



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GELENEKSEL YÖNTEMLERLE LABORATUAR KOŞULLARINDA
ÜRETİLEN BOĞMALARIN AROMA PROFİLİNİN VE GIDA
GÜVENİLİRLİĞİNİN BELİRLENMESİ**

Sercan DEDE

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
AĞUSTOS-2015**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GELENEKSEL YÖNTEMLERLE LABORATUAR KOŞULLARINDA
ÜRETİLEN BOĞMALARIN AROMA PROFİLİNİN VE GIDA
GÜVENİLİRLİĞİNİN BELİRLENMESİ**

Sercan DEDE

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
AĞUSTOS-2015

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GELENEKSEL YÖNTEMLERLE LABORATUAR KOŞULLARINDA
ÜRETİLEN BOĞMALARIN AROMA PROFİLİNİN ve GIDA
GÜVENİLİRLİĞİNİN BELİRLENMESİ**

SERCAN DEDE

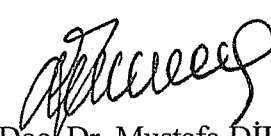
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Yahya Kemal AVŞAR danışmanlığında hazırlanan bu tez 06/08/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Yahya Kemal AVŞAR
Başkan


Yrd. Doç. Dr. Aysun ŞENER
Üye


Yrd. Doç. Dr. Mustafa DİDİN
Üye

Kod No: 855

Prof. Dr. Okan ŞENER
Enstitü Müdür V.

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 11800

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

06/08/2015

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Sercan DEDE

ÖZET

GELENEKSEL YÖNTEMLERLE LABORATUAR KOŞULLARINDA ÜRETİLEN BOĞMALARIN AROMA PROFİLİNİN VE GIDA GÜVENİLİRLİĞİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada Hatay yöresinde üretilen geleneksel bir ev yapımı içki olan boğma rakının yaş üzüm ve kuru incir kullanılarak geleneksel üretim tipine göre laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiş, son ürününün, uçucu bileşen kompozisyonu, aroma profili ve gıda güvenilirliği belirlenmiştir. Fermantasyon toprak küplerde (carra), distilasyon ise geleneksel bakır düzenekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uçucu bileşenlerin belirlenmesinde gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GK-KS), aroma aktif bileşenlerin belirlenmesinde gaz kromatografisi-olfaktometri cihazı (GK-O) kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre; boğma rakıların etil alkol miktarları, % hacim olarak, 40 ile 50 arasında; yoğunlukları 0,9309 ile 0,9488 g/cm³ arasında; uçar asit miktarları 5,8 ile 415,86 mg/100mL mA arasında bulunmuştur. Yapılan furfural tayinlerinde üzüm boğması örneklerinde furfurala rastlanmazken incir boğması örneklerinde furfural varlığı tespit edilmiştir. Analiz edilen yaş üzümünden üretilen boğmalarda 26, kuru incirden üretilen boğmalarda 45 olmak üzere toplamda 60'a yakın uçucu bileşen (23 ester, 18 terpen, 5 yüksek alkol, 4 aldehit, 3 fenol bileşiği, 1 primer alkol, 1 furan, 1 keton ve diğer bileşikler) belirlenmiştir. Koklama portunda, 30 aroma aktif bileşik tespit edilmiş ve bunların 21'i hem GK-KS ve GK-O de 9'u ise sadece GK-O de tespit edilmiştir.

2015, 61 sayfa

Anahtar Kelimler: Boğma rakı, kütle spektrometresi (KS), gaz kromatografisi (GK), olfaktometri (O), aroma

ABSTRACT

THE DETERMINATION OF AROMA PROFILE AND FOOD SECURITY OF BOGMA PRODUCED IN LABORATORY CONDITIONS USING TRADITIONAL METHODS

In this study, volatile compounds, the aroma profile and food safety aspects of bogma raki of Hatay province produced from fresh grape or dry fig and by the traditional methods were investigated. For this purpose, bogma raki was produced using clay pots for fermentation and a copper made for distillation. Volatile components were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), whereas aroma active compounds were determined by gas chromatography-olfactometry (GC-O).

According to the results; Bogma raki samples consisted of 40 to 50% (v/v) of ethanol, 5.8 and 415.86 mg/100mL mA of total volatile substances and had a density of 0.9309 and 0.9488 g/cm³. Furfural was not present in bogma raki samples from fresh grapes whereas but in samples of dry figs. Additionally, bogma from fresh grape had 26 and bogma from dry fig had 45 volatile compounds. In total, there were about 60 volatile components (23 esters, 18 terpenes, 5 higher alcohols, 4 aldehydes, 3 fenolic compounds, 1 primer alcohols, 1 furan, 1 ketone and other compounds) in GC-MS analysis. 30 volatile compounds were identified as aroma active compounds, of which, 9 were detected only at the sniffing port.

2015, 61 pages

Keywords: Bogma raki, mass spectrometry (MS), gas chromatography (GC), olfactometry (O), flavor

TEŞEKKÜR

Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan, araştırmalarım ve tezimin yazımı süresince yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Yahya Kemal AVŞAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Aysun ŞENER'e ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa DİDİN'e, üretim sürecinde bana sürekli yardım eden sevgili öğrencilerim Burak KURTOĞLU, Meriç BAŞTÜRK, Özgür HÜYÜKLÜ ve Rıza SEVER'e, gaz kromatografik analizlerin gerçekleştirilmesi aşamasında laboratuvarlarının kullanımlarına izin veren MKÜ merkezi araştırma ve geliştirme laboratuvarına (MARGEM), maddi destek veren MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (Proje No: 11800), Geleneksel Alkollü İçki Üreticileri Derneği'ne (GİSDER), Sayın Semir ÇANKAYA ve MAHO'nun Yeri restoran sahip ve çalışanlarına teşekkürlerimi borç bilirim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca maddî, manevî büyük fedakârlıklar yaparak benim bu noktaya gelmemi sağlayan başta büyük ağabeyim Mehmet Serkan DEDE olmak üzere tüm aileme ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	16
3.1. Materyal	16
3.1.1. Hammadde	16
3.1.2. Ekipman	16
3.2. Yöntem.....	16
3.2.1. Boğma Üretimi.....	16
3.2.2. Fermantasyon ve Damıtma	18
3.2.2.1. Fermantasyon Süreci	18
3.2.3.Genel Analizler	18
3.2.3.1. Yoğunluk.....	18
3.2.3.2. Alkol.....	18
3.2.3.3. Uçar Asit	19
3.2.3.4. Furfural.....	20
3.2.4. Kromatografik Analizler	20
3.2.4.1. Fermantasyonun Takibi.....	20
3.2.4.2. Uçucu Bileşiklerin Analizi.....	20
3.2.5. Gaz Kromatografisi – Olfaktometri Analizleri	21
3.2.5.1. Aroma Aktif Maddelerin Belirlenmesi	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	25
4.1. Fermantasyon Süresi, Metanol ve Etanol Oluşumu.....	25
4.2. Boğma Örneklerinin Uçucu Bileşenlerin Belirlenmesi.....	26
4.2.1. Metil alkol	38
4.2.2. Yüksek alkoller	40
4.2.3. Esterler	41
4.2.4. Karbonil bileşikleri	42
4.2.5. Uçucu fenoller.....	43
4.2.6. Terpenler	44
4.2.7. Diğer bileşikler.....	44
4.3. Boğma Örneklerinin Aroma Profiline Belirlenmesi.....	45
4.4. Boğmaların Genel Bileşimleri	47
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Tarsus/Mersin'de boğma distilasyon düzeneği (Anonim, 2015a).....	1
Şekil 1. 2. Adana'da boğma distilasyon düzeneği (Anonim, 2015b)	2
Şekil 1. 3. Zonguldak'ta bir üreticinin boğma üretim tezgâhı (Anonim, 2012)	2
Şekil 1. 4. Suriye'den (a) ve Bulgaristan'dan (b) rakı distilasyon düzenekleri (Anonim 2015c).....	3
Şekil 2. 1. Maya hücresinde yüksek alkol oluşumunun şematik gösterimi	8
Şekil 2. 2. Esterlerin biyokimyasal yolla oluşumu.....	9
Şekil 3. 1. Çalışmada kullanılan pafi üzüm örnekleri ve fermantasyon küpü (a), kuru incir örnekleri (b)	16
Şekil 3. 2. Çalışmada kullanılan ev yapımı bakır damıtma kazanı	17
Şekil 3. 3. Boğma üretim akış şeması	19
Şekil 3. 4. Çalışmada kullanılan gaz kromatografisi - kütle spektrometresi (Agilent 6890)	21
Şekil 3. 5. Gaz kromatografisi-olfaktometri cihazında koklama işlemi.....	22
Şekil 3. 6. Gaz kromatografisi-olfaktometri cihazı.....	22
Şekil 3. 7. Tepe boşluğu - Katı faz mikro ekstraksiyon düzeneği (TB-KFME)	23
Şekil 4. 1. Üzüm mayşesi etil alkol oluşumu	25
Şekil 4. 2. Kuru incir mayşesi etil alkol oluşumu	25
Şekil 4. 3. Üzüm ve kuru incir mayşesi metil alkol oluşum grafiği.....	26
Şekil 4. 4. Üzüm boğması örneklerinin GK-KS'e direkt enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram örneği.....	28
Şekil 4. 5. İncir boğması örneklerinin GK-KS'e direkt enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram örneği	28
Şekil 4. 6. Üzüm boğması örneklerin TB-KFME tekniği ile GK-KS'e enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatogram örneği.....	29
Şekil 4. 7. İncir boğması örneklerin TB-KFME tekniği ile GK-KS'e enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatogram örneği.....	29
Şekil 4. 8. Boğmaların etil alkol miktarları.....	51
Şekil 4. 9. Boğmaların yoğunlukları	51
Şekil 4. 10. Boğmaların uçar asit miktarları	52
Şekil 4. 11. Kimyasal yolla furfural tayini	53
Şekil 4. 12. Boğmaların uçar asit ve etil alkol miktarları	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1 Etil alkol, metil alkol ve bazı uçucu bileşenlerin toksisiteleri (Anonim, 2005b).....	14
Çizelge 4. 1. Üzüm ve incir boğmalarının direkt enjeksiyon (DI) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin yüzde oranları	30
Çizelge 4. 2. Üzüm ve incir boğmalarının direkt enjeksiyon (DI) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin karekök alanları.....	31
Çizelge 4. 3. Üzüm ve İncir boğmalarının tepe boşluğu-katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin yüzde oranları	32
Çizelge 4. 4. Üzüm ve İncir boğmalarının tepe boşluğu-katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin karekök alanları	35
Çizelge 4. 5. Boğmaların genel bileşimleri.....	47
Çizelge 4. 6. Üzüm ve İncir boğmalarının DI ile GK-O cihazında saptanan aroma aktif bileşiklerin, koku tanımı, RI ve AEDA sonuçları	48
Çizelge 4. 7. Üzüm ve İncir boğmalarının TB-KFME tekniği ile GK-O cihazında saptanan aroma-aktif bileşiklerin, koku tanımı, RI ve AEDA sonuçları.....	49

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

AEDA	: Aroma Ekstraksiyon Dilüsyon Analizi
AID	: Alev İyonizasyon Dedektörü (Flame Ionization Detector)
DI	: Direk Enjeksiyon (Direct Injection)
DMTS	: Dimetil trisülfid
FDF	: Flavor Dilüsyon Faktörü
GK	: Gaz Kromatografisi
KS	: Kütle Spektrometresi
mA	: Mutlak Alkol
mid-IR	: mid-infrared
O	: Olfaktometri
RM	: Referans madde
RI	: Alıkonma Zamanı (Retention Index)
KFME	: Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (Solid Phase Micro Extraction)
T	: Tentatif
TAPDK	: Tütün ve Alkol Piyasası Düzenleme Kurulu
TB	: Tepe Boşluğu (Head Space)
TBA	: Temel Bileşen Analizi
TDK	: Türk Dil Kurumu

1. GİRİŞ

“Boğma” ya da “boğma rakı”; ülkemiz de dâhil olmak üzere Balkanlardan Ortadoğuya kadar (Şekil 1. 1, 1. 2, 1. 3 ve 1. 4) uzun yıllardan beri geleneksel yöntemlerle ev tipi üretilen damıtık bir alkollü içkidir (Zat, 2013). Türk Dil Kurumu tarafından; incir, dut, kuru üzümün mayalandıktan sonra ilkel araçlarla damıtılmasıyla elde edilen, alkol derecesi yüksek bir rakı türü olarak tanımlanmaktadır (TDK, 2015).

Boğma, fermantasyona terk edilen çeşitli şekerli hammaddelerin, basit düzeneklerde, bir veya daha çok kez damıtılması ile elde edilmektedir. Belirtilen yörelerde oldukça fazla tüketilen boğmanın, elde ediliş şekli, sağlık açısından sakıncalı olabilecek (özellikle metil alkol vb.) maddeleri fazla miktarda içermesi olasığını gündemde tutmaktadır. Ülkemizde boğmanın bileşimi üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır (Fidan ve ark., 1996; Anlı ve ark., 2007; Bulur, 2010).



Şekil 1. 1. Tarsus/Mersin'de boğma distilasyon düzeneği (Anonim, 2015a)

Boğma, Türkiye'nin milli içkisi rakının atası kabul edilmektedir. Ancak bu içkinin içeriği önemli sağlık sorunlarına neden olduğu için Türk Rakısı'nın üretimi 01.06.1926 tarihinde yürürlüğe giren 790 sayılı yasa ile devlet tekeline alınmıştır. Bu sayede rakı, bir Türk içkisi olma karakterini ve tarıma dayalı bir sanayi kolu olma özelliğini Cumhuriyet döneminde kazanmıştır.

Tekel, sağlık açısından zararlı gördüğü boğma'nın daha uygun şartlarda üretimi için önce Mersin'de bir boğma imalathanesi kurmuştur. Bu tesis daha sonra 1934'te

Adana'ya taşınmıştır. Halkın Yeni Rakı'yı tercih etmeye başladığı ve satışların durduğu gerekçesiyle 1935'te kapatılmıştır (Anonim, 1998; Anonim, 2010).



Şekil 1. 2. Adana'da boğma distilasyon düzeneği (Anonim, 2015b)



Şekil 1. 3. Zonguldak'ta bir üreticinin boğma üretim tezgâhı (Anonim, 2012)

Türkiye’ de, Rakı üretimi, 1943’ten 2003 yılına kadar Tekel, daha sonrasında TAPDK’ ya bağlı modern damıtma sistemlerine sahip resmi şirketler tarafından yapılmaktadır. Ancak, İç ve Güney Anadolu’nun bazı kısımlarında, boğma adı verilen ev tipi damıtık alkollü içkinin üretimi hala varlığını sürdürmektedir (Cabaroğlu ve Yılmaztekin, 2011). Özellikle Adana, Mersin, Hatay, Gaziantep ve Kahramanmaraş çevrelerinde kaçak olarak ve miktarı kesin olarak belirlenememekle beraber, önemli düzeylerde üretimi yapıldığı bilinmektedir (Öncü ve ark., 2002; Gözen, 2005; Bulur, 2010).

Boğma üretimi, genel hatlarıyla Türk Rakısı ile benzerlikler göstermektedir. “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği” ne göre Türk rakısı, yalnızca suma veya tarımsal kökenli etil alkolle karıştırılmış sumanın 5.000 litre veya daha küçük hacimli geleneksel bakır imbiklerde anason tohumu ile ikinci kez damıtılmasıyla

Türkiye’de üretilen ve alkol oranı %45-50 arasında değişen distile alkollü bir içkidir. Üründeki toplam alkolün %65’i şumadır. Hazırlanmasında rafine beyaz şeker kullanılır ve şeker miktarı en fazla 10 g/l’dir (Anonim, 2005a).



Şekil 1. 4. Suriye'den (a) ve Bulgaristan'dan (b) rakı distilasyon düzenekleri (Anonim 2015c)

Bugün Türkiye’den başka Balkan ülkeleri, Lübnan, Fransa, Yunanistan, İtalya ve İspanya gibi birçok ülkede “Türk rakısı benzeri ürünler” üretilmekte ve arak, pastis, uzo, sambuca ve anis olarak farklı isimlerle tüketime sunulmaktadırlar. Rakıya en çok benzeyen içkilerden uzo, fermantasyon yoluyla elde edilen tarımsal kökenli etil alkolün, anason tohumu ve rezene ile damıtılması sonucu elde edilir. Akdeniz kökenli bir içki olan pastis ise, Fransa’nın güneyinde çok popüler olan ve ön içki olarak tüketilen anason aromalı alkollü içkidir. Balkan ülkelerinde de erik, kiraz, dut gibi meyvelerden damıtık alkollü içkiler yapılmaktadır. Diğer yandan, Kıbrıs ve Almanya’da “löwenmilch” (Aslan Sütü) veya farklı adlar altında damıtık içkiler üretilmekte ve bazıları kaçak yollarla ülkemize girmektedir (Zat, 2013).

Son yıllarda sıkça duyulan “sahte içki zehirlenmeleri ve ölümlü sonuçları” nedeniyle kayıtsız ve ticari amaçlı üretimlere yasak getirilmiş (ev tipi üretimlerde maksimum 350 litre üretim hariç) ve bu alanda faaliyet gösteren yerlere denetim ve kontroller artmıştır. Bu tür ürünlerin üretiminin oldukça dağınık, küçük çaplı ve kontrolsüz olması halk sağlığı açısından kaygıları artırmaktadır. Bu durum, bütün yasaklara rağmen geleneksel olarak üretilen bu içkinin bileşenlerinin belirlenmesi gereğini ortaya koymaktadır.

Boğma, rakı benzeri damıtık bir alkollü içki olduğu için kalitesini belirleyen temel unsurlar yine rakıda olduğu gibi uçucu bileşiklerdir. Bunlar etanol, metanol, diğer uçucu bileşikler ve anasondan gelen eterik yağlar olmak üzere 4 grup altında toplanabilir. Uçucu bileşiklerin miktarları ve birbirlerine oranları alkollü içkilere karakteristik tat ve kokularını kazandırmakta ve aralarındaki ilişki kaliteyi etkilemektedir. Alkollü mayşenin damıtılması ile etil alkolle birlikte uçucu bileşikler damıtığa geçmekte ve bu bileşiklerin konsantrasyonları son üründe artmaktadır (Özkandan, 2009).

Bu bileşiklerin büyük bir kısmı belirli bir dozun üzerinde toksik ve sağlığa zararlı maddelerdir. Bunlardan en tehlikelisi metanol olup aşırı dozda alındığında körlüğe, zehirlenme ve ölümlere neden olur. Bu nedenle son üründe bu bileşiklerin miktarları sağlık açısından güvenli kabul edilen limitlerde tutulmalıdır (Özkandan, 2009). Üretim sırasında damıtma işlemiyle, bu bileşiklerin kaynama noktalarının farklı olmasından yararlanılarak, bileşiklerin birbirlerinden ayrılmasına çalışılır. Bu amaçla damıtık baş, orta ve son ürün olarak adlandırılan 3 fraksiyona ayrılır (Bulur, 2010).

Sanayi tipi üretimlerde baş-orta-son ayrımları özenle yapılırken ev tipi üretimlerde bu gibi ayrımlara özen gösterilmemesi veya bilgi yetersizliği nedeniyle üretilen damıtık alkollü içkilerinin bir kısım bileşenleri olması gereken limitlerin dışına çıkmakta ve sağlığa zararlı etkileri kişilerin ölümüne dahi yol açabilmektedir.

Yapılacak olan bu çalışmanın amacı; ev tipi üretilen damıtık bir alkollü içki olan boğmanın laboratuvar koşullarında geleneksel olarak üretimi gerçekleştirilerek, uçucu bileşenleri kompozisyonunu, aroma profilini, kalite ve güvenilirlik açısından gıda mevzuatına ve halk sağlığına uygunluğunu belirlemektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

Aktan (1983), metil alkol zehirlenmelerinin belirtileri olarak kalp ve kas zayıflaması, kramp, titreme nöbeti, görme zayıflıkları ve körlük, görme sinirlerinde iltihaplanmalar olabileceğini açıklamışlardır.

Kontominas (1986), yaptığı çalışmada; Yunanistan'ın en popüler damıtık alkollü içkisi olan uzonun karakteristik aromasını ve lezzetini anason çekirdeğinin başlıca bileşeni olan anetolün oluşturduğunu belirlemiş ve çalışmasında iki farklı uzo örneğini uçucu bileşikler bakımından incelemiştir. Araştırmacı örnekleri freon 11 ile ekstrakte etmiş ve daha sonra elde ettiği ekstraktı konsantre ettikten sonra uçucu bileşikler gaz kromatografisi ile belirlemiştir. Araştırmacı birinci örneğin alkol içeriğini %42 (h/h), etil asetat içeriğini iz miktarda, estragol ve anetol içeriğini ise sırasıyla toplam uçucu bileşiklerin %1.66'sı ve %93.18'i olarak belirlerken, diğer örnekte ise alkol içeriğini %46 (h/h), etil asetatı iz miktarda, estragol ve anetolü ise toplam uçucu bileşiklerin %1.06'sı ve %95.90'ı olarak tespit etmiş ve bu farklılıkların kullanılan materyalin hem kalitesinin hem de miktarının farklılığından kaynaklandığını belirtmiştir.

Kılıç (1990), Eşitlik (2.1)'de görüldüğü gibi 1 molekül glikozun mayalarla fermantasyonu sonucu 2 molekül etil alkol, 2 molekül karbondioksit ve 28.2 kcal ısı açığa çıktığını açıklamıştır. Etil alkol fermantasyonu denklemi aşağıda verilmiştir



Glikozun mayalar tarafından fermantasyonu, Şekil 2. 1'de gösterildiği gibi FDP (Fruktoz di fosfat) yolu üzerinden gerçekleşmektedir. Glikoz, önce glikoliz yolu üzerinden pirüvik asite dönüşür. Pirüvatın etanole dönüşümünde iki aşama bulunmaktadır. Başta, pirüvatdekarboksilaz enzimi aracılığıyla ve TPP (Tiamin pirofosfat)'ın da reaksiyona katılmasıyla asetaldehite dekarboksilize olur. Sonra

asetaldehit alkoldehidrogenaz enzimi ve NADH₂'nin koenzim olarak vazife görmesiyle etil alkole redükte olmaktadır.

Nykanen ve Nykanen (1991) distile alkollü içkilerde tat ve kokudan sorumlu tüm bileşenlerin uçucu bileşenler içinde yer alan aroma aktif bileşenler olduğunu ifade etmişlerdir. Aroma ve bunun kimyasal kompozisyonunun, içkilerin karakteristik özellikleri olarak açıklayarak, kullanılan hammadde ve üretim sürecine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Distile alkollü içkilerde üretim aşamalarını genel olarak, parçalama, fermantasyon, damıtma ve olgunlaştırmadır. Her aşamanın aroma üzerinde olası bir etkisi bulunsu da asıl aroma oluşumu, üretimin en başlarında parçalama aşamasında başlamaktadır. Bu aşamada birçok kimyasal ve biyokimyasal reaksiyon, polisakkaritlerin degradasyonundan sorumlu enzimler ve de heksozların fermente olmasını sağlayan mayalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Spontane olarak gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu oluşan uçucu bileşenler, distilasyon sırasında etil alkolle beraber uçarak damıtıkta yer almakta ve son ürünlerdeki aroma profilinin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır.

Yavaş ve Rapp (1991), bazı ticari rakılarda estragol, cis-anetol, öjenol, isoöjenol, metil öjenol ve trans-anetol bileşiklerini tanımlamış, ancak miktarlarıyla ilgili bilgi vermemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, rakılarda bisabolen, limonen, linalol, p-simen ve zingiberen bileşiklerini tanımlamışlar, ancak miktar tespiti yapmamışlardır.

Fidan ve Şahin (1993), yaptıkları çalışmada, anason aromalı distile alkollü içkilerin aromatize edilmesinde esas rol oynayan anason eteri yağı, başlıca iki izomer bileşikten anetol (p-methoxyprophenyl benzene) ve estragol (p-allyl anisole/methylchavicol)'den oluştuğunu ifade etmişlerdir. Araştırmacılara göre, eteri yağda bulunan diğer bileşikler ise içkilerde ya iz miktarlarda bulunur ya da hiç bulunmazlar. Bu bileşikler saf anason kokusunda ve yoğun tatlı birer aroma sağlarlar. Rakı yapımında anason tohumları kullanılır. Kullanılan miktar, rakı çeşidine, anasonun kalitesine göre değişmekte olup, %6–10 arasındadır.

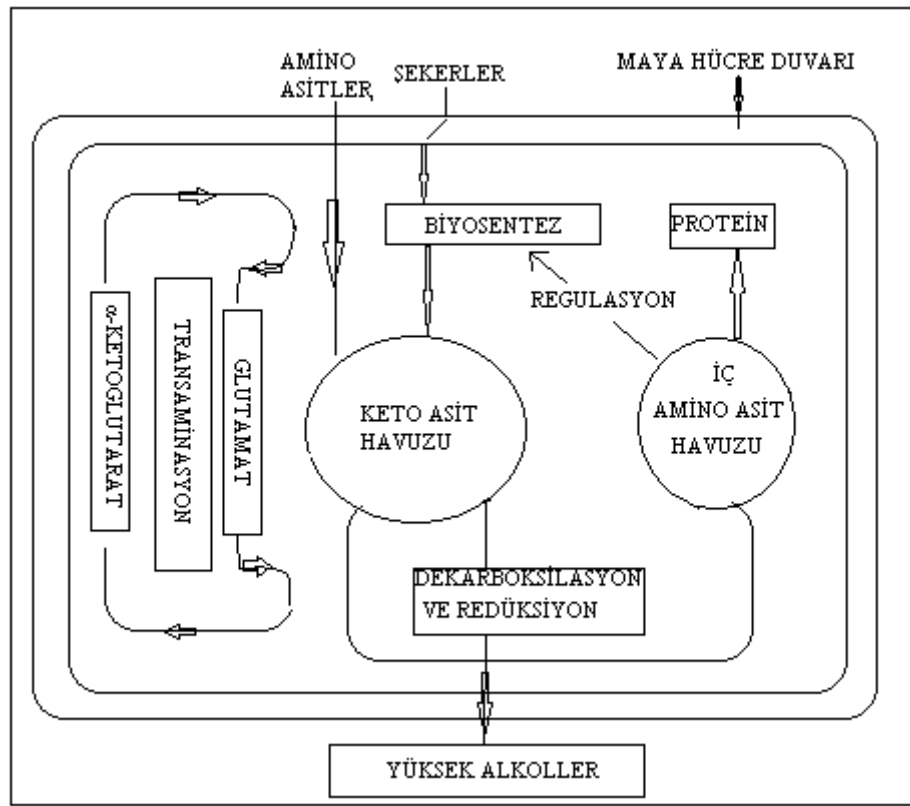
Koçak (1993), piyasadan temin edilen şarap, bazı yüksek alkollü içkiler ve laboratuvar koşullarındaki rakı üretiminde destilasyonun çeşitli aşamalarından alınan örneklerde metil alkol ve yüksek alkol analizlerini yapmıştır. Direkt enjeksiyon (DI) yöntemini kullanarak gaz kromatografisinde (GK) analiz edilen örneklerde; metil alkol düzeylerinin 9-665 ppm, yüksek alkol düzeylerinin ise 10-1924 ppm olduklarını

saptamıştır. Laboratuvar koşullarında üretilen rakı örneğinde metil alkol oranı 450 ppm, toplam yüksek alkollerin oranı ise 437 ppm olarak belirlenmiştir. Araştırmacı, çalışmada, örnekleri kaynama noktalarına kadar ısıtarak ısıtılmayan örneklerle karşılaştırılmış metil alkol oranında %48'lik bir azalma olduğu gözlemlemiştir. Ayrıca damıtmanın önemini belirlemek amacıyla %96'lık melas alkolünün damıtılmasında farklı aşamalardan aldığı örneklerle yaptığı analizlerde metil alkol oranının giderek azaldığını tespit etmiştir.

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

Fidan ve ark. (1996), Tekel tarafından üretilen 22 adet ticari rakı ve halk arasında boğma olarak bilinen ve ev tipi olarak üretilen 8 adet damıtık alkollü içki örneğinde metil alkol miktarlarını belirlemişlerdir. Tekel'in ürettiği rakıda metil alkol miktarı açısından bir farklılık saptanmazken; ev tipi içkilerde, 31.99-307.47 g/hL mA değerleri arasında olduğunu saptamışlardır. Sonuç olarak, ev tipi damıtık alkollü içkilerde metil alkol miktarının fazla olduğunu ve değişkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir. Metanolün bu olumsuzlukları göz önünde tutularak distile alkollü içkilerin üretiminde damıtma işleminde baş, orta ve son ürünün bilinçli bir şekilde ayrılması gerektiğini, aksi takdirde metanol baş üründen orta ürüne geçmekte ve ölümlere dahi yol açabilen sakıncalar ortaya çıkarabileceğini vurgulamışlardır. Bir diğer taraftan hammaddesi meyve olan distile alkollü içkilerin içerdiği hacmen % 0.3–0.9 oranındaki metanol, bu içkinin gerçek olduğunu gösterdiğini belirten araştırmacılar, bu değerlerin altında metanol saptanması halinde mayşeye ya şeker katılmış ya da başka kaynaklı alkol kullanılmış olabileceğini belirtmişlerdir.

Erten ve Canbaş (2003),’ın yaptıkları çalışmaya göre, alkollü içkilerde en fazla miktarda bulunan aroma maddeleri yüksek alkoller (füzel yağları) dir. Füzel denmesinin sebebi, bu alkollerin yanık tat ve kokuya sahip olmasıdır. Yüksek alkoller (başlıcaları: n-propanol, izobutanol (2-metilpropanol), 2-metilbutanol (aktif amil alkol), 3-metilbutanol (izoamil alkol), hekzanol ve 2-feniletanol), mayalar tarafından ehrlich (aminoasit varlığında aminoasitlerden) ve biyosentez (aminoasit ortamda bulunmadığında şekerlerden) yolu ile üretilmektedir ve kaynama noktalarının yüksek olmasından dolayı son üründe bulunmaktadır.



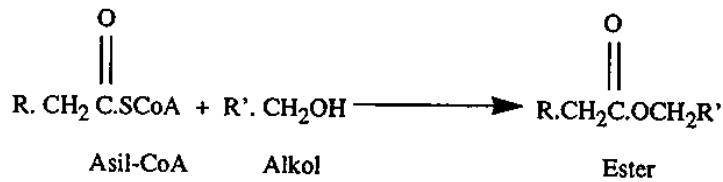
Şekil 2. 1. Maya hücresinde yüksek alkol oluşumunun şematik gösterimi

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

Wang ve ark. (2004), alkollü içkilerdeki metil alkol miktarının GK ile megapor kolon kullanılarak (CP-Wax 58 CB-30m x 0.53mm x 1.5µm) hızlı ve kolaylıkla belirlenebileceğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar metanolün vücuda alınması durumunda formaldehit ve formik asit gibi yüksek toksisiteye sahip bileşiklere

dönüşmesinden dolayı alkollü içkilerdeki miktarlarının oldukça önemli olduğunu ve akut zehirlenme derecesine göre sırasıyla baş dönmesi, halsizlik, mide bulanması, kusma, bulanık görme, körlük ve ölüme neden olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca metanolün ucuz ve kolay elde edilebilir olması nedeniyle alkollü içki sanayinde kullanıldığını bildirmişlerdir.

Soufleros ve ark. (2004), dutun fermantasyonuyla elde edilen damıtık alkollü bir Yunan içkisi olan “mouro” üzerine yaptıkları araştırmada; alkol, ester ve yağ asidi içeriklerini GK ile incelemişlerdir. Araştırmada yüksek alkoller, etil asetat ve asetaldehit iç standart yöntemine göre direkt enjeksiyonla analiz edilmiş ve “mouro” metanol ve diğer toksik bileşikler bakımından insan sağlığına zararsız bulunmuştur. Araştırmacılar yüksek konsantrasyonlarda damıtığın kalitesini olumsuz etkileyen bileşiklerden metanolü 107-198 g/hL mA, asetaldehiti 21-79.4 g/hL mA ve etilasetatı 6.2-1031.7 g/hL mA düzeylerinde bulmuşlar ve bu değerlerin yasal limitlerin altında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca mouro'nun yüksek alkoller içeriği bakımından istenilen konsantrasyonlarda bulunduğunu bildirmişler ve sonuç olarak da mouro'nun uçucu bileşikler ve kalite bakımından standart bir ürün olduğuna karar vermişlerdir. Araştırmacılar ayrıca distile alkollü içkilerdeki en geniş grup aroma bileşenleri, esterler olduğunu ve içkilerdeki miktarları ve algılanan kokuları açısından büyük öneme sahip olduklarını ifade etmişlerdir.. Açıklamada adı geçen esterlerin, (etil asetat, izoamilasetat (3metil-butilasetat), izobutilasetat (2-metilpropilasetat), hekzil asetat, etil hekzanoat (etil kaproat), etil oktanoat (etil kaprilat), etil dekanat (etil kaprat), ve 2-fenil asetat), kimyasal veya çoğunlukla biyokimyasal yolla üretildiğini ve de alkollü içkilere meyvemsi ve çiçeksi tat ve koku vermekte olup içkinin kalitesi üzerine belirleyici etkisi olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 2. 2. Esterlerin biyokimyasal yolla oluşumu

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

bileşeni olan trans-anetol ve estragol oranının %78.63-95.21 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Avrupa Birliği Yüksek Alkollü İçkiler Standardı(2004)'na göre ise metanol miktarı şaraptan elde edilen damıtık alkolde 200 g/hL mA' yı, üzüm cibesinden elde edilen damıtık alkolde 1000 g/hL mA'yı geçmemelidir.

Apostolopoulou ve ark. (2005), ortaya koydukları çalışmada: damıtık alkollü içkilerde bulunan metanol, fermantasyon boyunca pektolitik enzimler vasıtasıyla pektinden metoksil grubunun hidrolize olması sonucunda oluştuğunu ifade etmişlerdir. Distile alkollü geleneksel yunan içkisi tsipouronun ticari olarak ve ev tipi olarak üretilen örneklerini kullanmışlardır. Daha çok kabukta ve çekirdekte lokalize olmuş olan pektin, alkol üretimi sırasında kuru üzüm ve yaş üzüm cibreleri ile birlikte fermantasyona tabi tutulduklarından; kabuk çekirdek ve sapta bulunan çözünabilir pektik maddeler sırada serbest hale geçer ve pektolitik enzimler tarafından hidrolize edilerek metil alkolün oluşmasına neden olmaktadır. Araştırmacılar, bu nedenle damıtıktaki metanol miktarının, ekstraksiyon süresi ve uygulanan işlemlerle yakından ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır. GK analizleriyle asetaldehit, metanol, etilasetat gibi önemli uçucu bileşenleri tespit etmişler ve benzer damıtık alkollerle sonuçları karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, evlerde üretilen tsipourolarda bileşiklerinin çoğunun yüksek konsantrasyonlarda olduğunu saptamışlar, metil alkol içeriklerinin kabul edilebilir limitlerin çok üzerinde olduğunu ve içkilerde belirlenen furfural miktarının oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Merck Güvenlik Bilgi Formu (2005)' nda yapılan açıklamaya göre, metil alkol, toksik ve sağlığa zararlı bir maddedir. Aşırı dozda alındığında körlüğe ve hatta ölümlere neden olmaktadır. Öldürücü doz olarak 50-75 g verilmekte ise de 11.5 g' da dahi ölümcül sonuçlar saptanmıştır. Metanol, vücutta önce formaldehite okside olur ve sonra formik aside dönüşür. Bu şekilde, kanın ve doku sıvısının bikarbonat oranını düşürerek aşırı oksitlenmesine yol açar ve asitliğin yükselmesiyle de hücre fonksiyonu bozulur, merkezi sinir sistemi etkilenir ve aşırı durumlarda ölüme kadar gider.

Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği(2005)'ne göre; rakıda metanol miktarı hacmen % 100 alkolün hektolitresinde 150 gramdan fazla olmamalıdır.

Soufleros ve ark. (2005), koumaria meyvesinden elde edilen, anason eteri yağıyla aromatize edilen, geleneksel bir yunan damıtık alkollü içkisi olan "koumaro" üzerine

yaptıkları çalışmada; topladıkları 19 koumaro örneğini GK ile bazı uçucu bileşikler bakımından karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar örneklerin alkol içeriklerini hacim olarak %21-49.9, metanol içeriklerini 88.9-1152 g/hL mA arasında değiştiğini bildirmişler ve iki örnekte metanol miktarının Avrupa Birliği yasal limiti olan 1000 g/hL mA düzeyinin üzerinde bulunduğuna dikkat çekmişlerdir. Örneklerin yüksek alkol içeriklerinin ise yasal limit olan 140 g/hL mA düzeyinin altında bulunduğunu belirlemişlerdir. Bunun yanında, sağlık açısından tehlikeli olabilen ve ürünün duyuşal özelliklerini olumsuz etkileyen estragol, asetaldehit ve etilasetat gibi bileşiklerin limit değerlerinin altında bulunduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, sonuç olarak, örnekler arasında alkol ve uçucu bileşikler bakımından farklılıklar olduğuna değinmişler ve bu sonuçlara göre koumaronun bu özellikler bakımından standardize edilmesi gerektiğine karar vermişlerdir.

Tabanca ve ark. (2006), Türkiye'nin farklı bölgelerinden pimpinella türleri toplayarak, limonen, geyren, β -elemen, zingiberen, β -bisabolen, p-simen, γ -himachalen, α -kopaen, linalol gibi bileşikleri tespit ettiklerini ifade etmişlerdir. Rakılarda tanımlanan terpen bileşikleri önceki çalışmalarda tanımlanan bileşiklerle benzerlik göstermiştir.

Jurado ve ark. (2007), patis, sambuca, anis ve rakı gibi anasonlu alkollü içkilerin uçucu bileşenlerini tepe boşluğu-katı faz mikro ekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile GK-KS cihazını kullanarak tespit etmişlerdir. Çalışmada tüm örneklerde trans-anetol oranının % 41.22-98, cis-anetol oranının % 0.77-18.65 ve estragol oranının % 0.1-17.96 arasında olduğunu ancak anis ve rakıda bunlara ek olarak γ -himachalene oranının % 0.1-17.96 ve α -himachalene oranının % 0-4.8 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, KFME yöntemiyle anis ve rakıda β -elemen, β -bisabolen, limonen, p-simen, γ -himachalen ve zingiberen, bileşiklerini tanımlamış ve bu bileşiklerin % oran olarak dağılımını hesaplamışlardır.

Koca (2007), rakıya karakteristik tat ve kokusunu veren anason yağının etken maddesi olan anetol miktarını ve başta metil alkol olmak üzere diğer uçucu bileşenlerin miktarlarını belirleyerek, ülkemizde üretilen rakıların Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne uygunluğunun saptanması üzerine bir araştırma yapmıştır. Araştırmada, Türkiye'de 4 farklı firmanın ürettiği on bir rakı markasının etil alkol, metil alkol, trans-anetol basta olmak üzere diğer uçucu bileşikleri (asetaldehit, etil asetat, metil asetat, metil alkol, 1-propanol, iso-bütanol, 1-bütanol, iso-amil alkol, n-amilalkol,

trans-anetol) gaz kromatografisi-alev iyonizasyon detektörü (GK-AID) kullanılarak tespit edilmiştir. Araştırma sonucunda; 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 olduğu görülerek örneklerin Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne uygun olduğu ortaya koyulmuştur.

Euardo ve ark. (2008), cachaça, rom ve viskide bulunan esterlerin nicel ve nitel analizlerini yapmak için GK-KS cihazında DI yöntemini kullanmışlardır. Bulunma limiti (LOD), 29 (etil hekzanoat) ile 530 (etil asetat) µg/L bulunurken, tekrarlarda standart sapmayı % 0.774 (etil hekzanoat) ile % 5.05 (izoamil oktanoat) olarak belirlemişlerdir. Doğruluk için göreceli standart sapma (SS) değerleri özellikle etil bütirat ve etil asetat için % 90.3 ile 98.5 arasında değiştiğini; etil asetatın majör bileşen olduğunu (ortalama (ORT) 22.6 mg/100mL mA) ifade etmişlerdir.

Bulur (2010), Çukurova yöresinde ev tipi olarak üretilen 50 farklı boğma örneğinin uçucu bileşenlerini GK kullanarak belirlemiş, örneklerin birçoğunun alkol miktarları, uçar asit miktarları, yüksek alkoller, esterler ve metanol içeriği bakımından Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği' ne uygun olmadıklarını belirtmiştir. Araştırmacı, ayrıca uçucu bileşen olarak, asetaldehit, asetal, metil asetat, etil asetat, metil alkol, 2- bütanol, n-propanol, izobütanol, izo amilasetat, n-bütanol, aktif amil alkol ve izoamil alkol olmak üzere toplam 12 adet uçucu bileşik bulunduğunu ve en önemli karbonilli bileşiğin asetaldehit (14.40 g/hL mA) olduğunu ifade etmiştir. Araştırmacı ayrıca örneklerin bazılarında furfural bulunduğunu belirtmiştir. Alkollü içkilerde metanolün yanında, yüksek alkoller de sağlık açısından önemli bileşikler olup fazla miktarlarda alındıklarında toksik etkileri de önemli düzeyde artmaktadır. Esterler ve aldehytlerde de belirli dozların üzerinde toksik etki görülmektedir. Çizelge 2. 1'de etil alkol, metil alkol ve bazı uçucu bileşiklerin toksisiteleri verilmiştir.

Gözlekçi ve ark. (2011), araştırmalarında aldehytlerin incir aroması üzerindeki etkilerini ortaya koyarak, 2-furankarboksaldehit, 5-metilhidroksi benzaldehit ve furfuralın aromadan sorumlu temel uçucu bileşenler arasında yer aldığını ifade etmişlerdir. Araştırmacılar, terpenlerin incir aroması üzerindeki etkilerini ortaya

koyarak, beta-caryophyllene'in kabuk ve posada en çok bulunan aromatik bileşen olduğunu, ayrıca germacrene, alfa-curcumene, beta-bisabolen ve beta-sesquifelandrenin aromadan sorumlu temel uçucu bileşenler arasında yer aldığını ifade etmişlerdir.

Karadeniz ve Birincioğlu (2011), Trabzon'da metil alkol zehirlenmeleri üzerine yaptıkları bir araştırmada, 1998-2008 yılları arasında 4492 otopsinin 13 ünde (% 0,3) metil alkol zehirlenmelerine rastladıklarını belirtmişlerdir. Yaşları 25-62 arasında değişen bu vakaların kanlarındaki metil alkol konsantrasyonun 15-482mg/dL olduğunu, bu zehirlenmelerin 6'sının rakı, geri kalanların ise kolonya tüketiminden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar, metil alkol zararlarına karşı kamusal eğitim, üretici ve satış yerlerinde rutin kontroller ve metil alkolün yasak üretimi için gerekli yasal düzenlemelerin sağlanarak ölümlerin önlenebileceğini/azalabileceğini ifade etmişlerdir.

Mujic ve ark. (2012), kuru incirdeki aromaları belirlemeye çalışmışlardır. Araştırmacılar, etil asetatın kuru incirde en çok bulunan ester olduğunu ifade etmişlerdir. Araştırmada, t-2-c-6-nonadienal'ın serbest yağ asitlerinin oksidatif degradasyonu ile oluştuğunu ifade etmişlerdir. T-2-C-6-nonadienal, alkollü içkiye hıyar ve karpuz aroması vermektedir. Ayrıca araştırmacılar, bir keton olan asetoinin (3-hydroxy-2-butanon) kuru incirde en çok bulunan aroma bileşeni olduğunu ifade etmişlerdir. Asetoin alkollü içkiye tereyağı kokusu vermektedir.

Güven (2013), son üründe fark edilebilir parmak izi ile sonuçlanan damıtma pratiği ve hammaddeleri (üzüm ve kuru üzüm) belirlemek için 14 ticari rakı örneğini kimyasal olarak analiz edip, geleneksel yöntemlere göre üretilmiş 2 distile örnekle karşılaştırmıştır. Araştırmacı, örnekleri GK kullanarak trans-anetol, metanol, etanol, yüksek alkoller ve diğer uçucu bileşenleri yönünden karşılaştırmıştır. Araştırma sonucunda yapılan temel bileşen analizi (TBA); geleneksel ve aromalı rakı ürünleri arasındaki farklılık için kemometrik analizlerin kullanılabileceğini göstermiştir.

Yücesoy ve Özen (2013), 34 anasonlu distile alkollü içki üzerinde yaptıkları kimlik doğrulama araştırmasında kemometrik tekniklerle mid-infrared (mid-IR) spektroskopiyi kombin ederek metanollü rakı seyreltiklerinde belirleme ve ölçme çalışması yapmış; metanollü ve saf rakıların TBA ile ayırt edilmesini amaçlamışlardır.

Çizelge 2. 1 Etil alkol, metil alkol ve bazı uçucu bileşenlerin toksisiteleri
(Anonim, 2005b)

Bileşik	
Etil Alkol	LC ₅₀ (teneffüs etme, sıçan)>800mg/1/4 s. LD ₅₀ (dermal, tavşan)>20000mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan)>6200mg/kg
Asetaldehit	LC ₅₀ (teneffüs etme, sıçan)>24mg/1/4 s. LD ₅₀ (oral, sıçan)>661mg/kg
Asetal	LD ₅₀ (dermal, tavşan):5000mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan):4570mg/kg
Metil Asetat	LC ₅₀ (teneffüs etme, sıçan):16000mg/1/4 s. LD ₅₀ (dermal, tavşan)>2000mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan)>5000mg/kg
Etil Asetat	LC ₅₀ (teneffüs etme, sıçan):1600mg/1/4 s. LD ₅₀ (dermal, tavşan):18000mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan):5620mg/kg
Metil Alkol	LC ₅₀ (teneffüs etme, sıçan):64000 ppm (V)/4 s. LD ₅₀ (dermal, tavşan):5628mg/kg LDL ₀ (oral, insan):143mg/kg
N-Propanol	LC ₅₀ (teneffüs etme, sıçan)>34mg/1/4 s. LD ₅₀ (dermal, tavşan):4000mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan):1870mg/kg LDL ₀ (oral, insan):5700mg/kg
2-Butanol	LD ₅₀ (dermal, tavşan)>2000mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan):6480mg/kg
İzobutanol	LC ₅₀ (teneffüs etme, sıçan)>24mg/1/4 s. LD ₅₀ (dermal, tavşan):2000mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan):2830mg/kg
N-Butanol	LC ₅₀ (teneffüs etme, sıçan)>18mg/1/4 s. LCL ₀ (dermal, tavşan):2,5mg/100ml LD ₅₀ (oral, sıçan):3400mg/kg LD ₅₀ (oral, insan):790mg/kg
2-Metil-1-Butanol	LD ₅₀ (dermal, tavşan)>2900mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan)>4170mg/kg
3-Metil-1-Butanol	LD ₅₀ (dermal, tavşan)>3000mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan)>5000mg/kg
İzoamil Asetat	LD ₅₀ (dermal, tavşan):7422mg/kg LD ₅₀ (oral, sıçan)>5000mg/kg

LD₅₀: Deneklerin % 50'sini öldüren doz.

LC₅₀: Deneklerin % 50'sini öldüren konsantrasyon.

LDL₀: Öldürücü kabul edilen en düşük doz.

LCL₀: Öldürücü kabul edilen en düşük konsantrasyon.

Araştırma sonucunda metanol içeriğinin, bölgesel olarak değiştiğini; metil grup kaynaklı O-H ve C-H bağlarından, yani spesifik olarak metanole absorbe olmalarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca kemometrik tekniklerle mid-IR spektroskopi ile 11.5 gramlık metanol zehirlenmesi durumlarında %0.5 (v/v) 'lik alt limitle bile hızlı bir şekilde belirleme yapılabileceğini ifade etmişlerdir.

Panighel ve Flamini, (2014), terpenlerin fermantasyon sırasında son ürüne geçtiğini ve ürüne bal ve meyvemsi aroma veren beta-damascenone'un üzümde aroma aktif bir uçucu bileşen olduğunu belirtmişlerdir.

Çevik ve ark. (2015), 48 adet erkek albino fare üzerinde yaptıkları deneysel bir çalışmada, boğma rakı ve ceviz tüketiminin koklea (iç kulağın işitsel kısmı) üzerine etkilerini elektron mikroskopik muayene metodu ile incelemişlerdir. Fareleri; kontrol, boğma rakı, ceviz, ceviz + boğma rakı şeklinde 12 hayvanlı 4 gruba ayırarak 4 hafta süre ile beslemişler ve 4 hafta sonunda yaptıkları incelemelerde bu gruplar karşılaştırıldığında herhangi bir patolojik sonuca rastlamadıklarını belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Araştırma materyali olarak; yapılan alan çalışmasında, Hatay ilinde yapılan ev tipi üretimlerin her türlü yerel üzüm ve yerel incir (tinesvit, şebli, zırhını, sıhile ve siyah) çeşidi ile yapıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, yerel bir üzüm çeşidi olan pafi üzüm (3*10kg) ve yerel bir boğma üreticisinden temin edilen kuru incirler (3*5kg) kullanılmıştır (Şekil 3. 1) (Çelik, 2006; Çalışkan, 2010).



Şekil 3. 1. Çalışmada kullanılan pafi üzüm örnekleri ve fermantasyon küpü (a), kuru incir örnekleri (b)

3.1.2. Ekipman

Fermantasyonun gerçekleştirildiği küpler (Şekil 3. 1), köylerden temin edilmiştir. Damıtma için gerekli düzenek, bakırcılar çarşısından elde edilen malzemeler ile sanayide özel olarak kaynatılıp laboratuarda üretime hazır hale getirilmiştir (Şekil 3. 2).

3.2. Yöntem

3.2.1. Boğma Üretimi

Boğma üretimi gerçekleştirirken öncelikle yerel üreticilerden alınan bilgilere göre gerekli hammaddeler (taze üzüm ve kuru incirler) temin edilir. Tedarik edilen şekerli hammaddeler parçalanarak fermantasyonun gerçekleştirileceği küpler içine basılır. Söz konusu hammadde kuru incirler olduğunda yerel üreticilerden de edinilen bilgiye dayanılarak hammaddenin tamamen su ile gömülmesini sağlayacak kadar su eklenir. Zira hammadde taze üzüm olduğunda meyve kendinden su içeriği yüksek olduğundan su eklemeye gerek duyulmamaktadır.

Fermantasyona terk edilen hammaddeler 10 günden 2-3 aya kadar bile bekletilir. Bu süre esnasında, ilk 3 gün fermantasyonun her aşamada gerçekleşmesi için günde 5-6 defa olmak üzere mayşe karıştırılır. Üçüncü günden itibaren hava almayacak şekilde küplerin ağzı kapatılarak fermantasyonun ilerlemesi sağlanır.



Şekil 3. 2. Çalışmada kullanılan ev yapımı bakır damıtma kazanı

Üreticisine göre değişen süreler dolduğu zaman, mayşe süzme işlemine tabi tutulmadan damıtma işlemine geçilir. Damıtmada ısı iletimi ve geleneksellik esas alındığından bakır kazanlar kullanılır. Bakır kazanların ağzı hava sirkülasyonunu önleyecek şekilde kapatılarak buharın dışarı çıkmasını sağlayacak boru ile soğutma sistemine bağlanır. Damıtma kazanı altı ateşlenerek kaynamanın gerçekleşmesi sağlandıktan sonra kaynama başlar başlamaz altındaki ateş kısılarak düdüklü tencere benzeri çalıştırılan sistemde basıncın düşürülmesi sağlanır. Kaynama başladığı zaman soğuk su içinden geçen buhar yoğunlaştırılarak son ürün elde edilir. İstenilen alkol derecesine kadar damıtma işlemine devam edilir.

İlk damıtma sonunda elde edilen ürün çıkış sırasına göre baş – orta – son çiçek olarak ayırma tabi olunur. Daha sonra bir gün dinlenme ve kazanların yıkanma ve kuruma sürecinden sonra üretici tercihinə göre anason ilavesi yapılarak 2. damıtma işlemine geçilir. İkinci damıtma sonunda elde edilen son ürün artık tüketime hazırdır (Bulur, 2010; Anonim, 2015d) (Şekil 3. 3.).

3.2.2. Fermantasyon ve Damıtma

3.2.2.1. Fermantasyon Süreci

Belirlenen miktarlarda hammaddeler ile hazırlanan mayşeler küplere basılarak öncelikle CO₂ çıkışı durana dek (ilk 3 gün) olan sürede ağzı açık, daha sonra hava sirkülasyonunu önleyecek şekilde ağzı kapatılmıştır. Oda koşullarında gerçekleştirilen fermantasyon süresi, kromatografik analizlerde açıklanacak olan fermantasyon takibi süreci ile yapılan hesaplamalarla belirlenmiştir.

3.2.2.2. Damıtma Süreci

Geleneksel yöntemlere göre ev tipi olan destilasyon sistemi laboratuarda hazırlanmıştır. Sanayi tipi ocak ile ısıtılması gerçekleştirilen sistemde evlerde yapılan üretime benzer şekilde spontan olarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık takibi yapılmazken, damıtma süresi, elde edilen damıttaki alkol miktarı sıfırlanana dek devam ettirilmiştir. Bu aşamada damıtık elde edilme sırasına göre kodlanmış 100mL lik şişelere alınmıştır. Her 100mL için, metil alkol başta olmak üzere uçucu bileşen maddelerin kontrolü yapılarak baş orta son ayrımı gerçekleştirilmiştir.

İlk damıttaki gerçekleştirilen ayırmadan sonra, orta ürün birebir oranda su ilave edilerek damıtma kazanına alınmıştır. Damıtma kazanında ikinci damıtma işlemi de ilk damıtma ile aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.

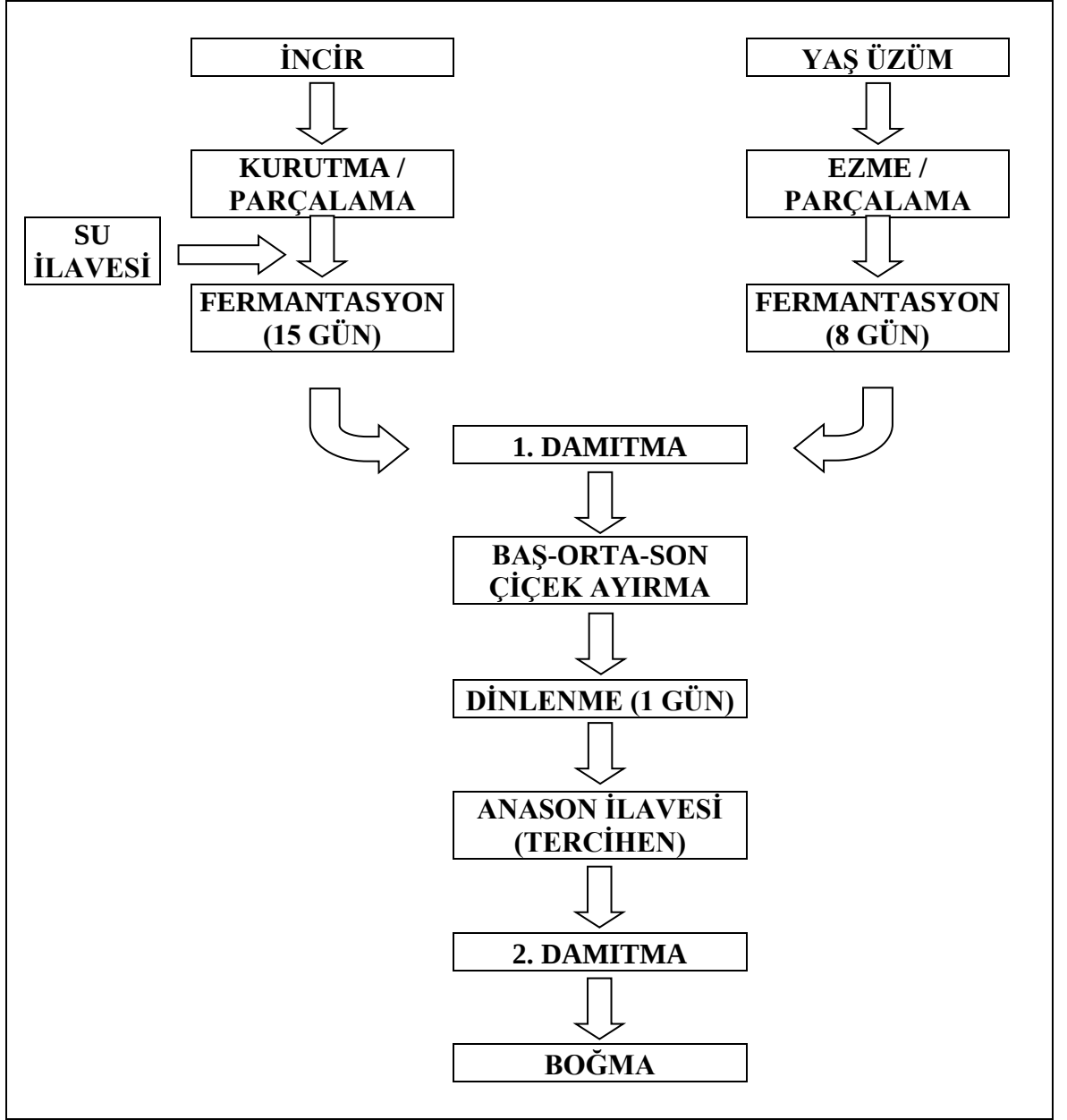
3.2.3.Genel Analizler

3.2.3.1. Yoğunluk

Boğmalarda yoğunluk tayini Avrupa Birliği referans metoduna göre, 20°C’ de piknometrik yöntemle yapılmıştır. Sonuçlar g/cm³ olarak verilmiştir (Mağden, 1987; Anonim, 2000; Anonim, 2003; Anonim, 2013).

3.2.3.2. Alkol

Alkol miktarı, Avrupa Birliği referans yöntemine göre damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvıda 20 °C’de alkolmetre kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar v/v olarak verilmiştir (Mağden, 1987; Anonim, 2000; Anonim, 2003; Anonim, 2013).



Şekil 3. 3. Boğma üretim akış şeması

3.2.3.3. Uçar Asit

Uçar asit, damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvıya indigo karmin çözeltisi ve fenol kırmızısı belirteci ilave edilip 0.01 N sodyum hidroksit ile titrasyonu sonucu elde edilen sarfiyattan eşitlik (3.1)'de görülen formüle göre asetik asit cinsinden g/hl mA olarak hesaplanmıştır (Mağden, 1987; Anonim, 2000; Gözen, 2005; Anonim, 2013).

$$\text{Uçar Asit} = V \times 0.6 \times 100 / T \quad (3.1)$$

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

T: Analiz edilen örnekteki % hacim alkol miktarı.

3.2.3.4. Furfural

Furfural tayini Avrupa Birliği referans yöntemine göre kalitatif olarak, örnekler buzlu asetik asit ve anilin ilave edilerek renk değişiminin gözlenmesi şeklinde yapılmıştır (Mağden, 1987; Anonim, 2003).

3.2.4. Kromatografik Analizler

3.2.4.1. Fermantasyonun Takibi

Fermantasyon takibi etil alkol oluşumu üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, fermantasyonun ilk gününden başlanarak örneklerden düzenli olarak alınan numuneler damıtılmış ve elde edilen distilat gaz kromatografisine (Shimadzu GC.2010) enjekte edilmiştir. Alev iyonlaşma detektöründe önceden enjekte edilmiş olan etil alkol ve metil alkol standart referans maddelerine uygun olarak yakalanması sağlanmıştır. Analizlerin gerçekleştirilmesinde, polar kapiler kolon (HP-INNOWAX 30-m * 0.25-mm i.d* 0.25µm df J&W scientific) kullanılmıştır. Etil alkol üretiminin maksimuma ulaştığı nokta fermantasyon son noktası olarak belirlenmiştir.

Üzüm ve kuru incirler için ayrı ayrı uygulanan bu yöntem ile uygun fermantasyon süreleri, elde edilen pik alanlarından oluşturulan kalibrasyon eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrilerine göre metanol içeriği tüketim için uygun olmayan miktarın bulunduğu baş kısım ayırım noktası olarak belirlenmiş ve ayrılmıştır.

3.2.4.2. Uçucu Bileşiklerin Analizi

Boğma örneklerinin analizleri HP-6890 Series GC/HP 6890 Series kütle seçici detektör (MSD, Hewlett Packard, Italya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).

Uçucuların ayrıştırılmasında fused silika kapiler kolon (HP-INNOWAX, 60 m uzunluk x 0.25 mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı (df), J & W Scientific, USA) ve taşıyıcı gaz olarak helyum (1mL/dak sabit akış hızı) kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 40°C den 240°C'ye; 40 °C'de 3dk bekletilip; sonra 3 °C/dk artış ile 150 °C'ye çıkarılıp; daha sonra bekletilmeden 10 °C/dk artış ile 240°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 9dk bekleyecek

şekilde programlanmıştır. MSD şartları ise: kapiler direkt arayüzey sıcaklığı:280 °C; iyonizasyon enerjisi, 70 eV; kütle aralığı belirlenmemiş, scan modda çalışılmıştır. Yöntemde boğma örneği GK-KS cihazına DI ve TB-KFME teknikleriyle enjekte edilerek uçucu bileşikler belirlenmiştir (Gülyüz, 2009). Uçucu bileşiklerin karşılaştırılmasında bileşenlerin bağıl (% oranları) ve mutlak ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$) oranları kullanılmıştır (Hayaloğlu, 2009). Uçucu bileşiklerin tanılanmasında kütüphanesinde yer alan NIST 02 ve Wiley 175 kütüphanelerinden yararlanılmıştır (Anonymous, 2015j, Anonymous, 2015k).



Şekil 3. 4. Çalışmada kullanılan gaz kromatografisi - kütle spektrometresi (Agilent 6890)

3.2.5. Gaz Kromatografisi – Olfaktometri Analizleri

Olfaktometrik analizlerin gerçekleştirilmesinde Shimadzu GC2010 model gaz kromatografisi (Şekil 3. 5. ve 3. 6.) ve el yapımı olfaktometri aparatı kullanılmıştır. Çalışma şartları ve analizler Karagül-Yüceer ve ark. (2001)'na göre gerçekleştirilmiştir. Olfaktometrik analizler, polar kapiler kolon (HP-INNOWAX 30-m boy * 0.25-mm i.d* 0.25µm df J&W scientific) ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler 60 saat koklama tecrübesi olan panelistler tarafından koklanmıştır. Aroma ekstraksiyon dilüsyon analizi (AEDA) yapılarak, boğma örneklerinde saptanan aroma maddelerinin aromaya katkıları belirlenmiştir. AEDA yapılırken örnekler iki farklı teknik (DI ve TB-KFME) ve 10 farklı dilüsyon kullanılarak (splitless; split 1:5; 1:25; 1:125; 1:625) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 5. Gaz kromatografisi-olfaktometri cihazında koklama işlemi



Şekil 3. 6. Gaz kromatografisi-olfaktometri cihazı

3.2.5.1. Aroma Aktif Maddelerin Belirlenmesi

Aroma aktif maddelerin belirlenmesinde, referans aroma maddeleri sırasıyla GK-AID ve gaz kromatografisi–olfaktometri (GK-O) cihazına direkt olarak enjekte edilmiştir. Aroma maddelerinin GK-AID ve GK-O cihazlarındaki tutunma indeksleri (RI); aynı aroma maddelerinin literatürdeki tutunma indeksleriyle karşılaştırılarak

tanımlanmıştır. Tutunma indeksleri; Van Den Dool ve Kratz (1963)'ın tanımlamada kullandığı Kovats tutunma indeksleri eşitliği (3.2) ile hesaplanmıştır.

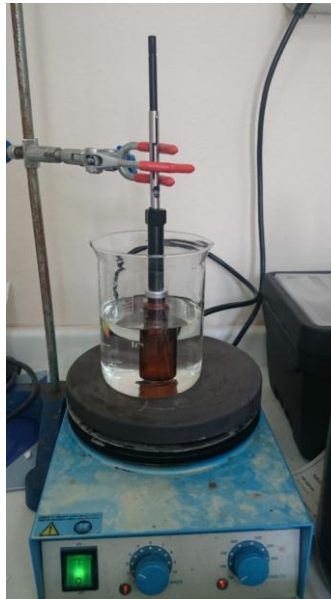
$$I_x = 100n + 100(t_x - t_n) / (t_{n+1} - t_n) \quad (3.2)$$

I_x : uçucu bileşen X'in tutunma indeksi

t_n ve t_{n+1} : uçucu bileşen X'in hemen öncesinde ve sonrasında yer alan referans n-alkan serisinin tutunma zamanları

t_x : uçucu bileşen X'in tutunma zamanı

Ayrıca GK-O tekniğinde koklama portunda belirlenen ancak GK-KS cihazında belirlenemeyen aroma aktif bileşiklerin tanımlanmasında, tutunma indeksleri (RI) ve koku özelliklerinden faydalanılarak ve mümkün olduğunda referans maddenin tutunma indeksi ($RI_{GCO-Ref}$) ile ve literatürdeki tutunma indeksi ile (RI_{Ref}) karşılaştırılarak tentatif olarak belirlenmiştir. Tutunma indeksinin hesaplanmasında n-alkan serisinden faydalanılmıştır (Van Den Dool ve Kratz, 1963; Anonim2015d; Anonymous, 2015f; Anonymous, 2015i).



Şekil 3. 7. Tepe boşluğu - Katı faz mikro ekstraksiyon düzeneği (TB-KFME)

TB-KFME (Şekil 3. 7.) koşulları Jurado ve ark. (2007)'ye göre belirlenmiştir. Çalışmada, 6 mL boğma örneği ve 0.18 gram NaCl, 10 mL flaskaya konularak su ile 10 mL tamamlanmıştır. Daha sonra 20 mL lik KFME vialine aktarılarak hermetik olarak kapatılmıştır. DVB/CAR/PDMS fiber (uzunluk=2cm) kullanılan KFME, 34°C de 20 dakika 300 rpm de magnetik olarak karıştırılmıştır. Son olarak, fiber GK' nin

enjeksiyon portuna yerleřtirilerek 3 dakika bekletilmiř ve split ve splitless modlarda olarak bu iřlem her örnek ve her seyreltme için tekrar edilmiştir (Jurado ve ark. 2007).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Fermantasyon Süresi, Metanol ve Etanol Oluşumu

Üzüm ve kuru incirler için ayrı ayrı uygulanan bu yöntem ile üretim zamanımıza (üzüm için Temmuz-Ağustos; kuru incir için Mart-Nisan ayları) uygun fermantasyon süreleri, elde edilen pik alanlarından oluşturulan kalibrasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Fermantasyon süreleri üzüm için 7 gün, kuru incir için 15 gün olarak tespit edilmiştir (Şekil 4. 1 ve 4. 2).

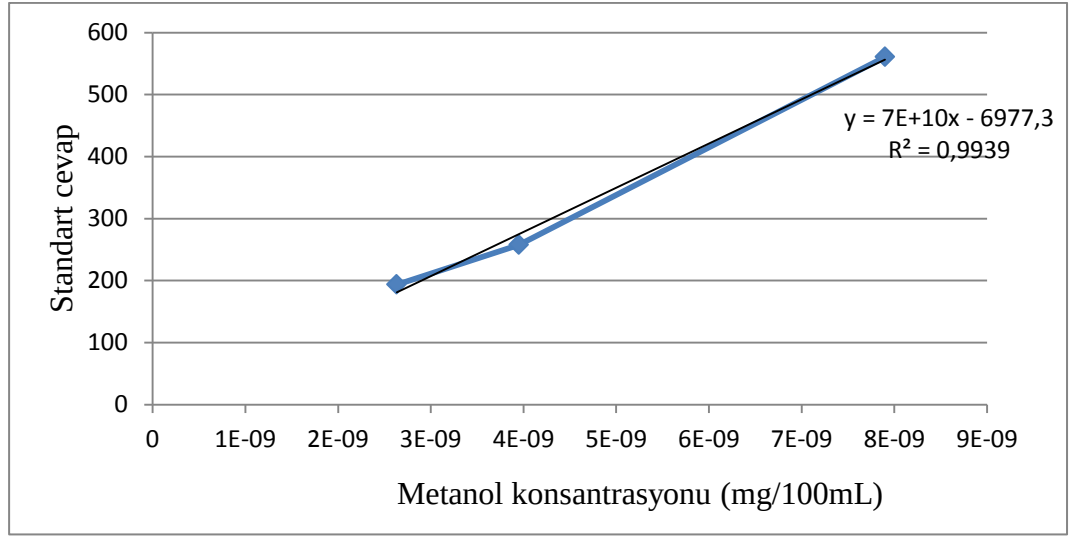


Şekil 4. 1. Üzüm mayşesi etil alkol oluşumu



Şekil 4. 2. Kuru incir mayşesi etil alkol oluşumu

Üretim sürecinde üzüm ve kuru incir boğmalarının baş kısımları metil alkol miktarlarına göre ayrılmıştır. Metil alkol miktarları Şekil 4. 3'teki kalibrasyon eğrisine göre belirlenmiştir.



Şekil 4. 3. Üzüm ve kuru incir mayşesi metil alkol oluşum grafiği

4.2. Boğma Örneklerinin Uçucu Bileşenlerin Belirlenmesi

Boğma örneklerinin GK-KS cihazına direkt olarak gerçekleştirilen enjeksiyonlarında elde edilen kromatogramları Şekil 4. 4 ve 4. 5’de; uçucu bileşenleri ise Çizelge 4. 1 ve 4. 2’de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 ve 4, 2’ den de görüleceği üzere örneklerin doğrudan enjeksiyonlarında 15 uçucu bileşen tespit edilirken, alkol fermantasyonu sonucu mayalar tarafından üretilen etil alkol, en yüksek yüzde oranları ve karekök alanları ortalamaları ile majör bileşen olarak tespit edilmiştir. Direk enjeksiyonla tespit edilen uçucu bileşenler arasında etil alkolün yüzde oranı üzüm boğması örnekleri için ortalama %97.05 iken, aynı oran kuru incir boğması örneklerinde %97.09 olarak bulunmuştur (Çizelge 4. 1). Karekök alanlarına baktığımız zaman etil alkolün üzüm boğması örneklerindeki ortalama oranı %79.1 iken, kuru incir boğması örneklerindeki ortalama oranı %69.2 olarak bulunmuştur (Çizelge 4. 2). Üzüm boğması örneklerinde etanolden sonra, p-allianisol/estragol diğer uçucu bileşenler arasında yüzde oranı %1.2, karekök alanı ortalaması %8.86 olarak diğer bir majör bileşen olarak belirlenirken, kuru incir boğması örneklerinde tespit edilememiştir. Kuru incir boğması örneklerinde ise etil asetat %1.46 oranla majör bileşen olarak tespit edilirken, karekök alanı ortalaması %8.6 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Çizelge 4. 4’ten GK-KS ile hesaplanan üzüm ve kuru incir karekök alanları toplamına bakıldığında aradaki farkın üzüm boğmalarına katılan anason tohumundan gelen estragolden kaynaklı olduğu, anason eklenmemesi halinde böyle büyük bir fark görülmeyeceği ifade edilebilir.

Yapılan enjeksiyonlarda 2 uçucu bileşen (3 ve 13 nolu bileşenler) yalnızca üzüm boğması örneklerinde; 7 bileşen (1, 8, 9, 10, 11, 12 ve 14 nolu bileşenler) yalnızca incir boğması örneklerinde tespit edilirken, bazı bileşenler (2, 5, 6, 7 ve 15 nolu bileşenler) her iki boğma örneğinde de belirlenmiştir (Çizelge 4. 1, 4. 2, 4. 3 ve 4. 4).

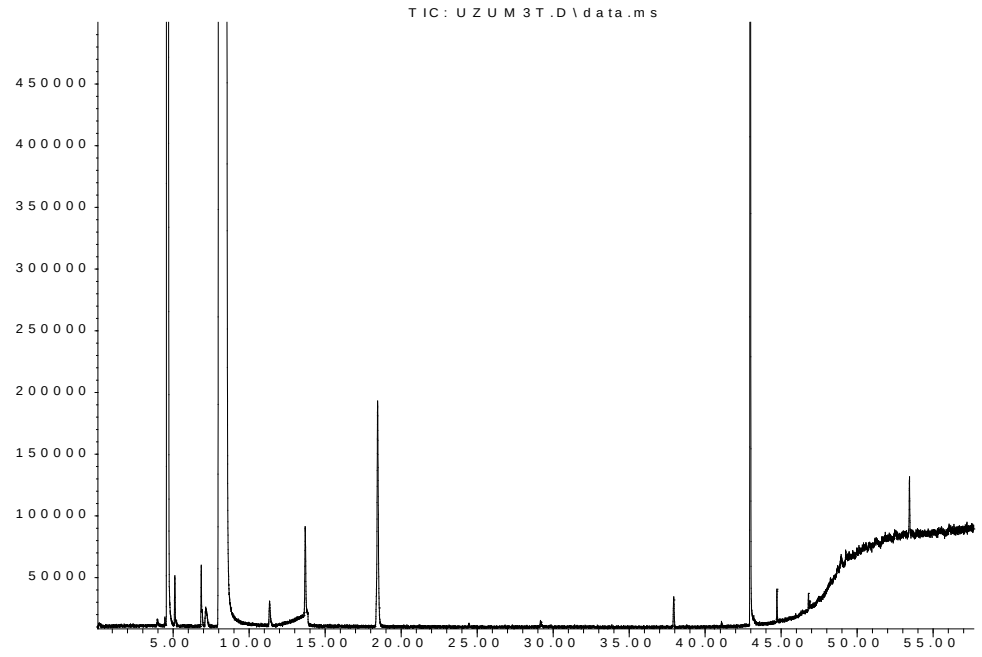
Ayrıca GK-KS'e DI enjeksiyonla toplamda 16 uçucu bileşen (2 aldehit, 1 keton, 4 yüksek alkol, 1 primer alkol, 5 ester, 1 organik asit, 1 terpen ve asetal) tespit edilirken; üzüm boğması örneklerinde toplamda 9 uçucu bileşen (1 ester, 1 aldehit, 4 yüksek alkol, 1 primer alkol, 1 terpen ve asetal); incir boğması örneklerinde ise toplamda 13 uçucu bileşen (1 aldehit, 1 keton, 4 yüksek alkol, 1 primer alkol, 5 ester, 1 organik asit) tespit edilmiştir (Çizelge 4. 1 ve 4. 2).

Boğma rakı örneklerinin GK-KS cihazına TB-KFME tekniğine göre gerçekleştirilen enjeksiyonlarında elde edilen kromatogramları Şekil 4. 6 ve 4. 7' de; uçucu bileşenleri ise Çizelge 4. 3 ve 4. 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. 3 ve 4, 4'ten de görüleceği üzere örneklerin TB-KFME tekniğine göre enjeksiyonlarında 55 uçucu bileşen tespit edilirken, üzüm boğması örnekleri içinde etil alkol (bileşenler arasında %14.09 yüzde oranı ve %7.21 karekök alanı), etil dekanat (bileşenler arasında %1.28 yüzde oranı ve %2.23 karekök alanı), karyofilen (bileşenler arasında %3.33 yüzde oranı ve %4.98 karekök alanı) ve estragol (bileşenler arasında %76.76 yüzde oranı ve %70.3 karekök alanı); incir boğması örneklerinde ise etil asetat (bileşenler arasında %3,17 yüzde oranı ve %4.34 karekök alanı), etil alkol (bileşenler arasında %23.986 yüzde oranı ve %12.31 karekök alanı), etil oktanoat (bileşenler arasında %6.21 yüzde oranı ve %7.24 karekök alanı), etil dekanat (bileşenler arasında %13.56 yüzde oranı ve %7.97 karekök alanı) ve estragol (bileşenler arasında %22.65 yüzde oranı ve %19.56 karekök alanı) ile majör bileşenler olarak belirlenmiştir.

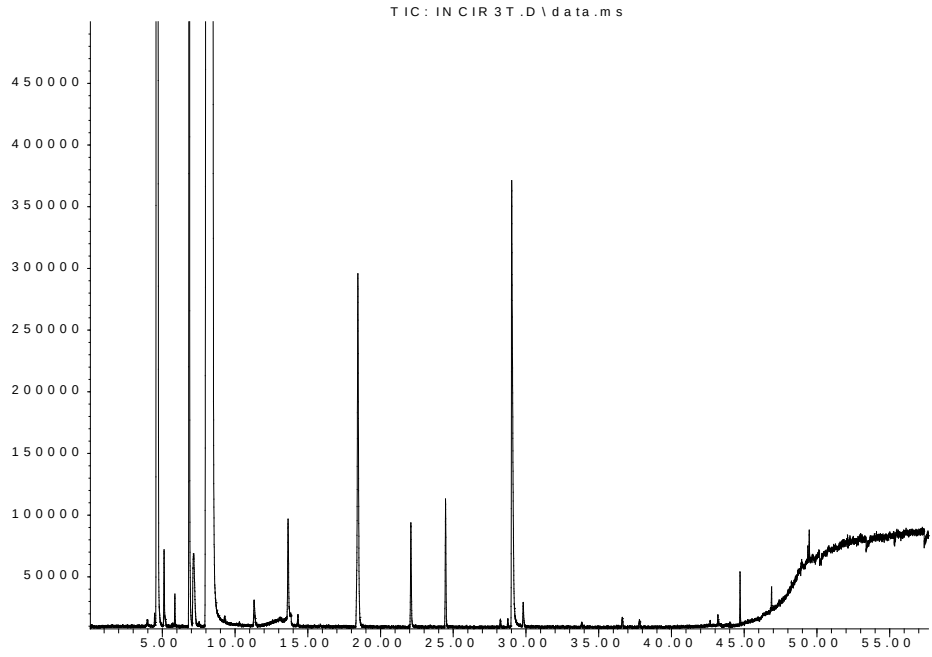
Ayrıca TB-KFME tekniğine göre GK-KS'e yapılan enjeksiyonlarda her iki örnekte toplamda 49 uçucu bileşen (21 ester, 20 terpen, 4 yüksek alkol, 1 furan, 1 primer alkol ve 2 aldehit) tespit edilmiştir. Üzüm boğması örneklerinde toplamda 26 uçucu bileşen (5 ester, 2 yüksek alkol, 1 primer alkol, 17 terpen ve 1 aldehit); incir boğması örneklerinde ise toplamda 45 uçucu bileşen (21 ester, 17 terpen, 5 yüksek alkol, 1 furan, 1 primer alkol ve 1 aldehit) tespit edilmiştir (Çizelge 4. 3 ve 4. 4).

Abundance

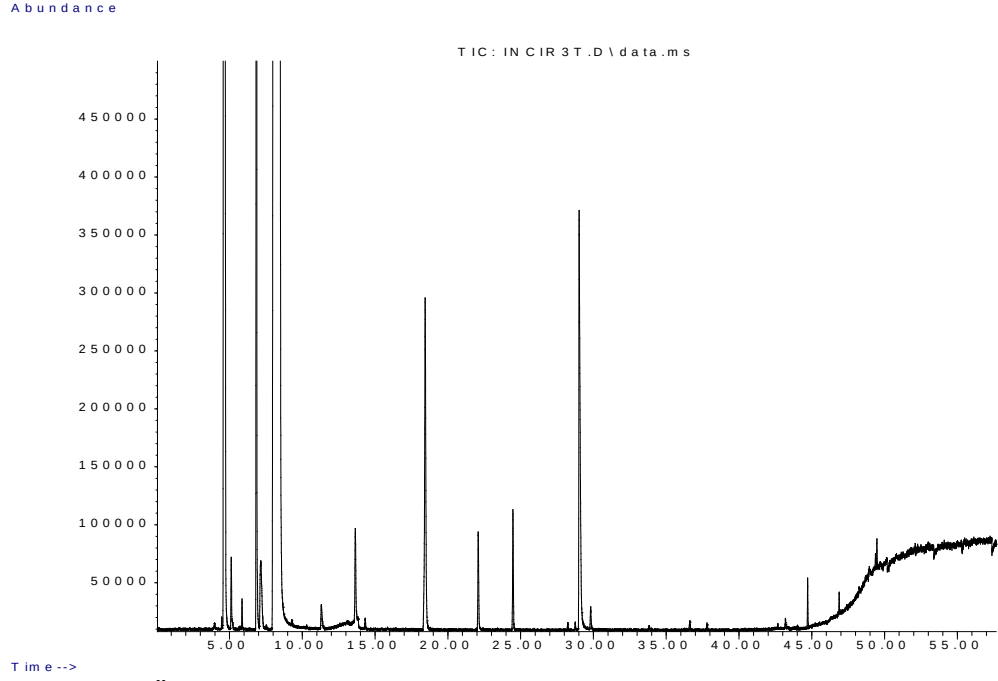


Şekil 4. 4. Üzüm boğması örneklerinin GK-KS'e direkt enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram örneği

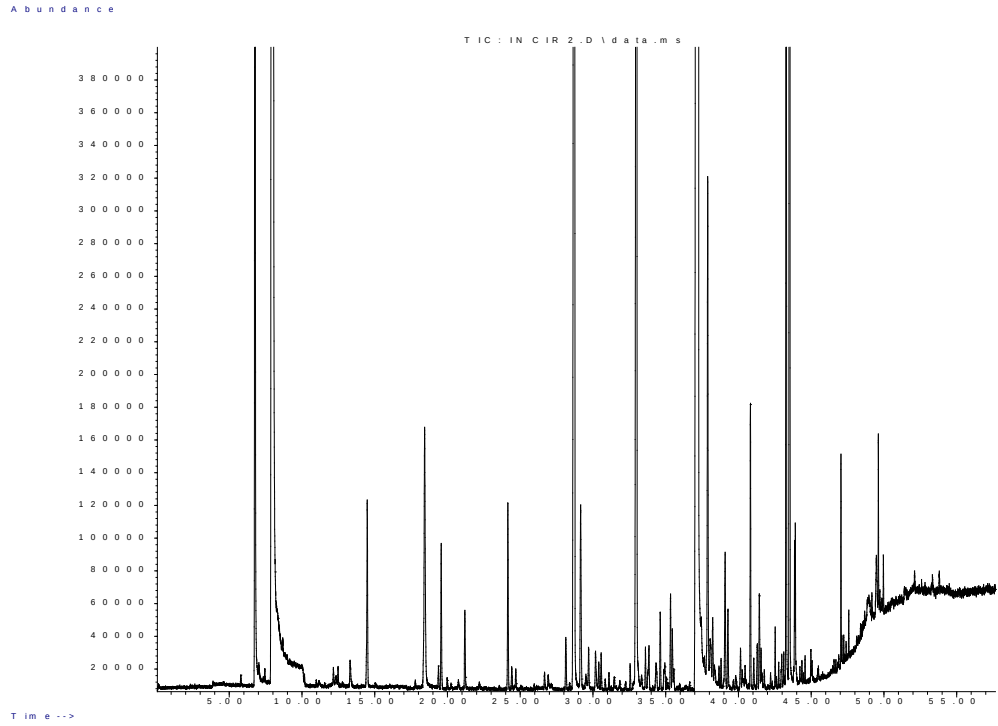
Abundance



Şekil 4. 5. İncir boğması örneklerinin GK-KS'e direkt enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram örneği



Şekil 4. 6. Üzüm boğması örneklerin TB-KFME tekniği ile GK-KS'e enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatogram örneği



Şekil 4. 7. İncir boğması örneklerin TB-KFME tekniği ile GK-KS'e enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatogram örneği

Çizelge 4. 1. Üzüm ve incir boğmalarının direkt enjeksiyon (DI) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin yüzde oranları^{1,2}

	Bileşik	CAS	%									
			Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	Ort	SS	İncir-1	İncir-2	İncir-3	Ort	SS
1	Metil asetat	79-20-9	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	0
2	Etil asetat	141-78-6	0.02	0.05	0.03	0.03	0.02	1.40	1.36	1.63	1.46	0.14
3	Asetal	105-57-7	0	0.02	0	0.02	0	0	0	0	0	0
4	Etanol	64-17-5	94.73	98.10	98.32	97.05	2.02	97.31	97.28	96.68	97.09	0.36
5	1-Propanol	71-23-8	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.04	0.02	0.03	0.03	0.01
6	2-Me-1-propanol	78-83-1	0.06	0.08	0.07	0.07	0.01	0.09	0.07	0.98	0.38	0.52
7	3-Me-1-bütanol	123-51-3	0.28	0.32	0.27	0.29	0.02	0.58	0.39	0.47	0.48	0.10
8	3-hidroksi-2-bütanon	513-86-0	0	0	0	0	0	0	0.07	0.10	0.09	0.02
9	Etil laktat	97-64-3	0	0	0	0	0	0.03	0.14	0.10	0.09	0.05
10	Asetik asit	64-19-7	0	0	0	0	0	0.35	0.45	0.64	0.48	0.14
11	Furfural	98-01-1	0	0	0	0	0	0.03	0.03	0.02	0.02	0
12	Etil tetradekanoat	124-06-1	0	0	0	0	0	0.02	0	0	0.02	0
13	p-allilanol/estragol	140-67-0	0.98	1.41	1.22	1.20	0.21	0	0	0	0	0
14	Etil oktadekanoat	111-61-5	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0.01	0
15	Feniletıl alkol	60-12-8	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01
16	p-anisaldehyt	123-11-5	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0
	Toplam		96.1	100	100	98.7	2.20	99.9	99.8	100	100	0.5

¹⁾ Bağıl miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

Çizelge 4. 2. Üzüm ve incir boğmalarının direkt enjeksiyon (DI) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin karekök alanları ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)^{1,2}

	Bileşik	CAS	Alan									
			Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	Ort	SS	İncir-1	İncir-2	İncir-3	Ort	SS
1	Metil asetat	79-20-9	0	0	0	0	0	0.8	0.7	0.8	0.8	0.3
2	Etil asetat	141-78-6	0.9	1.5	1.1	1.2	0.8	7.6	6.9	7.5	7.4	2.4
3	Asetal	105-57-7	0	0.9	0	0.9	0	0	0	0	0	0
4	Etanol	64-17-5	62.2	65.4	62.5	63.4	15	62.3	58.3	58.2	59.6	16.9
5	1-Propanol	71-23-8	0.8	1.1	0.9	0.9	0.6	1.4	0.9	1	1.1	0.8
6	2-Me-1-propanol	78-83-1	1.5	1.9	1.7	1.7	0.8	1.8	1.5	1.9	1.8	0.8
7	3-Me-1-bütanol	123-51-3	3.3	3.7	3.3	3.4	1.3	4.8	3.7	4	4.2	2.3
8	3-hidroksi-2-bütanon	513-86-0	0	0	0	0	0	0	1.6	1.9	1.8	0.9
9	Etil laktat	97-64-3	0	0	0	0	0	1.1	2.2	1.9	1.8	1.3
10	Asetik asit	64-19-7	0	0	0	0	0	3.8	4.0	4.8	4.2	2.1
11	Furfural	98-01-1	0	0	0	0	0	1	1.0	0.9	0.9	0.4
12	Etil tetradekanoat	124-06-1	0	0	0	0	0	0.8	0	0	0.8	0
13	p-allilanol/estragol	140-67-0	6.2	7.9	7.0	7.1	3.5	0	0	0	0	0
14	Etil oktadekanoat	111-61-5	0	0	0	0	0	0.6	0	0	0.6	0
15	Feniletıl alkol	60-12-8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.3	1.1	0.8	1.1	1	0.5
16	p-anisaldehyt	123-11-5	0.7	0.7	0.5	0.6	0.3	0	0	0	0	0
	Toplam		76.4	83.9	77.9	80.1	22.7	87.3	81.5	84.1	86.1	28.7

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

Çizelge 4. 3. Üzüm ve İncir boğmalarının tepe boşluğu-katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin yüzde oranları^{1,2}

	Bileşik	CAS	%									
			Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	Ort	SS	İncir-1	İncir-2	İncir-3	Ort	SS
2	Etil asetat	141-78-6	0.04	0	0.05	0.05	0.01	5.02	4.42	0.07	3.17	2.70
4	Etanol	64-17-5	17.93	5.21	19.14	14.09	7.72	33.70	26.79	11.49	23.98	11.37
6	2-Me-1-propanol	78-83-1	0.04	0	0	0.04	0	0.12	0	0.03	0.07	0.06
1	İzobütil alkol	75-19-4	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0.06	0
1	Dihidro sitronellol	20780-49-	0	0	0	0	0	0.46	0.39	0	0.43	0.05
1	Dl-limonen	138-86-3	0.16	0.06	0.06	0.09	0.06	0	0	0.08	0.08	0
7	3-Me-1-bütanol	123-51-3	0.29	0.13	0.17	0.19	0.08	1.30	0.86	0.17	0.78	0.57
1	2-pentil-furan	3777-69-3	0	0	0	0	0	0	0.04	0	0.04	0
2	Etil hekzanoat	123-66-0	0	0	0	0	0	0	0.29	0	0.29	0
2	Gamma-terpinen	99-85-4	0.02	0	0	0.02	0	0	0	0.02	0.02	0
2	Kimen <para>	99-87-6	0.01	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0
2	Geyren	6902-73-4	0.11	0.04	0.04	0.06	0.04	0	0.17	0.05	0.11	0.09
1	Etil oktanoat	106-32-1	0.29	0.26	0.03	0.19	0.14	8.97	9.59	0.05	6.21	5.34
2	3-metilbutil hekzanoat	0000-00-0	0	0	0	0	0	0	0.08	0	0.08	0
1	Furfural	98-01-1	0	0	0	0	0	0.12	0.08	0	0.09	0.03
2	Elemen <delta>	515-13-9	0	0.05	0.11	0.08	0.04	0	0	0	0	0

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

Çizelge 4. 3 (Devam). Üzüm ve İncir boğmalarının tepe boşluğu-katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS)belirlenen uçucu bileşiklerin yüzde oranları^{1,2}

	Bileşik	CAS	%									
			Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	Ort	SS	İncir-1	İncir-2	İncir-3	Ort	SS
26	Alfa-terpinolen	586-62-9	0.16	0	0	0.16	0	0	0	0.10	0.10	0
27	Etil heptanoat	106-30-9	0	0	0	0	0	0.17	0	0	0.17	0
28	Kalamenen	73209-42-4	0	0	0	0	0	0.62	0.47	0	0.54	0.10
29	Ylangen	14912-44-8	0.06	0	0.05	0.05	0.01	0	0	0.04	0.04	0
12	Etil tetradekanoat	124-06-1	0	0	0	0	0	0	0.47	0	0.47	0
30	Etil dekanoate	110-38-3	2.05	1.59	0.18	1.27	0.98	33.37	6.99	0.31	13.55	17.47
31	İzobutil oktanoat	589-75-3	0	0	0	0	0	0	0.07	0	0.07	0
32	İzo amil heptanoat	0000-00-0	0	0	0	0	0	0	0.11	0	0.11	0
33	Nonil asetat	143-13-5	0	0	0	0	0	0.06	0.15	0	0.11	0.06
34	Metil dekanoat	110-42-9	0	0	0	0	0	0	0.17	0	0.17	0
35	Metil dodekanoat	110-82-0	0	0	0	0	0	0	0.07	0	0.08	0
36	Elemen<beta>	515-13-9	0.04	0	0.06	0.05	0.02	0	0	0.05	0.07	0
37	Metil undekanoat	1731-86-8	0	0	0	0	0	0.15	0	0	0.15	0
38	Karyofilen	87-44-5	4.80	1.86	0	3.33	2.08	0.63	0.15	0.38	0.39	0.24
39	Kürkümen<beta>	28976-67-2	0.13	0	0	0.13	0	0	0	3.71	3.71	0
40	Kopaen	3856-25-5	0.42	0	0	0.42	0	0	0	0	0	0

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

Çizelge 4. 3 (Devam). Üzüm ve İncir boğmalarının tepe boşluğu-katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin yüzde oranları^{1,2}

	Bileşik	CAS	%									
			Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	Ort	SS	İncir-1	İncir-2	İncir-3	Ort	SS
41	Bergamoten <alfa>	64727-43-1	0.17	0	0	0.17	0	0.15	0.10	0.03	0.09	0.06
42	Alfa-zingiberen	495-60-3	0.62	0.14	0.51	0.42	0.25	0	0	0.43	0.43	0
43	Longipinen <beta>	41432-70-6	0	0.10	0.56	0.33	0.32	0	0	0.06	0.06	0
44	Farnesen	28973-97-9	0.21	0	0.11	0.16	0.07	0	0	0.09	0.09	0
13	P-allilanol/estragol	140-67-0	69.25	89.07	71.96	76.76	10.74	4.58	3.13	81.24	22.64	44.69
45	Kalakoren <alpfa>	21391-99-1	0	0	0.03	0.03	0	0	0.05	0.02	0.04	0.02
46	Etil dodekanoat	106-33-2	0	0	0	0	0	0.21	40.52	0	20.36	28.51
47	İzobutil dekanat	30673-38-2	0	0	0	0	0	0.10	0	0	0.10	0
48	Isoamil dodekanoat	6309-51-9	0	0	0	0	0	0.31	1.13	0	0.72	0.58
49	Metil tetradekanat	124-10-7	0	0	0	0	0	0.06	0	0	0.06	0
50	Feniletil acetate	103-45-7	0	0	0	0	0	0.08	0.07	0	0.07	0.01
51	Etil heksadekanat	628-97-7	0	0	0	0	0	0	0.22	0	0.22	0
52	İzoöjenol	97-54-1	0	0	0	0	0	0	0.13	0	0.13	0
15	Feniletil alkol	60-12-8	0	0	0	0	0	0.05	0.03	0	0.04	0.01
53	P-anisaldehit	123-11-5	0.02	0	0.02	0.02	0	0	0	0	0	0
54	Methilöjenol	93-15-2	0.01	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0
55	Etil oktadekanat	111-61-5	0.02	0.05	0.04	0.03	0.01	0.22	0	0.07	0.15	0.10
	Toplam		96.84	98.56	93.12	98.19	2.78	90.46	96.84	98.52	100.41	4.25

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

Çizelge 4. 4. Üzüm ve İncir boğmalarının tepe boşluğu-katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin karekök alanları ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)^{1,2}

	Bileşik	CAS	Alan									
			Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	Ort	SS	İncir-1	İncir-2	İncir-3	Ort	SS
2	Etil asetat	141-78-6	2	0	1	2	1	7	7	1	6	5
4	Etanol	64-17-5	42	12	25	29	29	18	17	17	17	5
6	2-Me-1-propanol	78-83-1	2	0	0	2	0	1	0	1	1	1
16	Izobutil alkol	75-19-4	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
17	Dihidro sitronellol asetat	20780-49-8	0	0	0	0	0	2	2	0	2	0
18	Dl-limonen	138-86-3	4	1	1	2	2	0	0	1	1	0
7	3-Me-1-bütanol	123-51-3	16	2	2	9	12	4	3	2	3	2
19	2-pentil-furan	3777-69-3	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
20	Etil hekzanoat	123-66-0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0
21	Gama-terpinen	99-85-4	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0
22	Kimen <para>	99-87-6	1	0	0	1	0	0	1	0	1	0
23	Geyren	6902-73-4	2	1	1	1	1	0	0	1	1	0
14	Etil oktanoat	106-32-1	5	3	1	3	4	9	10	0	10	3
24	3-metyilbutil hekzanoat	0000-00-0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
11	Furfural	98-01-1	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1
25	Elemen <delta>	515-13-9	0	3	2	3	2	0	0	0	0	0

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

Çizelge 4. 4 (Devam). Üzüm ve İncir boğmalarının tepe boşluğu-katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin karekök alanları ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)^{1,2}

	Bileşik	CAS	Alan								Ort	SS
			Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	Ort	SS	İncir-1	İncir-2	İncir-3		
26	Alfa-terpinolen	586-62-9	4	0	0	4	0	0	0	2	2	0
27	Etil heptanoat	106-30-9	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
28	Kalamenen	73209-42-4	0	0	0	0	0	2	2	0	2	1
29	Ylangen	14912-44-8	2	0	1	2	2	0	0	1	1	0
12	Etil tetradekanoat	124-06-1	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0
30	Etil dekanoat	110-38-3	13	7	2	9	10	16	9	3	11	12
31	İzobutil oktanoat	589-75-3	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
32	İzo amil heptanoat	0000-00-0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
33	Nonil asetat	143-13-5	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1
34	Metil dekanoat	110-42-9	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
35	Metil dodekanoat	110-82-0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
36	Elemen<beta>	515-13-9	2	0	1	2	1	0	0	1	1	0
37	Metil undekanoate	1731-86-8	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
38	Karyofilen	87-44-5	33	7	12	20	24	2	1	3	2	2
39	Kürkümen<beta>	28976-67-2	3	0	0	3	0	0	0	10	10	0
40	Kopaen	3856-25-5	6	0	0	6	0	0	0	0	0	0
41	Bergamoten <alfa>	64727-43-1	4	0	0	4	0	1	1	1	1	1

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

Çizelge 4. 4 (Devam). Üzüm ve İncir boğmalarının tepe boşluğu-katıfaz mikroekstraksiyon (TB-KFME) tekniği ile gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GK-KS) belirlenen uçucu bileşiklerin karekök alanları ($\sqrt{\text{Alan}/10^3}$)^{1,2}

	Bileşik	CAS	Alan									
			Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	Ort	SS	İncir-1	İncir-2	İncir-3	Ort	SS
42	Alfa-zingiberen	495-60-3	7	2	4	5	5	0	0	3	3	0
43	Longipinen <beta>	41432-70-6	0	2	4	3	3	0	0	1	1	0
44	Farnesen	28973-97-9	4	0	2	3	3	0	0	2	2	0
13	P-allilanol/estragol	140-67-0	78	49	481	283	362	7	6	45	27	34
45	Kalakorene <alfa>	21391-99-1	1	0	1	1	1	0	1	1	1	0
46	Etil dodekanoat	106-33-2	0	0	0	0	0	1	8	0	6	7
47	Izobutil dekanat	30673-38-2	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
48	Izoamil	6309-51-9	0	0	0	0	0	2	3	0	3	2
49	Metil tetradekanat	124-10-7	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
50	Feiletil asetat	103-45-7	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0
51	Etil heksadekanat	628-97-7	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0
52	Izoöjenol	97-54-1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
15	Feniletil alkol	60-12-8	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0
53	P-anisaldehit	123-11-5	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0
54	Metilöjenol	93-15-2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
55	Etil oktadekanat	111-61-5	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0
	Toplam		236	89	544	402	463	82	88	99	138	76

¹⁾ Bağlı miktarlar HP-INNOWax kolon kullanılarak elde edilen pik alanlarından hesaplanmıştır.

²⁾ Değerler iki enjeksiyon ortalamasıdır.

Her iki enjeksiyon yöntemi (DI ve TB-KFME) ile GK-KS' de belirlenen uçucu bileşenler karşılaştırıldığında KFME'nin daha duyarlı bir teknik olduğu görülmektedir. Çizelge 4. 1, 4. 2, 4. 3 ve 4. 4' ten de görüleceği üzere; üzüm boğması örneklerinde DI ile belirlenen 1 adet bileşen (3) ve incir boğması örneklerinde DI ile belirlenen 3 adet bileşen (1, 8 ve 10 nolu bileşenler), TB-KFME tekniği ile belirlenememiştir. Üzüm boğması örneklerinde TB-KFME tekniği ile belirlenen 20 adet bileşen (7, 13, 18, 21, 22, 23, 25, 26, 29, 36, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 53 ve 54 nolu bileşenler) ve incir boğması örneklerinde TB-KFME tekniği ile belirlenen 38 adet bileşen (7, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51 ve 52 nolu bileşenler), DI ile belirlenememiştir. Yalnızca KFME ile elde edilen verilere bakıldığında, yalnızca DI ile elde edilen verilere göre; TB-KFME tekniğinin, DI tekniğine göre yüksek duyarlılıkla belirleme yapabildiğini göstermektedir (Çizelge 4. 1 - 4. 4). Bu durum örnek kromatogramlardaki piklerin alanlarından da anlaşılmaktadır. KFME kromatogramlarındaki pik alanı, DI kromatogramları nazaran bariz şekilde fazladır (Şekil 4. 4 - 4. 7)

KFME, gıdalarda bulunan uçucu bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizleri için ekstraksiyon ve konsantrasyon işlemlerinin birlikte gerçekleştiği etkin bir örnek hazırlama tekniğidir. Başlıca avantajları basit, ucuz ve hızlı olması, çözgen kullanılmaması, yüksek duyarlılığa sahip olması, küçük örnek hacmi ile çalışmanın mümkün olması ve basit otomasyona sahip olmasıdır. Bu teknikte örnek özelliğine bağlı olarak fiber seçimi yapılmakla beraber katı, sıvı ve gaz örneklerdeki apolar ve polar bileşiklerin ekstraksiyonu başarılı bir şekilde yapılabilmektedir (Uysal-Pala, Ç. ve Y. Karagül-Yüceer, 2006).

4.2.1. Metil alkol

Laboratuarda üretilen boğma örneklerinde iz miktarda (<%0.05 v/v) metil alkol saptanmıştır. Bu miktarda metil alkol de Fidan ve ark., (1996)' nın da belirttiği gibi hammaddesi meyve olan distile alkollü içkilerde gerçekliği ve doğallığı gösterdiğinin; üretim esnasında mayşeye şeker ya da başka kaynaklı alkol katılmadığının belirtici olarak kabul edilir. Zira damıtık alkollü içkilerde bulunan metanol, fermantasyon boyunca pektolitik enzimler aracılığıyla pektinden metoksil grubunun hidrolize olması sonucunda oluşur (Apostolopoulou ve ark., 2005). Daha çok kabukta ve çekirdekte lokalize olmuş olan pektin alkol üretimi sırasında kuru üzüm, yaş üzüm ve kuru incir

cibreleri ile birlikte fermantasyona tabi tutulduklarından; kabuk, çekirdek ve sapta bulunan çözünebilir pektik maddeler sırada serbest hale geçer ve pektolitik enzimler tarafından hidrolize edilerek metil alkolün oluşmasına neden olurlar (Cabaroğlu, 2004; Apostolopoulou ve ark., 2005). Bu nedenle damıtıktaki metanol miktarı, ekstraksiyon süresi ve uygulanan işlemlerle yakından ilişkilidir.

Metil alkol, toksik ve sağlığa zararlı bir maddedir. Aşırı dozda alındığında körlüğe ve hatta ölümlere neden olmaktadır. Öldürücü doz olarak 50-75 g verilmekte ise de 11.5 g' da dahi ölümcül sonuçlar saptanmıştır (Cabaroğlu, 2004; Anonim, 2005b; Gerogiannaki, 2008). Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne göre; rakıda metanol miktarı hacmen %100 alkolün hektolitresinde 150 gramdan fazla olmamalıdır (Anonim, 2005a). Avrupa Birliği Yüksek Alkollü İçkiler Standardı'na göre ise metanol miktarı şaraptan elde edilen damıtık alkolde 200 g/hL mA' yı, üzüm cibresinden elde edilen damıtık alkolde 1000 g/hL mA'yı geçmemelidir (Anonim 2004).

Yapılan çalışmalarda piyasadan temin edilen bazı yüksek alkollü içkilerde 9-665 ppm düzeyinde, laboratuvar koşullarında üretilen rakı örneklerinde 450 ppm düzeyinde ve boğma örneklerinde 31.99-307.47 g/hl mA düzeyinde metil alkol belirlemiştir (Koçak, 1993; Fidan ve ark., 1996). Koçak (1993), örnekleri kaynama noktalarına kadar ısıtılması durumunda metil alkol oranında %48'lik bir azalma olduğunu, ayrıca damıtmanın %96'lık melas alkolünün damıtılmasında farklı aşamalardan aldığı örneklerle yaptığı analizlerde metil alkol oranının giderek azaldığını tespit etmiştir. Benzer şekilde, 19 koumaro örneğinde metanol içeriklerini 88.9-1152 g/hl mA arasında alkol içeriklerini hacim olarak %21-49.9 değiştiği rapor edilmiştir (Soufleros ve ark., 2015). GK ile bazı uçucu bileşikler bakımından karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar örneklerin iki örnekte metanol miktarının Avrupa Birliği yasal limiti olan 1000 g/hl mA düzeyinin üzerinde bulunduğuna dikkat çekmişlerdir.

Yaycı ve ark. (2003), 1992 ve 2001 yılları arasında Türkiye'de metil alkol zehirlenmesinden dolayı meydana gelen ve kayıtlara geçen 271 ölüm vakasının 9'unun yüksek metanol konsantrasyonuna sahip kolonya ve rakı tüketiminden kaynakladığını tespit etmişlerdir. Karadeniz ve Birincioğlu (2011), Trabzon'da metil alkol zehirlenmeleri üzerine yaptıkları bir araştırmada, 1998-2008 yılları arasında 4492 otopsinin 13 ünde (% 0.3) metil alkol zehirlenmelerine rastladıklarını belirtmişlerdir. Bu vakaların kanlarındaki metil alkol konsantrasyonun 15-482mg/dL olduğunu, bu

zehirlenmelerin 6'sının sahte rakı, geri kalanların ise kolonya tüketiminden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Yücesoy ve Özen (2013), 34 adet anasonlu distile alkollü içki üzerinde yaptıkları kimlik doğrulama araştırmasında kemometrik tekniklerle mid-infrared (mid-IR) spektroskopiyi kombin ederek metanollü rakı seyreltiklerinde belirleme ve ölçme çalışması yapmışlardır. Araştırma sonucunda metanol içeriğinin, bölgesel olarak değiştiğini; metil grup kaynaklı O-H ve C-H bağlarından, yani spesifik olarak metanole absorbe olmalarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca kemometrik tekniklerle mid-IR spektroskopi ile 11.5 gramlık metanol zehirlenmesi durumlarında %0.5 (v/v) 'lık alt limitle bile hızlı bir şekilde belirleme yapılabileceğini ifade etmişlerdir.

Literatürdeki çalışmalar da göstermektedir ki birçok ev yapımı distile alkollü içkide metil alkole rastlanırken, ticari olan rakı örneklerinde ya eser miktarda bulunmuş ya da hiç bulunamamıştır. Yapılan bu çalışmada laboratuarda üretilen boğma örneklerinde metil alkole iz miktarda rastlanmış ve literatürdeki ev yapımı içkilerden farklılığı ortaya konmuştur. Dahası fermantasyon aşamasının takibi ile de oluşan metil alkol miktarında azalma sağlanabileceği tespit edilmiştir.

4.2.2. Yüksek alkoller

Alkollü içkilerde en fazla miktarda bulunan aroma maddeleri yüksek alkoller (füzel yağları) dir. Yüksek alkoller, mayalar tarafından ehrlich (aminoasit varlığında aminoasitlerden) ve biyosentez (aminoasit ortamda bulunmadığında şekerlerden) yolu ile üretilmektedir (Nykanen ve Nykanen, 1991; Erten ve Canbaş, 2003). Boğma örneklerinde 5 yüksek alkol (5, 6, 7, 15 ve 16 nolu bileşenler) tespit edilmiştir. Alkoller boğma örneklerin aromasına; alkol, meyvemsi, çiçeksi, tatlı olarak katkıda bulunurlar.

Elde edilen sonuçlar, fermantasyonda kullanılan hammaddenin -meyve çeşidi- son ürünün yüksek alkol içeriğini etkilediğini göstermektedir. Nitekim, kuru incir örneklerinden üretilen Boğmalardaki yüksek alkollerin (özellikle 2-metil-1-propanol ve 3-metil-1-bütanol) % (Çizelge 4.1) ve alan (Çizelge 4.2) olarak miktarlarının, yaş üzümünden üretilenlerden 2 ile 5 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Ülkemizde üretilen rakıların toplam yüksek alkol miktarları 89.17 g/hl mA-151.32 g/hL mA arasında değiştiği ve bu değerlerin Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne uygun olduğu ortaya koyulmuştur (Koca, 2007). Zeren ve ark. (2012), çalışmalarında Türk ticari rakıları ile boğma rakıları; etanol, metanol, 1-propanol, 1-

butanol, 2-butanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol miktarlarını analiz ederek karşılaştırmıştır. Araştırmacılar, boğma rakılarda yüksek alkol miktarının %21 ile %71 arasında değişirken, ticari rakılarda bu oranın %41.5 civarında olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca belirgin miktarda trans anetol, izoamil alkol, 1-propanol ve butanol tespit ettiklerini belirttikleri yasak içkileri ticari rakılarla kıyasladıklarında metil alkol, yüksek alkol ve diğer zararlı etkilerinin önemli düzeyde olduğunu ifade etmişlerdir. Boğmalarda tanımlanan yüksek alkoller önceki çalışmalarda tanımlanan bileşiklerle benzerlik göstermiştir.

Benzer şekilde, Portekiz'in geleneksel damıtık alkollü içkisi olan arbutusu'nda yüksek alkol içeriklerini 109-343 g/hl mA olarak belirlenmiştir (Versini ve ark., 1995). Soufleros ve ark. (2004), dutun fermantasyonuyla elde edilen damıtık alkollü bir Yunan içkisi olan "mouro" üzerine yaptıkları araştırmada mouronun yüksek alkoller içeriği bakımından istenilen konsantrasyonlarda bulunduğunu bildirmişler.

4.2.3. Esterler

Distile alkollü içkilerdeki en geniş grup aroma bileşenleri, esterlerdir. İçkilerdeki miktarları ve algılanan kokuları açısından büyük öneme sahiptirler. Boğma örneklerinde toplam 23 adet ester (1, 2, 9, 12, 14, 17, 20, 24, 27, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 46, 47, 48, 49, 50, 51 ve 55 nolu bileşenler) tespit edilmiştir. Ancak, ester çeşitleri kullanılan hammaddeye göre değiştiği saptanmıştır. Nitekim, kuru incirden üretilen boğmaların ester açısından daha zengin olduğu görülmektedir. DI tekniği ile yapılan analizlerde yaş üzümünden üretilen boğmalarda, metilasetat (1), etilaktat (9), etiltetradekanoat (12), etiloktadekanoat (14) saptanamamıştır. TB-KFME tekniğinde ise kuru incir boğmasında rastlanan ancak yaş üzüm boğmasında tespit edilemeyen esterler etilhekzanoat (20), 3-metilbütillhekzanoat (24), etil heptanoat (27), etiltetradekanot (12), izobütilokanoat (31), izoamilheptanoat (32), nonilasetat (33), metildekanoat (34), metildodekanoat (35), metilundekanoat (37), etildodekanoat (46), izobutildekanoat (47), izoamildodekanoat (48), metiltetradekanoat (49), feniletilasetat (50), etilhekzadekanoat (51) dir.

Esterler, alkollü içkilere meyvemsi ve/veya çiçeksi tat ve koku vermekte olup kimyasal veya çoğunlukla biyokimyasal yolla üretilmektedirler (Gatfield, 1988; Nykanen ve Nykanen, 1991; Erten ve Canbaş, 2003). Kuru incirlerden üretilen boğmaların aromatik özelliklerinin yüksek olmasının, içerdikleri yüksek orandaki ester varlığından da kaynaklandığı ileri sürülebilir.

Çukurova yöresinde ev tipi olarak üretilen 50 farklı boğma örneğinde a metil asetat, etil asetat, izo amilasetat olmak üzere toplam 3 adet ester bulunduğu ifade etmiştir (Bulur, 2010). Etil asetat hem Mujic ve ark. (2012) tarafından kuru incir kullanılarak yapılan araştırmada hem de Cortes ve ark. (2005), İspanya’da üretilen 14 adet Galiçya Orujo’su üzerine yaptıkları araştırmada en çok bulunan ester olarak ifade edilmiştir.

Euardo ve ark. (2008), cachaça, rom ve viskide bulunan esterlerin nicel ve nitel analizlerini yapmak için GK-KS’nde DI tekniğini kullanmışlardır. Bulunma limiti (LOD), 29 (etil hekzanoat) ile 530 (etil asetat) µg/L bulunurken, tekrarlarda standart sapmayı % 0.774 (etil hekzanoat) ile % 5.05 (izoamil oktanoat) olarak belirlemişlerdir. Doğruluk için göreceli standart sapma değerleri özellikle etil bütirat ve etil asetat için % 90.3 ile 98.5 arasında değiştiğini; etil asetatın majör bileşen olduğunu (ortalama 22.6 mg/100mL mA) ifade etmişlerdir. Boğmalarda tanımlanan esterler önceki çalışmalarda tanımlanan bileşiklerle benzerlik göstermiştir.

4.2.4. Karbonil bileşikleri

Karbonil bileşikleri, çeşitli aldehit ve ketonları içermektedir. Aldehitler, mayanın pirüvatdekarboksilaz aktivitesi ile üretilmekte olup sadece maya değil besin kaynakları da oluşan aldehit formasyonunda etkilidir. Aldehitler, ayrıca fermantasyon sırasında aminoasitlerin Strecker parçalanması ve doymamış yağ asitlerinin otooksidasyonu ile de üretilir (Nykanen ve Nykanen, 1991; Erten ve Canbaş, 2003).

Boğma rakı örneklerinde 2 adet aldehit (furfural ve p-anisaldehit) , 1 furan (2-pentyl furan) ve 1 keton (asetoin/3-hidroxy-2-butanone) tespit edilmiştir.

Furfural, uçuculuğu düşük bir aldehittir (kaynama noktası, 161.7°C), acı badem ve tarçını anımsatıcı kokuda olmasına karşın oldukça toksik özelliktedir. Distilasyon sırasında fermente olabilir şekerin, asit ortamda ısıtılması veya Maillard reaksiyonu ile dehidrasyonu sonucu oluşur. “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre furfuralın rakı üretiminde kullanılan etil alkollerde bulunmaması gerekmektedir (Anonim, 2005a). Üzümden elde edilen boğma örneklerinde furfurala rastlanmazken, incirden elde edilen örneklerde furfural bulunduğu kimyasal ve kromatografik (GK-KS) analizlerle tespit edilmiştir (Şekil 4.11, Çizelge 4. 3 ve 4. 5). Benzer sonuçlar yaş üzümden üretilen boğma rakılarda (Bulur, 2010) ve endüstriyel suma ve distile içkilerde (Şahin ve Özçelik, 1982), gösterilmiştir.

2-pentilfuran da bir furfural gibi benzen türevi olan heterosiklik bir aromatik bileşiktir. 2-pentilfuran, meyvemsi, çiçeksi, yeşil tohum ve sebze kokuları yanı sıra metalik aroma da vermektedir. Furfural ve 2-pentilfuran, incir meyvesinden kaynaklı aroma bileşenleri olup, Gözlekçi ve ark. (2011) tarafından incir aromasından sorumlu temel bileşenler arasında gösterilmiştir.

Bir diğer tespit edilen aldehit de p-anisaldehit olup anasondan kaynaklı aroma bileşeni olan anason eteri yağının %90'ını oluşturan anetolün hava ve ışıkla oksitlenmesi sonucu oluşur ve alkollü içkiye anason, rezene aroması vermektedir (Fidan ve Şahin, 1983).

Alkollü içkilerde bulunan ketonların en önemlileri, diasetil (2,3-butanedion) ve 2,3-pentanediondur. Bu maddeler sırası ile valin ve izölösün aminoasitlerinin sentezinde ara ürün olarak oluşurlar (Erten ve Canbaş, 2003; Nykanen ve Nykanen, 1991) "Asetoin" özel isimli "3-hidroksi-2-bütanon", 2,3-Bütanedion' un kısmi yükseltgenmesi ile elde edilir ve tereyağı kokusu vermektedir. Mujic ve ark. (2012) tarafından yapılan araştırmada, asetoin (3-hidroksi-2-bütanon), kuru incirde en çok bulunan aroma bileşeni olarak ifade edilmiştir.

4.2.5. Uçucu fenoller

Boğma örneklerinde estragol, isoöjenol ve metil öjenol olmak üzere 3 adet uçucu fenol tanımlanmıştır. Boğmaların aromatize edilmesinde esas rol oynayan anason eterik yağı, başlıca iki izomer bileşikten, anetol (p- methoxyprophenyl benzene) ve estragol (p-allylanişole/methilchavicol) oluşur. Eterik yağda bulunan diğer bileşikler ise rakılarda ya iz miktarlarda bulunur ya da hiç bulunmazlar. Bu bileşikler saf anason kokusunda ve yoğun tatlı birer aroma sağlarlar. Rakı yapımında anason tohumları kullanılır. Kullanılan miktar, rakı çeşidine, anasonun kalitesine göre değişmekte olup, %6–10 arasındadır (Fidan ve Şahin 1993; Gözen 2005). Diğer bileşenler izoöjenol ve metil öjenol ise hammaddesi meyve olan fenolik bileşenler olup meyvemsi, tatlı baharatımsı ve ağaçası kokular sağlamaktadır. Kontominas (1986), uzonun karakteristik aroması ve lezzetini anasonun başlıca bileşeni anetol ve estragolden kaynaklandığını belirtmiş ve içkiler üzerinde toplam uçucu bileşiklerin içinde estragölü %1.06 ve anetölü %95.9 olarak tespit etmiştir.

Yaş üzümünden üretilen boğmalarda tanımlanan uçucu fenoller önceki çalışmalarda tanımlanan uçucu fenollerle benzerlik göstermiştir. Yavaş ve Rapp (1991), bazı ticari

rakılarda estragol, cis-anetol, öjenol, izoöjenol, metil öjenol ve trans-anetol bileşiklerini tanımlamış, ancak miktarlarıyla ilgili bilgi vermemişlerdir. Arslan ve ark. (2004), farklı üretim yörelerinden toplanan 29 tohum örneğinin uçucu yağ miktarlarını ve bileşimlerini belirlemişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre anasonların uçucu yağ oranları %1.3-3.7 arasında değiştiğini ve uçucu yağların ana bileşeni olan trans-anetol ve estragol oranının %78.63-95.21 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Jurado ve ark. (2007), sambuca, pastis ve rakıda estragol, cis-anetol ve trans-anetol bileşiklerini belirlemişlerdir. Boğmalarda tanımlanan uçucu fenoller önceki çalışmalarda tanımlanan bileşiklerle benzerlik göstermiştir.

4.2.6. Terpenler

Boğma örneklerinde 17 terpen (Seskiterpenler:25, 26, 29, 36, 38, 39, 40, 41, 42, 43 ve 44 nolu bileşikler ve siklik monoterpenler: 18, 21, 22, 23, 28 ve 45 nolu bileşikler) tespit edilmiştir. Bu terpenler arasında beta-karyofilen üzüm boğması örneklerindeki majör bileşenler arasında yer alan bir seskiterpen olarak belirlenmiştir. Terpenler, alkollü içkiye hammaddeden gelen yani boğmalarda meyve tadından sorumlu aroma maddeleridir (Anonim, 2015g).

Rakılarda tanımlanan terpen bileşikleri önceki çalışmalarda tanımlanan bileşiklerle benzerlik göstermiştir. Yavaş ve Rapp (1991), rakılarda bisabolen, limonen, linalol, p-simen ve zingiberen bileşiklerini tanımlamışlar, ancak miktar tespiti yapmamışlardır. Tabanca ve ark. (2006), Türkiye'nin farklı bölgelerinden pimpinella türleri toplayarak, limonen, geyren, β -elemen, zingiberen, β -bisabolen, p-simen, γ -himachalen, α -kopaen, linalol gibi bileşikleri tespit ettiklerini ifade etmişlerdir. Jurado ve ark. (2007), KFME yöntemiyle anis ve rakıda β -elemen, β -bisabolen, limonen, p-simen, γ -himachalen ve zingiberen, bileşiklerini tanımlamış ve bu bileşiklerin % oran olarak dağılımını hesaplamışlardır. Boğmalarda tanımlanan terpenler önceki çalışmalarda tanımlanan bileşiklerle benzerlik göstermiştir.

4.2.7. Diğer bileşikler

Bu araştırmada, organik asit olarak asetik asit tespit edilmiştir. Alkol fermantasyonu esnasında oluşan organik asitler; şekerlerin parçalanması sırasında (asetik, süksinik, malik, sitrik asit) pirüvattan oluşur. Ancak asitlerin çoğu yağ asitlerinin sentezi sırasında Melanil-CoA'dan oluşurlar. Uzun zincirli yağ asitleri

(C16:1-C18:1) ortamda oksijen olması halinde; orta zincirli yağ asitleri (C6-C12) ise oksijen tükendiği zaman üretilebilirler. Olgunlaşma esnasında asit içeriğinde artış olmasının temel nedeni oluşan etil alkolün asetik aside okside olmasıdır. Bu nedenle asetik asit, distile alkollü içkilerde en çok bulunan organik asittir ve sirke kokusundan sorumludur. Boğmalarda tanımlanan diğer bileşiklerden olan asetik asit önceki çalışmalarda da tanımlanmıştır (Erten ve Canbaş, 2003; Nykanen ve Nykanen, 1991).

4.3. Boğma Örneklerinin Aroma Profilinin Belirlenmesi

GK-KS cihazı uçucu bileşenlerin tanımlanmasında ne kadar yararlı bir yöntem olsa da, belirlenen bileşenlerin aroma aktif özelliklerinin belirlenmesinde yetersizdir. Aroma aktif bileşenlerin belirlenmesinde kullanılan yardımcı ya da tamamlayıcı yöntem olarak GK-O cihazı kullanılmalıdır. GK-O belirlenen bileşiklerin hem koku tanımı hem de aroma aktifliği ile ilgili bilgi sağlamak için kullanılmaktadır. İnsan burnunun detektör olarak kullanıldığı olfaktometri cihazı ile algılanabilecek olan koku eşiği(10^{-19}), kendisine en yakın cihaz olan AID'nin eşik değerinin (10^{-12}) çok daha altındadır (Reineccius, 1994; Friedrich ve Acree, 1998; Gülerüz, 2009).

Kullanılan ekstraksiyon tekniğine ve hammaddeye bağlı olarak boğmaların aroma aktif profilini değişiklik gösterdiği saptanmıştır. DI enjeksiyon tekniği ile yaş üzümünden elde edilen boğmalarda 6 aroma aktif bileşik (2, 4, 8, 10, 12 ve 15 nolu bileşikler), kuru incirden elde edilenlerde ise 6 aroma aktif bileşik (4, 8, 10, 11, 12 ve 15 nolu bileşikler) belirlenmiştir. Etanol (4), asetoin (8), asetik asit (10) ve etiltetradekanot (12) DI ve AEDA tekniğine göre her iki boğmanın aroma profili üzerindeki en etkili aroma aktif bileşiklerdir. Ancak, kuru incir boğmalarının aroma profilinde etilasetat (1) bulunmaz iken, yaş üzümünden elde edilen boğmaların aromasında furfuralın (11) etkisinin olmadığı saptanmıştır.

TB-KFME tekniği kullanıldığında ise yaş üzüm boğmalarında 22, kuru incir boğmalarında 19 aroma aktif bileşik tespit edilmiştir. Çalışmamızda kütle spektrometresi ile belirlenemeyen ancak olfaktometri koklama portunda insan burnu ile belirlenen 12 aroma aktif bileşik daha belirlenmiştir. Ancak bunların 9'u (56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63 ve 64) tentatif olarak belirlenmiş, 3'ü belirlenememiştir.

Bunlardan metilbütanoat (56), etilbütirat (57) bütilasetat (58), izobütiloktanoat (62) ester olup, oluşum mekanizmalarına daha önce değinilmiş idi. Olfaktometre portunda belirlenen *t*-2-*c*-6-nonadienal doymamış bir aldehit olup olup serbest yağ

asitlerinin oksidatif degradasyonu ile oluşmaktadır. Bu bileşen alkollü içkiye hıyar ve karpuz aroması vermektedir (Mujic ve ark. 2012). Ayrıca tentatif olarak tespit edilen bir aldehit de metional olup metionin aminoasidinin strecker parçalanması sonucu oluşmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda iyi aroma verirken, yüksek konsantrasyonlarda tatlı mısır benzeri tat oluşturur. Metiyonal, ürüne haşlanmış patates aroması vermektedir (Ertekin ve ark. 2009; Anonymous, 2015e).

Olfaktometre portunda tespit edilen tek sülfür içeren bileşik dimetiltrisülfürdür (60). Sülfür içeren bileşikler, metionin aminoasidinin, metionindemetionaz enzimi tarafından karbon ve sülfür arasındaki bağının parçalanması ile oluşmaktadır ve kuvvetli sülfür kokusu vermektedirler (Yvon ve Rijnen, 2001). DMTS distile alkollü içkilerle varlığına ilişkin bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, DMTS, diğer distile alkollü içkilerle kıyaslandığında boğmalara özgü bir aroma maddesi olabileceği ileri sürülebilir.

Tentatif olarak olfaktometride tespit edilen bileşiklerden birisi de ürüne bal ve meyvemsi aroma veren, hammaddesi üzüm olan bir monoterpen olan beta-damaskenondur (Panighel ve Flamini, 2014).

Olfaktometri portunda tespit edilen bir diğer bileşik ise 1-okten-3-ol (59)'dur. Lipogenaz ve hidroperoksit liyaz enzimlerinin etkisi ile oluşan bileşik, ürüne mantar, çim, toprak ve/veya ham piliç kokusu vermektedir (Eng-Leun Mau ve ark. 2006; Anonymous, 2015h).

AEDA testi sonuçlarına göre yaş üzüm boğmalarının aromasına etkili olan bileşikler etilasetat (2), etilbütirat (57), gamma-terpinen (4), feniletilasetat (50) olarak, kuru incir Boğmalarında ise etilasetat (2) etanol (4), metilbütirat (56), etilbütirat (57), butilasetat (58), etilhekzanoat (20), 2-pentilfuran (19), 1-okten-3-ol (59), asetikasit (10), etiloktanoat (14) metiyonal (61), t-2-c-6-nonadienal (63), feniletilasetat (50), β -damaskenon (64) olarak sıralamak mümkündür. Görüldüğü üzere, kuru incir boğması, yaş üzüm boğmasından daha aromatik bir profile sahiptir ve bunların birçoğu kütle spektrometresinde tespit edilememektedir.

Boğma örnekleri hammadde bazında incelendiğinde; üzüm boğması örneklerinde 27 uçucu ve 25 aroma aktif bileşen tespit edilirken; kuru incir boğması örneklerinde 48 uçucu ve 22 aroma aktif bileşen bulunduğu tespit edilmiştir. Ancak, kuru incirden boğmalarındaki aroma aktif bileşiklerin AEDA değerleri daha yüksektir.

4.4. Boğmaların Genel Bileşimleri

Boğmaların genel bileşimlerini belirlemek amacıyla etil alkol, yoğunluk, uçar asit ve furfural analizleri yapılmıştır. Analizlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 5 'de verilmiştir.

Çizelge 4. 5. Boğmaların genel bileşimleri

Örnek Kodu	Etil Alkol (v/v)	Yoğunluk (g/cm ³)	Uçar asit (mg/100mL mA)	Furfural
Üzüm-1	45	0.9398±0,00005	5.8	Yok
Üzüm-2	50	0.9309±0,00000	16.8	Yok
Üzüm-3	47	0.9365±0,00005	12.82	Yok
İncir-1	40	0.9488±0,00005	291	Var
İncir-2	40	0.9488±0,00005	333.75	Var
İncir-3	43.5	0.9439±0,00000	415.86	Var
Ortalama	47.5	0.9353±0,00005	179.34	

Analizi yapılan boğmaların alkol miktarı hacimce %40 ile %50 arasında değişmiş ve ortalama %47.50 dir. Alkol miktarları, üzümünden üretilen boğma rakılarda %40.0 ile 50.0, incirden üretilen boğma rakılarda ise %40.0 ile 43.5 arasında değişmiştir (Şekil 4. 8). Distile Alkollü İçkiler Tebliği'ne göre rakının alkol içeriği hacim olarak en az %40 olmalıdır (Anonim, 2005c). Rakı benzeri bir ürün olan boğmanın da alkol içeriğinin hacim olarak en az bu değerlerde olması gerekmektedir.

Çizelge 4. 6. Üzüm ve İncir boğmalarının DI ile GK-O cihazında saptanan aroma-aktif bileşiklerin, koku tanımı, RI ve AEDA sonuçları (n=4)

Log ₅ FDF													
No	Bileşik	Koku tanımı	CAS#	RI _{GCO}	RI _{GCO-REF}	RI _{ref} ³	Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	İncir-1	İncir-2	İncir-3	I ³
2	Etil asetat	Meyvemsi, ekşi	148-78-6	902	854	898	3	3	3	0	0	0	KS,RI, RM,O
4	Etanol	Alkol	64-17-5	954	943	936	4	4	4	4	4	4	KS,RI, RM,O
8	Asetoin	Kimyasal	513-86-0	1252	1235	1272	2	2	2	3	3	3	KS
10	Asetik asit	Asetik asit, ekşi	64-19-7	1395	1419	1434	3	3	3	3	3	3	KS,RI, RM,
11	Furfural	Ekmek, badem	98-01-1	1462	1474	1474	0	0	0	3	3	3	KS,RI
15	Fenil Etil alkol	Bitki, tatlı, çiçeksi	60-12-8	1857	1823	1873	1	1	1	3	2	3	KS,RI, RM,O
	Bilinmiyor	Anason		1907			4	4	4	1	1	1	O
12	Etil tetradekanoat	Yağlı, eter	124-06-1	1997	2060	2029	3	3	3	2	2	2	KS,RI, RM,O

¹⁾ Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

³⁾ Bileşenin belirlenme şekli: O: Olfaktometrik; KS: Kütle spektrumu; RI, Alıkonma İndeksi; RI_{ref}, Referans maddenin alıkonma süresi; RM, Referans madde

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü

Çizelge 4. 7. Üzüm ve İncir boğmalarının TB-KFME tekniği ile GK-O cihazında saptanan aroma-aktif bileşiklerin, koku tanımı, RI ve AEDA sonuçları (n=4)

Log ₅ FDF													
No	Bileşik	Koku tanımı	CAS#	RI _{GCO}	RI _{GCO-REF}	RI ³ _{ref}	Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	İncir-1	İncir-2	İncir-3	I ³
2	Etil asetat	meyvemsi	141-78-6	902	854	898	3	3	3	3	3	3	KS,RI, RM,O
4	Etanol	Alkol	64-17-5	954	943	936	1	1	1	3	3	3	KS,RI, RM,O
56	Methyl butanoat (T)	Eter, meyvemsi, tatlı	623-42-7	970	981	990	1	1	1	3	3	3	O, RI,RM
57	Etil butirat (T)	Tatlı, elma kabuğu, çiçeksi	105-54-4	1058	981	1028	4	4	4	4	4	4	O, RI,RM
58	Butil asetat (T)	meyvemsi	123-86-4	1077	1083	1075	1	1	1	4	4	4	O, RI,RM
20	Etil hekzanoat	Tatlı, elma kabuğu, çiçeksi	123-66-0	1237	1178	1220	2	2	2	3	3	3	KS,RI, RM,O
18	dl-limonen	Limon, çay	138-86-3	1173	1193	1178	2	2	2	4	4	4	KS,RI, RM,O
7	3-methyl-1-butanol	Tatlı, yanık, karamelize	123-51-3	1214	1205	1205	1	1	1	0	0	0	KS,RI, RM,O
19	2-pentil furan	Kimyasal, tereyağı	3777-69-3	1215	1255	1176	0	0	0	4	4	4	KS,RI, RM,O
21	gama-terpinen	Kimyasal, benzin	99-85-4	1215	1278	1238	4	4	4	0	0	0	KS,RI, RM,O
22	kimen <para>	Metal, solvent	99-87-6	1275	1288	1261	1	1	1	0	0	0	KS,RI, RM,O
59	1-okten-3-ol (T)	Metal,bakır,sülfür	3391-86-4	1303	1304	1230	0	0	0	3	3	3	RI,RM ,O
60	Dimetil trisulfit (T)	sülfür	3658-80-8	1385	1373	1377	0	0	0	1	1	1	O,RI,R M
	Asetik asit	Asetik asit, ekşi	64-19-7	1426	1419	1434	1	1	1	3	3	3	KS,RI, RM

Çizelge 4. 7 (Devam). Üzüm ve İncir boğmalarının TB-KFME tekniği ile GK-O cihazında saptanan aroma-aktif bileşiklerin, koku tanımı, RI ve AEDA sonuçları (n=4)

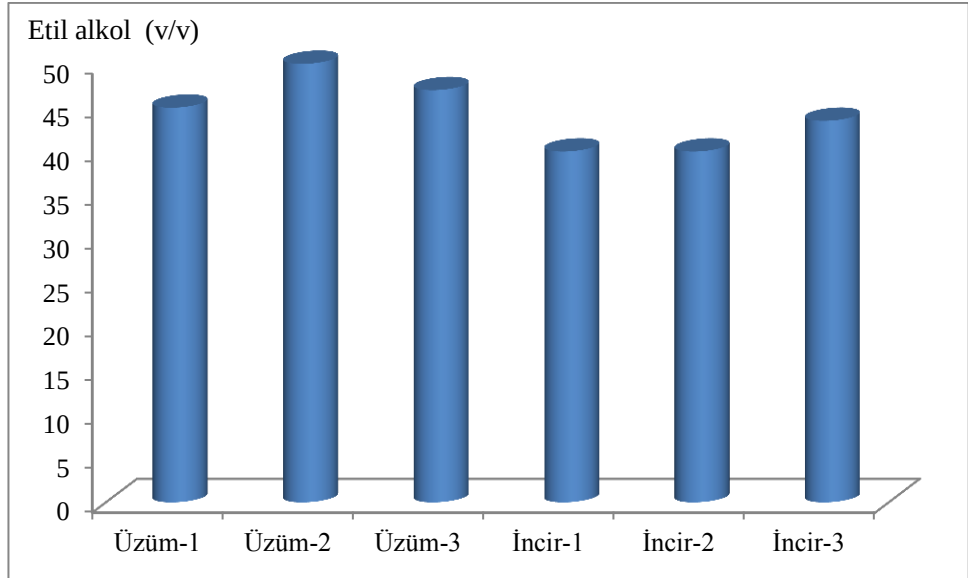
Log ₅ FDF													
No	Bileşik	Koku tanımı	CAS#	RI _{GCO}	RI _{GCO-REF}	RI ³ _{ref.}	Üzüm-1	Üzüm-2	Üzüm-3	İncir-1	İncir-2	İncir-3	I ³
14	Etil oktanoat	Meyvemsi, yağlı	106-32-1	1432	1436	1432	1	1	1	3	3	3	KS,RI, RM,O
61	Metional (T)	Haşlanmış patates	3268-49-3	1462	1485	1458	0	0	0	3	3	3	O
30	Etil dekanat	Üzüm, meyve, tatlı	106-33-2	1549	1556	1636	1	1	1	0	0	0	KS,RI, RM
62	İzobutil oktanoat (T)	Çiçeksi,	5461-06-3	1549			1	1	1	0	0	0	O
63	t-2-c-6-nonadienal (T)	Hıyar	87-44-5	1598	1652	1575	0	0	0	3	3	3	O
46	Etil dodekanoat	Üzüm, meyve, tatlı	106-33-2	1654	1725	1842	1	1	1	0	0	0	KS,RI, RM,O
	Bilinmiyor	ilaç		1690			1	1	1	4	4	4	O
	Bilinmiyor	Nane, ferah, limon		1774			1	1	1	3	3	3	O
50	Feniletil asetat	Meyve, tatlı, gül	103-45-7	1857	1837	1803	4	4	4	4	4	4	KS,RI, RM,O
64	E-beta-damaskenon (T)	Tatlı, bal, meyvemsi	23726-91-2	1907	1921	1836	1	1	1	4	4	4	KS,RI, RM,O
	Bilinmiyor	Meyve, boğma, çiçeksi, tatlı		1934			0	0	0	4	4	4	O
	Bilinmiyor	Boğma, meyve, güzel		1996			1	1	1	0	0	0	O
12	Etil tetradekanoat	Yağsı, eteral, çiçeksi	124-06-1	2034	2060	2042	1	1	1	0	0	0	KS,RI, RM,O
	Bilinmiyor	Bitki, meyve, üzüm		2171			1	1	1	0	0	0	O

¹⁾ Gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

²⁾ Referans maddenin gaz kromatografisi-olfaktometre portunda HP-INNOWax kolun kullanılarak hesaplanan alıkonma indeksi.

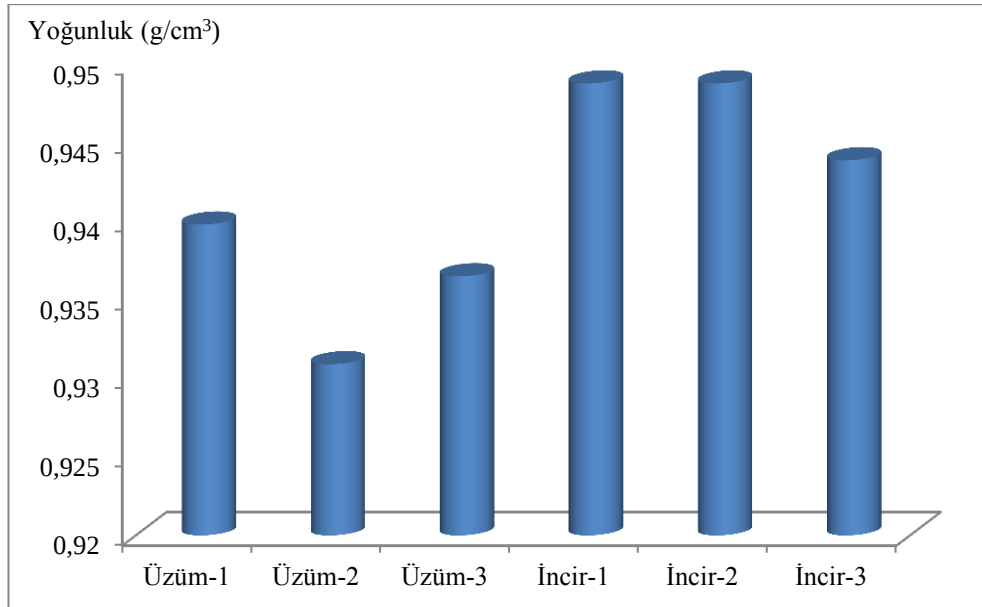
³⁾ Bileşenin belirlenme şekli: O: Olfaktometrik; KS: Kütle spektrumu; RI, Alıkonma İndeksi; RI_{ref}, Referans maddenin alıkonma süresi; RM, Referans madde; T: tentatif

⁴⁾ Flavor dilüsyon faktörü



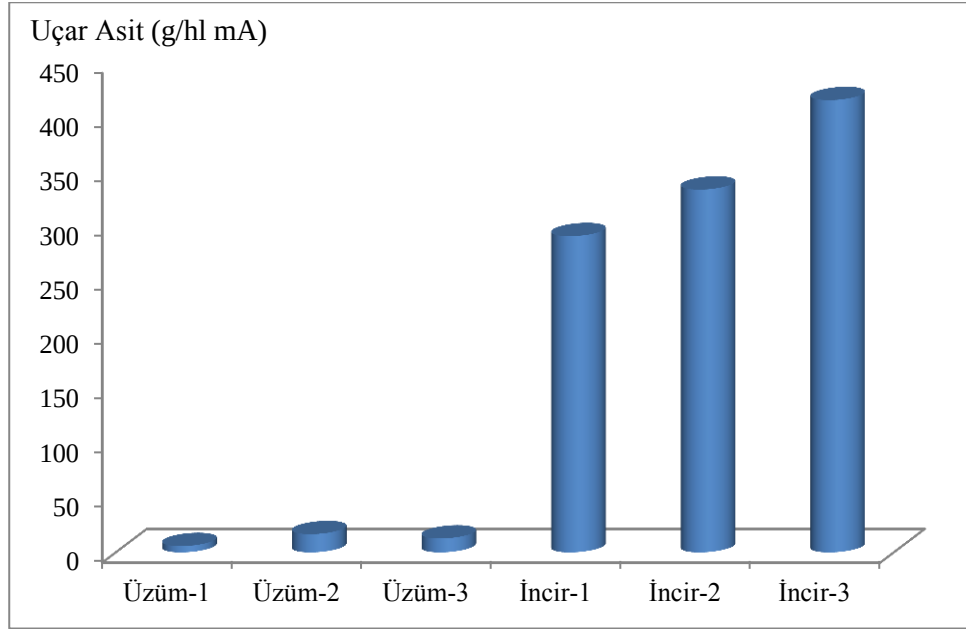
Şekil 4. 8. Boğmaların etil alkol miktarları (v/v)

Analizi yapılan boğmaların yoğunlukları 0.9309 ile 0.9488 g/cm^3 arasında değişmiş ve ortalama 0.9353 g/cm^3 dir. Üzüm boğma rakılarında bu miktar 0.9309 - 0.9398 g/cm^3 , incir boğmalarında ise 0.9439 - 0.9488 g/cm^3 arasındadır (Şekil 4. 9). Görüldüğü gibi incirden elde edilen Boğmaların ortalama yoğunluğu üzümünden elde edilen boğmalara göre daha düşüktür. Bu durum alkol miktarlarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Alkol miktarları arttıkça yoğunluk düşmektedir.



Şekil 4. 9. Boğmaların yoğunlukları

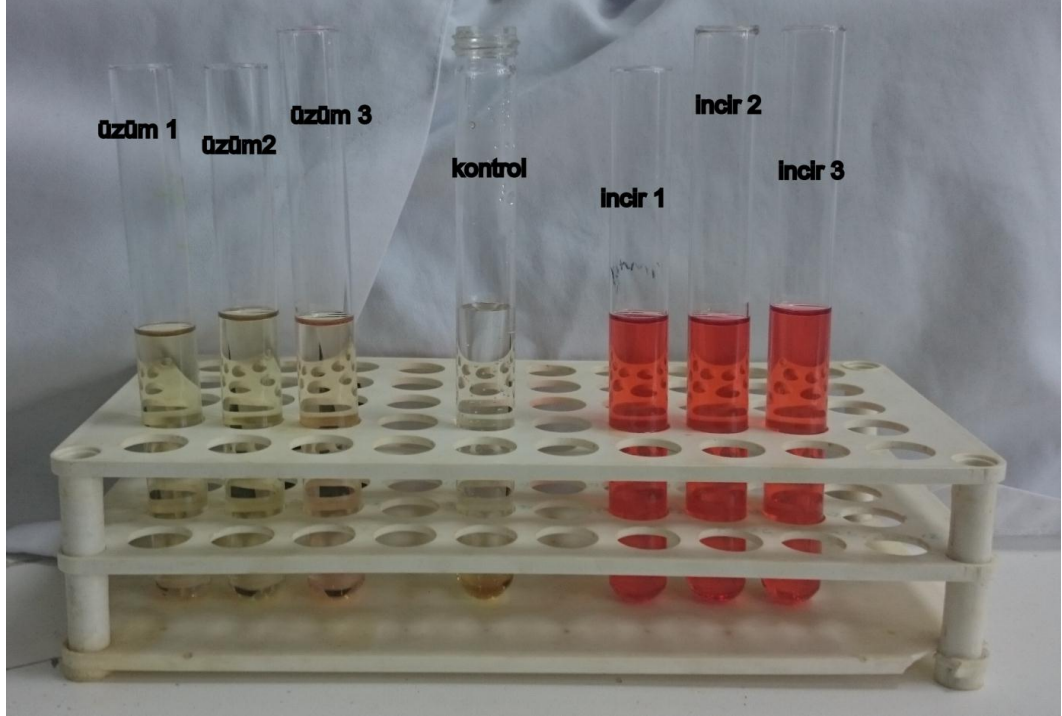
Analizi yapılan boğma rakı örneklerinin uçar asit miktarı 5.8 ile 415.86 g/hL mA arasında olup, ortalaması 179.34 mg/100mL mA'dır. Üzümünden elde edilen boğmalarda bu miktar 5.8-12.82 g/hL arasındayken, incirden elde edilen boğma rakılarda 291-415.86 g/hL mA arasında bulunmuştur (Şekil 4. 10). “Türk Gıda Kodeksi Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre, rakının; uçucu madde içeriği, hacmen %100 alkolün hektolitresinde 100 grama eşit veya daha fazla olmalıdır.” (Anonim, 2005a) Rakı benzeri distile alkollü bir içki olan boğmalarda da uçucu bileşen içeriği hacim olarak bu değerlerde olmalıdır. Bu şartlarda üzüm boğması örnekleri bu sınırların dışında kalırken incirden üretilen tüm örneklerin uçucu bileşen miktarlarının bu koşulu sağladığı görülmektedir. Analizi yapılan boğmaların hesaplanan uçar asit miktarları literatürdeki içkilerle kıyaslandığında daha geniş aralıklarda olduğu gözlenmiştir (Koca, 2007).



Şekil 4. 10. Boğmaların uçar asit miktarları

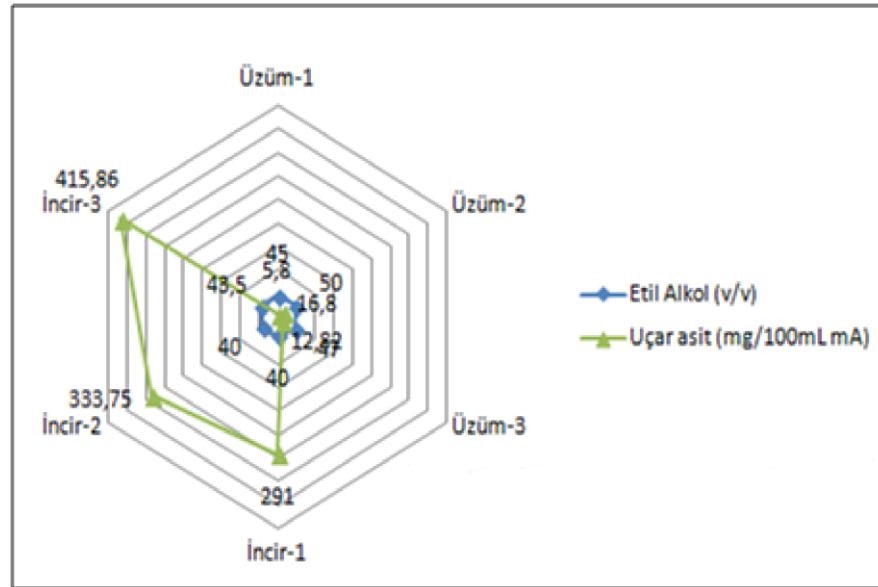
Furfural, az uçucu bir aldehittir, acı badem ve tarçını anımsatıcı kokuda olmasına karşın oldukça toksik özelliktedir. Distilasyon sırasında fermente olabilir şekerin, asit ortamda ısıtılması veya Maillard reaksiyonu ile dehidrasyonu sonucu oluşur. “Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği”ne göre furfuralın rakı üretiminde kullanılan etil alkollerde bulunmaması gerekmektedir. Üzümünden elde edilen boğma örneklerinde furfurala rastlanmazken, incirden elde edilen örneklerde furfural olduğu kimyasal ve kromatografik (GK-KS) analizlerle tespit edilmiştir (Anonim, 2005a; Bulur, 2010) (Şekil 4.11). Analiz sonuçları önceki çalışmalarla kıyaslandığında

boğma örneklerinin bazılarında furfural saptanırken (Apostolopoulou ve ark. 2005; Bulur, 2010); ticari rakı ve ispirolarda saptanmamıştır (Şahin ve Özçelik, 1982).



Şekil 4. 11. Kimyasal yolla furfural tayini

Şekil 4. 12. den de görüleceği üzere üzüm ve kuru incir boğmaları arasında etil alkol değerleri birbirine yakın iken, uçar asit değerleri farklılık göstermektedir.



Şekil 4. 12. Boğmaların uçar asit ve etil alkol miktarları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırmada Hatay ve çevresinde yaygın olarak yaş üzüm ve/veya kuru incir kullanılarak üretim ve tüketimi gerçekleştirilen geleneksel bir alkollü içki olan boğma rakısı, laboratuvar koşullarında geleneksel üretim gerçekleştirilerek uçucu bileşikleri, aroma profili ve gıda güvenirliliği belirlenmeye çalışılmıştır. Geleneksel üretim hammaddelerin toprak küpler içinde oda koşullarında fermentasyonu ve bakır imbiklerde distilasyon yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Araştırmada elde edilen sonuçlar, boğma örneklerinin fermentasyon süresi, uçucu bileşen içeriği, aroma profili ve gıda güvenliği ile ilgili özelliklerinin kullanılan hammaddeye ve analiz tekniğine göre değiştiğini göstermektedir. Şöyle ki;

- Etanol üretimi esas alındığında, kuru incir kullanımı yaş üzümüne göre fermentasyon süresini uzatmaktadır.
- Distilasyon esnasında metanolün geldiği baş kısmı yaş üzüm boğmasında kolay ayrılırken, kuru incir boğmasında metanolü tamamen ayırmak mümkün olmamıştır. Benzer şekilde, furfural sadece kuru incirden üretilen boğmalarda saptanmıştır.
- Uçucu bileşen ve aroma aktif bileşenler, hammaddeden, fermentasyondan ve distilasyon esnasında kullanılan ısıl işleminden kaynaklanmaktadır.
- Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile yapılan çalışmalar; direkt enjeksiyon (DI) ile yaş üzüm boğmasında 8, kuru incir boğmasında 14 uçucu bileşik bulunduğunu göstermiştir. Tepeboşluğu katıfaz mikro ekstraksiyon (TB-KFME) tekniği kullanıldığında ise yaş üzüm boğmasında 26, kuru incir boğmasında 45 uçucu bileşik belirlenmiştir. Kuru incir boğmasındaki yüksek alkollerin miktarları, yaş üzüm boğmasından 2 ile 5 kat daha yüksek oranda çıkmıştır.
- Ayrıca GK-KS ile hesaplanan üzüm ve kuru incir karekök alanları toplamına bakıldığında aradaki farkın üzüm boğmalarına katılan anason tohumundan gelen estragolden kaynaklı olduğu, anason eklenmemesi halinde böyle bir fark görülmeyeceği ifade edilebilir.
- Olfaktometrik çalışmalar; DI tekniği kullanıldığında hem yaş üzüm boğmasında hem de kuru incir boğmasında 7'şer bileşiğin aroma aktif

olduğunu, bu bileşiklerden etanol, asetoin, asetikasit, feniletanol, etiltetradekanoat ve tanımlanmayan bir bileşiğin ortak olduğunu, etil asetatın sadece yaş üzüm boğmasının aromasında, furfuralin sadece kuru incir boğmasında bulunduğunu göstermiştir. TB-KFME tekniği kullanıldığında ise yaş üzüm boğmasında 22, kuru incir boğmasında 18 bileşiğin aroma aktif olduğunu göstermiştir. Olfaktometrik çalışmalar, boğma örneklerinde GK-KS ile belirlenemeyen 14 aroma aktif bileşiğin daha varlığını göstermiştir. Bu bileşiklerden ancak 9'u (metilbütanoat, etilbütirat, bütülasetat, 1-okten-3-ol, dimetiltrisülfid, metiyonal, izobutiloktanoat, *t*-2-*c*-6-nonadienal, β -damaskenon) tentatif olarak belirlenebilmiştir. Bu bileşiklerden 1-okten-3-ol, dimetiltrisülfid, metiyonal ve *t*-2-*c*-6-nonadienal sadece kuru incir boğmalarında tespit edilmiş olması, bu moleküllerin incir rakıların tanınmasında indikatör molekül olarak kullanılma potansiyelini göstermektedir.

- Aroma ekstraksiyon dilüsyon analizi (AEDA) ile elde edilen flavor dilüsyon faktörleri ($\log_{10}FDF$) göz önüne alındığında ise, her ne kadar yaş üzüm boğmasında aroma aktif bileşik sayısı fazla olsa da (22 adet), kuru incir boğmasındaki (18 adet) aroma aktif bileşiklerin daha yüksek FDF değerlerine sahip olması nedeni ile kuru incir boğmasının daha aromatik olduğu söylenebilir.
- Damıtma sonrası son üründe yapılan analizlere göre; etil alkol miktarları %40-50 (v/v); yoğunlukları 0.9309-0.9488 g/cm³; uçar asit miktarları 5.8-415.86 g/hL mA arasında değişmektedir.

Sonuç olarak, yapılan araştırmalar, kuru incirden elde edilen boğmaların, yaş üzümünden elde edilen boğmalara nazaran daha aromatik ancak gıda güvenliği açısından daha riskli olduğunu göstermektedir. Nitekim sağlık ile ilgili şikâyetlerden ve de sahip olduğu acı aromadan dolayı geleneksel olarak boğma üretiminde yıllar içerisinde kuru incir kullanımı azalmış ve yaş üzümünden boğma üretimi yaygınlaşmıştır.

Geleneksel bir içki olarak boğmanın yurtiçi ve yurtdışı pazarlara çıkarılması ve kırsal kalkınmada bir araç olarak kullanılması mümkündür. Ancak, özellikle incir kullanımından kaynaklanan gıda güvenliği ile ilgili risklerin giderilmesi ve üretim tekniklerinin endüstriye uygulanabilir olması gerekmektedir. Özellikle farklı

hammadelerin (yerel üzüm ve incir çeşitlerinin) boĝma üretiminde kullanımı, fermentasyon ve damıtma işlemlerinin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi üzerine çalışmalara ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- Aktan, N. 1983. İçkilerde metanol sorunu. **Tekel Enstitüleri Yayınları**, 1-4, İstanbul.
- Anlı, R.E., Vural, N. and Gucer, Y. 2007. Determination of the principal volatile compounds of Turkish Raki. **Journal of the Institute Of Brewing**, 113(3): 302-309.
- Anonim, 1988. <http://arama.hurriyet.com.tr/arsivnews.aspx?id=-28526>. Erişim tarihi: 12.07.2015.
- Anonymous, 2000. Reference Methods of the Analysis of Spirits Drinks. Commission Regulation (EC) No 2870/2000, p: 20-46.
- Anonymous, 2003. Commission Regulation (EC) No: 625/2003, p:31.
- Anonymous, 2004. Definition, Description and Presentation of Spirit Drinks. Official Journal of the European Communities, Council Regulation (EEC) No: 1576- 89, p:25.
- Anonim, 2005a. Türkiye Cumhuriyeti Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı –gıda ve kontrol genel müdürlüğü - Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Tebliği, Tebliğ No: 2005/11.
- Anonim, 2005b. Merck Güvenlik Bilgi Formu.
- Anonim, 2010. <http://www.anadolutayfasi.net/tarih/33294-osmanlidan-gunumuze-raki-nostaljik-calisma.html#ixzz2S303RUEb>. Erişim tarihi: 12.07.2015.
- Anonim, 2012. haberzonguldak2.com. Erişim tarihi: 12.07.2013.
- Anonim, 2013. Türk Gıda Kodeksi Distile Alkollü İçkiler Analiz Metotları Tebliği (TEBLİĞ NO: 2013/11).
- Anonim, 2015a. <http://www.kelimecik.com/> Erişim tarihi: 12.07.2014.
- Anonim, 2015b. <http://onedio.com/haber/>. Erişim tarihi: 12.07.2014.
- Anonim, 2015c. <https://rakiliblog.wordpress.com/> Erişim tarihi: 12.07.2014.
- Anonim, 2015d. Yerel üretici.
- Anonymous, 2015e. <http://www.flavornet.org/> Erişim tarihi: 12.07.2015.
- Anonymous, 2015f. <http://www.pherobase.com/> Erişim tarihi: 12.07.2015.
- Anonim, 2015g. <http://www.kimyaevi.org/TR/> Erişim tarihi: 22.06.2015.
- Anonymous, 2015h. <http://www.thegoodscentcompany.com/> Erişim tarihi: 31.07.2015.
- Anonymous, 2015i. <http://webbook.nist.gov/chemistry/gc-ri/#REF2> Erişim tarihi:12.08.2015.
- Anonymous, 2015j. <http://chemdata.nist.gov/> Erişim tarihi: 12.08.2015.
- Anonymous, 2015k. <http://onlinelibrary.wiley.com/> Erişim tarihi: 12.08.2015.
- Apostolopoulou, A., A., Flouros, A., I., Demertzis, P., G., Akrida-Demertii, K., 2005. Differences in concentration of principal volatile constituent in Traditional Grek Distillates. **Food Control**, 16, 57-164.
- Arslan, N., Gürbüz, B., Sarıhan, E. O., 2004. Variation in essential oil and composition in Turkish Anise (*Pimpinella anisum* L.) populations. **Turk J. Agric. For**, 28, 173-177.

- Bulur A., 2010. Çukurova bölgesinde üretilen boğma rakıların kimyasal bileşimleri üzerine bir araştırma- Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Cabaroglu, T., 2004. Methanol contents of Turkish varietal wines and effect of processing. **Food Control**, 16(2), 177-181.
- Cabaroglu, T. and Yilmaztekin, M. 2011. Methanol and major volatile compounds of Turkish Raki and effect of distillate source. **Journal of the Institute of Brewing**. 117(1), 98-105.
- Cevik, C., Ozler, G.S., Arli, C., Tatar, I., Sargon, M.F., Zeren, C., Yonden, Z. and Akoglu, E. 2015. Electron microscopic examination of effects of boğma rakı and walnut on cochlea: An experimental study. **Human & Experimental Toxicology**. 34(3), p:266-271.
- Cortes, S., Gil, M.L. and Fernandez, E., 2005. Volatile composition of traditional and industrial orujo spirits. **Food Control**, 16, p.383-388.
- Çalışkan, O. 2010. Hatay’da yetiştirilen incir genotiplerinin morfolojik ve meyve kalite özelliklerinin belirlenmesi ve moleküler karakterizasyonu. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Çelik, H. 2006. **Üzüm Çeşit Kataloğu**. s.33, Ankara.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J. K., Rebers, P.A. and Smith, F., 1956. Colorimetrik method for determination of sugars and related substances. **Analy. Chem**, 28 (3), 350-356.
- Eng-Leun Mau, J., Beelman, R.O.B. and Ziegler, G.R.R. 2006. 1-octen-3-ol in the cultivated mushroom, *Agaricus bisporus*. **Journal of Food Science**, 57(3), 704-706.
- Ertekin, B., Okur, Ö.D. ve Güzel-Seydim, Z. 2009. Peynirlerde aminoasit katabolizması ile lezzet bileşenlerinin oluşumu. **Gıda**, 34 (1), 43-50.
- Erten, H. ve Canbaş, A., 2003. Alkol fermentasyonu sırasında oluşan aroma maddeleri. **Gıda**, 28(6), 615-619.
- Fidan, I., ve Şahin İ., 1983. Alkol ve Alkollü İçkiler Teknolojisi. **A.Ü.Z.F. Yayınları**, Yayın No: 863, (304)s.
- Fidan, I., Denli, Y. ve Anlı, E., 1996. Türkiye’de üretilen rakılarda metanol miktarı üzerine bir araştırma. **Gıda**, 21(6), 415-418.
- Frienrich, J. E. and Acree, T. E., 1998. Gas chromatography olfactometry (GC/O) of dairy products. **Australian Dairy Journal**, 8, 235-241.
- Gatfield, I. L. 1988. Production of flavor and aroma compounds by biotechnology. **Food Technology**, 110-121.
- Gerogiannaki-Christopoulou-M. 2008. Evaluation of methanol concentration in Hellenic traditional alcoholic beverages after grape pomace fermentation at different conditions. **Journal Of Food Technology**. 6(5), 196-202.
- Gözen O. 2005, Türk rakılarının bazı uçucu bileşikleri üzerine bir araştırma, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Gözlekçi, S., Kafkas, E. Ve Ercişli, S. 2011. Volatile compounds determined by HS-GC/MS in peel and pulp of fig (*Ficus carica L.*) cultivars grown in Mediterranean Region. **Notulae Botanicae Horti Agro-Botanici Cluj-Napoca**, 39(2), 105-108

- Gueven., A., 2013. Chemical fingerprints of Raki: a traditional distilled alcoholic beverage. **Journal of the Institute of Brewing**. 119 (3), 126-132.
- Güteryüz, S. 2009. Carra peynirinin aroma profilinin belirlenmesi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Hayaloğlu, A. A., 2009. Volatile composition and proteolysis in traditionally produced mature Kashar cheese. **International Journal of Food Science and Technology**, 44: 1388-1394.
- Jurado, J.M., Ballesteros, O., Alcazar, A., Pablos, F., Martin, M.J., Vilchez, J.L. and Navalón, A., 2007. Characterization of aniseed-flavoured spirit drinks by headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry and chemometrics - **Talanta** (72), 506–511.
- Karadeniz, H. and Birincioglu, I., 2011. Methyl alcohol poisoning in Trabzon (Turkey). **Journal Of Forensic Sciences**. 56(3), 822-824.
- Karagül-Yüceer, Y., Cadwallader, K.R. and Drake, M.A. 2002. Volatile flavor compounds of stored nonfat dry milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 305-312.
- Kelly, J., Chapman, S. and Brereton, P., 1999. Gas chromatographic determination of volatile congeners in spirit drinks: Interlaboratory Study. **Journal of AOAC International**, 82(6), 1375-1388.
- Kılıç, O. 1990. Alkollü içkiler teknolojisi. **Uludağ Üniversitesi Yayınları**, No:7-023-0199, s.236, Bursa.
- Koca, İ. 2007. Rakılarda anetol ve özellikle metanol olmak üzere uçucu bileşenlerin belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi
- Koçak, S. 1993. Çeşitli alkollü ve yüksek alkollü içkilerde metil alkol ve yüksek alkol düzeylerinin araştırılması. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Kontominas, M.G. 1986. Volatile constituents of Greek Ouzo. **Journal Agriculture Food Chemistry**, 34, 847-849.
- Mağden, H. 1987. Damıtık Alkollü içki likör ve ispiroto analiz yöntemleri, **Tekel Enstitüleri**, Yayın No: Tekel 361 EM/24, s.147. İstanbul.
- Mujic, I., Kralj, M. B., Jokic, S., Jug, T., Subaric, D., Vidovic, S., Zivkovic, J. And Jarni, K. 2012. Characterization of volatiles in dried white varieties figs. **Journal Of Food Science And Technology**, 51(9).
- Nascimento, E.S.P., Cardoso, D.R., and Franco, D.W. 2008. Quantitative ester analysis in cachaça and distilled spirits by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS). **Journal of Agricultural And Food Chemistry**, 56, 5488-5493.
- Nykanen, L., and Nykanen, I. 1991. Distilled beverages. Volatile compounds in foods & beverages, edited by Henk Maarse. **Marcel Dekker, Inc.** New York, p.547-580.
- Öncü F., Ögel K. ve Çakmak D. 2002 Alkol Kültürü-2: **İçki Kültürü Ve Edebiyatta İçki, Bağımlılık Dergisi**, 3(1), 31-36.
- Özkandan S. 2009. Türk rakılarında aroma maddelerinin gc-ms-fid tekniğiyle belirlenmesi ve hammaddenin aromatik kalite üzerine etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

- Panighel, A., and Flamini, R. 2014. Applications of Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (SPME-GC/MS) in the study of grape and wine volatile compounds, **Molecules**, 19, 21291-21309.
- Reineccius, G. 1994. Source book of flavors. **Flavor and Fragrance Journal**. UK. 9(6), 353-355.
- Soufleros, E.H., Mygdalia, A.S. and 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.
- Soufleros, E., H., Mygdalia, A., S., Natskoulis, P., 2005. Production process and characterization of the Tradiotinal Greek Fruit Distillate “Koumaro” by aromatic and mineral composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, 18, 669-716.
- Şahin, İ. ve Özçelik, F. 1982. Damıtık alkollü içkilerimizin bileşimi, özellikle metanol miktarı üzerine bir araştırma. **Gıda**, 7(3), 121-129.
- Tabanca, N., Demirci, B., Özek, T., Kirimer, N., Başer, K.H.C., Bedir, E., Khan, I.A. and 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.
- TDK, 2015. <http://tdk.gov.tr> Erişim Tarihi:20.07.2015
- Uysal-Pala, Ç. ve Y. Karagül-Yüceer, 2006. Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME) tekniğinin aroma maddelerinin analizinde kullanımı, **Dünya Gıda Dergisi**, 3, 74-78.
- Van Den Dool, H. and Kratz, P.D. 1963. A generalization of the retention index system including linear programmed gas liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography**, 11, 463-471.
- Versini, G., Seeber, R., Dalla Serra, A., Sferlazzo, G., Carvalho, B. and Reniero, F. 1995. Aroma compounds of arbutus distillates. In food flavors generation, Analysis and Process Influence. Ed: G.Charalambos, **Food Flavour: Generation, Elsevier**, 1779-1790.
- Wang, M., Wang, J. and Choong, Y. 2004. A rapid and accurate method for determination of methanol in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography. **Journal of Food Composition and Analysis**, 17, 187-196.
- Yavaş, I. and Rapp, A. 1991. Gaschromatographisch-Massenspektrometrische Untersuchungen der Aromastoffe von Raki. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau**, 87, 41-45.
- Yaycı, M., Ağritmiş, H., Turla, A. ve Koç, S. 2003. Fatalities due to methyl alcohol intoxication in Turkey. **Forensic Science International**, 131, 36-41.
- Yücesoy, D. and Özen, B., 2013. Authentication of a Turkish traditional aniseed flavoured distilled spirit, Raki. **Food Chemistry** 141, 1461-1465.
- Yvon, M. and Rijnen, L. 2001. Cheese flavor formation by amino acid catabolism, **International Dairy Journal**, 11, 185-201.
- Zat, E., 2013. *Raki Kitabı*. **Overteam Yayıncılık**, ISBN:978-605-45888-08-4, s.206, İstanbul.
- Zeren, C., Aydın, Z., Yonden, Z., and Bucak, S., 2012. Composition of boğma rakı, Turkish traditional alcoholic beverage. **Journal of Food Technology**, 10, 87-91.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1988 yılında Mersin’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’de tamamladı. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nü 2007 yılında kazandı. Aynı sene Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü’nde de uzaktan öğretime başladı. 2012 yılında her iki bölümden de mezun olduktan sonra Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. 2013 yılı Aralık ayında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve yüksek lisans eğitime burada devam etti. Halen aynı göreve devam etmektedir.