.014-0.362 ve 0.045-1.085 mg/100 mL oranlarında bulmuşlardır. Bu metodun Türk rakısında metanol ve uçucu bileşenlerin tespiti ve QC için mutlak miktarı belirleme metodu olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Yücesoy ve Özen (2013), yaptıkları çalışmada, saf ve metanol karışmış (% 0.5-10 (vol / vol)) Rakı numunelerinin orta kızıl ötesi spektrumunu, bir FT-IR spektrometresinin toplam yansımasıyla tespit etmişlerdir. Temel bileşenler analizini saf ve karışık rakı numunelerini ayırt etmek için kullanmışlar; daha sonra, kısmi en küçük kare modelini (mid-IR spektral verilerini) rakı içine karıştırılan metanol içeriğini belirlemek için oluşturmuşlardır. Rakı örnekleri içindeki %

0.5metanolün minimum eşik seviyesini başarılı bir şekilde tespit etmişlerdir. Aynı zamanda rakı örneklerindeki metanol karışım oranının belirlenmesi için de iyi bir tahmin modeli oluşturmuşlardır($R^2 = 0.98$ and $RPD = 8.35$).





3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal**

Araştırmada materyal olarak; rakı üretiminde 5000 litrelik imbikte bir, iki ve üç kez distilasyon sonucunda zamana bağlı 5 farklı fraksiyona ayrılmış distilatlar kullanılmış ve numunelere verilen kodlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. İmbik distilasyonu sonunda elde edilen distilatlar ve kodları

Örnek İsimleri	Kısaltma Kodu
1.Distilasyon	
Birinci distilasyonunun birinci fraksiyonu	D11
Birinci distilasyonunun ikinci fraksiyonu	D12
Birinci distilasyonunun üçüncü fraksiyonu	D13
Birinci distilasyonunun dördüncü fraksiyonu	D14
Birinci distilasyonunun beşinci fraksiyonu	D15
2.Distilasyon	
İkinci distilasyonunun birinci fraksiyonu	D21
İkinci distilasyonunun ikinci fraksiyonu	D22
İkinci distilasyonunun üçüncü fraksiyonu	D23
İkinci distilasyonunun dördüncü fraksiyonu	D24
İkinci distilasyonunun beşinci fraksiyonu	D25
3.Distilasyon	
Üçüncü distilasyonunun birinci fraksiyonu	D31
Üçüncü distilasyonunun ikinci fraksiyonu	D32
Üçüncü distilasyonunun üçüncü fraksiyonu	D33
Üçüncü distilasyonunun dördüncü fraksiyonu	D34
Üçüncü distilasyonunun beşinci fraksiyonu	D35

Distilasyon işlemleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir; yaş üzümünden sürekli distilasyonla elde edilen %94.5'luk suma 5000 litrelik bakır imbikte uygun su ile %45 alkol derecesine düşürülmüş; sumanın %7'si oranında anason tohumu katılarak 48 saatte distile edilmiştir. Distilasyon sırasında Çizelge 3.2'de belirtilen zamanlara bağlı olarak fraksiyonlara ayırma işlemi uygulanmıştır. Birinci distilasyon sonunda orta ürün (3.fraksiyon) alınıp, anason ilavesi (ilk anason ilavesinin yaklaşık %50'si) yapıldıktan sonra ikinci distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci distilasyonun orta ürünü de tekrar alınıp anason ilavesi (ikinci anason ilavesinin ortalama %50'si) yapıldıktan sonra üçüncü distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Rakı üretimi, 2015 yılının Ekim ayında 'ELDA İçecek Hizmetleri A.Ş.' tarafından sadece yaş üzüm suması kullanılarak bakır imbiklerde kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmiş ve distilasyonlar sonucunda elde edilen numuneler 3 tekerrürlü olmak üzere bölümümüzdeki Alkollü İçkiler Laboratuvarı'nda analiz edilmiştir.

Çizelge 3.2. Birinci distilasyon sırasında zamana bağlı fraksiyonel ayırma işlemi

BİRİNCİ DİSTİLASYON	BAŞ ÜRÜN		(RAKİ) ORTA ÜRÜN	SON ÜRÜN	
	1.Fraksiyon	2.Fraksiyon	3.Fraksiyon	4.Fraksiyon	5.Fraksiyon
Alkol miktarı (%hacim)	78.6	76.25	75	58.2	18.3
Akış süresi	1 saat	3-4 saat	26-31 saat	6-8 saat	0-4 saat
Başlangıçtaki miktarı oranı	1%	10%	64%	18%	4%

3.2. Metod

3.2.1. Aroma Maddelerinin Analizi

3.2.1.1. GC’de Doğrudan Enjeksiyonla Makro Aroma Maddelerinin Analizi

Distilatlarda alkol fermentasyonu ve damıtmadan kaynaklanan aromamaddeleri (etil alkol hariç) asetaldehit, metil asetat, etil asetat, asetal (1, 1-diethoksietan), metil alkol, n-propanol (propan-1-ol), izobütanol (2-metil-1-propanol), n-bütanol (bütan-1-ol), aktif amil alkol (2-metil-1-bütanol) ve izoamil alkol (3-metil-1-bütanol) analizleri gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Yöntemde distilat örneği gaz kromatografisine doğrudan enjekte edilerek aroma maddeleri belirlenmiştir. Enjeksiyondan önce distillatlara 0.1 mL iç standart (3-pentanol) ilave edilmiş ve uçucu bileşikler uygun bir kolon ve sıcaklık programıyla birbirinden ayrılmış ve alev iyonlaşma dedektöründe (FID) tespit edilmiştir. Her bir aroma maddesinin miktarı, analiz edilen distile alkollü içki ile aynı kromatografik koşullarda iç standarda göre kalibrasyonla elde edilen cevap faktörleri de dikkate alınarak hesaplanmıştır (Anon ., 2013).

3.2.1.1.(1). GC-FID Koşulları

Aroma bileşiklerinin belirlenmesinde kullanılan Agilent 7890A marka gaz kromatografisinin çalışma koşulları aşağıda verilmiştir (Anon., 2013).

Ø Kullanılan cihaz	: Agilent 5975B VL MSD
Ø Enjektör	: Split mode (50:1)
Ø Dedektör	: Alev iyonlaşma dedektörü (FID)
Ø Kolon	: Kapiler Fused-slica, “VARIAN” marka “CP-WAX 57CB” (60m, film kalınlığı: 0, 4µm)
Ø Enjeksiyon sıcaklığı	: 160°C
Ø Dedektör sıcaklığı	: 250°C
Ø Taşıyıcı gaz	: Helyum (172kPa basınçta ve 1.3 ml/dakika akış hızında)

Ø Enjeksiyon hacmi	: 1 µL
Ø Başlangıç Sıcaklığı	: 40 ⁰ C
Ø Sabit Süre	: 4 dk
Ø 1.Sıcaklık Artış Hızı	: 1.8 ⁰ C/dk
Ø Sonraki Sıcaklık	: 94 ⁰ C
Ø 2.Sıcaklık Artış Hızı	:30 ⁰ C/dk
Ø Son Sıcaklık	: 180 ⁰ C
Ø Sabit Süre	: 4 dk

3.2.1.1.(2). Kalibrasyon Eğrisi ve Hesaplama

Distilatlardaki makro aroma maddelerinin miktarı iç standart yöntemiyle belirlenmiştir. Standart çözeltilerin hazırlanmasında %40'lık etil alkol kullanılmıştır. İç standart olarak 3-pentanol kullanılmıştır. 3 ml 3-pentanol alınıp hassas terazide tartıldıktan sonra % 40'lık etil alkolle 100 ml'ye tamamlanarak iç standart stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra analizi yapılacak 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 (3-pentanol) 1 ml ilave edilerek % 40'lık alkolle 100 ml'ye tamamlanmıştır. 5 farklı konsantrasyondaki kalibrasyon çözeltileri gaz kromatografisine 3 kez tekrarlanarak enjekte edilmiş ve elde edilen piklerin alanları temel alınarak her bir bileşik için cevap faktörü hesaplanmıştır (Anon.,2013). Kalibrasyon grafiklerinin değerlendirilmesiyle elde edilen veriler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Makro aroma bileşiklerinin kalibrasyon verileri

Uçucu Bileşikler	Korelasyon	Standart Sapma	Doğrusal Kalibrasyon Grafiği
Asetaldehit	0.99843	0.01490	$y = 0.41783x - 0.00002$
Metil Asetat	0.99819	0.02138	$y = 0.43982x - 0.00313$
Etil Asetat	0.99820	0.02254	$y = 0.57264x - 0.00504$
Asetal	0.99816	0.02428	$y = 0.63840x - 0.01794$
Metanol	0.99896	0.01745	$y = 0.47831x - 0.00340$
2-butanol	0.99898	0.02286	$y = 0.86135x - 0.00813$
1-propanol	0.99841	0.02802	$y = 0.86643x - 0.00547$
izobütanol	0.99846	0.03235	$y = 0.98518x - 0.00770$
1-bütanol	0.99825	0.03288	$y = 0.93218x - 0.00863$
Aktif amil alkol	0.99806	0.03786	$y = 1.04454x - 0.00869$
İzoamil alkol	0.99847	0.03394	$y = 1.06354x - 0.00857$

Cevap Faktörünün Hesaplanması: Her bir bileşik için cevap faktörü aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (Anonim, 2013).

$RF = \frac{\text{Standartın Pik Alanı}}{\text{Bileşiğin Konsantrasyonu (mg/100g)}}$

Bileşiğin Pik Alanı İç Standartın Konsantrasyonu(mg/100g)

Aroma Maddelerinin Miktarlarının Hesaplanması: Doğrudan enjeksiyonla belirlenen aroma maddelerinin konsantrasyonları aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmış, sonuçlar mg/L cinsinden verilmiştir (Anonim, 2013).

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

C_i : Bileşiğin konsantrasyonu (mg/100g)

A_i : Bileşiğin pik alanı

A_{st} : İç standartın pik alanı

C_{st} : İç standartın konsantrasyonu (mg/100g)

RF : Cevap faktörü

D : Her bir bileşiğin yoğunluğu (g/mL)

HF : Hesaplama faktörü (örnek miktarının litreye çevrilmesi için faktör:10)

3.2.1.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonla Mikro Aroma Maddelerinin Analizi

Aroma maddelerinin analizi dört aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada aroma maddeleri ekstraksiyonunda kullanılacak çözen belirlenmiştir. Daha sonra distilatların ekstraksiyonu ve ekstratların konsantrasyonu sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise gaz kromatografisi-kütle spektrometresiyle aroma maddeleri tanımlanmış ve miktarları belirlenmiştir.

3.2.1.2.(1). Temsili (Represantatif) Test

Distilatlardaki aroma maddelerinin ekstraksiyonunda kullanılacak en uygun çözeni saptamak amacıyla 3 farklı çözen (diklorometan, n-pentan/diklorometan, dietileter/pentan) ile ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiş ve kromatografik analiz ile duyuşal analiz sonuçlarına göre aroma yoğunluğu ve benzerliği açısından en yüksek değeri alan çözen belirlenmiştir. Distilat ekstraktlarının duyuşal analizleri 10 kişilik panelist grubu tarafından yapılmıştır. Distilatlar özel olarak kodlandıktan sonra panelistlere sunulmuştur. 3 farklı çözenle gerçekleştirilen ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraktlar da özel koklama çubuklarına (SARL H.Granger-Veyron) absorbe edildikten sonra 1 dakika bekletilerek çözenlerin uçması sağlanmış ve bu koklama çubukları da distilatlar gibi panelistlere sunulmuş; distilatlar ile ekstraktların kıyaslanması istenmiştir. Temsili testte şekil 3.1’de verilen form kullanılmıştır. Temsili testte çözenlerin aroma benzerlik ve aroma yoğunluk özellikleri panelistler tarafından 10 cm’lik bir skala üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, aroma bileşiklerinin tanımlanmasında en yüksek aroma yoğunluk puanı ve en yüksek aroma benzerlik puanı alan diklorometan-pentan (1:1), çözeninin kullanılmasına karar verilmiştir.

Panelistin Adı Soyadı:

Tarih:

Benzerlik Testi	
Çözgen1	-----
Çözgen2	-----
Çözgen3	-----
Aroma Yoğunluk Testi	
Çözgen1	-----
Çözgen2	-----
Çözgen3	-----
En Düşük	En Yüksek

Şekil 3.1. Temsili test formu

3.2.1.2.(2). Aroma Maddelerinin Ekstraksiyonu

Aroma maddelerinin ekstraksiyonunda temsili test ile belirlenen dietileterpentan (1:1) çözgeni kullanılmıştır. 50 mL örnek, içerisine iç standart olarak 10 µl 4-nonanol ve 10 µl mentol, katılmış ve üzerine 40 mL diklorometan-pentan (1:1) ilave edilmiştir. Karışım 500 mL'lik erlen de azot gazı altında, 4-5 °C'de, manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılarak, ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ekstraktlar 15°C 'de 15 dakika 9000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında iki faza ayrılan erlen içeriğinden aroma maddelerini içeren çözgen fazı alınarak "Vigreux" damıtma kolonunda 37 °C'de 1 mL kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Konsantre halde elde edilen sıvı GC-MS'e enjekte edilerek aroma maddeleri belirlenmiştir. Ekstraksiyonlar, her bir örnek için üç kez tekrarlanmıştır (Blanch ve ark.,1991; Priser ve ark.,1997).

3.2.1.2.(3). GC-MS ve GC-FID Koşulları

Aroma maddelerinin miktarı ve tanımlanmasında “Agilent 6890N” marka gaz kromatografisi, buna bağlı “Agilent 5975B VL MSD” kütle spektrometresi eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde kolon çıkışı özel bir ayırıcı (Dean switch) yardımıyla eşit olarak ayrılmıştır; birinci kısım FID’ye, ikinci kısım MSD’ye gitmektedir. Böylece aynı zamanda miktar tayini ve tanımlama yapılarak analizin hassasiyeti artırılmıştır. Aroma maddelerinin miktar tayininde, “Agilent 6890N” marka alev iyonlaşma dedektörlü (FID) gaz kromatografisi kullanılmıştır. Aroma maddelerinin ayrımı DB-WAX kapiler kolon (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjektör sıcaklığı 220°C, dedektör sıcaklığı 250°C, kolon sıcaklığı ise 60°C’de 3 dakika beklemeden sonra, dakikada 2°C artarak 220°C’ye ve daha sonra dakikada 3°C artarak 245°C’ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 20 dakika sabit kalacak şekilde programlanmıştır. Cihaza enjekte edilecek miktar 3µL’dir. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Helyumun akış hızı 1,5 ml/dk’dır. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları 250°C’dir.

Aroma maddelerinin tanımlanmasında yukarıda belirtilen gaz kromatografisine bağlı “Agilent 5975B VL MSD” marka kütle spektrometresi kullanılmıştır. Enjektör tipi ve sıcaklık programı gaz kromatografisi ile aynı koşulları taşımıştır. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyumun hızı 1,5 mL/dk’dır. Kütle spektrometresinin iyonlaşma enerjisi 70 eV, iyon kaynağı sıcaklığı 250°C, kuadropol sıcaklığı 120 °C tutularak, 1 saniye aralıklarla 29-350 kütle/yük (m/e) arasında tarama yapılmıştır. Piklerin tanısı kütle spektrumunun bilgisayar hafızasındaki kütle spektrumlarıyla karşılaştırılması yoluyla yapılmıştır. Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin konsantrasyonları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır (Schneider ve ark., 1998:2001).

3.2.1.2. (4). Hesaplama

Tanımlanan bileşiklerin konsantrasyonları aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmış, sonuçlar mg/L cinsinden verilmiştir (Cabaroğlu, 1995). Anasondan

gelen aroma maddelerinin hesaplanmasında iç standart olarak mentol (50 µg), sumadan gelen aroma maddelerinin miktarlarının hesaplanmasında ise 4-nonanol (50 µg) dikkate alınmıştır.

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

C_i : Bileşiğin konsantrasyonu (µg/100g)

A_i : Bileşiğin pik alanı

A_{st} : İç standardın pik alanı

C_{st} : İç standardın konsantrasyonu

RF: Cevap faktörü (1 olarak alınmıştır)

HF: Hesaplama faktörü (20)

3.2.2. Genel Analizler

3.2.2.1. Yoğunluk

Distilatlarda yoğunluk tayini 20 °C Mettler Toleda marka yoğunlukölçer ile yapılmıştır. Sonuçlar g/cm³ olarak verilmiştir (Anonim, 2005).

3.2.2.2. Alkol

Distilasyon sonucu elde edilen sıvının alkol miktarı, Mettler Toleda marka alkol ölçer ile yapılmıştır. Özel çizelgeler yardımıyla % hacim (h/h) olarak saptanmıştır (Anonim, 2005).

3.2.2.3. Uçar asit

Uçar asit, distilasyon 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 (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.

3.2.4. İstatiksel Analiz

Çalışmada farklılıkları görebilmek için örneklerde belirlenen aroma bileşikleri, tek yönlü varyans analizi yöntemi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Önemli bulunan farklılıklara Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi uygulanmıştır. Verilerin analizinde SPSS 17.0 paket programı kullanılmıştır (Özdamar, 1999).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Distilatların Genel Bileşimleri

Rakı üretiminde uygulanan birinci, ikinci ve üçüncü distilasyon sonucunda elde edilen fraksiyonlara ait distilatlarda (her distilasyonda 5 fraksiyon) etil alkol, yoğunluk, uçar asit ve metanol analizleri yapılmış ve elde edilen ortalama veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

4.1.1. Alkol

“Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği’ne göre rakının alkol içeriği, hacmen en az % 40 olmalıdır (Anonim, 2005c). Distilatların alkol miktarları, Çizelge 4.1’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda birinci distilasyonun 5 fraksiyonunda alkol miktarları %18.3 ile %78.6 arasında değişmiştir. En yüksek miktar birinci fraksiyonda % 78.6, en düşük miktar beşinci fraksiyonda %18.3 oranında bulunmuştur. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonun alkol miktarı ise %75 bulunmuştur. İkinci distilasyonun 5 fraksiyonunda alkol miktarı %26 ile % 77.6 arasında değişmiştir. En yüksek miktar birinci fraksiyonda % 77.6, en düşük miktar beşinci fraksiyonda % 26 olarak tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonun alkol miktarı ise % 69.9 bulunmuştur. Üçüncü distilasyonun 5 fraksiyonunda alkol miktarı % 9.3 ile % 77.3 arasında değişmiştir. En yüksek miktar birinci fraksiyonda % 77.3, en düşük miktar beşinci fraksiyonda % 9.3 tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonun alkol miktarı ise % 66.6 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi her distilasyonun fraksiyonları arasında alkol miktarının baş üründen (1.fraksiyon ve 2.fraksiyon) son ürüne (4. ve 5.fraksiyon) doğru azaldığı görülmüştür. Ayrıca distilasyon sayısının rakıya işlenen kısım olan orta ürünlerdeki alkol oranını düşürdüğü tespit edilmiştir. Orta ürünün alkol derecesi %75’ten ikinci distilasyonla %69.9’a üçüncü distilasyonla %66’ya düşmüştür.

4.1.2.Yoğunluk

Distilatların yoğunluk miktarları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda birinci distilasyonun 5 fraksiyonunda yoğunluk miktarları 0.8634 ile 0.9753 g/mL arasında değişmiştir. En yüksek miktar beşinci fraksiyonda 0.9753 g/mL, en düşük miktar birinci fraksiyonda 0.8634 g/mL tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki yoğunluk miktarı ise 0.8731 g/mL olarak bulunmuştur. İkinci distilasyonun 5 fraksiyonunda yoğunluk miktarları 0.8657 ile 0.9660 g/mL arasında değişmiştir. En yüksek miktar beşinci fraksiyonda 0.9660 g/mL, en düşük miktar birinci fraksiyonda 0.8657 g/mL olarak tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki yoğunluk miktarı ise 0.8866 g/mL olarak bulunmuştur. Üçüncü distilasyonun 5 fraksiyonunda yoğunluk miktarı 0.8653 ile 0.9852 g/mL arasında değişmiştir. En yüksek miktar beşinci fraksiyonda 0.9852 g/mL, en düşük miktar birinci fraksiyonda 0.8653 g/mL olarak tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki yoğunluk miktarı ise 0.8948 g/mL bulunmuştur. Her distilasyonun fraksiyonları arasındaki yoğunluk miktarı baş üründen (1.ve 2. fraksiyon) son ürüne (4.ve 5.fraksiyon) doğru artmaktadır. Bu durum, her distilasyonun ilk fraksiyonlarının alkol miktarının diğer fraksiyonlara göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.3.Uçar Asit

Distilatların uçar asit miktarları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda birinci distilasyonun 5 fraksiyonunda uçar asit miktarları 0.41 ile 6.52 g/hL mA arasında değişmiştir. En yüksek miktar beşinci fraksiyonda 6.52 g/hL mA, en düşük miktar ikinci fraksiyonda 0.41 g/hL mA olarak tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki uçar asit miktarı 0.68 g/hL mA olarak bulunmuştur. İkinci distilasyonun 5 fraksiyonunda uçar asit miktarı 0.31 ile 2.47 g/hL mA arasında değişmiştir. En yüksek miktar birinci fraksiyonda 2.47 g/hL mA, en düşük miktar dördüncü fraksiyonda 0.31 g/hL mA olarak tespit edilmiştir.

Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki uçar asit miktarı 0.40 g/hL mA bulunmuştur. Üçüncü distilasyonun 5 fraksiyonunda uçar asit miktarları 0.08 ile 8.64 g/hL mA arasında değişmiştir. En yüksek miktar beşinci fraksiyonda 8.64 g/hL mA, en düşük miktar dördüncü fraksiyonda 0.08 g/hL mA olarak tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki uçar asit miktarı 0.13 g/hL mA bulunmuştur. Distilatların uçar asit miktarları, alkol oranı yüksek olan distilatlarda (ikinci distilasyon hariç) daha düşük bulunmuştur. Ayrıca distilasyon sayısının artması distilatlardaki uçar asit miktarının azalmasını sağlamıştır. Türk Gıda Kodeksine göre alkollü içkilerin içerebileceği maksimum uçar asit miktarı asetik asit cinsinden 150 g/hl mA olarak bildirilmiştir (Anonim, 2003b). Distilatlardaki uçar asit miktarı Kodeks'teki değerlere uygun bulunmuştur. 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.

4.1.4. Metanol

Distilatların metanol miktarları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Distilatların metanol miktarları distilasyonlar arasında 40.25 ile 211.09 g/hl mA arasında değişmiştir. Yapılan analizler sonucunda birinci distilasyonun 5 fraksiyonunda metanol miktarları 40.25 ile 211.09 g/hL mA arasında değişmiştir. En yüksek miktar beşinci fraksiyonda 211.09 g/hL mA, en düşük miktar birinci fraksiyonda 40.25 g/hL mA olarak tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki metanol miktarı ise 52.63 g/hL mA bulunmuştur. İkinci distilasyonun 5 fraksiyonda metanol miktarları 42.73 ile 93.20 g/hL mA arasında değişmiştir. En yüksek miktar beşinci fraksiyonda 93.20 g/hL mA, en düşük miktar

birinci fraksiyonda 42.73 g/hL mA olarak tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki metanol miktarı ise 46.73 g/hL mA bulunmuştur. Üçüncü distilasyonun 5 fraksiyonunda metanol miktarı 41.20 ile 134.29 g/hL mA arasında değişmiştir. En yüksek miktar beşinci fraksiyonda 134.29 g/hL mA, en düşük miktar birinci fraksiyonda 41.20 g/hL mA olarak tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki metanol miktarı ise 45.06 g/hL mA bulunmuştur. Yapılan çalışmada distilatlar arasındaki metanol miktarları değişiklik göstermiş; her distilasyonun kendi içindeki son fraksiyonunun metanol içerikleri, diğer fraksiyonlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca distilasyon sayısı arttıkça orta fraksiyonlardaki metanol miktarının düştüğü tespit edilmiştir. ‘Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği’ne göre rakıda bulunmasına izin verilen en yüksek metanol miktarı 150 g/hl mA’dır (Anonim. 2005a). Görüldüğü gibi, rakıya işlenen orta ürünlerdeki metanol miktarları bu değerin oldukça altındadır. Uluöz ve Aktan (1974), analiz ettikleri rakıların metanol miktarlarının 33.9-101.8 g/hl arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Gözen (2005), rakı örneklerindeki metanol miktarlarının 17.14-109.92 g/hl mA arasında değiştiğini bildirmiştir.

Çizelge 4.1. Distilatların genel bileşimleri

	Etil Alkol	Yoğunluk	Uçar asit	Metanol *
	(%hacim,20°C)	(g/mL, 20°C)	(g/hL) mA	(g/hL mA)
1.Distilasyon				
D11	78.6	0.8634	0.69	40.25
D12	76.25	0.8695	0.41	44.59
D13	75	0.8731	0.68	52.63
D14	58.2	0.9130	1.28	74.94
D15	18.3	0.9753	6.52	211.09
2.Distilasyon				
D21	77.6	0.8657	2.47	42.73
D22	77.5	0.8665	1.78	45.62
D23	69.9	0.8866	0.40	46.73
D24	46.2	0.9372	0.31	67.39
D25	26	0.9660	1.13	93.20
3.Distilasyon				
D31	77.3	0.8653	0.46	41.20
D32	77.6	0.8662	0.57	42.68
D33	66.6	0.8948	0.13	45.06
D34	27.15	0.9665	0.08	82.51
D35	9.30	0.9852	8.64	134.29

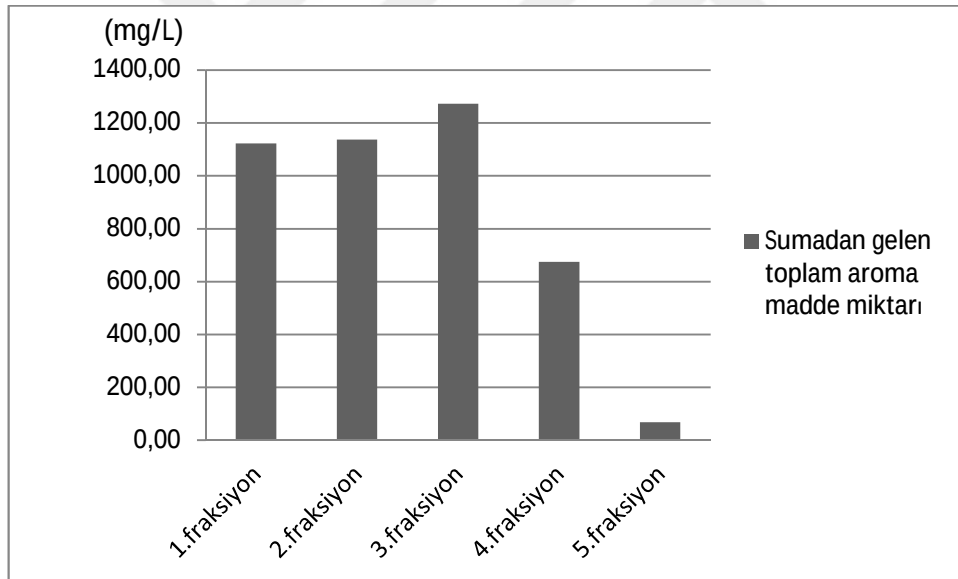
Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması olarak verilmiştir. *GC-FID ile doğrudan enjeksiyonla tespit edilen miktarlar. Standart hata %10'un altındadır.

4.2.Birinci distilasyonda fraksiyonel ayırmanın aroma maddeleri üzerine etkisi

Rakı üretiminde yaş üzümünden elde edilen hacmen %94.5 oranında alkol içeren suma, uygun su ile %45 alkol derecesine düşürülmüş ve içerisine % 6 oranında anason tohumu ilave edilerek 5000 litrelik bakır imbiklerde damıtılmış ve birinci distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci distilasyon işlemi sonunda aroma maddeleri suma ve anason kaynaklı olarak sınıflandırılmış ve yüksek alkoller, esterler, aldehitler, terpenler, uçucu fenoller, ketonlar ve diğer aromatik bileşikler olarak gruplara ayrılmıştır (Çizelge 4.2). Birinci distilasyon işlemi sonunda zamana bağlı elde edilen 5 farklı fraksiyonun aroma maddeleri GC-MS-

FID ile tanımlanmış, miktarları belirlenmiş ve elde edilen bulgular detaylı olarak Çizelge.4.2.'de verilmiştir.

Birinci distilasyonda sumadan kaynaklı toplamda 32 adet aroma maddesi tespit edilmiştir. Sumadan kaynaklı aroma madde miktarları toplamda birinci fraksiyonda 1122.82 mg/L, ikinci fraksiyonda 1137.70 mg/L, üçüncü fraksiyonda 1272.98 mg/L, dördüncü fraksiyonda 675.27 mg/L, beşinci fraksiyonda 68.26 mg/L olarak belirlenmiştir. Sumadan kaynaklı aroma madde miktarı birinci fraksiyondan üçüncü fraksiyona doğru artmış, dördüncü ve beşinci fraksiyonlarda keskin bir düşüş tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Suma kaynaklı aroma madde miktarı en yüksek rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyon olmak üzere ilk üç fraksiyonda yüksek ve birbirine yakın değerler olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Birinci distilasyonda sumadan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi

Çizelge 4.2. Birinci distilasyonda 5 farklı fraksiyonun aroma maddeleri ve miktarları

Sumadan Gelenler (mg/L)	LRI	ID	Baş Ürün		Orta ürün	Son Ürün		F
			D11 (78,6°)	D12 (76,1°)	D13 (75°)	D14 (58,2°)	D15 (18,3°)	
Yüksek Alkoller								
1-Propanol**	1047	A	304.61 ^c	329.82 ^b	360.03 ^a	244,47 ^d	30,43 ^e	*
İzobutanol**	1074	A	402.46 ^b	433.95 ^b	432.37 ^a	199.86 ^c	3.46 ^d	*
1-Butanol**	1109	A	4.69 ^{a,b}	5.48 ^a	4.26 ^{a,b}	5.67 ^a	S	*
Aktif Amil Alkol**	1176	A	76.23 ^b	83.91 ^b	142.70 ^a	49.65 ^b	S	*
İzoamil Alkol**	1176	A	144.89 ^b	161.71 ^b	252.73 ^a	120.84 ^b	S	*
İzobutenil Karbinol	1289	B	S	S	S	S	0.10 ^a	*
Benzenemetanol	1904	B	S	S	S	S	0.92 ^a	*
Fenietil Alkol	2004	B	S	S	S	S	0.18 ^a	*
Fenol	2010	B	S	S	S	S	0.30 ^a	*
P-Metilbifenil	2125	B	0.29 ^a	0.19 ^b	0.19 ^b	0.32 ^a	S	*
2,2'-Dimetilbifenil	2152	B	0.52 ^a	0.28 ^b	0.26 ^b	0.28 ^b	S	*
Fluoren-9-Metanol	2397	B	0.91	0.37	0.11	0.11	0.20	ÖD
Farnesol	2948	B	1.38 ^a	S	S	S	S	*
Pentilen Glikol	2499	B	S	S	S	S	0.20 ^a	*

p,p'-dimetoksibenzil	2602	B	S	S	S	S	4.64 ^a	*
Toplam			935.97	1015.70	1192.65	621.20	40.43	
Esterler								
Metil asetat**	856	A	11.65 ^a	S	S	S	S	*
Etil asetat**	898	A	11.69 ^{c,d}	19.00 ^{b,c}	56.40 ^a	22.75 ^b	5.39 ^d	*
İzobutil asetat	961	B	S	0,95 ^a	S	S	S	*
Etil bütirat	1042	B	4.43	3.04	S	0.29	S	ÖD
Etil-2-metil bütirat	1050	B	S	S	0.59 ^b	1.65 ^a	0.72 ^b	*
İzoamil asetat	1094	B	7.32 ^a	4.25 ^b	0.87 ^c	S	S	*
Etil-n-kaproat	1281	B	1.51 ^b	1.79 ^a	0.55 ^c	0.27 ^c	S	*
Dietil malonat	2087	B	S	S	S	S	0,10 ^a	*
Etil levulinat	1616	B	S	S	S	S	0,10 ^a	*
Etil anisat	1985	B	0.93 ^a	0.45 ^{b,c}	0.29 ^c	0.40 ^{b,c}	0.68 ^{a,b}	*
Metil-4-metoksimandelat	2515	B	1.15 ^a	0.42 ^b	0.15 ^{b,c}	0.36 ^b	S	*
Etil oleat	2611	B	2.05 ^a	S	0.48 ^b	0.23 ^b	0.46 ^b	*
Metilasetoasetat	3819	B	36.54 ^a	S	S	S	S	*
2-(1',2'-epoksipropil)-4 metoksifenil 2-metil butanoat	2721	B	2.40 ^b	3.28 ^{a,b}	4.30 ^a	1.49 ^c	1.67 ^c	*
Toplam			79.64	33.19	63.62	27.44	9.13	

Aldehit								
Asetaldehit**	500	A	64.62 ^a	52.52 ^b	16.65 ^c	21.08 ^d	18.70 ^e	*
Asetal**	900	A	42.59 ^a	36.28 ^b	S	5.56 ^c	S	*
2,3,4-trimetoksibenzaldehit	2405	B	S	S	0.05	S	S	ÖD
Toplam			107.21	88.81	16.71	26.64	18.70	
Genel Toplam			1122.82	1137.70	1272.98	675.27	68.26	
Anasondan Gelenler (mg/L)								
Terpenler								
Alpha pinen	1335	B	6.69	7.88	S	S	S	ÖD
2-Beta-Pinen	1327	B	2.07 ^a	1.33 ^b	S	S	S	*
Delta-3-karen	1211	B	2.77 ^a	1.34 ^b	S	S	S	*
I-Felandren	1616	B	1.05 ^a	1.19 ^a	S	S	S	*
Dl-Limonen	1166	B	3.85 ^a	S	S	0.49 ^b	S	*
Gamma-terpinen	1333	B	3.24 ^a	2.03 ^b	0.38 ^c	0.45 ^c	S	*
o-simen	1464	B	3.11 ^a	2.37 ^a	0.18 ^b	0.21 ^b	S	*
p-simen	1228	B	2.78 ^a	S	S	S	S	*
m-simen	1449	B	3.04 ^a	S	S	0.63 ^b	S	*
Mesitilen	1588	B	S	S	0.43 ^a	0.67 ^a	0.52 ^a	*

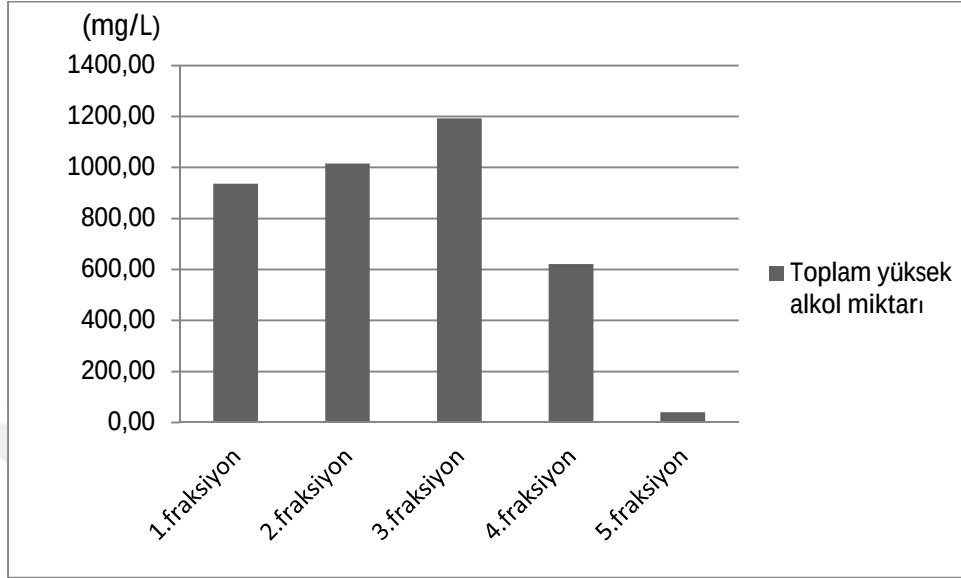
Geyren	1284	B	1.95 ^b	3.20 ^a	0.55 ^c	S	S	*
Hemimelliten	1498	B	S	S	S	S	0.62 ^a	*
p-ksilen	1496	B	S	0.48 ^a	0.42 ^a	0.50 ^a	0.27 ^b	*
o-ksilen	1523	B	0.84	0.68	0.76	0.96	0.37	ÖD
4-etil-o-ksilen	1413	B	S	S	S	S	0.16 ^a	*
Alpha-longipinen	1504	B	0.69 ^a	S	0.68 ^a	S	S	*
Ylangen	1525	B	1.20 ^a	S	0.51 ^b	S	S	*
Linalool	1505	B	1.66 ^b	1.37 ^{b,c}	3.81 ^a	3.30 ^a	0.67 ^c	*
Gamma-1-Kadinen	1810	B	2.70 ^a	S	S	S	S	*
Alloaromadendren	1633	B	S	S	0.19 ^a	S	S	*
Alpha-terpinolen	1715	B	S	S	S	S	0.25 ^a	*
Gamma-himachelen	1680	B	18 ^a	2.04 ^b	2.57 ^b	0.99 ^b	S	*
Azulen	1742	B	S	S	S	S	0.21 ^a	*
D-Karvon	1762	B	S	S	S	S	0.94 ^a	*
Spathulenol	3237	B	1.97 ^a	0.49 ^b	0.73 ^b	2.03 ^a	S	*
p-anisic asit	2807	B	S	S	S	S	0.17 ^a	*
Toplam			57.62	24.40	11.21	10.22	4.17	
Uçucu Fenol								
Duren	1452	B	0.23	0.42	0.22	0.39	0.21	ÖD

İzoduren	1460	B	S	S	S	S	0.24 ^a	*
Estragol**	1609	A	67.97 ^a	69.41 ^a	77.72 ^a	44.55 ^b	S	*
Anetol	1690	B	39.49 ^a	15.52 ^{b,c}	21.81 ^c	27.10 ^b	1.32 ^d	*
Transanetol**	1793	A	1605.07 ^b	1599.36 ^b	2425.28 ^a	2224.77 ^a	194.31 ^c	*
Metilöjenol	1904	B	2.11 ^a	0.80 ^{b,c}	1.08 ^b	2.27 ^a	S	*
Öjenol	2073	B	S	S	S	S	0.66 ^a	*
4-metoksipropiophenone	2238	B	0.96 ^b	0.45 ^b	0.42 ^b	0.34 ^b	2.58 ^a	*
p-metoksipropiophenone	2588	B	1.06 ^a	0.33 ^c	0.25 ^c	0.78 ^b	0.25 ^c	*
İzoöjenol	2467	B	0.64 ^a	0.35 ^b	S	0.37 ^b	S	*
Toplam			1717.52	1686.64	2526.77	2300.56	199.58	
Aldehit								
Anisaldehit	2052	B	12.59 ^c	7.26 ^c	12.27 ^c	62.12 ^b	113.66 ^a	*
m-anisaldehit	2112	B	S	S	S	S	0.79 ^a	*
4-metoksisinmalaldehit	2405	B	S	S	S	S	0.44 ^a	*
3-metoksisinmalaldehit	2767	B	S	S	S	S	1.56 ^a	*
Toplam			12.59	7.26	12.27	62.12	116.44	
Keton								
2-asetiltiazol	1665	B	S	S	S	S	0.12 ^a	*

Anisil aseton	1962	B	1.63 ^{a,b}	0.67 ^b	0.69 ^b	2.47 ^a	2.33 ^a	*
Toplam			1.63	0.67	0.69	2.47	2.45	
Diğer								
Pridin	1344	B	S	S	0.29 ^b	0.47 ^{a,b}	0.65 ^a	*
Propil toluen	1314	B	0.33	0.62	0.27	0.61	0.47	ÖD
o-dietil benzen	1356	B	S	S	S	1.28 ^a	S	*
1-(1'Azetidinil)-2,6-dimetil-1-siklohekzen	2327	B	9.20 ^{c,b}	3.79 ^c	3.21 ^c	11.81 ^{a,b}	17.23 ^a	*
Toplam			9.53	4.42	3.77	14.18	18.35	
Genel Toplam			1798.88	1723.38	2554.71	2389.55	341	
Anasondan Ve Sumadan Gelen Toplam (mg/L)			2921.70	2861.08	3827.69	3064.82	409.26	

Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması olarak verilmiştir. RI: DB-WAX kolonda belirtilen Kovats index değerler; **ID**: Tanımlamada kullanılan yöntemler (**A**, standart bileşik kullanılarak yapılan tanımlama; **B**, kütle spektrometresi ve Kovats indeks değerinin literatür ile karşılaştırılması yoluyla yapılan tanımlama) **S**:saptanamadı ****GC-FID** ile doğrudan enjeksiyonla tespit edilen miktarlar. **F**: Varyans analizine göre farklılık durumu; ö.d.: önemli değil, *: p<0.05 düzeyinde önemlidir.

Birinci distilasyonda fraksiyonel ayırma sonucunda, sumadan kaynaklı toplam yüksek alkol miktarları 40.43- 1192.65 mg/L arasında değişmiş ve 15 adet bileşik tanımlanmıştır. Toplam yüksek alkol miktarı baş ürünü oluşturan; birinci fraksiyonda 935.97 mg/L ve ikinci fraksiyonda 1015.70 mg/L olarak, orta ürünü oluşturan üçüncü fraksiyonda 1192.65 mg/L ve son ürünü oluşturan; dördüncü fraksiyonda 621.20 mg/L ve beşinci fraksiyonda 40.43 mg/L olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi toplam yüksek alkol miktarı birinci, ikinci ve üçüncü fraksiyonda yüksek ve birbirine yakın değerler bulunurken toplam yüksek alkol miktarı dördüncü ve beşinci fraksiyona doğru azalmıştır (Şekil 4.2). Distilatlarda yüksek alkol miktarının son üründe yüksek olması beklenirken ilk üç fraksiyondaki (baş ve orta üründe) miktarı daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni yüksek alkollerin kaynama derecelerinin birbirine yakın olup aynı kaynama derecelerine sahipmiş gibi davranmalarından yani azeotropik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Kaynama noktaları birbirine yakın olan sıvılar, kaynama noktaları birbirinden daha fazla olan ($> 30^{\circ}\text{C}$) karışımlardan daha çok azeotropik özellik gösterirler. Bu sebeptendir ki sistemde görülen ideallikten sapmalar ve yakın kaynama noktasının görülmesi sistemde azeotropinin varlığını gösterir. Birinci distilasyonun 5 fraksiyonunda sumadan kaynaklanan aroma maddeleri arasında yer alan yüksek alkoller, etil alkolden sonra miktar olarak en fazla bulunan aroma maddeleridir. Yüksek alkollerin, damıtık alkollü içkilerin aromaları ve kaliteleri üzerine etkileri büyüktür (Başoğlu ve ark., 1992). Türk rakısı, en az % 65'i sumadan üretildiği için alkolden (sumadan) gelen uçucu bileşikler bakımından Avrupa'da üretilen benzer anasonlu içkilere göre daha zengindir. Yüksek alkollerin miktarları üzüm çeşidi, fermantasyon koşulları, damıtma yöntemi ve ekstraksiyon süresine bağlı olarak değişir (Soufleros ve ark., 2004). Damıtmaya başlamadan önce sumanın alkol derecesinin %40-45'e düşürülmesi gerekmektedir. Zamandan kazanmak için %50'den yukarı söndürmek kalite üzerinde olumsuz etki yapar. Böylece baş ve son üründe kalması gereken yüksek alkollerden, orta ürüne daha fazla miktarda geçer. (Fidan ve Şahin, 1993).



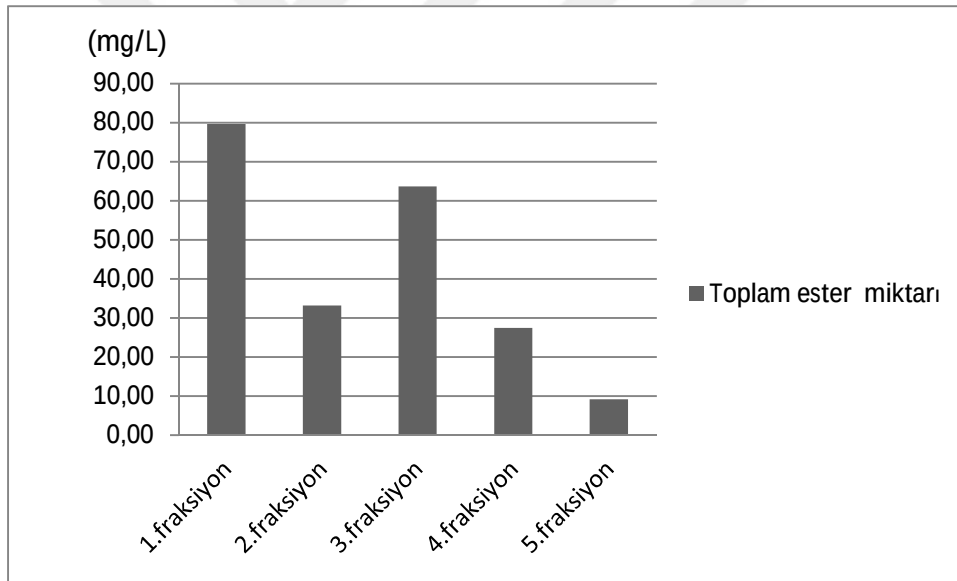
Şekil 4.2. Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam yüksek alkol miktarının değişimi

Birinci distilasyonda miktarı yüksek olan yüksek alkoller sırasıyla izobutanol (2-metil-1-propanol), 1-propanol, 1-butanol, izoamil alkol (3-metil-1-butanol), aktif amil alkol (2-metil-1-butanol)'dür. İzobütanol renksiz, akıcı, keskin, hoşla gitmeyen alkol ve şarap kokusunda olup algılanma eşik değeri 0.36-3.3 mg/L'dir. İzobutanol su, etil alkol ve eterde çözünür. Kaynama noktası 108°C'dir (Burdock, 2002: Anonim, 2005b). İzobutanol miktarı fraksiyonlar arasında 3.46-433.95 mg/L arasında değişmiştir. İzobutanol, en yüksek ikinci (433.95 mg/L) ve üçüncü (432.37 mg/L) fraksiyonda saptanmıştır. İkinci ve üçüncü fraksiyon arasında istatistiki açıdan bir fark bulunmazken, diğer fraksiyonlar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Olgun meyve aromasına sahip olan 1-propanol, renksiz, uçucu, yanıcı ve akışkan bir sıvı olup alkol kokusunda ve algılanma eşik değeri 5.7-40 mg/L'dir. Su, etil alkol ve eterde çözünen 1-propanol'un kaynama noktası ise 97 °C'dir (Burdock, 2002: Anonim, 2005b). Algılanma eşik değerinin düşük olması ve rakılarda yüksek miktarlarda bulunması nedeniyle rakı kalitesine etkisi oldukça önemlidir. 1-propanol miktarı fraksiyonlar arasında 30.43-

360.03mg/L arasında değişmiştir. 1-propanol miktarı en fazla üçüncü fraksiyonda (360.03 mg/L) saptanmış ve fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). İzoamil alkol, fuzel yağı ve karakteristik keskin viski kokusunda olup tiksindirici bir tada sahiptir. İzoamil alkol su ve organik çözücülerde çözünür. Kaynama noktası ise 130-131°C'dir. Algılanma eşik değeri 0.25-4.1 mg/L'dir (Burdock, 2002:Anonim, 2005b). İzoamil alkol miktarı fraksiyonlar arasında 0-252.73 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek miktar üçüncü fraksiyonda (252.73 mg/L) saptanmıştır. İzoamil alkol miktarı birinci fraksiyondan, üçüncü fraksiyona doğru artmış, üçüncü fraksiyondan sonra azalmıştır. Beşinci ve dördüncü fraksiyon ile birinci fraksiyon miktarları arasındaki fark istatistiki açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). İzoamil alkol fermantasyon boyunca en fazla miktarda 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. Renksiz, sıvı ve etil alkol kokusunda olan Aktif amil alkol'un kaynama noktası ise 127-129°C'dir (Burdock, 2002:Anonim, 2005b). Aktif amil alkol miktarı fraksiyonlar arasında 0-142.70 mg/L arasında değişmiştir. En yüksek miktar üçüncü fraksiyonda (142.70 mg/L) saptanırken, örneklerin içerdiği yüksek alkol miktarı son fraksiyonlara doğru azalmıştır. Aktif amil alkol miktarında fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Cabaroğlu ve Yılmaztekin (2011), sadece suma ve suma ve tarımsal kökenli etil alkol ilavesiyle üretilen rakılarda yaptıkları araştırmada doğrudan enjeksiyon yöntemi ile asetaldehit, metil asetat, etil asetat, asetal, metanol, 2-bütanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 1-Bütanol, 2-metil-1-bütanol ve 3-metil-1-bütanol bileşiklerini saptamışlar ve sadece sumadan üretilen rakılarda uçucu bileşik miktarının daha yüksek bulunduğunu bildirmişlerdir.

Birinci distilasyon sonunda suma kaynaklı toplam 14 adet ester bileşiği tanımlanmıştır. Ester miktarları fraksiyonlar arasında 9.13- 79.64 mg/L arasında değişmiştir. Birinci fraksiyonda 79.64 mg/L, ikinci fraksiyonda 33.19 mg/L, üçüncü fraksiyonda 63.62 mg/L, dördüncü fraksiyonda 27.44 mg/L ve son

fraksiyonda ise 9.13 mg/L olarak hesaplanmıştır. Toplam ester miktarı; ikinci fraksiyon hariç, birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır (Şekil 4.3). Toplam ester miktarı birinci distilasyonda en yüksek baş üründe tespit edilmiştir. Genel olarak birinci damıtmada tanımlanan ester bileşiklerin çeşitliğinde de birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalma görülmektedir. Esterler, damıtık alkollü içkilerin aromaları üzerine etkili olan 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 asetatır (Başoğlu ve ark., 1992).



Şekil 4.3. Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam ester miktarının değişimi

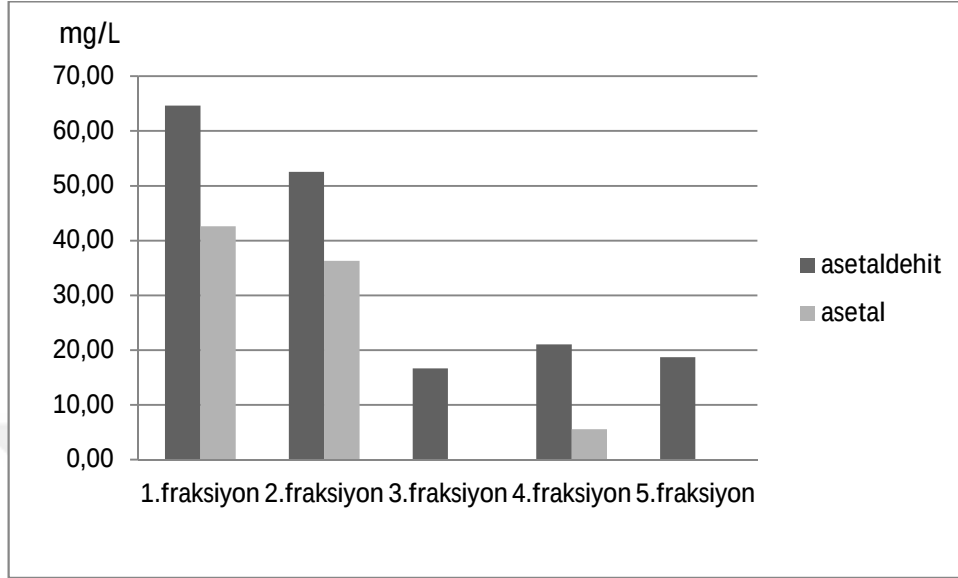
Beş fraksiyonda da en dikkat çeken ester bileşiği etil asetat olmuştur. Etil asetat miktarı fraksiyonlar arasında 5.39- 56.40 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek orta fraksiyonda (56.40 mg/L) bulunmuştur. Aporak olarak kullanılan baş ürün (1.fraksiyon ve 2.fraksiyon) ile son ürünlerdeki (4. ve 5.fraksiyon) miktarı düşük

bulunmuştur. Etil asetat miktarları açısından fraksiyonlar arasında fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Berry ve Slaughter (2003), alkollü içkilerde etanolün en fazla bulunan alkol olması nedeniyle normal olarak en fazla bulunan esterlerin de etil asetat olduğunu belirtmişlerdir. Etil asetat, yüksek konsantrasyonlarda (150-200 mg/L) aseton ve çözgen kokusunda olup konsantrasyon yükseldikçe mide bulandırıcı olan daha düşük konsantrasyonlarda ise hoş giden, meyvemsi, ananas benzeri ve çiçeksi aromaya sahip, üzüm ve sherry tadında bir bileşiktir. Bu nedenle de alkollü içkilerde düşük konsantrasyonlarda bulunmaları istenir (Burdock 2002: Apostolopoulou ve ark., 2005). 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 (Anonim, 2005b; Burdock, 2002). Metil asetat sadece birinci fraksiyonda (11.65 mg/L) tespit edilmiştir. Bu yüzden istatistiki açıdan diğer dört fraksiyonla arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). İzomal asetat meyvemsi, tatlı bir lezzete sahiptir ve algılama eşik değeri 0.03 mg/L' dir (Escudero ve ark., 2007). İzomal asetat miktarı fraksiyonlar arasında 0-7.32 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci fraksiyonda (7.32 mg/L) bulunmuştur. Dördüncü ve beşinci fraksiyonlarda ise hiç saptanamamıştır. İzomal asetat miktarı bakımından istatistiksel olarak fraksiyonlar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Özkandan (2012), rakı örneklerinde tanımlanan esterler arasında miktarsal olarak en fazla bulunan esterlerin sırasıyla etil asetat ve metil asetat olduğunu bildirmiştir.

Suma kaynaklı asetaldehit, asetal ve 2,3,4-trimetoksibenzaldehit olmak üzere 3 adet aldehit bileşiği tanımlanmış ve miktarları toplamda 16.71-107.21 mg/L arasında değişmiştir. Toplam aldehit miktarı, birinci fraksiyonda 107.21 mg/L, ikinci fraksiyonda 88.81 mg/L, üçüncü fraksiyonda 16.71 mg/L, dördüncü fraksiyonda 26.64 mg/L ve beşinci fraksiyonda 18.70 mg/L olarak saptanmıştır. En düşük aldehit miktarı rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonda tespit edilmiştir. Rakının duyuşal özelliklerini olumsuz etkilediği ve ağır kokulu olduğu için rakıda

aldehit miktarının yüksek olması istenmez. Damıtma esnasında ilk olarak ayrılan baş ürün (birinci ve ikinci fraksiyon), keskin kokuludur ve en yüksek aldehit miktarını bu fraksiyon içermektedir. Fermantasyon sırasında havalanma, fermantasyon ortamında nitrat bulunması, yüksek fermantasyon sıcaklığı ve yüksek oranda maya aşılması aldehit oluşumunu arttıran parametrelerdir (Fidan ve Şahin, 1993). Fermantasyon sırasında uygun koşulların sağlanması ile oluşabilecek aldehit miktarı ayarlanabilir. Şahin ve Özçelik (1982), çalışmalarında; damıtma sırasında ayrılan baş ürünün asetaldehit gibi aldehitlerin, etil asetat gibi esterlerin, son üründe ise amil, propil ve bütil alkol gibi yüksek alkollerin yoğun olarak bulunduğunu; orta üründe ise etil alkolün yanında bir miktar ester ve yüksek alkol bulunduğunu bildirmişlerdir.

Birinci distilasyonun fraksiyonları arasında en yüksek miktarda bulunan aldehitler; asetaldehit ve asetal olmuştur. Asetaldehit oldukça keskin, batıcı, acı, eterimsi ve otsu bir kokuya sahiptir. Su ve etil alkolde çözünen asetaldehit'in kaynama derecesi 20.4°C'dir. Yüksek miktarlarda ise çürük elma tat ve kokusu verir (Apostopoulou ve ark., 2005; Boulton ve Quain, 2001). Asetaldehit miktarı, fraksiyonlar arasında 16.65-64.62 mg/L arasında değişmiştir. En yüksek baş ürün olarak adlandırılan; birinci fraksiyonda (64.62 mg/L) ve en düşük rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonda (16.65 mg/L) bulunmuştur (Şekil 4.4). Fraksiyonlar arasındaki fark ise istatistiki açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Asetaldehit, rakılarda fermantasyon sırasında oluşur ve damıtma işlemiyle konsantrasyonu artar (Nykanen ve Nykanen, 1991). Asetaldehitin algılanma eşik değeri 0.0007-20 mg/L'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b). Damıtık alkollü içkilerde aldehitin % 85-90'ı asetaldehitten oluşmaktadır. Hoşa gitmeyen tat ve kokuda olması nedeniyle rakılarda miktarının düşük olması istenen bir bileşiktir (Apostolopoulou ve ark., 2005). Şahin ve Özçelik (1982), çalışmalarında; damıtma sırasında ayrılan baş ürünün asetaldehit gibi aldehitler ve etil asetat gibi esterler bakımından daha zengin bulunduğunu bildirmişlerdir.

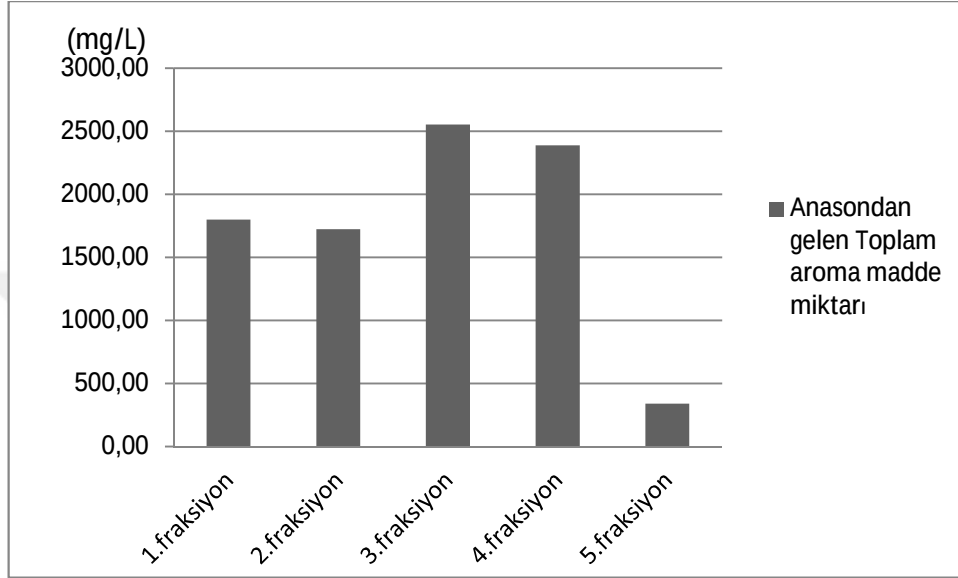


Şekil 4.4. Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki asetaldehit ve asetal miktarının değişimi

Asetal, aldehit ve alkollerin tepkimeye girmeleriyle oluşan renksiz uçucu ve hoş kokulu bir maddedir. Asetal'in 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 0.004-0.042 mg/L'dir (Burdock, 2002; Anonim, 2005b). Asetal miktarı fraksiyonlar arasında 0-42.59 mg/L arasında değişmiştir. Asetal miktarı en yüksek birinci fraksiyonda (42.59 mg/L) bulunurken; rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonda asetal miktarına hiç rastlanılmamıştır (Şekil 4.4). Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Birinci distilasyonun fraksiyonları incelendiğinde anasondan gelen toplam 46 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Aroma madde miktarları toplamda birinci fraksiyonda 1798.88 mg/L, ikinci fraksiyonda 1723.38 mg/L, üçüncü fraksiyonda 2554.71 mg/L, dördüncü fraksiyonda 2389.55 mg/L, beşinci fraksiyonda 341 mg/L olarak hesaplanmıştır. Birinci distilasyonun sonunda, anasondan gelen aroma madde miktarı en fazla rakıya işlenen kısım olan orta üründe tespit edilmiştir (Şekil

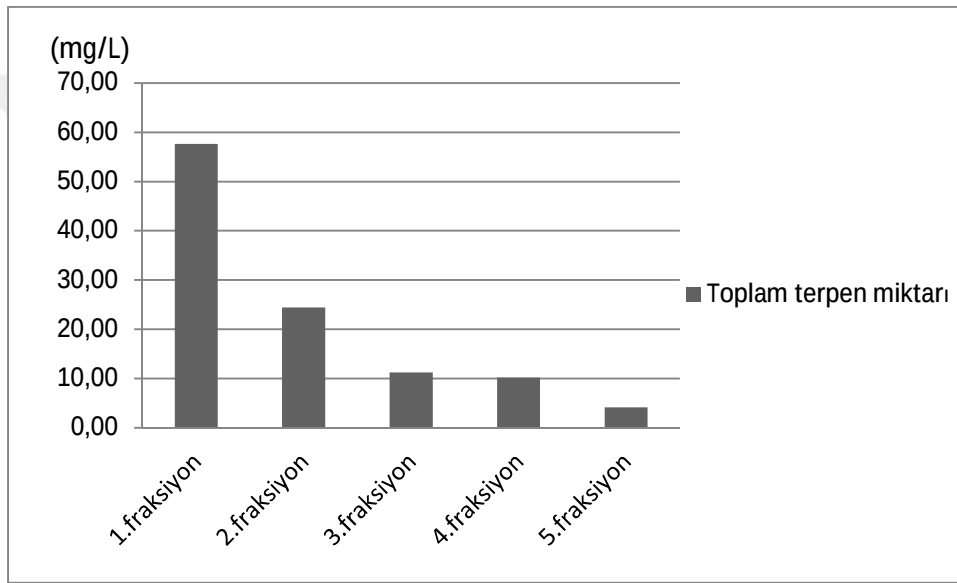
4.5). Rakıya işlenen kısımda anasondan gelen aroma maddelerinin yüksek oranda bulunması beklenen ve istenen bir durumdur.



Şekil 4.5. Birinci distilasyonda anasondan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi

Birinci distilasyonun fraksiyonları arasında anason kaynaklı 26 adet terpen bileşiği tanımlanmış ve bunların toplam miktarları 4.17 – 57.61 mg/L arasında değişmiştir. Toplam terpen miktarı; baş ürünü oluşturan birinci fraksiyonda 57.61 mg /L ve ikinci fraksiyonda 24.39 mg/L, orta ürünü oluşturan üçüncü fraksiyonda 11.21 mg/ L, son ürünü oluşturan dördüncü fraksiyonda 10.22 mg/ L ve beşinci fraksiyonda 4.17 mg/L bulunmuştur. Fraksiyonlar arasındaki toplam terpen miktarı birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır (Şekil 4.6). Cabaroğlu ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada rakı örneklerinde benzer bileşikler tanımlamışlar ve miktarları hakkında bilgi vermişlerdir. Aynı zamanda rakı üzerine yapılan çalışmalar arasında ilk defa rakıda o-simen, sinnamol, terpinolen, kamfen, alloaromadendren, γ -elemen, longycyclene, (+) - longifolene, valencene ve δ -cadinene gibi terpenleri saptamışlardır. Yavaş ve Rapp (1991), rakılarda

zingiberen, bisabolen, limonen, p-simen ve linalol bileşiklerini tanımlamışlar, ancak miktar tespiti yapmamışlardır. Jurado ve ark. (2007), anasonlu içkiler üzerinde gerçekleştirdikleri katı faz mikro ekstraksiyon yöntemiyle anis ve rakıda limonen, β -elemen, zingiberen, β -bisabolen, p-simen ve γ -himachalen bileşiklerini tanımladıklarını bildirmişler, ancak bileşiklerin miktarını değil % oran olarak dağılımını hesaplamışlardır.



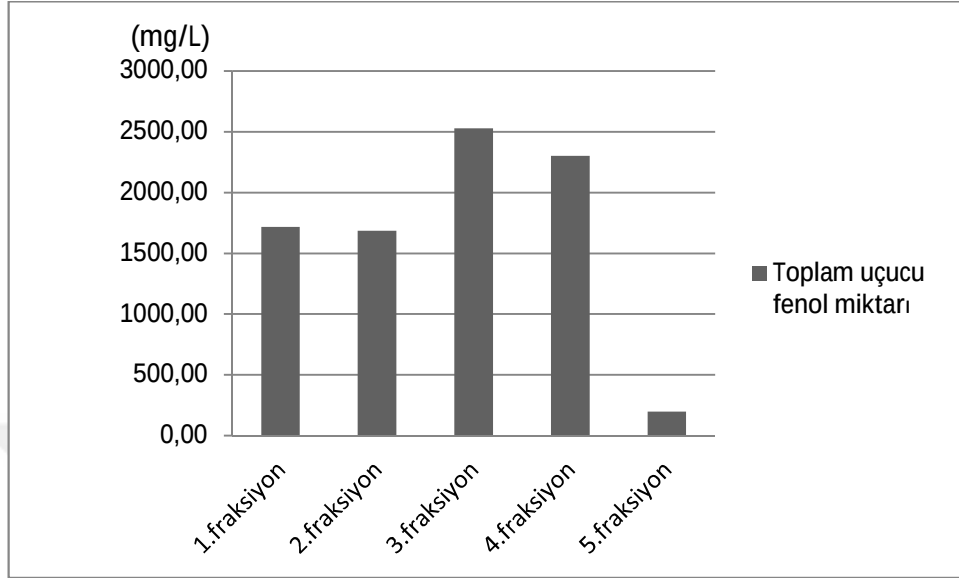
Şekil 4.6. Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam terpen miktarının değişimi

Fraksiyonlar arasında tanımlanan terpen bileşikleri içerisinde miktar olarak en yüksek bulunan bileşikler sırasıyla gamma-himachalene, gamma-terpinen, o-simen, Linalool olmuştur. Gamma-himachalen anasondan gelen önemli uçucu bileşenlerdendir. Gamma-himachalen miktarı fraksiyonlar arasında 0-18 mg/L arasında değişmiştir. En yüksek birinci fraksiyonda (18 mg/L) bulunurken; beşinci fraksiyona doğru keskin bir azalma göstermiştir. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Gamma-terpinen miktarı fraksiyonlar arasında 0-3.24 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek birinci

fraksiyonda (3.24 mg/L) saptanmıştır. Gamma-terpinen miktarı birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalma göstermiştir. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). O-simen miktarı fraksiyonlar arasında 0-3.11 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek (3.11 mg/L) birinci fraksiyonda saptanmıştır. İstatistiksel açıdan baş ürün (birinci ve ikinci fraksiyon) ile orta fraksiyon arasında fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

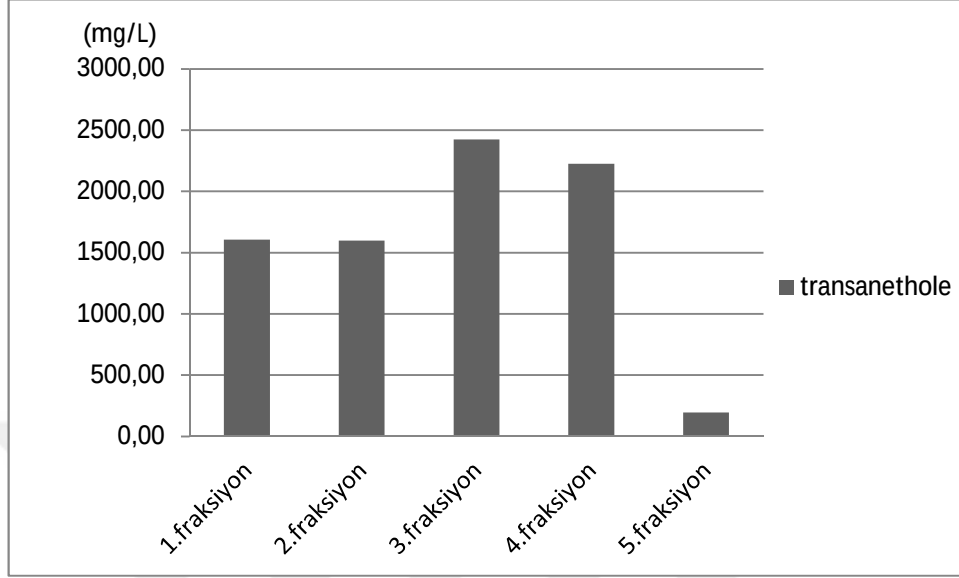
Belirlenen bileşikler arasında linalool dikkat çekicidir. Bilindiği gibi Linalool lavanta benzeri hoş koku veren 10 karbonlu bir monoterpendir ve anasonun güçlü koku veren bileşenleri arasında yer alır (Cabaroğlu ve ark. 2011). Linalool miktarı fraksiyonlar arasında 0.67-3.81 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonda (3.81 mg/L) bulunmuştur. İstatistiki olarak üçüncü ve dördüncü fraksiyonlardaki miktarının birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Linalool miktarının fraksiyonlar arasındaki farkı önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Anasondan gelen toplam uçucu fenol miktarları 199.58- 2300.56 mg/L arasında değişmiş ve toplamda 10 adet bileşik saptanmıştır. Uçucu fenol bileşikleri; birinci fraksiyonda 1717.52 mg/L, ikinci fraksiyonda 1686.63 mg/L, üçüncü fraksiyonda 2526.76 mg/L, dördüncü fraksiyonda 2300.55 mg/L ve beşinci fraksiyonda 199.58 mg/L olarak bulunmuştur. En yüksek miktarda uçucu fenol bileşiği üçüncü fraksiyonda tespit edilmiştir (Şekil 4.7).



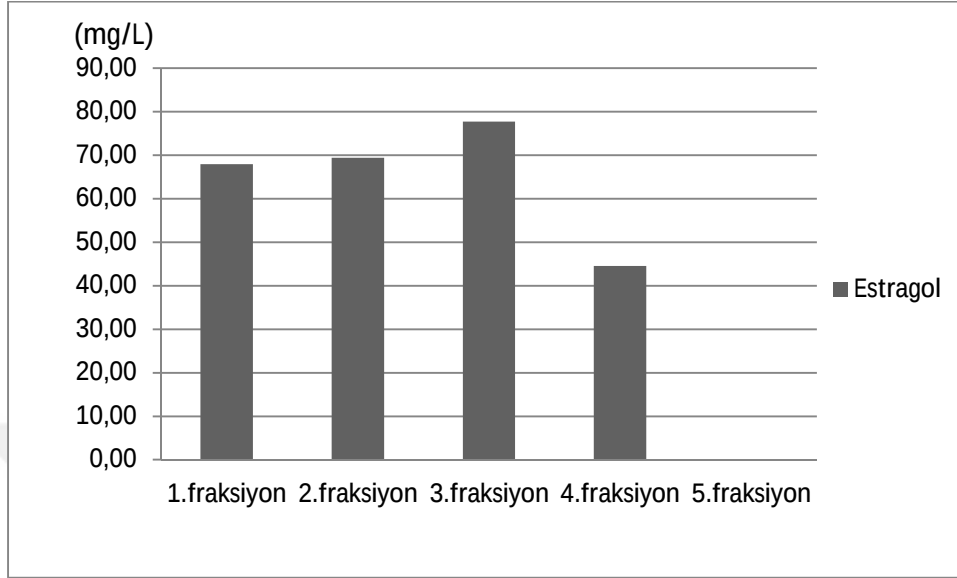
Şekil 4.7. Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam uçucu fenol miktarı değişimi

Fraksiyonlarda tanımlanan uçucu fenol bileşikleri arasında yüksek miktarda bulunan bileşikler propenil fenol grubuna dahil olan trans-anetol, estragol, anetol, metilöjonol ve izoöjonol olmuştur. Rakıya özgün karakterini vermesi nedeniyle trans-anetol rakı kalitesi üzerinde etkilidir. Algılanma eşik değeri 0.073 mg/L ve bu konsantrasyonda şekerli, anason ve likörömsü tattadır. Trans-anetol miktarı fraksiyonlar arasında 194.31-2425.28 mg/L arasında değişmiştir. En düşük beşinci fraksiyonda (194.31 mg/l) ve en yüksek rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonda (2425.28 mg/L) bulunmuştur. Trans-anetol miktarı son fraksiyona doğru bir azalma göstermektedir (Şekil 4.8). Fidan ve Şahin (1993), distilasyon sırasında anasonun uçucu yağın distilasyonun 8.saatinden sonra vermeye başladığını ve bu nedenle transanetolun en yüksek miktarda orta fraksiyonda bulunacağını belirtmiştir. Rakıya işlenen orta ürün de yüksek miktarda transanetol bulunması rakı kalitesi açısından oldukça önemlidir. Türk rakısı, Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliğine göre en az 0.8 g/l anetol içermelidir (Anonim, 2005a).



Şekil 4.8. Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki transanetol miktarının değişimi

Anasonu hatırlatan şekerli bir tada sahip olan estragolün algılanma eşik değeri 0.016 mg/L' dir. Estragol miktarı fraksiyonlara arasında 0-77.72 mg/L arasında değişmiştir. En yüksek ortafraksiyonda (77.72 mg/L) bulunurken; son fraksiyona doğru miktarı azalmıştır. Beşinci fraksiyonda estragole bileşiği tespit edilememiştir (Şekil 4.9). Estragol de transanetol gibi anasondan kaynaklanan önemli bir bileşik olduğundan; orta fraksiyonda yüksek miktarda bulunması rakının kalitesi ve kendine özgü tadı olması açısından önemlidir. Orav ve ark. (2008), çeşitli Avrupa ülkeleri orjinli *Pimpinella anisum* L. tohumlarının uçucu yağ bileşimi üzerine yaptıkları çalışmada; anason uçucu yağında ana bileşenlerin transanetol (%76.9 – 93.7) ve gamma- himacelen (%0.4 – 8.2), p-anisaldehit (%5.4) ve estragol (%0.5 – 2.3) olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.9. Birinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki estragol miktarının değişimi

Cabaroğlu ve ark. (2011), değişik ticari rakılardan HS-SPME yöntemiyle aroma madde analizlerini gerçekleştirmiş ve makro aroma bileşiklerden trans-anetol %86.47-94.19; valencene %1.15-6.77, estragol %2.66-5.46 ve cis-anetol %0.72-2.33 oranında bulunmuştur. PCA analizi ile de rakıların birbirinden farkını ve aroma maddelerinin çoğununun anasondan kaynaklandığını tespit etmişlerdir. 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). Anason eteri yağında trans-anetol dışında estragol ve çok düşük konsantrasyonlarda linalol, α -terpineol, cis-anetol, metil öjenol, anisaldehit, anisik asit ve anisil alkol, limonen, asetaldehit, p-cresol, β -farnasen, α -curcumen, γ -himachalen de bulunmaktadır (Özgüven, 2001). Anason kaynaklı tanımlanan diğer bir önemli bileşik ise anetol'dur. Anetol miktarı en yüksek birinci fraksiyonda (39.49 mg/L) saptanmıştır. Distilatlarda tanımlanan diğer bir bileşik olan izoöjenol hoş karanfil kokusunda olup algılanma eşik değeri 0.006 mg/L'dir. İzoöjenol miktarı en yüksek birinci fraksiyonda (0.64 mg/L)

bulunurken; fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Anasondan gelen anisaldehit, m-anisaldehit, 4-metoksisinnamaldehit ve 3-metoksisinnamaldehit olmak üzere 4 adet aldehit bileşiği saptanmış ve toplam miktarları 7.25- 116.44 mg/L arasında değişmiştir. Toplam aldehit miktarı, birinci fraksiyonda 12.58 mg/L, ikinci fraksiyonda 7.25 mg/L, üçüncü fraksiyonda 12.26 mg/L, dördüncü fraksiyonda 62.11 mg/L ve beşinci fraksiyonda 116.44 mg/L bulunmuştur. Görüldüğü gibi iyi rakı yapımında kullanılmayan ve imalat harici olan; aporak olarak kullanılan, baş ürün dediğimiz birinci ve ikinci fraksiyon ile son ürün olarak adlandırılan ve yine aporak olarak kullanılan dördüncü ve beşinci fraksiyondaki toplam aldehit miktarı daha yüksektir. Aldehitlerin alkollere göre daha düşük algılanma eşik değerleri vardır ve yüksek miktarlarda hoşla gitmeyen bir lezzet ve aromaya sahiptirler (Boulton ve Quain, 2001). Anason kaynaklı aldehitler arasında en yüksek miktarda tespit edilen bileşik anisaldehittir. Anisaldehit anason benzeri badem yağı kokusunda bir bileşiktir. Anisaldehit miktarı fraksiyonlar arasında 7.26-113.66 mg/L arasında değişmiştir. Anisaldehit miktarı en yüksek beşinci fraksiyonda (113.6 mg/L) bulunurken; en düşük rakıya işlenen orta fraksiyonda (12.26 mg/L) bulunmuştur. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Anasondan gelen 2-asetilthiazol ve anisil-aseton olmak üzere 2 adet keton bileşiği tespit edilmiş ve miktarları toplamda 0.67- 2.4 mg/L arasında değişmiştir. Birinci fraksiyonda 1.62 mg/L, ikinci fraksiyonda 0.67 mg/L, üçüncü fraksiyonda 0.69 mg/L, dördüncü ve beşinci fraksiyonda 2.4 mg/L olarak bulunmuştur. Keton miktarı en fazla son üründe (dördüncü ve beşinci fraksiyon) bulunmuştur. Yavaş ve Rapp (1991), Kulüp, Altınbaş ve Yeni rakıda anisaldehit, 2-butenal ve benzaldehit bileşiklerini tanımladıklarını bildirmişlerdir, fakat bileşiklerin miktarları belirtilmemiştir.

Birinci distilasyonda yukarıda belirtilen bileşiklerin dışında anasondan gelen pridin, propil tolüen, o-dietil benzen ve 1-(1'Azetidinil)-2,6-dimetil-1-

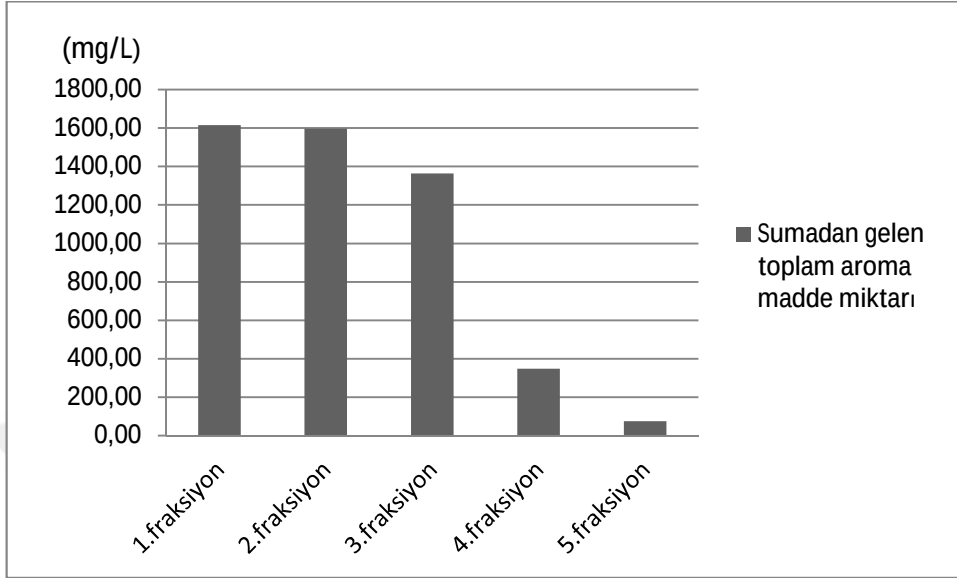
siklohekzen olmak üzere 4 adet diğer aromatik bileşik tespit edilmiş ve toplam miktarları 3.77-18.35 mg/L arasında değişmiştir. Beş fraksiyonda da tespit edilen ve en dikkat çeken bileşik 1-(1-Azetidinil)-2,6-dimetil-1-siklohekzen olmuştur.

Görüldüğü gibi birinci distilasyonun 5 ayrı fraksiyonunda anason ve suma kaynaklı en fazla aroma madde miktarı, distilasyon sonunda rakıya işlenen kısım olan orta üründe tespit edilmiştir. Aporak olarak kullanılan baş üründe (1. ve 2. fraksiyon) ve son üründe (4. ve 5.fraksiyon) aroma madde miktarları orta ürüne göre daha düşük bulunmuştur.

4.3. İkinci distilasyonda fraksiyonel ayırmanın aroma maddeleri üzerine etkisi

İkinci distilasyon için, birinci distilasyonun orta ürünü alınmış anason ilavesi yapılmış (ilk anason ilavesinin yaklaşık %50'si)ve ikinci distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci distilasyon sonunda zamana bağlı elde edilen 5 farklıfraksiyonun aroma maddeleri GC-MS-FID sistemiyle tanımlanmış, miktarları belirlenmiştir. Aroma maddeleri, suma ve anason kaynaklı olarak sınıflandırılmış ve terpenler, uçucu fenoller, yüksek alkoller, esterler, aldehitler, ketonlar, diğer aromatik bileşikler olarak detaylandırılarak gruplara ayrılmış ve elde edilen bulgular Çizelge 4.3'de verilmiştir.

İkinci distilasyonda suma kaynaklı 26 adet aroma maddesi tanımlanmıştır. Suma kaynaklı aroma madde miktarı toplamda birinci fraksiyonda 1614.41 mg/L, ikinci fraksiyonda 1596.97 mg/L, üçüncü fraksiyonda 1364.04 mg/L, dördüncü fraksiyonda 347.99 mg/L, beşinci fraksiyonda 75.89 mg/L olarak belirlenmiştir. Suma kaynaklı aroma madde miktarı toplamda birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır (Şekil 4.10). İkinci distilasyonda suma kaynaklı aroma madde miktarı en yüksek baş ürün ve orta ürün olarak adlandırılan ilk üç fraksiyonda yüksek ve birbirine yakın değerler bulunmuştur (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. İkinci distilasyonda sumadan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi

Çizelge 4.3. İkinci distilasyonda 5 farklı fraksiyonun aroma maddeleri ve miktarları

Sumadan Gelenler (mg/L)	LRI	ID	Baş ürün		Orta ürün	Son ürün		F
			D21 (77,6°)	D22 (77,5°)	D23 (69,9°)	D24 (46,2°)	D25 (26°)	
1-Propanol**	1047	A	344.09 ^b	370.31 ^a	342 ^b	169.06 ^c	62.16 ^d	*
İzobütanol**	1074	A	512.85 ^b	549.75 ^a	414.34 ^c	56.51 ^d	4.70 ^e	*
1-Butanol**	1109	A	7.06 ^a	6.80 ^a	7.61 ^a	3.91 ^b	S	*
Aktifamil Alkol**	1176	A	103.27 ^a	110.61 ^a	104.73 ^a	9.89 ^b	S	*
İzoamil Alkol**	1176	A	190.22 ^c	207.69 ^b	233.88 ^a	45.93 ^d	S	*
İzobütenil karbinol	1289	B	S	S	0.30 ^a	0.16 ^b	0.13 ^b	*
Diaseton alkol	1420	B	S	S	S	0.82 ^a	0.75 ^a	*
2-Etilheksanol	1508	B	S	S	S	0.90 ^a	0.51 ^b	*
Geraniol	2006	B	S	S	S	0.41 ^a	0.13 ^b	*
Benzil alkol	2175	B	S	S	S	0.06 ^b	0.09 ^a	*
m-metilbifenil	2156	B	0.57 ^a	0.26 ^b	0.17 ^b	S	S	*
p-metilbifenil	2125	B	1.19 ^a	0.45 ^b	S	0.16 ^{b,c}	0.13 ^{b,c}	*
2,2'-dimetilbifenil	2152	B	S	S	0.40 ^a	S	0.12 ^b	*
Fluorene-9-metanol	2397	B	S	0.62	0.17	0.21	S	Ö D

Toplam			1159.25	1246.48	1103.60	288.01	68.72	
Esterler								
Etil asetat**	898	A	270.50 ^a	249.50 ^b	14.52 ^c	S	S	*
İzobutil asetat	961	B	7.11 ^a	0.22 ^b	S	S	S	*
Etil bütirat	1042	B	S	1.57 ^a	S	S	S	*
Etil-2-metil bütirat	1050	B	4.85 ^b	6.90 ^a	S	S	S	*
İzoamil asetat	1094	B	4.38 ^b	3.85 ^b	229.69 ^a	52.86 ^b	7.01 ^b	*
Etil kaproat	1281	B	S	1.51 ^a	S	S	S	*
Etil anisat	1985	B	1.48 ^a	0.43 ^b	0.22 ^b	S	S	*
Metil 4-metoksimandelat	2515	B	79.29 ^a	0.48 ^b	0.19 ^b	S	S	*
Etil oleat	2611	B	3.01 ^a	0.98 ^b	0.28 ^b	S	S	*
2-(1',2'-Epoksipropil)-4 metoksifenil 2-metil butanoat	2721	B	1.66 ^b	6.09 ^a	0.41 ^c	0.24 ^c	0.17 ^c	*
Toplam			372.28	271.52	245.30	53.10	7.17	
Aldehit								
Asetaldehit**	500	A	76.66 ^a	72.19 ^b	15.14 ^c	6.88 ^d	S	*
Asetal**	900	A	6.22 ^a	6.78 ^a	S	S	S	*
Toplam			82.88	78.97	15.14	6.88	S	
Genel Toplam			1614.41	1596.97	1364.04	347.99	75.89	

Anasondan Gelenler(Mg/L)								
Terpenler								
Alpha-pinen	1335	B	2.76 ^b	3.,05 ^a	S	S	S	*
2-betapinen	1327	B	1.66 ^a	2.34 ^a	S	S	S	*
Delta-3-karen	1211	B	2.90 ^a	0.85 ^b	S	S	S	*
Sabinen	1615	B	2.55 ^a	S	S	S	S	*
Alpha-fellandren	1616	B	S	1.04 ^a	S	S	S	*
DI-limonen	1166	B	5.07 ^b	73.97 ^a	S	S	S	*
Mesitilen	1588	B	S	S	S	0.39 ^b	0.44 ^a	*
Gamma-terpinen	1333	B	6.78 ^a	2.63 ^b	S	S	S	*
Hemimelliten	1498	B	S	S	S	S	0.59 ^a	*
o-simen	1464	B	5.35 ^a	2.47 ^b	0.52 ^c	0.31 ^c	0.31 ^c	*
p-simen	1228	B	4.47 ^a	S	0.58 ^b	S	S	*
m-simen	1449	B	7.09 ^a	S	S	S	S	*
Geyren	1284	B	4.47 ^a	4.20 ^a	S	S	S	*
p-ksilen	1496	B	S	0.45 ^a	0.35 ^a	0.34 ^a	0.36 ^a	*
o-ksilen	1523	B	S	0.70 ^a	S	S	S	*
4-etil-o-ksilen	1413	B	S	S	S	0.11 ^a	0.13 ^a	*
Alpha-ylangen	1525	B	S	0.22 ^a	S	S	S	*

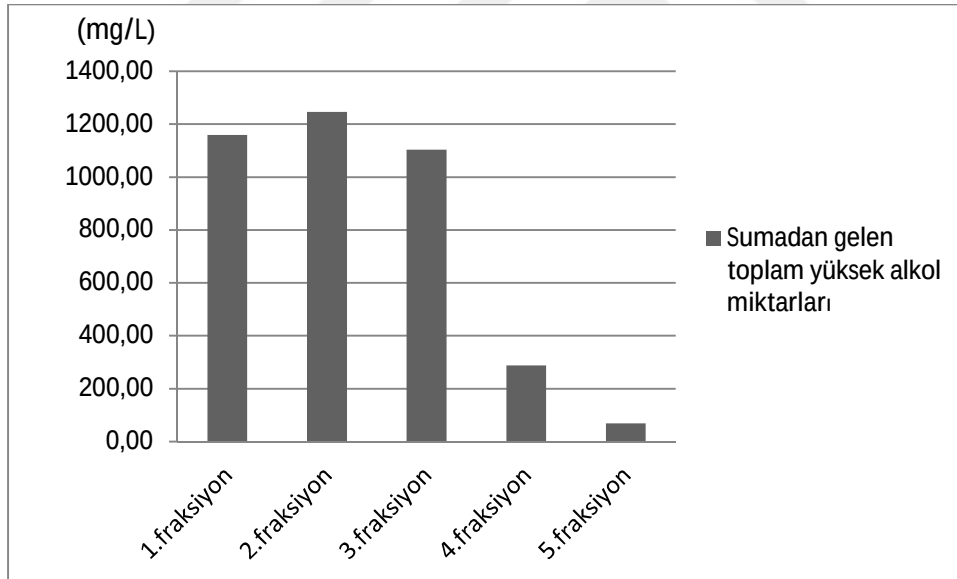
Alpha-terpinen	1512	B	6.70 ^a	2.38 ^b	S	S	S	*
Alpha-terpinolen	1715	B	7.87 ^a	1.99 ^b	S	S	S	*
Linalool	1505	B	5.69	2.05	4.11	0.08	S	Ö D
Gamma-himachelen	1680	B	S	5 ^a	1.02 ^b	0.42 ^{b,c}	S	*
D-karvon	1762	B	S	S	S	0.77 ^a	0.24 ^b	*
Alpha-curcumen	1805	B	S	S	S	0.04 ^a	S	*
Beta-patchoulene	2819	B	1.53 ^a	S	S	S	S	*
Spathulenol	3237	B	7.80 ^a	0.47 ^b	0.43 ^b	0.84 ^b	0.28 ^b	*
Alloaromadendren	1633	B	0.89 ^a	S	S	S	S	*
Toplam			73.57	130.83	7.01	3.31	2.36	
Uçucu Fenol								
Duren	1452	B	0.26	0.30	0.42	0.22	0.23	Ö D
İzoduren	1460	B	S	S	S	0.32 ^b	0.34 ^a	*
Estragol**	1609	A	151.13 ^a	130.33 ^b	73.93 ^b	S	S	*
Anetol	1690	B	54.89 ^a	27.35 ^b	21.37 ^b	0.21 ^c	0.07 ^c	*
Transanetol**	1793	A	4849.16 ^a	2446.37 ^b	2454.65 ^b	22.93 ^c	S	*
p-metoksiacetophenone	2193	B	S	S	S	S	0.08 ^a	*

Metilöjenol	1904	B	9.16 ^a	S	S	1.13 ^b	0.29 ^b	*
4-metoksipropiophenone	2238	B	3.70 ^a	0.42 ^b	S	0.37 ^b	0.47 ^b	*
p-metoksipropiophenone	2588	B	2.64 ^a	0.54 ^b	0.32 ^{b,c}	S	S	*
Öjenol	2073	B	1.74 ^a	S	S	S	S	*
Toplam			5072.68	2605.31	2550.68	25.18	1.48	
Aldehit								
Hekzanal	1027	B	S	0.39 ^a	S	S	S	*
Furfural	1522	B	S	S	S	0.08 ^a	0.08 ^a	*
Kuminik aldehit	2147	B	S	S	S	0.04 ^a	S	*
Anisaldehit	2052	B	45.75 ^a	7.60 ^b	6.11 ^b	7.30 ^b	9.82 ^b	*
Toplam			45.75	8	6.11	7.42	9.90	
Keton								
2-Asetil tiazol	1665	B	S	S	S	S	0.02 ^a	*
Anisilaseton	1962	B	S	0.84 ^a	2.24 ^b	S	S	*
Toplam			S	0.84	2.24	S	0.02	
Diğer								
Pridin	1344	B	S	S	S	0.15 ^a	0.10 ^b	*
2-pentilfuran	1308	B	S	0.39 ^a	S	S	S	*

m-etiltoluen	1515	B	S	S	0.60 ^a	S	S	*
m-propiltoluen	1307	B	S	S	S	0.38 ^b	0.40 ^a	*
2-propiltoluen	1323	B	S	0.46 ^a	S	S	S	*
o-dietilbenzen	1370	B	S	S	0.64 ^a	S	S	*
5-metilindan	4183	B	S	S	S	0.07 ^b	0.08 ^a	*
p-alilltoluen	1676	B	S	S	S	0.08 ^a	S	*
4,5,7-trimetilindan	4096	B	S	S	S	S	0.02 ^a	*
1-(1'Azetidinil)-2,6-dimetil-1-siklohekzen	2327	B	29.77 ^a	6.95 ^b	2.82 ^b	0.66 ^b	0.85 ^b	*
Vulgarol	6166	B	3 ^a	S	S	S	S	*
Toplam			32.77	7.80	4.06	1.34	1.46	
Genel Toplam			5224.77	2752.78	2570.10	37.25	15.23	
Anasondan Ve Sumadan Gelen Toplam (mg/L)			6839.18	4349.75	3934.13	385.24	91.12	

Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması olarak verilmiştir. RI: DB-WAX kolonda belirtilen Kovats index değerler; **ID**: Tanımlamada kullanılan yöntemler (**A**, standart bileşik kullanılarak yapılan tanımlama; **B**, kütle spektrometresi ve Kovats indeks değerinin literatür ile karşılaştırılması yoluyla yapılan tanımlama) **S**:saptanamadı ****GC-FID** ile doğrudan enjeksiyonla tespit edilen miktarlar. **F**: Varyans analizine göre farklılık durumu; ö.d.: önemli değil, *:p<0.05 düzeyinde önemlidir.

İkinci distilasyon sonunda elde edilen 5 fraksiyonda suma kaynaklı toplam yüksek alkol miktarları 68.72- 1246.48 mg/L arasında değişmiş ve 14 adet bileşik tanımlanmıştır. Suma kaynaklı toplam yüksek alkol miktarı, birinci fraksiyonda 1159.25 mg/L, ikinci fraksiyonda 1246.48 mg/L, üçüncü fraksiyonda 1103.60 mg/L, dördüncü fraksiyonda 288.01 mg/L ve beşinci fraksiyonda 68.72 mg/L miktarında bulunmuştur. Toplam yüksek alkol miktarı, baş ürün ve orta ürün olarak adlandırılan ilk üç fraksiyonda son ürüne göre daha yüksek değerlerde tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Distilasyon sayısı arttıkça suma kaynaklı yüksek alkol miktar ve çeşidinde azalma meydana gelmiştir (Çizelge 4.3). Özkandan ve Cabaroğlu (2012), yaptığı çalışmada yaş üzümünden ve tek üzüm çeşidinden elde edilen rakıların, kuru üzüm suması+tarımsal kökenli alkolden elde edilen rakıya göre, yüksek alkoller bakımından daha zengin olduklarını belirlemiştir.



Şekil 4.11. İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam yüksek alkol miktarının değişimi

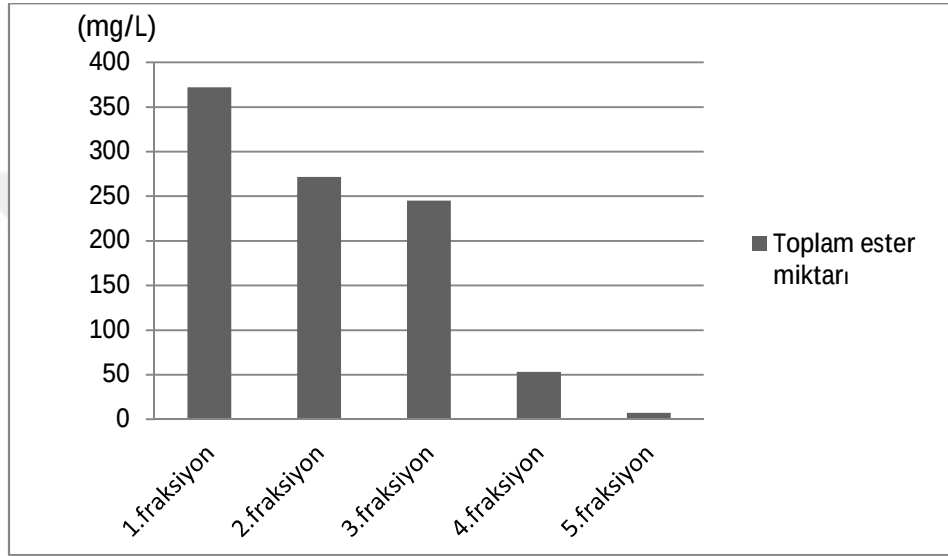
İkinci distilasyonda da miktarı yüksek olan yüksek alkoller sırasıyla izobutanol, 1-propanol, 1-butanol, izoamil alkol, aktif amil alkol'dür. İzobutanol miktarı fraksiyonlar arasında 4.70-549.75 mg/L arasında değişmiştir.

En yüksek miktar ikinci fraksiyonda (549.75 mg/L) bulunurken; en düşük miktar beşinci fraksiyona (4.70 mg/L) aittir. İzobutanol miktarı ilk üç fraksiyonda birbirine yakın değerler bulunurken, dördüncü ve beşinci fraksiyonda keskin bir düşüş yaşanmıştır (Çizelge 4.3). İzobutanol miktarı bakımından fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 1-propanol miktarı fraksiyonlar arasında 62.16- 370.31 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek ikinci fraksiyonda (370.31 mg/L), en düşük beşinci fraksiyonda (62.16 mg/L) hesaplanmıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 1-butanol miktarı fraksiyonlar arasında 0-7.61 mg/L olarak değişmiştir. En yüksek üçüncü fraksiyonda (7.61 mg/L) bulunmuş, son fraksiyonlara doğru azalmış ve beşinci fraksiyonda hiç saptanamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). İzoamil alkol miktarı fraksiyonlar arasında 0-233.88 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek üçüncü fraksiyonda (233.88 mg/L) bulunmuştur. İzoamil alkol miktarı; birinci fraksiyondan üçüncü fraksiyona doğru artmış, üçüncü fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmış ve hiç saptanamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Aktif amil alkol miktarı fraksiyonlar arasında 0-110.61 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek ikinci fraksiyonda (110.61 mg/L) bulunmuştur. Aktif amil alkol miktarı birinci fraksiyondan ikinci fraksiyona doğru artmış, ikinci fraksiyondan sonra azalmaya başlamış ve beşinci fraksiyonda hiç saptanamamıştır (Çizelge 4.4). Fraksiyonlar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

İkinci distilasyon sonunda sumadan gelen toplam 10 adet ester bileşiği tanımlanmıştır. Ester miktarları fraksiyonlara bağlı olarak 7.17- 372.28 mg/L arasında değişmiştir. Birinci fraksiyonda 372.28 mg/L, ikinci fraksiyonda 271.52 mg/L, üçüncü fraksiyonda 245.30 mg/L, dördüncü fraksiyonda 53.10 mg/L ve son

fraksiyonda ise 7.17 mg/L olarak hesaplanmıştır. Toplam ester miktarı birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır (Şekil 4.12).

Son ürün olarak adlandırılan dördüncü ve beşinci fraksiyonlarda keskin bir düşüş tespit edilmiştir.

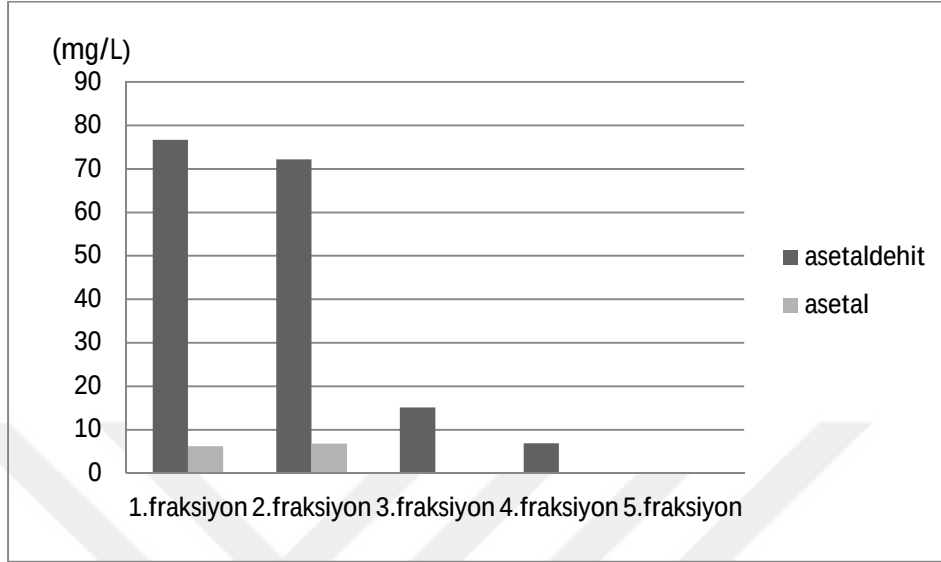


Şekil 4.12. İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam ester miktarının değişimi

En yüksek miktarda bulunan esterler; etil asetat ve izoamil asetatdır. Etil asetat miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0-270.50 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci fraksiyonda (270.50 mg/L) bulunmuştur. Etil asetat miktarı birinci fraksiyondan üçüncü fraksiyona doğru azalmış ve dördüncü ve beşinci fraksiyonda ise hiç saptanamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). İzoamil asetat miktarı sadece birinci, ikinci ve üçüncü fraksiyonda tespit edilmiştir. En yüksek orta fraksiyonda (229.69 mg/L) bulunmuştur (Çizelge 4.3). Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Metil asetat sadece birinci distilasyon da bulunmuştur. Distilasyon sayısı arttıkça; tespit edilememiştir (Çizelge 4.3). Yavaş ve Rapp

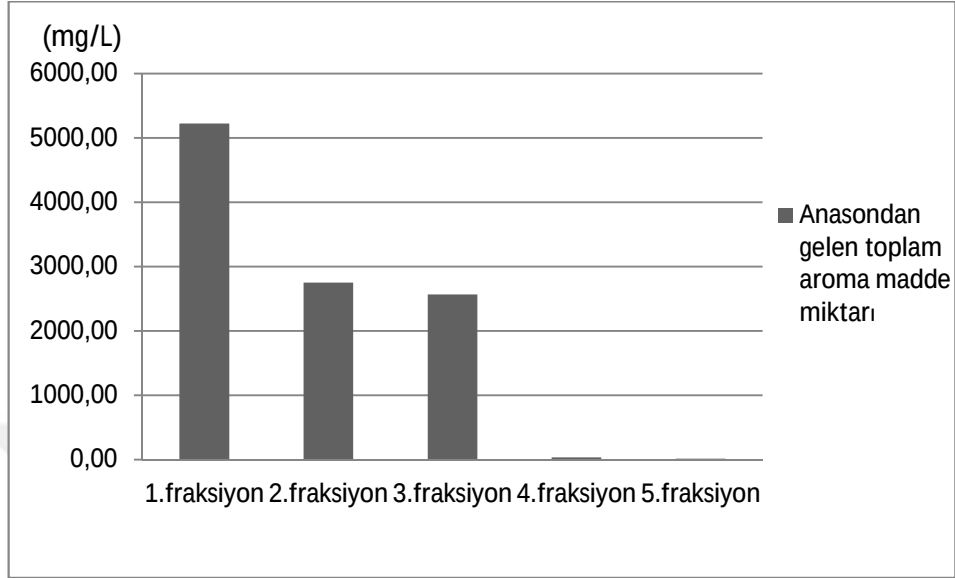
(1991), Kulüp, Altınbaş ve Yeni rakı örneklerinde etil asetat, metil asetat, izoamil asetat, etil butirat, etil hekzanoat, etil pentanoat ve etil anisat bileşiklerini tanımladıklarını bildirmişlerdir, fakat miktarsal değerlendirme yapmamışlardır.

İkinci distilasyonda asetaldehit ve asetal olmak üzere suma kaynaklı 2 önemli aldehit bileşiği tanımlanmıştır. Toplam aldehit miktarı birinci fraksiyonda (82.88 mg/L), ikinci fraksiyonda (78.97 mg/L), üçüncü fraksiyonda (15.14 mg/L), dördüncü fraksiyonda (6.88 mg/L) bulunurken beşinci fraksiyonda hiç saptanamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki en yüksek aldehit miktarı birinci distilasyonda olduğu gibi aporak olarak kullanılan baş üründe hesaplanmıştır. Suma kaynaklı en önemli aldehit bileşiği olan asetaldehit miktarı isefraksiyonlar arasında 0-76.66 mg/L arasında değişmiştir. Orta fraksiyondaki miktarı 15.14 mg/L olarak tespit edilmiştir. Asetaldehit miktarı en yüksek baş ürün olarak kullanılan birinci fraksiyonda (76.6 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (72.19 mg/L) bulunmuştur (Çizelge 4.3). Beşinci fraksiyona doğru miktarı azalmıştır (Şekil 4.13). Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Asetal miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0-6.78 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek baş ürün olarak kullanılan birinci (6.22 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (6.78 mg/L) bulunmuştur. Rakıya işlenen kısım olan orta üründe ve son ürün olan dördüncü ve beşinci fraksiyondahiç saptanamamıştır (Şekil 4.13). Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).



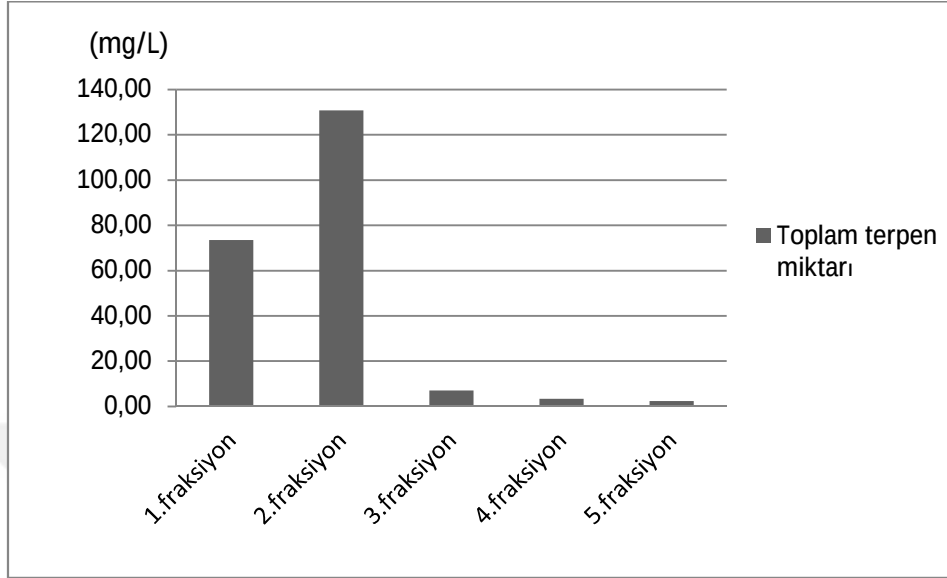
Şekil 4.13. İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki asetaldehit ve asetal miktarının değişimi

İkinci distilasyonun fraksiyonları incelendiğinde toplamda anasondan gelen 53 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Anason kaynaklı aroma madde miktarları toplamda birinci fraksiyonda 5224.77 mg/L, ikinci fraksiyonda 2752.78 mg/L, üçüncü fraksiyonda 2570.10 mg/L, dördüncü fraksiyonda 37.25 mg/L, beşinci fraksiyonda 15.23 mg/L olarak hesaplanmıştır. En yüksek miktarda anasondan gelen aroma madde miktarı; distilasyondan önce anason ilavesi yapıldığı için ikinci distilasyonda en yüksek birinci fraksiyonda belirlenmiştir. Birinci fraksiyonda beşinci fraksiyona doğru anasondan kaynaklanan aroma madde miktarında azalma görülmektedir (Şekil 4.14.). Dördüncü ve beşinci fraksiyonlara doğru miktarın azalması daha da belirgindir.



Şekil 4.14. İkinci distilasyonda anasondan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi

İkinci distilasyonda anason kaynaklı 26 adet terpen bileşiği tanımlanmış ve toplam terpen miktarları 2.36- 130.83 mg/ L arasında değişmiştir. Terpen miktarları, birinci fraksiyonda 73.57 mg/ L, ikinci fraksiyonda 130.83 mg/L, üçüncü fraksiyonda 7.01 mg/ L, dördüncü fraksiyonda 3.31 mg/ L, ve beşinci fraksiyonda 2.36 mg/ L olarak bulunmuştur. Fraksiyonlar arasındaki toplam terpen miktarı birinci fraksiyondan ikinci fraksiyona doğru artmış, ikinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır (Şekil 4.15).

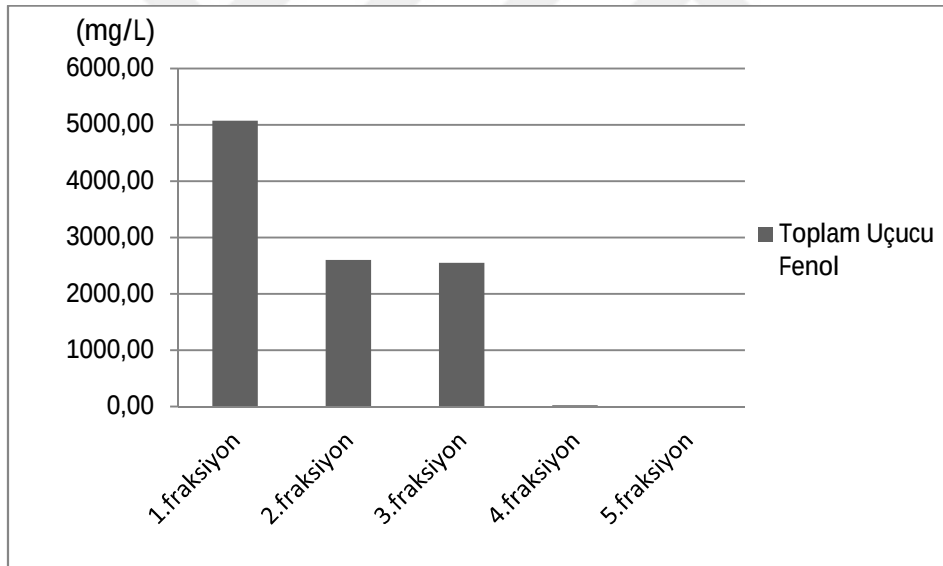


Şekil 4.15. İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam terpen miktarının değişimi

İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasında tanımlanan terpen bileşikleri içerisinde miktar olarak en yüksek bulunan bileşikler sırasıyla gamma-terpinene, gamma- himachalen, o-simen, linalool olmuştur. Gamma-terpinenefrakسیونlara bağlı olarak 0-6.78 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci fraksiyonda (6.78 mg/L) saptanmıştır. Üçüncü, dördüncü ve beşinci fraksiyonda gamma-terpinene miktarı tespit edilememiştir (Çizelge 4.3).Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). O-simen miktarı fraksiyonlar arasında 0.31-5.35 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci fraksiyonda (5.35 mg/L) saptanmıştır. İstatistiksel açıdan fraksiyonlar arasında fark önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Linalool miktarı fraksiyonlar arasında 0-5.69 mg/L arasında değişmiştir. Birinci fraksiyonda (5.69 mg/L) ve üçüncü fraksiyonda (4.11 mg/L) birbirine yakın değerler olarak bulunmuştur. Beşinci fraksiyonda ise hiç saptanamamıştır. Gamma-himachalen miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0-5 mg/L arasında değişmiştir.En yüksek ikinci fraksiyonda (5 mg/L) bulunurken; birinci ve beşinci fraksiyonda

tespit edilememiştir (Çizelge 4.3).Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

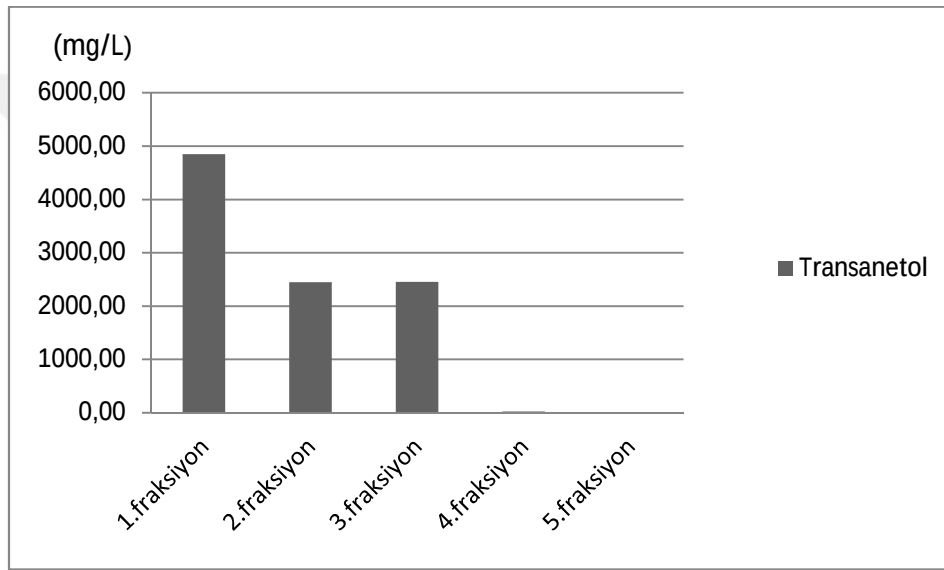
Anasondan gelen toplam uçucu fenol miktarları 1.48- 5072.68 mg/L arasında değişmiş ve toplamda 10 adet bileşik saptanmıştır. Uçucu fenol miktarları birinci fraksiyonda 5072.68 mg/L, ikinci fraksiyonda 2605.31 mg/L, üçüncü fraksiyonda 2550.68 mg/L, dördüncü fraksiyonda 25.18 mg/L ve beşinci fraksiyonda 1.48 mg/L olarak bulunmuştur. En yüksek miktarda uçucu fenol bileşiği birinci fraksiyonda tespit edilmiştir (Şekil 4.16). Dördüncü ve beşinci fraksiyonlarda keskin bir düşüş olmuştur. İkinci distilasyonda toplam uçucu fenol bileşiği; birinci, ikinci ve üçüncü fraksiyonlarda yüksek oranda tespit edilirken; dördüncü ve beşinci fraksiyonlarda keskin bir düşüş yaşanmıştır (Çizelge 4.3).



Şekil 4.16. İkinci distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam uçucu fenol miktarının değişimi

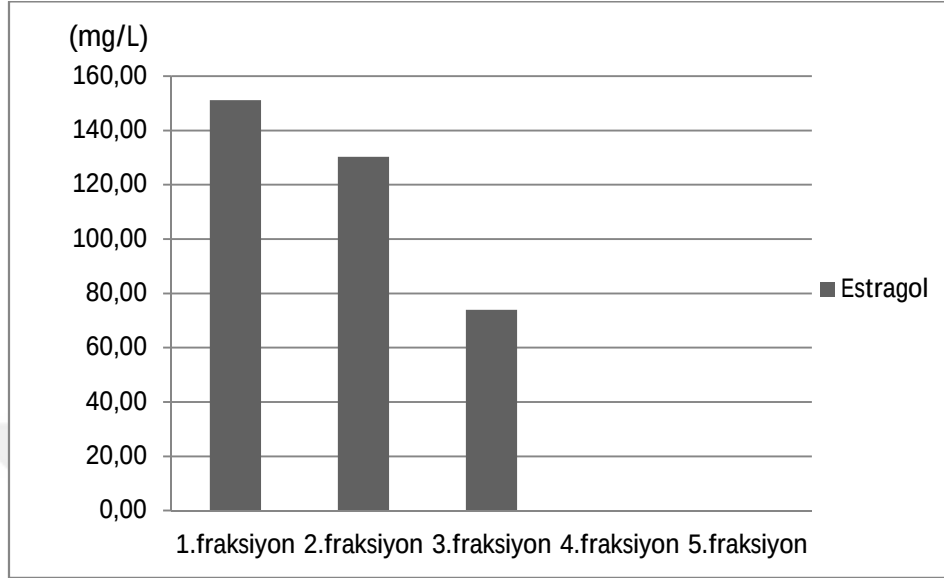
Fraksiyonlarda tanımlanan uçucu fenol bileşikleri arasında en yüksek miktarda bulunan bileşikler propenil fenol grubuna dahil olan trans-anetol, estragol, anetol ve metilöjonol olmuştur. Trans anetol miktarı fraksiyonlara bağlı

olarak 0-4849.16 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci fraksiyonda (4849.16 mg/L) bulunmuştur. Rakıya işlenen kısım olan orta ürünlerdeki transanetol miktarı ise 2454.65 mg/L olarak tespit edilmiştir. Transanetol miktarı birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmış, üçüncü fraksiyondan sonra keskin bir düşüş olmuş ve beşinci fraksiyonda miktar azalması belirginleşmiştir (Şekil 4.17). Fraksiyonlar arasında istatistiksel açıdan fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).



Şekil 4.17. İkinci distilasyonda transanetol miktarının fraksiyonlara göre miktarı ve dağılımı

Estragol miktarı fraksiyonlar arasında 0-151.13 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek birinci fraksiyonda (151.13 mg/L) bulunmuştur. Orta ürünlerdeki estragol miktarı ise 73.93 mg/L olarak tespit edilmiştir. Estragol miktarı birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmış, dördüncü ve beşinci fraksiyonda miktar azalması belirginleşmiştir (Şekil 4.18). Fraksiyonlar arasında istatistiksel açıdan fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).



Şekil 4.18. İkinci distilasyonda estragol miktarının fraksiyonlara göre miktarı ve dağılımı

İkinci distilasyonda tanımlanan ve anason kaynaklı bir diğer bileşik ise anetol'dur. Anetol miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0.07- 54.89 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci fraksiyonda (54.89 mg/L) saptanmıştır. Anetol miktarında birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalma meydana gelmiştir (Çizelge 4.3). Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Metilöjenol miktarı fraksiyonlar arasında 0-9.16 mg/L olarak değişmiştir. En yüksek birinci fraksiyonda (9.16 mg/L) bulunurken; fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

İkinci distilasyonda anason kaynaklı anisaldehit, cuminic aldehit, furfural ve hekzanal olmak üzere 4 adet aldehit bileşiği saptanmış ve toplam aldehit miktarları 6.11– 45.75 mg/L arasında değişmiştir. Toplam aldehit miktarı birinci fraksiyonda 45.75 mg/L, ikinci fraksiyonda 8 mg/L, üçüncü fraksiyonda 6.11 mg/L, dördüncü fraksiyonda 7.42 mg/L ve beşinci fraksiyonda 9.90 mg/L olarak hesaplanmıştır. Toplam aldehit miktarı en yüksek aporak olarak kullanılan birinci fraksiyonda bulunmuştur. En düşük miktar ise rakıya işlenen orta fraksiyonda

tespit edilmiştir. Rakıya işlenen kısımda aldehit miktarının az miktarda bulunması üretilen rakının kalitesi açısından beklenen ve istenen bir durumdur. Tanımlanan aldehitler arasında en yüksek miktarda tespit edilen bileşik anisaldehyttir. Anisaldehyt miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 6.11-45.75 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek aporak olarak kullanılan birinci fraksiyonda (45.75 mg/L) en düşük ise rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonda (6.11 mg/L) tespit edilmiştir. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Anasondan gelen 2-asetilthiazol ve anisil-aseton olmak üzere 2 adet keton bileşiği tespit edilmiş ve miktarları toplamda 0-2.24 mg/L arasında değişmiştir. Toplam keton miktarı, ikinci fraksiyonda 0.84 mg/L, üçüncü fraksiyonda 2.24 mg/L, beşinci fraksiyonda 0.02 mg/L olarak bulunurken; birinci ve dördüncü fraksiyonda ketona rastlanılmamıştır. İkinci distilasyonda da yukarıda belirtilen aroma maddelerinin dışında anason kaynaklı 11 adet diğer aromatik bileşik saptanmıştır. Diğer aromatik bileşiklerin miktarı toplamda 1.34-32.77 mg/L arasında değişmiştir. İkinci distilasyonda da en dikkat çeken birinci distilasyonda olduğu gibi tüm fraksiyonlarda tespit edilen 1-(1'-Azetidini)-2,6-dimetil-1-siklohekzen olmuştur (Çizelge 4.3).

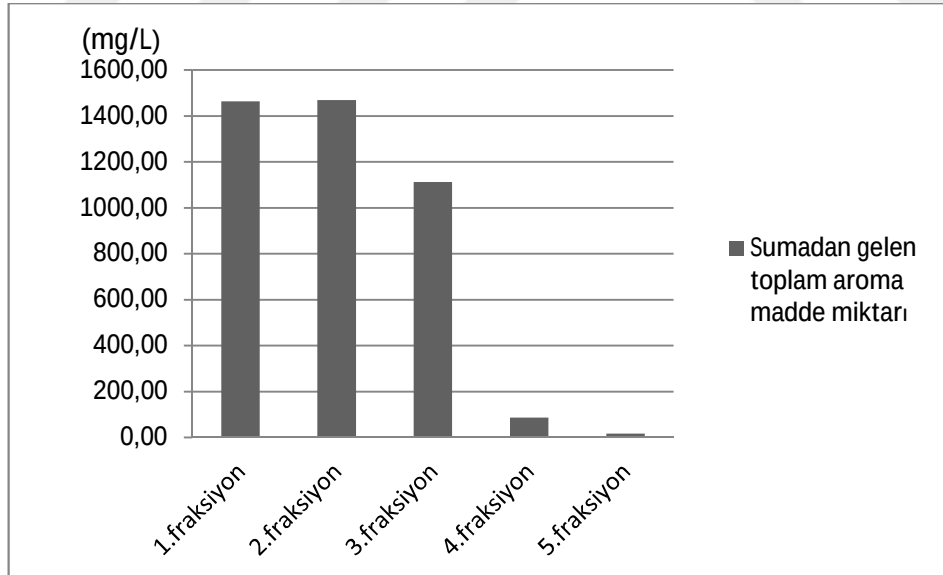
Görüldüğü gibi ikinci distilasyonun 5 ayrı fraksiyonunda anason ve suma kaynaklı en yüksek aroma madde miktarı, baş ürün olan birinci fraksiyon ve ikinci fraksiyonda tespit edilmiştir. Aporak olarak kullanılan son ürünlerdeki (4. ve 5. fraksiyon) aroma madde miktarları orta ürüne ve baş ürüne göre daha düşük bulunmuştur.

4.4. Üçüncü distilasyonda fraksiyonel ayırmanın aroma maddeleri üzerine etkisi

Üçüncü distilasyon için; ikinci distilasyonun orta ürünü alınıp anason ilavesi (ikinci anason ilavesinin %50'si) yapıldıktan sonra üçüncü distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü distilasyon sonunda zamana bağlı elde edilen 5 farklı fraksiyonun aroma maddeleri GC-MS-FID sistemiyle tanımlanmış, miktarları

belirlenmiştir. Aroma maddeleri, suma ve anason kaynaklı olarak sınıflandırılmış ve yüksek alkoller, esterler, aldehitler, terpenler, uçucu fenoller, ketonlar, diğer aromatik bileşikler olarak detaylandırılarak gruplara ayrılmış ve elde edilen bulgular Çizelge 4.4’da verilmiştir.

Üçüncü distilasyonda suma kaynaklı toplam 26 adet aroma maddesi tanımlanmıştır. Aroma madde miktarları toplamda birinci fraksiyonda 1463.87 mg/L, ikinci fraksiyonda 1469.96 mg/L, üçüncü fraksiyonda 1112.89 mg/L, dördüncü fraksiyonda 87.64 mg/L, beşinci fraksiyonda 17.36 mg/L bulunmuştur. Sumadan kaynaklanan aroma madde miktarı birinci, ikinci ve üçüncü fraksiyonda birbirine yakın değerler bulunmuştur. İkinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır. Üçüncü distilasyonun baş ürün olarak adlandırılan birinci ve ikinci fraksiyonları ile alınıp rakıya işlenen kısım olan orta üründe suma kaynaklı aroma madde miktarı son fraksiyonlara göre daha yüksek miktarlarda tespit edilmiştir (Şekil 4.19). Son ürün olarak adlandırılan dördüncü ve beşinci fraksiyonlarda suma kaynaklı aroma maddesi iz miktarda bulunmuştur.



Şekil 4.19. Üçüncü distilasyonda sumadan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi

Çizelge 4.4.Üçüncü distilasyonda 5 farklı fraksiyonun aroma maddeleri ve miktarları

Sumadan Gelenler (mg/L)			Baş ürün		Orta ürün	Son ürün		
Alkoller	LRI	ID	D31 (77.3°)	D32(77.6°)	D33(66.6°)	D34 (27°)	D35 (9.3°)	F
1-Propanol**	1047	A	377.58 ^a	379.76 ^a	344.54 ^b	67.56 ^c	14.88 ^d	*
İzobütanol**	1074	A	578.39 ^a	578.25 ^a	418.16 ^b	9.63 ^c	S	*
1-Butanol**	1109	A	7.51 ^a	7.39 ^a	S	S	S	*
2-Pentilalkol**	1176	A	114.28 ^a	116.57 ^a	106.05 ^a	2.12 ^b	S	*
2-Heksanol**	1176	A	211.47 ^a	218.72 ^a	236.67 ^a	5.51 ^b	S	*
İzobütenil karbinol	1289	B	S	S	0.32 ^a	0.14 ^b	S	*
2-Pentanon alkol	1420	B	S	S	1.35 ^{a,b}	1.12 ^b	1,70 ^a	*
2-Etilheksanol	1508	B	S	S	1.94 ^a	0.67 ^b	0,27 ^c	*
2-Heptanol	2006	B	S	S	S	0.11 ^a	S	*
Benzenemetanol	1904	B	S	S	S	0.04 ^a	S	*
Benzil alkol	2175	B	S	S	S	S	0,05 ^a	*
p-metilbifenil	2125	B	0.15 ^b	0.33 ^a	S	0.09 ^c	0.12 ^{b,c}	*
3,3'-dimetilbifenil	2232	B	0.27	S	0.69 ^a	0.19 ^b	0.17 ^b	*
m-metilbifenil	2156	B	S	S	0.22 ^a	S	S	*
Fluorene-9-metanol	2397	B	0.16 ^c	0.34 ^a	S	0.25 ^b	0.17 ^c	*

Toplam			1289.81	1301.36	1109.95	87.42	17.36	
Esterler								
Etil asetat**	898	A	80.56 ^a	71.63 ^b	S	S	S	*
İzobütil asetat	961	B	0.56 ^a	S	S	S	S	*
Etil-2-metil bütirat	1050	B	5.61 ^b	13.19 ^a	2.59 ^c	S	S	*
İzoamil asetat	1094	B	2.41 ^b	4.08 ^a	S	S	S	*
Etil-n-caproat	1281	B	1.03 ^{b,c}	2.17 ^a	0.34 ^c	S	S	*
Etil anisat	1985	B	0.17 ^a	S	S	S	S	*
Metil 4-metoksimandelat	2515	B	0.41 ^a	S	S	S	S	*
Etil oleat	2611	B	0.39 ^a	S	S	0.22 ^b	S	*
2-(1',2'-epoksipropil)-4 metoksifenil 2-metil butanoat	2721	B	1.77 ^a	1.43 ^a	S	S	S	*
Toplam			92.91	92.50	2.93	0.22	S	
Aldehit								
Asetaldehit**	500	A	68.84 ^a	66.19 ^a	S	S	S	*
Asetal**	900	A	12.31 ^a	9.91 ^b	S	S	S	*
Toplam			81.15	76.09	S	S	S	
Genel Toplam			1463.87	1469.96	1112.89	87.64	17.36	

Anasondan Gelenler(mg/L)								
Terpenler								
Alpha-pinen	1335	B	0.97 ^a	0.39 ^b	S	S	S	*
2-Betapinen	1327	B	1.43 ^a	S	S	S	S	*
Delta-3-karen	1211	B	0.64 ^a	0.54 ^a	S	S	S	*
Beta-pinen	1398	B	0.70 ^a	S	S	S	S	*
Dl-Limonen	1166	B	S	S	S	S	0.08 ^a	*
Gamma-terpinen	1333	B	2.35 ^a	1.40 ^b	S	S	S	*
Hemimelliten	1498	B	S	S	0.49 ^a	0.39 ^a	0.43 ^a	*
o-simen	1464	B	2.85 ^a	1.74 ^b	S	0.30 ^c	0.05 ^c	*
p-simen	1228	B	1.33 ^a	S	S	0.14 ^c	0.33 ^b	*
Geyren	1284	B	4.57 ^a	4.84 ^a	S	S	S	*
Mesitilen	1588	B	S	S	S	0.67 ^a	0.53 ^b	*
m-ksilen	1473	B	S	0.49 ^a	0.39 ^a	S	0.37 ^a	*
p-ksilen	1496	B	S	S	0.95 ^a	S	0.11 ^b	*
o-ksilen	1523	B	S	S	0.16 ^a	S	S	*
4-etil-o-ksilen	1413	B	S	S	S	0.35 ^a	S	*
m-simen	1449	B	S	0.80 ^a	S	S	S	*

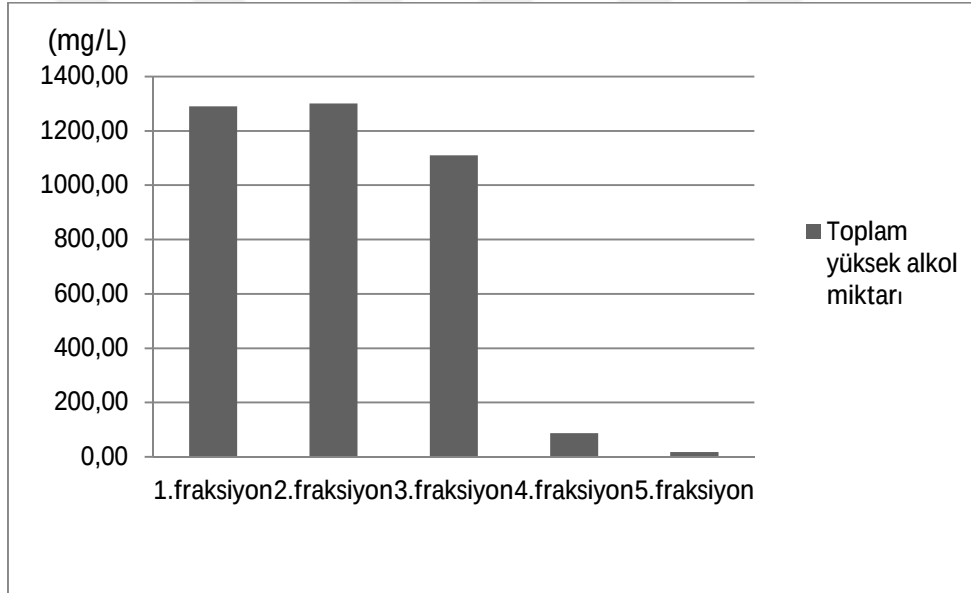
Alpha-terpinolene	1715	B	3.37 ^a	S	S	S	S	*
Alpha-terpinene	1512	B	3.33 ^a	0.94 ^b	S	S	S	*
Linalool	1505	B	S	2.56 ^a	2.74 ^a	S	S	*
Gamma-1-kadinen	1810	B	3.93 ^a	S	S	S	S	*
Beta-patchoulen	2819	B	2.59 ^a	1.90 ^a	S	S	S	*
Gamma-himachelen	1680	B	71.14 ^a	17.24 ^b	0.48 ^b	0.09 ^b	S	*
D-karvon	1762	B	S	S	S	0.23 ^a	S	*
Zingiberen	1729	B	S	S	0.13 ^a	S	S	*
Beta-bisabolen	1809	B	S	S	0.12 ^a	S	S	*
Spathulenol	3237	B	0.37 ^b	S	0.48 ^a	0.39 ^{a,b}	S	*
Toplam			99.57	32.83	5.94	2.55	1.90	
Uçucu Fenol								
Duren	1452	B	0.36	0.36	0.24	0.23	0.24	ÖD
İzoduren	1460	B	S	S	0.31 ^a	0.33 ^a	0.36 ^a	*
Estragol**	1609	A	114.63 ^a	118.21 ^a	116.09 ^a	S	S	*
Anetol	1690	B	0,00	63.11 ^a	12.26 ^a	4.70 ^b	S	*
Transanetol**	1793	A	2066.07 ^a	2169.68 ^a	2157.27 ^a	S	S	*
p-methoksipropiophenone	2588	B	0.43 ^a	S	S	S	S	*

p-metoksiacetophenone	2193	B	S	S	S	0.09 ^b	0.13 ^a	*
Metilöjenol	1904	B	S	S	0.50 ^a	0.33 ^a	S	*
4-metoksipropiophenone	2238	B	0.36 ^a	0.30 ^{a,b}	S	0.27 ^{a,b}	0.24 ^b	*
p-anisoin		B	S	S	S	0.23 ^a	S	*
Toplam			2181.84	2351,65	2286,67	6,18	0,98	
Aldehit								
Hekzanal	1027	B	0.68 ^b	1.00 ^a	S	S	S	*
Heptanal	1145	B	S	1.39 ^a	S	S	S	*
Anisaldehit	2052	B	5.10 ^a	4.40 ^{a,b}	3.75 ^{a,b}	2.94 ^b	0.91 ^c	*
Toplam			5.77	6.79	3.75	2.94	0.91	
Keton								
Anisilaseton	1962	B	0.78 ^a	0.85 ^a	S	S	S	*
Toplam			0.78	0.85	S	S	S	
Diğer								
Pridin	1344	B	S	S	0.17 ^a	0.12 ^a	S	*
2-pentilfuran	1308	B	0.83	0.32	S	S	S	ÖD
2-propiltoluen	1323	B	S	S	0.46 ^a	0.39 ^a	S	*
o-dietilbenzen	1370	B	S	0.81 ^a	0.88 ^a	S	S	*

p-propiltoluen	1317	B	0.44 ^b	0.58 ^a	S	S	0.42 ^b	*
4-Metilindan	1713	B	S	S	S	0.08 ^a	0.08 ^a	*
-(1'azetidini)-2,6-dimetil-1 siklohekzen	2327	B	4.70 ^a	4.00 ^a	1.31 ^b	0.34 ^b	0.18 ^b	*
3-dimetilfuran	2729	B	S	S	S	S	0.11 ^a	*
Toplam			5.97	5.70	2.82	0.93	0.79	
Genel Toplam			2293.94	2397.82	2299.18	12.61	4.59	
nasondan Ve Sumadan Gelen Toplam (mg/L)			3757.81	3867.78	3412.06	100.25	21.96	

Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması olarak verilmiştir. RI: DB-WAX kolonda belirtilen Kovats index değerler; **ID**:Tanımlamada kullanılan yöntemler (**A**, standart bileşik kullanılarak yapılan tanımlama; **B**, kütle spektrometresi ve Kovats indeks değerinin literatür ile karşılaştırılması yoluyla yapılan tanımlama) **S**:saptanamadı ****GC-FID** ile doğrudan enjeksiyonla tespit edilen miktarlar. F: Varyans analizine göre farklılık durumu; ö.d.: önemli değil, *: p<0.05 düzeyinde önemlidir.

Üçüncü distilasyon sonunda elde edilen 5 distilatta sumadan kaynaklanan toplam yüksek alkol miktarları 17.36-1301.36 mg/L arasında değişmiş ve 15 adet bileşik tanımlanmıştır. Toplam yüksek alkol miktarı baş ürünü oluşturan birinci fraksiyonda 1289.81 mg/L ve ikinci fraksiyonda 1301.36 mg/L; orta ürünü oluşturan üçüncü fraksiyonda 1109.95 mg/L; son ürünü oluşturan dördüncü fraksiyonda 87.42 mg/L ve beşinci fraksiyonda 17.36 mg/L bulunmuştur. Toplam yüksek alkol miktarı üçüncü distilasyonun ilk üç fraksiyonunda yüksek miktarda bulunurken dördüncü ve beşinci fraksiyonlara doğru toplam yüksek alkol miktarında azalma olmuştur (Şekil 4.20).

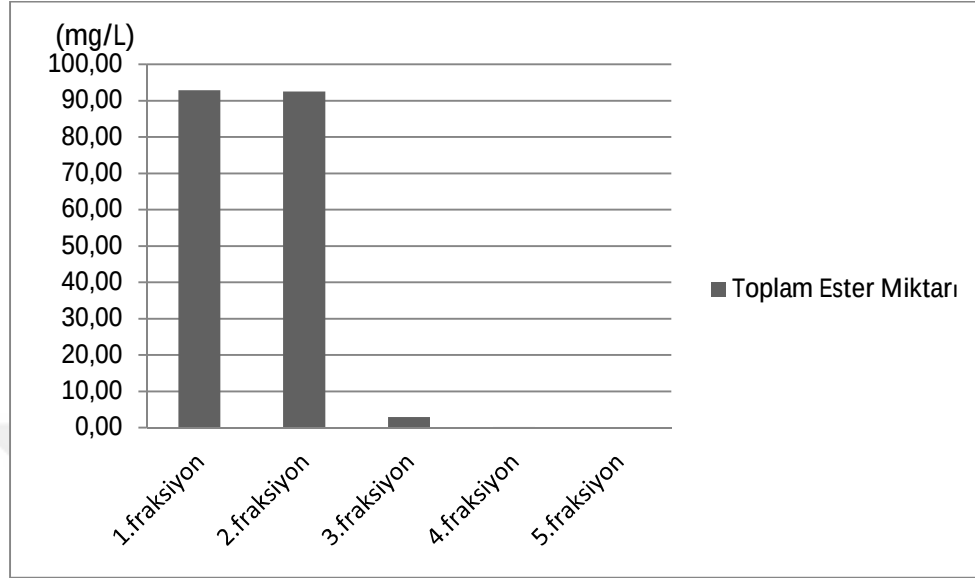


Şekil 4.20. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam yüksek alkol miktarının değişimi

Üçüncü distilasyonda da birinci ve ikinci distilasyonda olduğu gibi miktarı yüksek olan yüksek alkoller sırasıyla izobutanol, 1-propanol, izoamil alkol, aktif amil alkol ve 1-butanol'dür. İzobutanol miktarı fraksiyonlar arasında 0- 578.39 mg/L olarak değişmiştir. İzobutanol, en yüksek miktarda birinci (578.39 mg/L) ve

ikinci fraksiyonda (578.25 mg/L) bulunmuştur. İzobutanol miktarı üçüncü fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmış ve beşinci fraksiyonda hiç saptanamamıştır (Çizelge 4.5). İzobutanol miktarı bakımından fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 1-propanol miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 14.88- 379.76 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek ikinci fraksiyonda (379.76 mg/L), en düşük miktar ise beşinci fraksiyonda (14.88 mg/L) hesaplanmıştır. 1-propanol miktarı üçüncü fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). İzooamil alkol miktarı fraksiyonlar arasında 0-236.67 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek üçüncü fraksiyonda (236.67 mg/L) bulunmuştur. İzooamil alkol miktarı, birinci fraksiyondan üçüncü fraksiyona doğru artmış, üçüncü fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmış ve hiç saptanamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Aktif amil alkol miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0-116.57 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek ikinci fraksiyonda (116.57 mg/L) bulunmuştur. İzooamil alkol, son fraksiyonlara doğru azalmış ve beşinci fraksiyonda hiç saptanamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 1-butanol fraksiyonlar arasında 0- 7.51 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek ikinci fraksiyonda (7.39 mg/L) bulunmuştur. 1-butanol, dördüncü ve beşinci fraksiyonda hiç saptanamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark önemli bulunmuştur($p<0.05$).

Üçüncü distilasyonda suma kaynaklı toplam 9 adet ester bileşiği tanımlanmıştır. Ester miktarları fraksiyonlara bağlı olarak 0 - 92.91 mg/L arasında değişmiştir. Birinci fraksiyonda 92.91 mg/L, ikinci fraksiyonda 92.50 mg/L, üçüncü fraksiyonda 2.93 mg/L, dördüncü fraksiyonda 0.22 mg/L ve son fraksiyonda ise miktarı saptanamamıştır. Toplam ester miktarı en yüksek baş ürün olarak adlandırılan birinci (92.91 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (92.50 mg/L) tespit edilmiştir. İkinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru keskin bir düşüş saptanmıştır (Şekil 4.21).

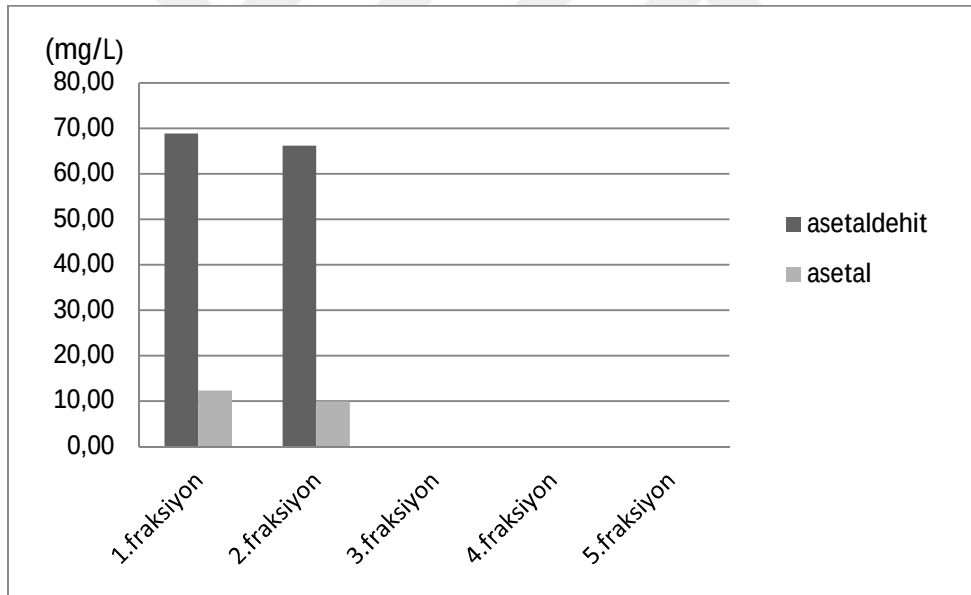


Şekil 4.21. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam ester miktarının değişimi

Üçüncü distilasyonda da en yüksek miktarda bulunan esterler; etil asetat ve izoamil asetat olmuştur. Etil asetat miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0-80.56 mg/L arasında değişmiştir. Etil asetat sadece baş ürün olarak adlandırılan birinci fraksiyonda (80.56 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (71.63 mg/L) bulunmuştur. Rakıya işlenen kısım olan orta üründe ve diğer fraksiyonlarda hiç saptanamamıştır (Çizelge 4.5).Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). İzoamil asetat miktarı fraksiyonlar arasında 0-4.08 mg/L olarak değişmiştir. İzoamil asetat sadece baş ürün olarak adlandırılan birinci fraksiyonda (2.41 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (4.08 mg/L) bulunmuştur. Orta üründe ve son üründe izoamil asetat miktarı saptanamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Metil asetat sadece birinci distilasyonda bulunurken, ikinci distilasyonda olduğu gibi üçüncü distilasyonda da miktarına rastlanılmamıştır.

Üçüncü distilasyonun fraksiyonları arasında asetaldehit ve asetal olmak üzere suma kaynaklı 2 önemli aldehit bileşiği tanımlanmıştır. Toplam aldehit

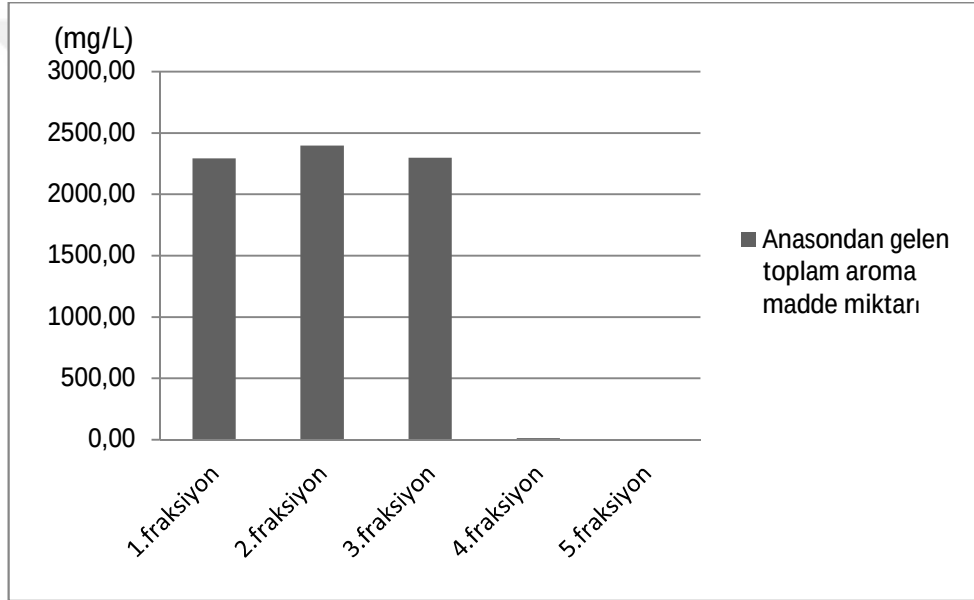
miktarı en yüksek baş ürün olarak adlandırılan birinci fraksiyonda (81.15 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (76.09 mg/L) bulunmuştur (Şekil 4.22). Rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonda ve son fraksiyonlarda aldehit saptanamamıştır (Çizelge 4.4). Suma kaynaklı önemli bir aldehit olan asetaldehit üçüncü distilasyonun sadece baş ürün olarak adlandırılan birinci fraksiyonunda (68.84 mg/L) ve ikinci fraksiyonunda (66.19 mg/L) bulunmuştur (Çizelge 4.4). Rakıya işlenen kısım olan orta üründe asetaldehiterastlanılmamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Asetal miktarı da sadece baş ürün olarak adlandırılan birinci fraksiyonda (12.31 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (9.91 mg/L) bulunmuştur. Orta fraksiyonda, asetal bulunmamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).



Şekil 4.22. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki asetaldehit ve asetal miktarı ve dağılımı

Üçüncü distilasyonun fraksiyonları incelendiğinde toplamda anasondan gelen 48 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Anasondan gelen aroma madde

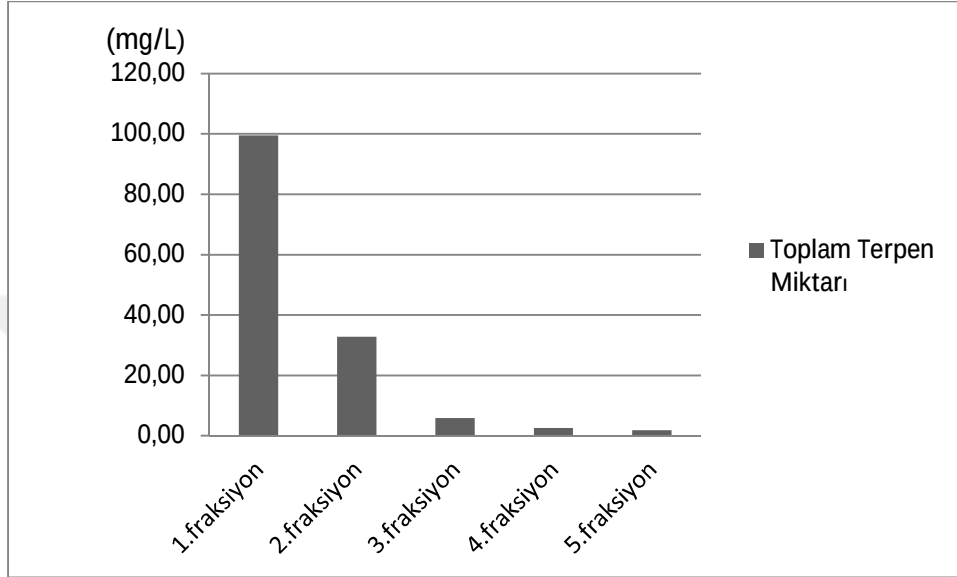
miktarları toplamda birinci fraksiyonda 2293.94 mg/L, ikinci fraksiyonda 2397.82 mg/L, üçüncü fraksiyonda 2299.18 mg/L, dördüncü fraksiyonda 12.61 mg/L, beşinci fraksiyonda 4.59 mg/L olarak bulunmuştur. Üçüncü distilasyonun baş ürün olarak adlandırılan birinci ve ikinci fraksiyonları ile alınıp rakıya işlenen kısım olan orta üründe anasondan gelen aroma madde miktarı yüksek miktarda tespit edilmiştir (Şekil 4.23). Son ürün olarak adlandırılan dördüncü ve beşinci fraksiyonlarda anason kaynaklı aroma maddesi iz miktarda bulunmuştur.



Şekil 4.23. Üçüncü distilasyonda anasondan gelen toplam aroma maddelerinin fraksiyonlara göre değişimi

Üçüncü distilasyonda anasondan gelen 26 adet terpen bileşiği tanımlanmış ve toplam terpen miktarları 1.90- 99.57 mg/L arasında değişmiştir. Toplam terpen miktarı birinci fraksiyonda 99.57 mg /L, ikinci fraksiyonda 32.83 mg/L, üçüncü fraksiyonda 5.94 mg/L, dördüncü fraksiyonda 2.55 mg/L ve beşinci fraksiyonda 1.90 mg/L olarak bulunmuştur. Toplam terpen miktarı en yüksek birinci

fraksiyonda tespit edilmiştir. Üçüncü distilasyonda toplam terpen miktarı birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır (Şekil 4.24).

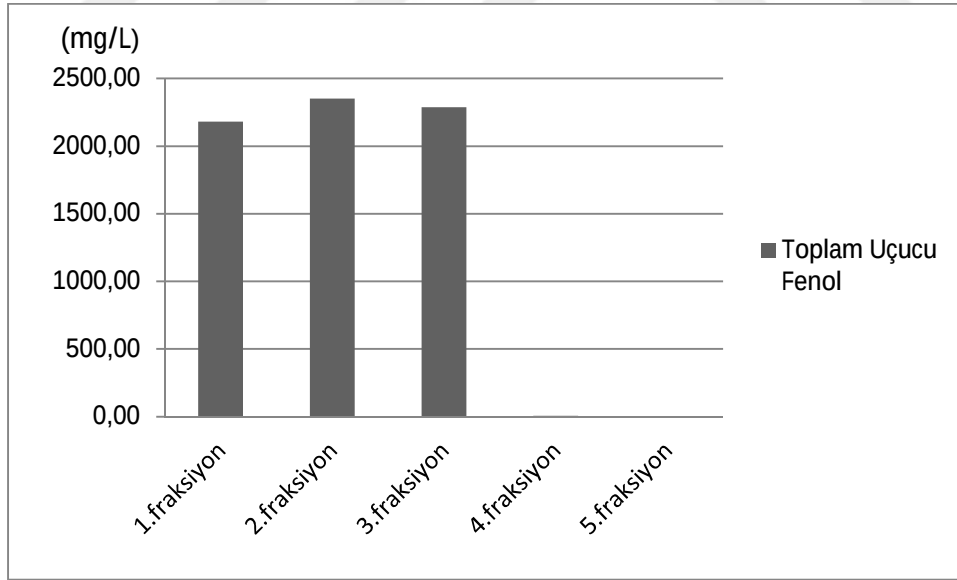


Şekil 4.24. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki toplam terpen miktarının değişimi

Üçüncü distilasyonun fraksiyonları arasında tanımlanan terpen bileşikleri içerisinde miktar olarak en yüksek bulunan bileşikler sırasıyla gamma- himachalen, o-simen, gamma-terpinene, linalool olmuştur. Gamma-himachalen fraksiyonlara bağlı olarak 0-71.14 mg/L arasında değişmiştir. Gamma-himachalen, en yüksek baş ürün olarak adlandırılan birinci fraksiyonda (71.14 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (17.24 mg/L) bulunurken; ikinci fraksiyondan sonra keskin bir düşüş yaşanmıştır. Beşinci fraksiyonda terpen miktarı saptanamamıştır (Çizelge 4.4). Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). O-simen miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0-2.85 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci fraksiyonda (2.85 mg/L) bulunmuştur. İstatistiksel açıdan fraksiyonlar arasında fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Gamma-terpinene, sadece baş ürün olarak adlandırılan birinci fraksiyonda (2.35 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (1.40 mg/L)

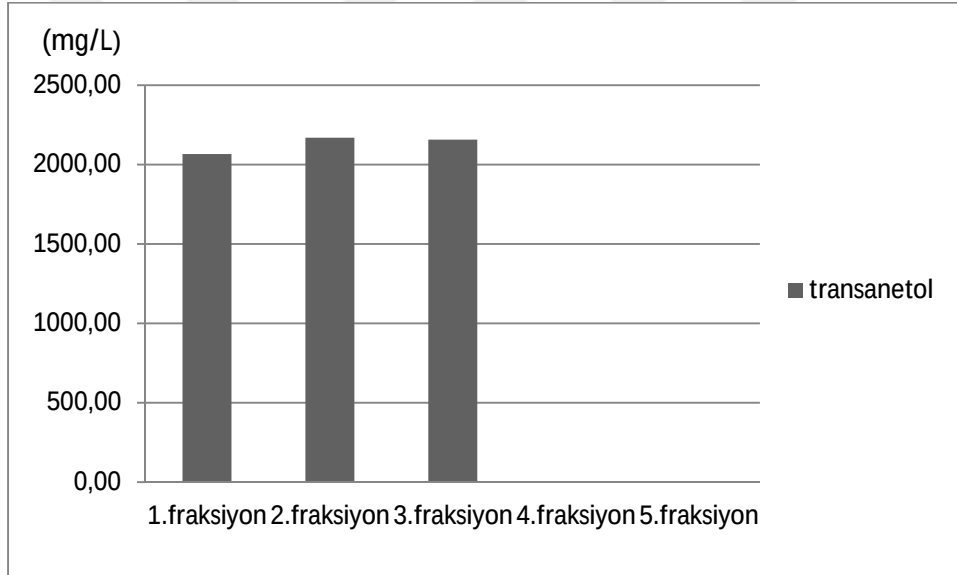
tanımlanırken; diğer fraksiyonlarda bulunamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark ise istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Linalool, sadece ikincifraksiyonda (2.56 mg/L) ve üçüncü fraksiyonda (2.74 mg/L) bulunmuştur. Diğer fraksiyonlarda bulunamamıştır. Fraksiyonlar arasındaki fark ise istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Üçüncü distilasyonda anason kaynaklı toplam uçucu fenol bileşiği miktarları 0.98- 2351.65 mg/L arasında değişmiş ve toplamda 10 adet bileşik saptanmıştır. Uçucu fenol miktarları birinci fraksiyonda 2181.84 mg/L, ikinci fraksiyonda 2351.65 mg/L, üçüncü fraksiyonda 2286.67 mg/L, dördüncü fraksiyonda 6.18 mg/L ve beşinci fraksiyonda 0.98 mg/L olarak bulunmuştur. Toplam uçucu fenol miktarı; birinci, ikinci ve üçüncü fraksiyonlarda birbirine yakın değerler olarak bulunurken; üçüncü fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru keskin bir düşüş meydana gelmiştir. Son ürün olarak adlandırılan dördüncü ve beşinci fraksiyonlarda iz miktarda uçucu fenol bileşiği tespit edilmiştir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki uçucu fenol bileşiklerinin miktarı ve dağılımı

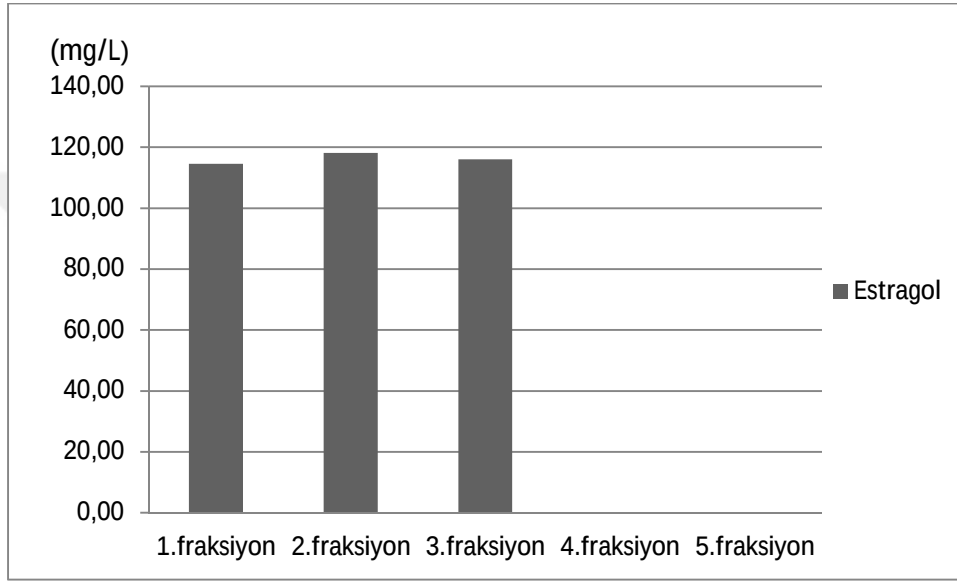
Üçüncü distilasyonda tanımlanan uçucu fenol bileşikleri arasında en yüksek miktarda bulunan bileşikler propenil fenol grubuna dahil olan trans-anetol ve estragol olmuştur. Trans anetol miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0-2169.68 mg/L arasında değişmiştir. Birinci fraksiyonda (2066.07 mg/L), ikinci fraksiyonda (2169.68 mg/L) ve üçüncü fraksiyonda (2157.27 mg/L) bulunmuştur. Son ürün olarak adlandırılan dördüncü ve beşinci fraksiyonda transanetol bulunamamıştır (Şekil 4.26). Distilasyon sayısı arttıkça son fraksiyonlarda tanımlanan transanetol miktarının azalması belirginleşmiştir. Fraksiyonlar arasında istatistiksel açıdan fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).



Şekil 4.26. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki transanetol miktarı ve dağılımı

Üçüncü fraksiyonda anason kaynaklı diğer bir önemli bileşik olan estragol miktarı fraksiyonlar arasında 0-118.21 mg/L olarak değişmiştir. Estragol miktarı birinci fraksiyonda (114.63 mg/L), ikinci fraksiyonda (118.21 mg/L) ve üçüncü fraksiyonda (116.09 mg/L) bulunmuştur. Son üründe yani dördüncü ve beşinci fraksiyonda estragol bulunamamıştır (Şekil 4.27). Fraksiyonlar arasında

istatistiksel açıdan fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Özkandan ve Cabaroğlu (2012), rakı örneklerinde tanımlanan fenol bileşikleri arasında en yüksek miktarda bulunan bileşiklerin propenil fenol grubuna dahil olan trans-anetol ve estragol olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.27. Üçüncü distilasyonda fraksiyonlar arasındaki estragol miktarı ve dağılımı

Üçüncü distilasyonda anason kaynaklı önemli aroma maddelerinden anetol ve metilöjenol miktarlarına iz miktarda rastlanılmıştır. Üçüncü distilasyonda anasondan gelen anisaldehit, hekzanal ve heptanal olmak üzere 3 adet aldehit bileşiği tanımlanmış ve miktarları 0.91- 6.79 mg/L arasında değişmiştir. Toplam aldehit miktarı birinci fraksiyonda 5.77 mg/L, ikinci fraksiyonda 6.79 mg/L, üçüncü fraksiyonda 3.75 mg/L, dördüncü fraksiyonda 2.94 mg/L ve beşinci fraksiyonda 0.91 mg/L olarak hesaplanmıştır. Toplam aldehit miktarı en yüksek, baş ürün olarak adlandırılan birinci ve ikinci fraksiyonda bulunmuştur. Toplam aldehit miktarı birinci fraksiyondan ikinci fraksiyona doğru artmış, ikinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır

Tanımlanan aldehitler arasında en yüksek miktarda tespit edilen anisaldehyttir. Anisaldehit miktarı fraksiyonlara bağlı olarak 0.91-5.10 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek miktar birinci fraksiyonda (5.10 mg/L) bulunmuştur. Anisaldehit miktarı, birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır (Çizelge 4.4). Fraksiyonlar arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Üçüncü distilasyonda sadece anisil-aseton olmak üzere 1 adet keton tespit edilmiştir. Anisil aseton, sadece baş ürün olarak adlandırılan birinci fraksiyonda (0.78 mg/L) ve ikinci fraksiyonda (0.85 mg/L) bulunmuştur. Üçüncü distilasyonda, birinci ve ikinci distilasyondan daha az miktarda aldehit ve keton tanımlanmıştır.

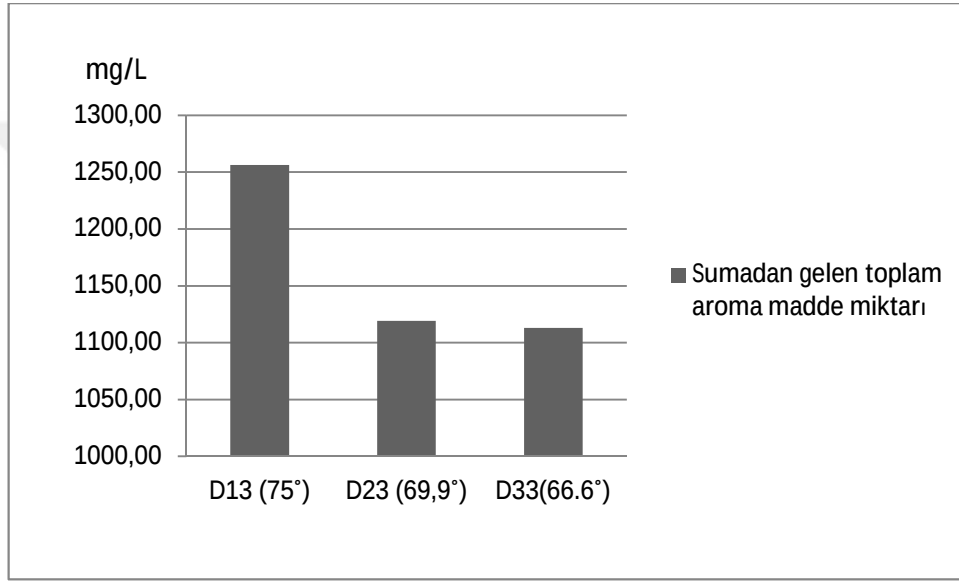
Üçüncü distilasyonda da yukarıda belirtilen aroma maddelerinin dışında anason kaynaklı 8 adet diğer aromatik bileşik saptanmıştır. Diğer aromatik bileşiklerin miktarı toplamda 0.79- 5.97 mg/L arasında değişmiştir. Üçüncü distilasyonda en dikkat çeken ve tüm fraksiyonlarda tespit edilen 1-(1'Azetidinil)-2,6-dimetil-1-siklohekzen olmuştur (Çizelge 4.4).

4.5. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda aroma maddeleri üzerine etkisi

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun rakıya işlenmek üzere alınan orta fraksiyonlarının aroma maddeleri suma ve anason kaynaklı olarak sınıflandırılmış yüksek alkoller, esterler, aldehitler, terpenler, uçucu fenoller, ketonlar ve diğer aromatik bileşikler olarak gruplara ayrılmıştır (Çizelge 4.5). Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyon işlemi sonunda elde edilen orta fraksiyonlarının aroma maddeleri GC-MS-FID ile tanımlanmış, miktarları belirlenmiş ve elde edilen bulgular detaylı olarak Çizelge.4.5.'da verilmiştir.

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında suma kaynaklı toplam 22 adet aroma maddesi tanımlanmıştır. Suma kaynaklı aroma madde miktarları birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 1256.26 mg/L, ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 1119.21 mg/L, üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 1112.89 mg/L bulunmuştur. Sumadan kaynaklanan aroma

madde miktarı distilasyonlar arasında en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) tespit edilmiştir. İkinci distilasyonun orta fraksiyonu (D23) ile üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) birbirine yakın değerler bulunmuştur. Distilasyon sayısı arttıkça sumadan kaynaklı toplam aroma madde miktarında azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda sumadan gelen toplam aroma madde miktarı üzerine etkisi

Çizelge 4.5. Orta fraksiyonların aroma maddeleri ve miktarları

Sumadan Gelenler (mg/L)	ORTA FRAKSİYONLAR					
Yüksek alkoller	LRI	ID	D13 (75°)	D23 (69.9°)	D33 (66.6°)	F
1-Propanol**	1047	A	360.03	342	344.54	ÖD
İzobütanol**	1074	A	432.37	414.34	418.16	ÖD
1-Butanol**	1109	A	4.26	7.61	S	ÖD
İzoamil Alkol**	1176	A	252.73	233.88	236.67	ÖD
Aktif Amil Alkol**	1176	A	142.70	104.73	106.05	ÖD
İzobutenil Karbinol	1289	B	S	0.30	0.32	ÖD
Diaseton Alkol	1420	B	S	S	1.35 ^a	*
2-etilhekzanol	1508	B	S	S	1.94 ^a	*
p-metilbifenil	2125	B	0.19 ^a	S	S	*
2,2'-dimetilbifenil	2152	B	0.19	0.40	S	ÖD
m-metilbifenil	2156	B	S	0.17	0.22	ÖD
3,3'-dimetilbifenil	2232	B	S	S	0,69 ^a	*
Fluorene-9-metanol	2397	B	0.11	0.17	S	ÖD
Toplam			1192.58	1103.60	1109.96	
Esterler						
Etil asetat**	898	A	56.40 ^a	14.52 ^b	S	*
Etil-2-metil bütirat	1050	B	0.59 ^b	S	2.59 ^a	*
İzoamil asetat	1094	B	0.87 ^a	S	S	*
Etil kaproat	1281	B	0.55 ^a	S	0.34 ^b	*
Etil anisat	1985	B	0.29	0.22	S	ÖD
Metil 4-metoksimandelat	2515	B	0.15	0.19	S	ÖD

Çizelge 4.5. Devamı

Etil Oleat	2611	B	0.48 ^a	0.28 ^b	S	*
2-(1',2'-epoksipropil)-4 metoksifenil 2-metil butanoat	2721	B	4.30 ^a	0.41 ^b	S	*
Toplam			63.62	15.61	2.93	
Aldehit						
2,3,4- trimetoksibenzaldehit	2405	B	0.05	S	S	ÖD
Toplam			0.05	S	S	
GENEL TOPLAM			1256.26	1119.21	1112.89	
Anasondan Gelenler(mg/L)						
Terpenler						
Gamma-Terpinen	1333	B	0.38	S	S	ÖD
Hemimelliten	1498	B	S	S	0.49	ÖD
O-Simen	1464	B	0.18 ^b	0.52 ^a	S	*
Mesitilen	1588	B	0.43 ^a	S	S	*
Geyren	1284	B	0.55 ^a	S	S	*
m-ksilen	1473	B	S	0.35 ^a	0.39 ^a	*
p-ksilen	1496	B	0.42 ^b	S	0.95 ^a	*
o-ksilen	1523	B	0.76 ^a	S	0.16 ^b	*
p-simen	1228	B	S	0.58 ^a	S	*
Longipinen	1504	B	0.68 ^a	S	S	*
Alpha-yllangen	1525	B	0.51 ^a	S	S	*
Linalool	1505	B	3.81	4.11	2.74	ÖD
Alloaromadendren	1633	B	0.19	S	S	ÖD

Çizelge 4.5. Devamı

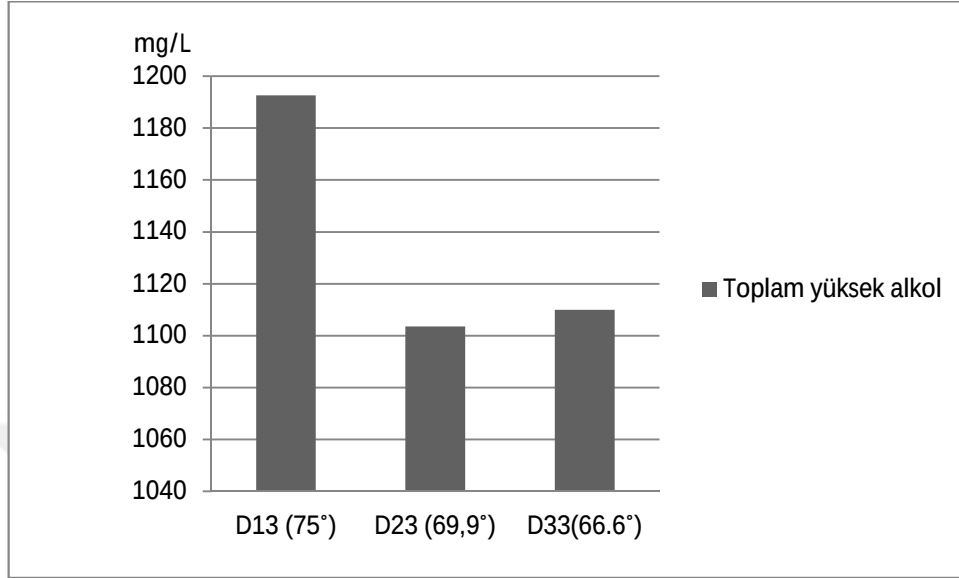
Gamma-himachalen	1680	B	2.57	1.02	0.48	ÖD
Zingiberen	1729	B	S	S	0.13 ^a	*
Beta-bisabolen	1809	B	S	S	0.12 ^a	*
Spathulenol	3237	B	0.73	0.43	0.48	ÖD
Toplam			11.21	7.01	5.94	
Uçucu Fenol						
Duren	1452	B	0.22	0.42	0.24	ÖD
İzoduren	1460	B	S	S	0.31 ^a	*
Estragol**	1609	A	77.72	73.93	116.09	
Anetol	1690	B	21.81	21.37	12.26	
Transanetol**	1793	A	2425.28	2454.65	2157.27	
Metilöjenol	1904	B	1.08	1.15	0.50	ÖD
4-metoksipropiophenone	2238	B	0.42 ^a	S	S	*
p-metoksipropiophenone	2588	B	0.25	0.32	S	ÖD
Toplam			2526.77	2551.83	2286.67	
Aldehit						
Anisaldehit	2052	B	12.27	6.11	3.75	ÖD
Toplam			12.27	6.11	3.75	
Keton						
Anisilaseton	1962	B	0.69	2.24	S	ÖD
Toplam			0.69	2.24	S	
Diğer						
Pridin	1344	B	0.29 ^a	S	0.17 ^a	*
2-propil toluen	1323	B	S	S	0.46	ÖD
m-etiltoluen	1515	B	S	0.60 ^a	S	*
o-dietilbenzen	1370	B	S	0.64	0.88	ÖD

Çizelge 4.5. Devamı

Propil toluen	1314	B	0.27 ^a	S	S	*
1-(1'Azetidinil)-2,6-dimetil-1-siklohekzen	2327	B	4.47	2.82	1.31	ÖD
Toplam			5.03	4.06	2.82	
GENEL TOPLAM			2555.97	2571.24	2299.18	
Anasondan ve sumadan gelen toplam (mg/L)			3812.23	3690.45	3412.06	

Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması olarak verilmiştir. RI: DB-WAX kolonda belirtilen Kovats index değerler; **ID**: Tanımlamada kullanılan yöntemler (**A**, standart bileşik kullanılarak yapılan tanımlama; **B**, kütle spektrometresi ve Kovats indeks değerinin literatür ile karşılaştırılması yoluyla yapılan tanımlama) **S**: saptanamadı ****GC-FID** ile doğrudan enjeksiyonla tespit edilen miktarlar. **F**: Varyans analizine göre farklılık durumu; ö.d.: önemli değil, *: $p < 0.05$ düzeyinde önemlidir.

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyon sonucunda rakıya işlenmek üzere kullanılan ve orta ürün olarak adlandırılan orta fraksiyonlarda suma kaynaklı toplam yüksek alkol miktarları 1103.60-1192.58 mg/L arasında değişmiş ve 13 adet bileşik tanımlanmıştır. Suma kaynaklı toplam yüksek alkol miktarı, birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 1192.58 mg/L, ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 1103.60 mg/L, üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 1109.96 mg/L miktarında bulunmuştur. Toplam yüksek alkol miktarı, birinci distilasyondan ikinci distilasyona doğru azalmış üçüncü distilasyonda ise hafif artmıştır (Şekil 4.29). Distilasyon sayısı arttıkça suma kaynaklı toplam yüksek alkol miktarı azalmıştır.

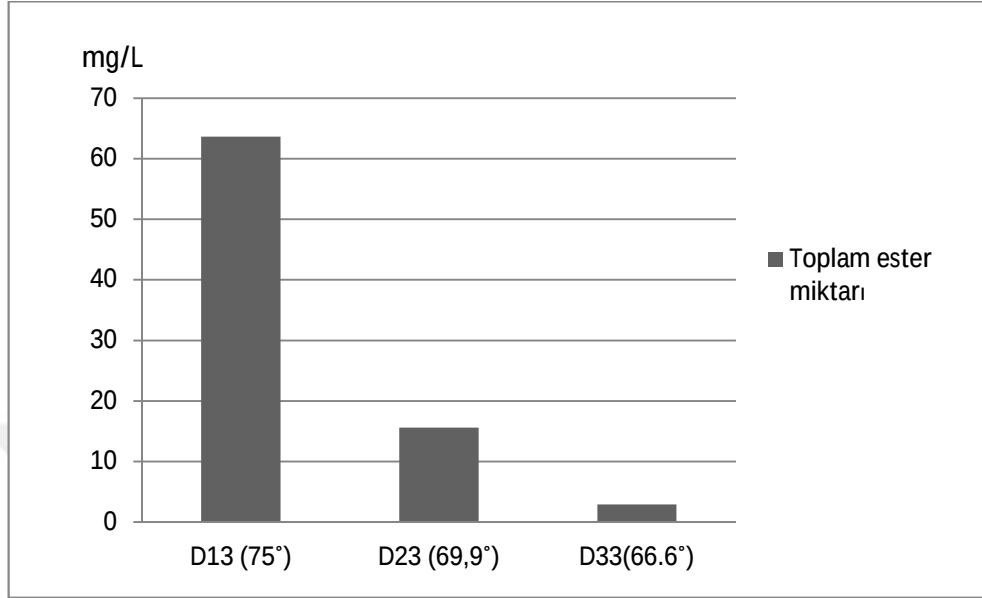


Şekil 4.29. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda toplam yüksek alkol miktarı üzerine etkisi

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında miktarı yüksek olan yüksek alkoller sırasıyla izobutanol, 1-propanol, izoamil alkol, aktif amil alkol ve 1-butanol'dür. İzobutanol miktarı distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 414.34- 432.37mg/L arasında değişmiştir. İzobutanol miktarı en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 432.37 mg/L ve en düşük ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 414.34 mg/L bulunmuştur. İzobutanol miktarı birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında birbirine yakın değerler bulunmuştur (Çizelge 4.5). 1-propanol miktarı distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 342-360.03 mg/L arasında değişmiştir. 1-propanol miktarı en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 360.03 mg/L ve en düşük ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 342 mg/L hesaplanmıştır. 1-propanol miktarı birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında birbirine yakın değerler bulunmuştur. İzamil alkol miktarı distilasyonların orta fraksiyonları arasında 233.88- 252.73 mg/L olarak değişmiştir. İzamil alkol miktarı, en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13)

252.73 mg/L ve en düşük ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 233.88 mg/L bulunmuştur. İzooamil alkol miktarı, birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında birbirine yakın değerler bulunmuştur. Aktif amil alkol miktarı distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 104.73- 142.70 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 142.70 mg/L bulunmuştur. İzooamil alkol miktarı, birinci distilasyondan ikinci distilasyona doğru azalmış ve ikinci distilasyonla üçüncü distilasyonun miktarları birbirine yakın bulunmuştur. 1-butanol, distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 0- 7.61 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 7.61 mg/L bulunmuştur. 1-butanol miktarı, üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda bulunamamıştır.

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarındasuma kaynaklı toplam 8 adet ester bileşiği tanımlanmıştır. Ester miktarları distilasyonların ortafraksiyonlara bağlı olarak 2.93- 63.62 mg/L arasında değişmiştir. Suma kaynaklı toplam ester miktarı, birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 63.62 mg/L, ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23)15.61 mg/L, üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 2.93 mg/L miktarında bulunmuştur. En yüksek ester miktarı birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (63.62 mg/L) tespit edilmiştir. Toplam ester miktarı, distilasyon sayısı arttıkça azalmıştır (Şekil 4.30). Birinci ve ikinci distilasyonun orta fraksiyonlarında daha fazla ester bileşiği bulunurken, üçüncü distilasyonun orta fraksiyonundaki ester miktarı gözle görülür bir şekilde azalmıştır (Çizelge 4.5).



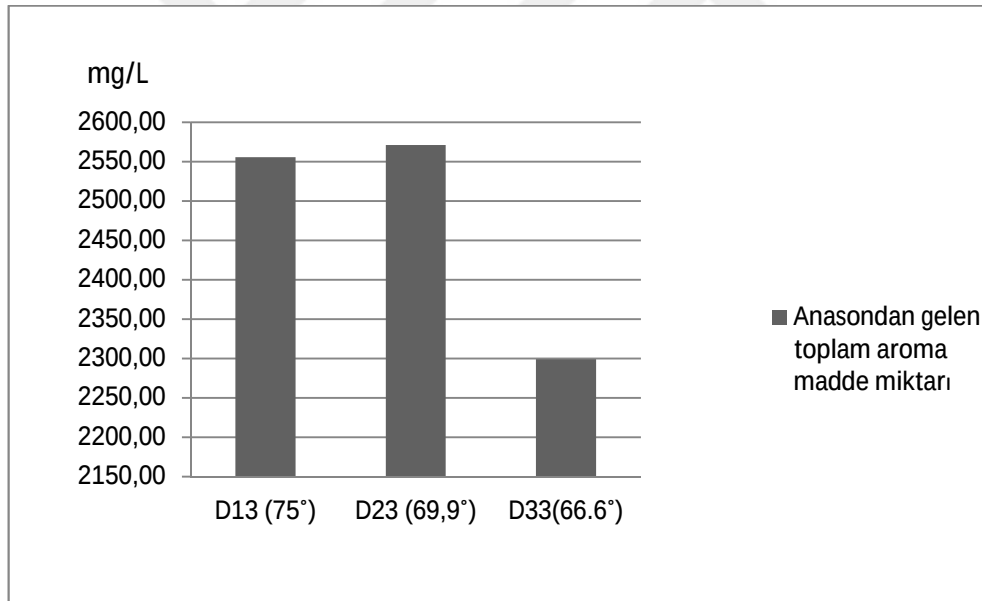
Şekil 4.30. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda toplam ester miktarı üzerine etkisi

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında en yüksek miktarda bulunan ester; etil asetat olmuştur. Etil asetat miktarı distilasyonların orta fraksiyonlara bağlı olarak 0-56.40 mg/L arasında değişmiştir. Etil asetat miktarı en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 56.40 tespit edilmiştir. Üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) etil asetata rastlanılmamıştır. Distilasyon sayısı arttıkça rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyonda etil asetat miktarında keskin bir düşüş olmuştur. Etil asetat bakımından orta fraksiyonlarda istatistiksel açıdan fark önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonları arasında suma kaynaklı yalnızca birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 2,3,4-trimetoksibenzaldehit olmak üzere 1 aldehit bileşiği tanımlanmıştır. Birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 0.05 mg/L olarak iz miktarda tespit edilmiştir. Distilasyon sayısı arttıkça aldehit miktarında keskin bir düşüş

yaşanmıştır. Rakının kalitesi açısından orta fraksiyonlarda aldehit miktarının azalması beklenen ve istenen bir durumdur.

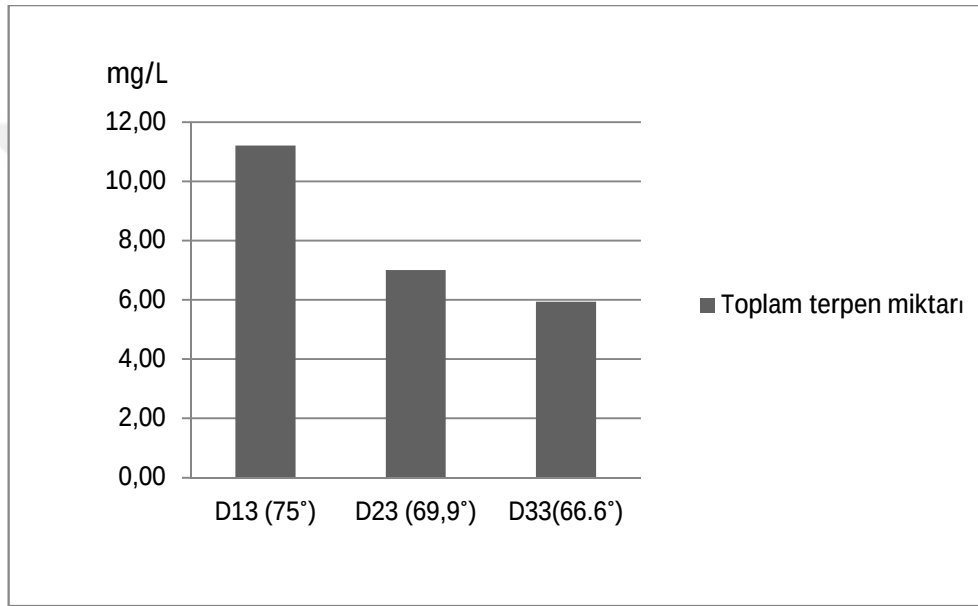
Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında anason kaynaklı toplam 33 adet aroma maddesi tanımlanmıştır. Aroma madde miktarları birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 2555.97 mg/L, ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 2571.24 mg/L, üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 2299.18 mg/L bulunmuştur. Anasondan kaynaklanan aroma madde miktarı distilasyonlar arasında birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) ve ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) birbirine yakın değerler bulunmuştur. Üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) anason kaynaklı aroma madde miktarında az miktarda düşüş tespit edilmiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda anasondan gelen toplam aroma madde miktarı üzerine etkisi

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında anason kaynaklı 17 adet terpen bileşiği tanımlanmış ve toplam terpen miktarları orta

fraksiyonlara bağlı olarak 5.94-11.21 mg/ L arasında değişmiştir. Anason kaynaklı toplam terpen miktarları, birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 11.21 mg /L, ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 7.01 mg/L, üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 5.94 mg/L bulunmuştur. Distilasyon sayısı arttıkça anason kaynaklı toplam terpen miktarı azalmıştır (Şekil 4.32).

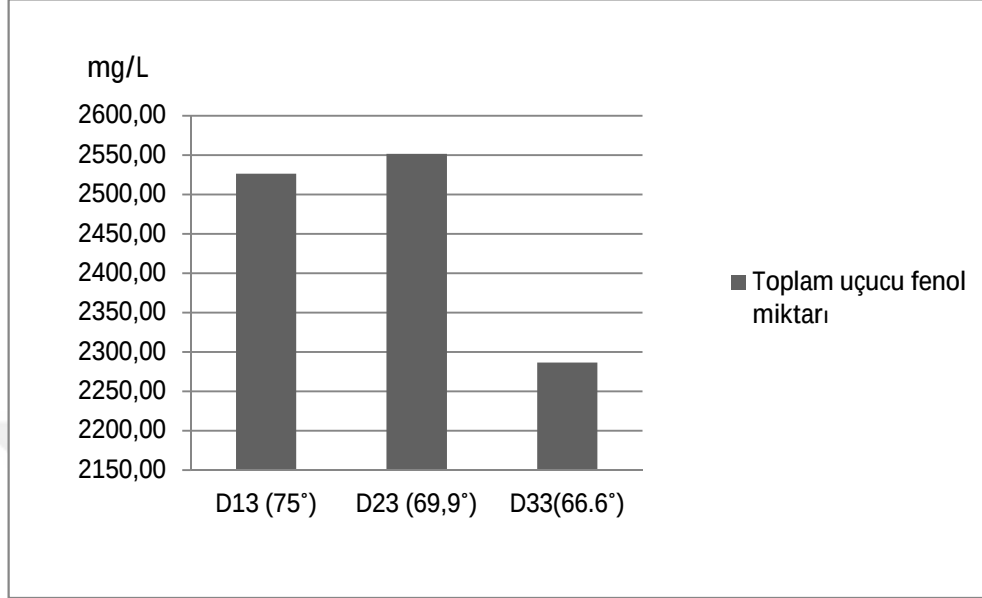


Şekil 4.32. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda toplam terpen miktarı üzerine etkisi

Orta fraksiyonlarda tanımlanan terpen bileşikleri içerisinde miktar olarak en yüksek bulunan bileşikler sırasıyla linalool, gamma-himacalen ve gamma-terpinen olmuştur. Linalool miktarı distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 2.74- 4.11 mg/L arasında değişmiştir. En yüksek ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 4.11 mg/L ve en düşük üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 2.74 mg/L bulunmuştur. Linalool miktarı birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında genel olarak birbirine yakın değerler bulunmuştur (Çizelge 4.5). Gamma-himachalen miktarı distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 0.48- 2.57 mg/L arasında değişmiştir. Gamma-

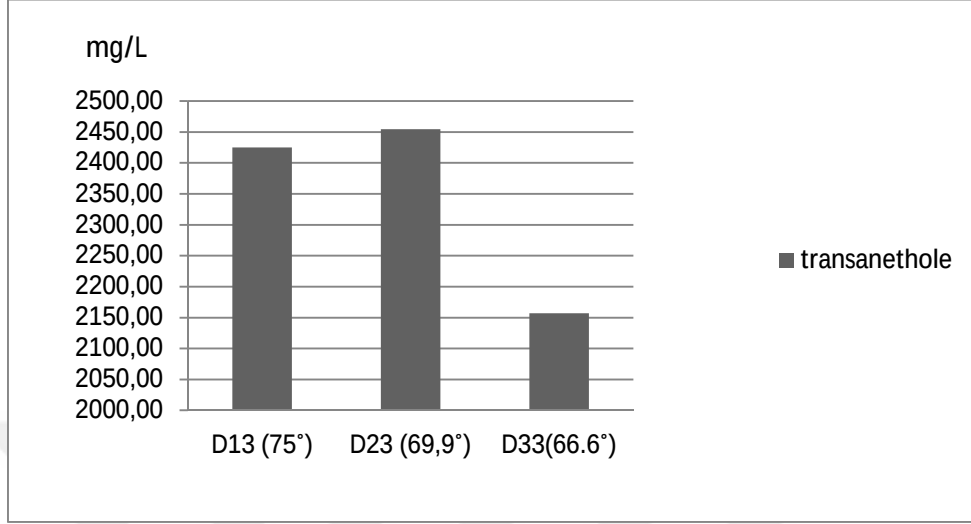
himachalen miktarı en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 2.57 mg/L ve en düşük üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 0.48 mg/L hesaplanmıştır. Gamma-himachalen miktarı orta fraksiyonlardadistilasyon sayısı arttıkça azalmıştır. İzöamil alkol miktarı distilasyonların orta fraksiyonları arasında 233.88- 252.73 mg/L olarak değişmiştir. Gamma-terpinen miktarı, distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 0-0.38 mg/L arasında değişmiş ve en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 0.38 mg/L bulunmuştur. Gamma-terpinen miktarı, distilasyon sayısı arttıkça azalmıştır. İkinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında gamma-terpinene miktarına rastlanılmamıştır.

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında anason kaynaklı 8 adet uçucu fenol bileşiği tanımlanmış ve toplam uçucu fenol miktarları orta fraksiyonlara bağlı olarak 2286.67- 2551.83 mg/ L arasında değişmiştir. Anason kaynaklı toplam uçucu fenol miktarları, birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 2526.77 mg /L, ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 2551.83 mg/L, üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 2286.67 mg/ L bulunmuştur. Orta fraksiyonlarda distilasyon sayısı arttıkça anason kaynaklı toplam uçucu fenol miktarları birbirine yakın değerler bulunmuştur (Şekil 4.33).



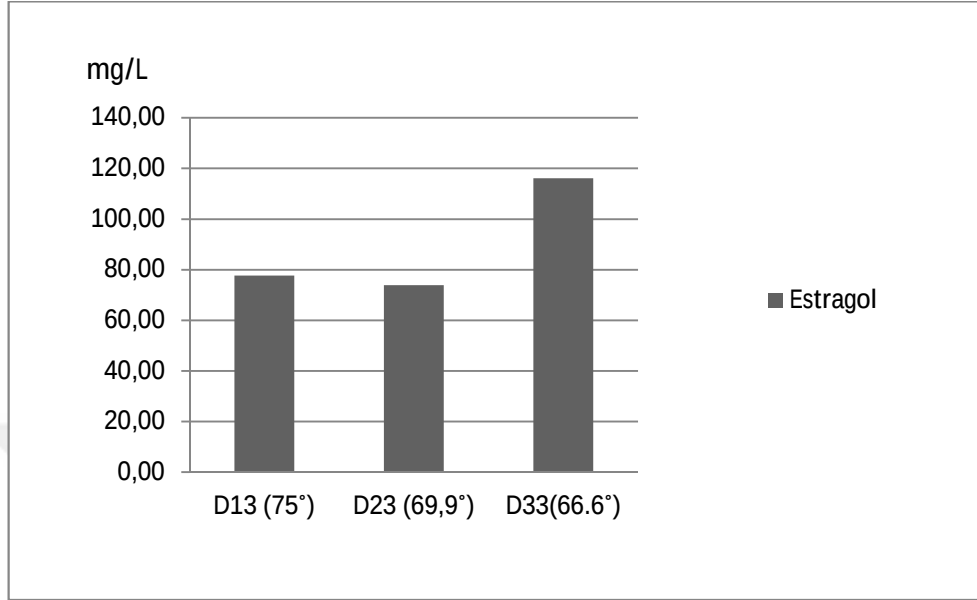
Şekil 4.33. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda toplam uçucu fenol miktarı üzerine etkisi

Orta fraksiyonlarda tanımlanan uçucu fenol bileşikleri içerisinde miktar olarak en yüksek bulunan bileşikler sırasıyla transanetol, estragol ve anetol olmuştur. Transanetol miktarı distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 2157.27- 2454.65 mg/L arasında değişmiştir. En yüksek transanetol miktarı ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 2454.65 mg/L ve en düşük üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 2157.27 mg/L bulunmuştur. Trans-anetol miktarı, birinci ve ikinci distilasyonun orta fraksiyonlarında birbirine yakın değerler olarak bulunurken; üçüncü distilasyonda miktarı azalmıştır (Şekil 4.34).



Şekil 4.34. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda transanetol miktarı üzerine etkisi

Estragol miktarı distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 73.93-116.09 mg/L arasında değişmiştir. Estragol miktarı en yüksek üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda (D33) 116.09 mg/L ve en düşük ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 73.93 mg/L hesaplanmıştır. Estragol miktarı birinci ve ikinci distilasyonun orta fraksiyonlarında birbirine yakın değerler olarak bulunurken; üçüncü distilasyonda miktarı artmıştır (Şekil 4.35).



Şekil 4.35. Distilasyon sayısının orta fraksiyonlarda estragol miktarı üzerine etkisi

Anetol miktarı distilasyonların orta fraksiyonları arasında 12.26- 21.81 mg/L olarak değişmiş ve en yüksek birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13)21.81 mg/L bulunmuştur. Anetol miktarı, distilasyon sayısı arttıkça azalmıştır (Çizelge 4.6).

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonları arasında anason kaynaklı yalnızca anisaldehit olmak üzere 1 adet aldehit bileşiği tanımlanmıştır. Anisaldehit miktarı, distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 3.75- 12.27 mg/L arasında değişmiştir. En yüksek anisaldehit miktarı birinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D13) 12.27 mg/L bulunurken; en düşük miktar üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda D(33) 3.75 mg/L tespit edilmiştir. Distilasyon sayısı arttıkça orta fraksiyonlarda tanımlanan anason kaynaklı aldehit miktarı azalmıştır (Çizelge 4.5).

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonları arasında anason kaynaklı yalnızca anisil aseton olmak üzere 1 adet keton bileşiği tanımlanmıştır. Anisil aseton miktarı, distilasyonların orta fraksiyonlarına bağlı olarak 0-2.24mg/L

arasında değişmiştir. En yüksek anisilaseton miktarı ikinci distilasyonun orta fraksiyonunda (D23) 2.24 mg/L tespit edilmiştir. Üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda keton saptanamamıştır (Çizelge 4.5). Distilasyon sayısının artması, alınıp rakıya işlenen kısım olan orta fraksiyondaki anason kaynaklı aldehit ve keton miktarlarının azalmasını sağlamıştır. Rakıya işlenen kısımda aldehit ve keton miktarının bulunmaması istenen ve beklenen bir durumdur.

Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun orta fraksiyonlarında yukarıda belirtilen aroma maddelerinin dışında anason kaynaklı 6 adet diğer aromatik bileşik saptanmıştır. Diğer aromatik bileşiklerin miktarı toplamda 2.82- 5.03 mg/L arasında değişmiştir. Distilasyon sayısı arttıkça orta fraksiyonlar arasında diğer aromatik bileşik miktarı azalmıştır (Çizelge 4.5). Üç distilasyonun orta fraksiyonlarında da tanımlanan ve en dikkat çeken bileşik 1-(1'Azetidinil)-2,6-dimetil-1-siklohekzen olmuştur (Çizelge 4.5).



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada imbikte rakı distilasyonunda uygulanan zamana bağlı fraksiyonel ayırma işleminin ve distilasyon sayısının (1.2. ve 3.distilasyon) aroma maddeleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Distilatlardaki makroaroma maddeleri AB referans yöntemine göre GC-FID cihazında doğrudan enjeksiyonla ve mikro aroma maddeleri ise dietileter-pentan (1:1) çözgeni kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edildikten sonra GC-MS-FID cihazında belirlenmiştir. Distillatlara ayrıca alkol, yoğunluk, uçar asit ve metanol analizleri de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre;

Her üç distilasyon sonunda elde edilen 5 farklı fraksiyonda alkol miktarları birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmış; yoğunluk miktarı, alkol miktarına nazaran birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru artmıştır. Her üç distilasyonun son fraksiyonundakiuçar asit miktarı diğer fraksiyonlara göre daha yüksek bulunmuştur. Distilatların uçar asit miktarları, alkol oranı yüksek olan distillatlarda (ikinci distilasyon hariç) daha düşük bulunmuştur. Her üç distilasyonun 5 farklıfraksiyonunda metanol miktarıbirinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru artmış ve her distilasyonun son fraksiyonunda en yüksek miktarda metanol tespit edilmiştir. Her distilasyonun 5 fraksiyonunda distilatın etil alkol miktarı düşüktüç metanol miktarıartmıştır. Tüm fraksiyonlar arasında en yüksek metanol miktarı, birinci distilasyonun 5.fraksiyonunda (211.09 g/hL mA) bulunmuştur.

Suma kaynaklı toplam aroma maddeleri miktarı 3 distilasyonda da ilk üç fraksiyonda birbirine yakın bulunmuş ancak son fraksiyonlarda keskin düşüş saptanmıştır. Özellikle birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonda da suma kaynaklı yüksek alkol miktarının sonfraksiyonlara doğru yüksek olması beklenirken en yüksek miktarlar ilk üç fraksiyonlarda tespit edilmiştir. Yani yüksek alkoller azeotropik özellik göstermişlerdir. Fraksiyonel ayırma distilatlardaki aldehit ve ester miktarı üzerine de etkili olmuştur. Her distilasyonda en yüksek aldehit miktarı

baş ürün ve son üründe saptanırken; en düşük miktar rakıya işlenen orta üründe tespit edilmiştir. Her distilasyonun fraksiyonları arasında özellikle asetaldehit miktarı en yüksek baş üründe bulunurken; en düşük miktar rakıya işlenen orta üründe bulunmuştur. Sumadan kaynaklı ester miktarı birinci distilasyonun fraksiyonları arasında değişiklik gösterirken; ikinci ve üçüncü distilasyonda birinci fraksiyondan beşinci fraksiyona doğru azalmıştır. Birinci distilasyonun fraksiyonları arasında rakıya aromasını veren anasondan gelen toplam aroma madde miktarı istenen orta fraksiyonda en yüksek, son fraksiyonda ise oldukça düşük bulunmuştur. Üretimde ikinci distilasyon öncesi tekrar anason yüklemesi yapıldığından anasondan gelen aroma madde miktarı; ilk üç fraksiyonda yüksek miktarlarda bulunmuş en yüksek ise baş üründe tespit edilmiştir. Aynı şekilde üçüncü distilasyonun fraksiyonları arasındaki aroma madde miktarı ilk üç fraksiyonda yüksek miktarda bulunmuştur. Genel olarak üç distilasyona da bakıldığında anasondan gelen aroma madde miktarlarının baş ve orta ürün olarak adlandırılan ilk üç fraksiyonda, son ürüne göre daha yüksek bulunduğu görülmüştür. Baş üründeki (1. ve 2.fraksiyon) anason kaynaklı aroma madde miktarının yüksek olması; bir sonraki distilasyonda aporak olarak kullanılmasını açıklamaktadır. Her distilasyonda anasondan gelen aroma maddeleri arasında yer alan ve rakıda bulundukları miktarlar nedeniyle rakı kalitesinde etkili bileşikler olan trans-anetol ve estragol miktarları, en yüksek orta fraksiyonlarda bulunmuştur. Ayrıca ikinci ve üçüncü distilasyon yapılmadan önce anason yüklemesi yapıldığı için orta fraksiyonlar arasında özellikle transanetol ve estragol miktarında pek bir değişiklik olmamıştır. Birinci, ikinci ve üçüncü distilasyonun 5 fraksiyonları arasındaki toplam aroma maddelerine bakıldığında anasondan gelen aroma maddelerinin, suma kaynaklı aroma maddelerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Distilasyon sayısı arttıkça rakıya işlenen orta ürünlerin alkol miktarı azalmış; birinci distilasyonda %75 iken, ikinci distilasyonda %69.9'a, üçüncü distilasyonda ise %66.6'ya düşmüştür. Genel olarak distilasyon sayısı arttıkça orta

ürünlerdeki yoğunluk miktarı artmış; metanol miktarı azalmıştır. Ayrıca distilasyon sayısının artması distilatlardaki uçar asit miktarının azalmasını sağlamıştır. Distilasyon sayısının artması suma kaynaklı yüksek alkol, ester ve aldehit miktarının azalmasını sağlamış; özellikle rakının duyuşal özelliklerini olumsuz etkileyen etil asetat ve aldehit miktarında ikinci ve üçüncü distilasyonda miktar azalması daha da belirginleşmiş ve 3 distilasyonun orta ürününde aldehit saptanamamıştır. Distilasyonlar arası anasondan gelen toplam aroma madde miktarına bakıldığında; her distilasyon öncesi anason yüklemesinden dolayı birinci ve ikinci distilasyonun orta fraksiyonlarda anasondan gelen aroma madde miktarında pek bir değişiklik görülmemiştir. Üçüncü distilasyonun orta fraksiyonunda anasondan gelen aroma madde miktarında az miktarda da olsa azalma meydana gelmiştir. Distilasyon sayısı arttıkça anason ve suma kaynaklı toplam aroma maddesi azalmıştır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, rakı üretiminde uygulanan fraksiyonel ayırma işleminin;

- Distilatlardaki sumadan ve anasondan gelen bileşiklerin miktarı ve sayısı üzerine önemli düzeylerde etkili olduğu,
- Rakı kalitesi açısından en uygun fraksiyonun 3.fraksiyon olduğu,
- En uygunsuz fraksiyonun ise 5.fraksiyon olduğu,
- 1., 2. ve 4. fraksiyonların aporak olarak bir sonraki distilasyonda kullanımının yararlı ve gerekli olduğu saptanmıştır.

Distilasyon sayısının ise; rakının duyuşal özelliklerini olumsuz etkileyen özellikle sumadan gelen aldehit miktarını minimize ettiği, anasondan gelen bileşiklerin sayısını azalttığı ancak etkilerini arttırdığı ve duyuşal kaliteyi geliştirdiği sonucuna varılmıştır.

Rakı distilasyonu rakı kalitesi açısından son derece önemli bir işlemdir. Bu nedenle, rakı distilasyonunda benzer çalışmalar sürdürülmeli ve özellikle aporak ilavesinin rakının kalitesi üzerine etkisi araştırılmalıdır.



KAYNAKLAR

- Aktan, N., Kalkan, H., 1999. Distile Alkollü İçkiler Teknolojisi. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 174s.
- Altug, T., Elmacı, Y., 2011. Gıdalarda Duyusal Değerlendirme. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Müh. Bölümü, Meta Basım Bornova, İzmir, 92s.
- Anlı, E., Vural, N., Gucer, Y., 2007. Determination of the Principal Volatile Compounds of Turkish Rakı. Journal Of The Institute Of Brewing. 113(3):302-309.
- Anonim, 1997. Alkollü Bir Türk İçeceği: Rakı. Gıda ve Teknoloji Dergisi, Yıl: 2, s sayı: 5(6), 56-59.
- Anonim, 2002. Reference Methods for the Analysis of Spirits Drinks. Official Journal of the European Communities, Council Regulation (EEC) No: 2870/2000, (47)s.
- Anonim, 2003b. Türk Gıda Mevzuatı Distile Alkollü İçkiler Tebliği. Dünya Yayıncılık, İstanbul, (1370)s.
- Anonim, 2004. Definition, Description and Presentation of Spirit Drinks. Official Journal of the European communities, Council Regulation (EEC) No: 1576/89, (25)s.
- Anonim, 2005. Community Methods for the Analysis of Wines, EEC No 2676/90. Office of Official Publications of the European Communities, 194s.
- Anonim, 2005a. T.C. Gıda, Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı Distile Alkollü İçkiler Tebliği. Tebliğ No: 2005/11.
- Anonim, 2005b. Merck Güvenlik Bilgi Formu. www.chemdat.de
- Anonim, 2005c. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği. Tebliğ No: 2005/11, (14)s.

- Anonim, 2009. Rakı, Distile Alkollü İçki Coğrafi İşaret Tescil belgesi, TPE, no:136, Ankara.
- Anonim, 2013. Türk Gıda Mevzuatı Distile Alkollü İçkiler Analiz Metodları Tebliği. Tebliğ No:2013/11.
- Apostolopoulou, A. A., Flouros, A. I., Demertzı, P., G. and Akrıda- Demertzı, K. 2005. Differences in Concentration of Principal Volatile Constituent in Traditional Greek Distillates. Food Control, 16, 157–164.
- Arslan, N., Gurbuz, B., Sarıhan, E. O., 2004. Variation in Essential Oil and Composition in Turkish Anise (*Pimpinella anisum* L.) Populations. Turk Journal Agricultural For, 28, 173-177.
- Basoglu, F., N., Karaalı, A., Pala, M., Magden, H., 1992. Damıtma Ürünleri ve Rakının Metanol ve Yüksek Alkol İçerikleri. Gıda Sanayi, 6(3), 20-28.
- Berry, D., R., Slaughter, J., C., 2003. Alcoholic Beverage Fermentations. In Fermented Beverage Production (2nd ed.), Edited by A.G.H. Lea and J.R.Piggott. Kluwer Academic/Plenum Publishers, (423)s.
- Blanch, G.P., Reglero, G., Herraız, M., Tabera, J., 1991. A Comparison of Different Extraction Methods for the Volatile Components of Grape Juice, Journal Chromatographic Science, 29, 11-15.
- 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.
- Cabaroglu, T., Yılmaztekin, M., 2011. Methanol and Major Volatile Compounds of Turkish Rakı and Effect of Distillate Source. Journal of the institute of brewing. 117(1), 98–105,2011.
- Cabaroglu, T., Ozkandan, S., 2012. Farklı Tip Türk Rakılarında Temel Uçucu Bileşiklerin Gaz Kromatografisinde Doğrudan Enjeksiyonla Belirlenmesi. GIDA 37 (2):87-94.

- Cabaroglu, T., Yilmaztekin, M., 2011. Confirmatory Method for the Determination of Volatile Compounds and Methanol in Turkish Raki According to European Union Regulation (EEC) No.2000R2870: Single-Laboratory Validation. Food Composition And Additives.
- Cabaroglu, T., Yilmaztekin, M., Erten, H., Ozkandan, S., 2014. Coğrafi İşaretli Distile Alkollü İçkimiz Türk Rakısının Karakterizasyonu. 4. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu, 17-19 Nisan, Adana.
- Cabaroglu, T., Yilmaztekin, M., Günata, Z., 2011. Differentiation of Turkish Rakies through Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography- Mass Spectrometry Analysis. Journal of the institute of brewing. J.inst.Brew. 117(4), 622-626, 2011.
- Cabaroglu, T., 1995. Nevşehir ve Ürgüp Yöresinde Yetiştirilen Beyaz Emir Üzümünün ve Bu Üzümünden Elde Edilen şarapların Aroma Maddeleri Üzerine Araştırmalar. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Müh. Anabilim Dalı Doktora Tezi Adana. 152s.
- Calvar, N., Gonzalez, B. and Dominguez, A., 2007. Esterification of Acetic With Ethanol: Reaction Kinetics and Operation in a Packed Bed Reactive Distillation Column, Chemical Engineering and Processing 46,1317-1323.
- Cortés, S., Gil, M. L. and Fernandez, E., 2005. Volatile Composition of Traditional and Industrial Orujo Spirits. Food Control, 16, 383–388.
- Escudero, A.; Campo, E.; Farina, L.; Cacho, J.; Ferreira, V., 2007. Analytical Characterization of the Aroma of Five Premium Red Wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55:4501-4510.
- Fıdan, I. ve Sahin, İ., 1993. Alkol ve Alkollü İçkiler Teknolojisi. A.Ü.Z.F. Yayınları, Yayın No: 863, (304)s., Ankara.
- Fıdan, I., Anlı, E., 2002. Yüksek Alkollü İçkiler. Kavaklıdere eğitim yayınları, No: 6, Ankara; (258)s.
- Fıdan, I., Denli, Y. ve Anlı, E. 1996. Türkiye’de Üretilen Rakılarda Metanol Miktarı Üzerine Bir Araştırma. Gıda, 21(6), 415- 418.

- Gozen, O. 2006. Türk Rakılarının Bazı Uçucu Bilesikleri Üzerine Bir Arastırma, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 83s., Adana.
- Jurado, J.M., Ballesteros, O., Alcazar, A., Pablos, F., Martín, M.J., Vilchez, J.L., Navalón, A., 2006. Characterization Of Aniseed-Flavoured Spirit Drinks By Headspace Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography–Mass Spectrometry And Chemometrics. J.M. Jurado et al. / Talanta 72 (2007) 506–511.
- Karaalı, A., Basoglu, N., 1995. Essential Oils of Turkish Anise Seed and Their Use in the aromatization of Raki. Z Lebensm Unters Forsch, 200, 440-442.
- Karabayır, C., 2005. Alkollü ve Alkolsüz İçkiler. Dünya Gıda Dergisi, 6:67-70.
- Karaveli, M., 1975. Rakı ve Damıtma Teknolojisi. 130s.
- 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.
- Koca, I., 2007. Rakılarda Anetol ve Özellikle Metanol Olmak Üzere Uçucu Bileşenlerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı. Ankara, (70)s.
- Lawless, H. T, Heymann, H., 2010. Sensory Evaluation of Food. Principles and Practices. Second Edition. Springer, 586s. New York.
- Lopez, C., Bollain, M., Berstsch, K., Orriols, I., 2010. Fast Determination Of Principal Volatile Compounds in Distilled Spirits. Food Control, 21 : 1436–1441.
- López, R., Aznar, M., Cacho, J., & Ferreira, V. (2002). Quantitative determination of minor and trace volatile compounds in wine by solidphase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. Journal of Chromatography A, 966, 166–177.

- Loukatos, P., Kanellakı, M., Komarııs, M., Athanasıadııs, I., Koutınas, A., 2003. A New Technological Approach Proposed for Distillate Production Using Immobilized Cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95 (1), 35-39.
- Magden, H., 1987. Damıtık Alkollü İçki Likör ve İspirto Analiz Yöntemleri. Tekel Enstitüleri. Yayın No: 361 EM/24, (212)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.
- Orav, A., Raal, A., Arak, E., 2008. Essential Oil Composition Of *Pimpinella anisum* L. Fruits From Various European Countries. *Natural Product Research*, 22(3): 227-232.
- Ozkandan, S., 2009. Türk Rakılarında Aroma Maddelerinin GC-MS-FID Tekniğıyle Belirlenmesi ve Hammaddenin Aromatik Kalite Üzerİne Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliğı Anabilim Dalı. Adana.62s.
- Özdamar, K., 1999. Paket Programlar İle İstatistiksel Veri Analizi, Kaan Kitabevi Eskişehir, 535s.
- Özgüven,M., 2001. Aniseed. Edited by K.V.PETE. *Handbook of Herbs and Spices*. CRC Press, England, s 39-51.
- Pasın, G., 1985. Turkish Alcoholic Beverages. In *Alcoholic Beverages*, Edited by G. G. Birch and M.G. Lindley. Elsevier Applied Science Publishers, 232s. London and New York.
- Priser, C., Etievant, P.X., Niclaus, S., Brun, O., 1997. Representative Champagne Wine Extract for Gas Chromatography Olfactometry Analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3511-3514
- Profumo, A., Riolo, C., Pesavento, M. and Francoli, A., 1988. Evolution of the Italian Distillate “Grappa” During Aging in Wood: A Gas Chromatographic and High Performance Liquid Chromatography Study. *American Journal and Viticulture*, 39(4), 273- 278.

- Sahin, I., Ozcelik, F., 1982. Damıtık Alkollü İçkilerimizin Bileşimi, Özellikle Metanol Miktarı Üzerine Bir Araştırma. *Gıda*, 7(3), 121-129.
- Schneider, R., Baumes, R., Bayanove, C., Razungles, A., 1998. Volatile Compounds Involved In The Aroma Of Sweet Fortified Wines (Vins Doux Naturels) from Grenache Noir. *J. Agric. Food. Chem.* 46: 3230-3237.
- Schneider, R., Razungles, A., Augier, C., Baumes, R., 2001. Monoterpenic and Norisoprenoidic Glycoconjugates of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. As Precursors of Odorants in Muscadet Wines, *J. Chrom. A*, 936, 145-157.
- Soufleros, E., H., Mygdalia, A., S., Natskoulis, P., 2004. Characterization and Safety Evaluation of the Traditional Greek Fruit Distillate “Mouro” by Flavor Compounds and Mineral Analysis. *Food Chemistry*, 86, 625-636.
- Tabanca, N., Demirci, B., Özek, T., Kirimer, N., Başer, K.H.C., Bedir, E., Khan, I.A., WEDGE, D.E., 2006. Gas Chromatographic –Mass Spectrometric Analysis of Essentials Oils From *Pimpinella* Species Gathered From Central and Northern Turkey. *Journal of Chromatography A*, 1117:194-205.
- Tapdk, 2016 www.tapdk.gov.tr
- 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.
- 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.
- Yavas, I., Rapp, A., Rupprecht, R., 1995. Vergleichende Gaschromatographische Untersuchungen von Türkischen Anis-Spirituosen (Raki). *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 87, 242-245.
- Yucesoy, D., Ozen, B., 2013. Authentication of a Turkish Traditional Aniseed Flavoured Distilled Spirit, Raki. *Food Chemistry* 141 1461-1465.

ÖZGEÇMİŞ

09/11/1990 yılında Gaziantep’te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gaziantep’te tamamladı. 2013 yılında Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2014 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladı.

