

TABİİ ve KATKILI SİRKELERİ AYIRIMINDA ESAS ALINACAK KRİTERLERİN BELİRLENMESİ ÜZERİNDE BİR ARAŞTIRMA

Nihat AKTAN*

Okşan GÜRARDA**

ÖZET : Sirke başta üzüm olmak üzere meyvelerin alkollu mayşelerinden Asetik asit Fermantasyonu sonucu elde olunan çeşnili bir gıda maddesidir. Gıda Sanayinin önemli bir ürünü olan sirkenin çok geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Ülkemizde sirke üreten 15 kadar işletme vardır. Ayrıca 10 kadar daha sirke üreten küçük kuruluş zaman zaman piyasaya sirke sunmaktadır. Sirke işletmelerinin bir bölümünün sirke içine sentetik asetik asit katkıları sanılmaktadır. Bu nedenle tabii fermantasyon sirkelerinin bileşimlerinin tesbiti ile bunlara katılan sentetik asetik asitin ayırdedilebilmesi büyük önem kazanmaktadır. Bu amaçla yapılan araştırmalar ile kolay uygulanabilir yöntemler geliştirilerek uygun kriterler getirilmeğe çalışılmıştır. Bu alanda bizi kesin sonuçlara ulaştıracak kriterleri saptamak standard laboratuvar analizleri ile mümkün görünmemektedir. Ancak karbon atomlarının ömürlerinin tesbiti suretiyle tabii fermantasyon sirkesi ile sentetik asetik asit katkıli sirkeleri birbirlerinden ayırmak mümkün görülmektedir. Bu amaçla yönelik olarak ülkemizde radyoaktif karbonları ölçebilecek laboratuvarların henüz bulunmayışı, katkıli sirkelere tabii sirkeleri birbirlerinden ayırd etmeye yarayacak klasik analiz yöntemlerinin bulunması zorunluluğunu ortaya çıkartmaktadır. Bu araştırmada tabii sirkenin sentetik asetik asit katkıli sirkeden ayırdedilmesinde öteden beri kullanılan Asetil-Metil-Karbinol (AMK) testi ile birlikte, bulguyu pekiştirecek başka analiz yöntemleri üzerinde de çalışılmıştır. Şekersiz katı madde, Uçmayan asit, kül, Oksidasyon sayısı, ester sayısı ve İyod sayısı gibi tayinlerle birlikte AMK testinin daha sağlıklı ve daha güvenilir bir sonuç vereceği anlaşılmaktadır. Ancak önce bu amaçla tabii sirkeler üretilip anılan maddelerin ortalama miktarları ortaya çıkarılmalıdır.

C.Ü. ZİRAAT FAKÜLTESİ DERG.

CİLT : 6

SAYI : 1

1990

* Prof. Dr. C.Ü. Tokat Zır. Fak. Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölüm Bşk./TOKAT

** Uzman : Tarım Orman ve Köyşleri Bak. İzmir İl Kont. Labo; Müd./İZMİR

A research on determining the base criteria to differentiate natural and contributed vinegars

SUMMARY : Vinegar is a tasty aliment which is produced by the result of acetic acid fermentation of the intoxicating maishe of fruits, especially grape. Vinegar, which is an important product of food industry, has a wide area of using. There are apporoximately 15 installations producing vinegar in our country. And about 10 small installations occasionally produce vinegar to the market. It's guessed that probably some of the vinegar installations add synthetic acetic acid in the vinegar. Therefore, it has gained a major importance, to determine the component of natural fermentation vinegars and also separate the syntetic acetic acid added into them. For this reason investigations are done; trying to reach to the agreeable crieria, by developing easy application methods. With the standard laboratory analysis it doesn't seem possible to determine the criteri that shall bring certain results in this area. On the other hand, it seems possible to differentiate natural fermentation vinegar from the vinegar that has contributed with synthetic acetic acid only by studing the life of carbon atoms. There aren't any radioactive carbon measuring labrotories yet in our conuntry to serve the aim, so it's necessary to find classic analysis procedures to differentiate the natural vinegar and contributed vinegar from one another. In this research, asetil-metil-karbinol (AMK) test which is being used heretofore at the separation of natural vinegar from the synthetic acetic acid contributed vinegar, is studied also with the other analysis methods for to emphasize the data. It has been clear hat, by determining the sugarless sharp matter, unevaporate acid, oxidation number, number of ester, number of iodine and other things, together with AMK test gives a healthier and reliable result; But at first natural vinegars must be produced in order to find out he average amounts of the above menioned things.

G İ R İ Ő

Sirke, insan beslenmesine uygun Őekerli ve niŐastalı gıda maddelerinin önce alkol, sonra aŐetik asit fermentasyonu sonucu elde olunan çeşnili bir üründür. Piyasaya sunulması sırasında, ülkelere ve çeŐidine göre içerisinde %4, %5 veya %6 oranında aŐetik asit (sirke asidi) içerir. En çok üzüm olmak üzere çeşitli meyvelerden hububat ve diğer Őekerli ve niŐastalı ürünlerden elde olunur.

Türkiye'de 16 kadar ticari üretim yapan sirke ŐŐetmesi vardır. İzmir'de beŐ adet ve İstanbul'da dört adet olmak üzere dokuz fabrika iki

büyük kentimizdedir. Diğerlerinin ikisi Eskişehir'de, ikisi Ankara'da, birisi Denizli, birisi Gaziantep ve diğeri de Nevşehir'de bulunmaktadır. Bunlardan başka küçük bir kaç srke işletmesi daha vardır. Bunlar ta mamen yöresel çalışan ve dar bir pazara hitabeden kuruluşlardır.

Türkiy'de sirke üretim miktarı kesin olarak bilinmemekte ise de 1988 yılı üretiminin %4 asit bazında yaklaşık olarak 40 milyon litre olabileceği tahmin edilmektedir. Buna bir işletmenin ürettiği alkol sirkesi de dahildir.

Sirke üretiminde önce meyvelerden alkol fermantasyonu sonucunda alkollu mayşe elde olunmakta, bunlardan da asetik asit fermantasyonu ile doğal asetik asit oluşarak sirke teşekkül etmektedir. Sonra su ile seyretilerek ülke standartlarına göre asetik asit oranı ayarlanmaktadır. Örneğin Türkiye'nin sirke standartlarında bu oran %4'dür. Gıda maddelerinden bu şekilde fermantasyon yoluyla elde olunan asetik asit yanında gıda sanayi dışında kullanılmak üzere petrol ve kömürden de asetik asit üretilmektedir. Kimya ve Textil sanayilerinde geniş kullanım alanı bulunan ve %72-98 oranlarında asit içeren bu ürünün kansorejen etkileri olduğu belirtilmektedir (1). Bu asetik asitin fiyatının oldukça ucuz olması sirkeye katılmasını kimilerine cazip hale getirmektedir. Bu nedenle doğal fermantasyon şirkeleri asetik asitleri ile sentetik asit asitleri birbirlerinden ayırd edebilecek geçerli bir analiz yöntemi önem kazanmaktadır. Bir çok araştırmacı bugüne değin, tabii sirkenin asetik asidi ile sentetik asetik asidi birbirinden ayırd edebilecek teşhis yöntemleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır.

SIMON ve ark (1) yaptıkları bir araştırmada doğal sirke içindeki sentetik asetik asidi belirlemek için ancak bunların ^{14}C miktarlarının tespiti ile mümkün olabileceğini ortaya koymuştur. Biyolojik materyalde aktif karbon (C^{14}) miktarı çok az olmakta ve Beta ışınlarının yarı ömürleri 5760 yıl olmaktadır. Buna karşılık petrol ve kömürden elde olunan sentetik asetik asitteki karbonların hiç radyoaktivite göstermediği ve beta ışınlarının yarı ömürlernin milyonlarca yıl olduğu görülmektedir. Bu özelliklerden yararlanarak 1952 yılında FALTINGS (2) fermantasyon sirkesi ile sentetik sirkeyi birbirinden ayırd edebilmiştir.

Son 30 yıldan beri yoğun bir şekilde patlatılan atom bombaları ile üretilen C^{14} havanın karbondioksitin C^{14} oranını yükseltmiştir. Böylece standard karbondioksitin C^{14} miktarına göre %35 lik bir artış gözlenmektedir. 1964 yılına kadar biyolojik materyalde C^{14} miktarı 14.4 tpm/g¹ Karbondioksit iken, bugün bu oran 25-37 tpm/g karbondioksitde ulaşmıştır (3).

Schmid ve ark. (4) fermantasyon sirkesi ile sentetik asetik asit sirkesinin ayırdedilmesinde bunların ^{14}C radyoaktivitesinin²⁾ ölçülmesi yöntemini uygulamışlardır. Bitkisel ürünlerden elde olunan fermantasyon sirkesinde madde değiş tokuşu havanın karbondioksiti kullanılarak olduğundan bu sirkelerdeki asitlerin ^{14}C radyoaktivitesi, havanın ^{14}C radyoaktivitesi ile aynı seviyede olacaktır. Halbuki sentetik asetik asitinde ham madde kaynağı kömür veya petrol olduğundan bunun ^{14}C radyoaktivitesi çok az olacaktır. Bu gerçekten giderek fermantasyon sirkeleri ile sentetik asitli sirkeleri kolayca birbirlerinden ayırdedilmişlerdir. Araştırmacılar bu arada sadece bir sentetik sirke örneğinde doğal sirke düzeyinde ^{14}C radyoaktivitesi saptamışlardır.

Aynı araştırmacılar bundan sonra yaptıkları başka bir çalışmada (5) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop oranlarını tespit ederek sentetik sirke ile tabii sirke ayırımına ışık tutmağa çalışmışlardır. Bu araştırmalardan alınan

sonuçlara göre radyoaktivite tesbiti ile sentetik sirkeyi doğal sirkeden ayırdedebilmek mümkün görülmektedir.

Bugün uygulamada kullandığımız Asetil Metil Karbinol testi yöntemi ile bu alanda sonuca varmanın mümkün olmadığı görülmektedir. Ancak radyoaktif karbon miktarının tayini ise geniş laboratuvar olanakları ve bu alanda yetişmiş insan gücü gerektirmektedir. Türkiye'de bugün ve yakın gelecekte böyle bir olanaktan söz etmek çok zordur. Bu bakımdan doğal sirkedeki sentetik sirkeyi ayırdedebilecek yani klasik yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Teşhiste kullanılan Asetil Metil Karbinol testinin yanına, sadece fermantasyon ile oluşan bir kaç maddenin daha analiz yöntemlerinin eklenmesi ile sentetik asitin varlığını saptamak mümkün olabilecektir. Bunun için fermantasyon doğal sirkeleri ile sentetik asitli sirkelerin bu maddeleri ortalama ne kadar içerdikleri saptanmalıdır.

Sirkeye diğer yandan melas ispirosundan elde olunan asetik asit de karıştırılmaktadır. Geliştirilecek böyle bir yöntemle bu tağşışın da tesbit edilebilmesi sağlanabilir. Sirkenin oluşumu sırasında geçirdiği alkol fermantasyonu ve asetik asit fermantasyonu aşamalarında pek çok sayıda değerli fermantasyon ürünleri oluşturmaktadır. Bu oramatik maddelerin bilinen yararlı özellikleri yanında, bugün bilemediğimiz daha birçok özellikler vardır. Halbuki melkstan elde olunan asetik asitte bu özelliklerin pek çoğu bulunmaz. Az sayıda fermantasyon ürünlerinin

1) tpm= Dakikadaki Transmatasyon (çekirdek parçalanması)

2) spesifik ^{14}C radyoaktivitesi= Dakikada parçalanan gram C.

büyük bölümü de danıtma sırasında yok olurlar. Melastan fermantasyon yo.uyla elde olunan ve sonra damıtılarak % 80 dolayında yoğunlaştırılan asetik asit, sağlığa zararlı olmasa da kalitesi düşük ve fiyatı çok ucuz olduğundan sirke sanayiinde haksız kazanç amacı ile kullanılmaktadır. Bunun da doğal sirkeden ayırdedilmesi gerekir. Bugüne değin gerek Gıda tüzüğünde (16) ve gerekse Sirke standardında (7) doğal sirke ile sentetik sirke asitinin veya melastan elde olunan damıtılmış sirke asitinin birbirinden ayırdedilmesinde Asetil Metil Karbinol (AMK) testi yöntemi önerilmiştir. Ancak burada Acetoin (Asetil metil karbinol) miktarı hakkında bir ölçü getirilmemiştir. Hadorn ve Beetschen (8), Acetoin ile birlikte diğer fermantasyon ürünlerini de incelemişlerdir. Özellikle düşük miktarlarda Acetoin içeren şarap sirkeleri tesbit etmişler ve bunlarda Gliserin ve 2,3 butilenglikol tayinleri de yapmışlardır. Böylece tabii sirke ile sentetik sirkeleri birbirinden ayırdedilmelerini sağlayacak üç fermantasyon unsurunu birarada denemişlerdir.

Seith (9) ise sentetik sirkenin belirlenmesinde ekstrakt sayısı olarak adlandırdığı bir ölçü önermektedir. Ekstrakt Sayısı, ana ürün olan şıradaki toplam 100 gram şekere isabet eden şekersiz ekstrakt oranını ifade etmektedir. Bu değer yani ekstrakt sayısı, Beyaz şaraplarda 9 - 13 ve Kırmızı şaraplarda 5 - 15 arasında olmalıdır. Şaraplarda şekerin hesabı 100 gram şekerden meydana gelebilecek alkol miktarı göz önünde bulundurularak dikkate alınır.

Şahin ve Kılıç (11), Değişik hammaddelerden üretilen sirkelerin bileşimleri ve sirke kontrolunda uygulanabilecek yeni yöntemler üzerinde araştırmalar konulu çalışmalarında sirkelerin bileşimlerini incelemişler ve ayrıca kendi ürettikleri sirkelerde iyod sayıları tayini yapmışlardır. İyod sayılarını 292 - 382 arasında bulmuşlardır. Şahin ve ark. (17) Biyolojik yöntemlerle elde olunan sirkeler üzerinde yaptığı bir başka çalışmada iyod sayılarını yine yaklaşık aynı aralıklar içinde 280 - 400 olarak saptamıştır.

Beythien (14) yapmış olduğu bir çalışmada, şarap sirkesi, şarap sirkesi ile karışık sirke; Alkol sirkesi ve sentetik sirke örneklerinde K_2O miktarlarını tespit ederek aralarında on katına varan farklılıklar olduğunu saptamıştır. Buradan, feshiste K_2O kriterinin de kullanılabilirliği anlaşılmaktadır.

Güvenç (13) Biyolojik yöntemle elde olunan sirkelere değişik oranlarda asetik asit katarak örnekler oluşturmuş ve bunlara birleşim yöntemi olan Asetil Metil Karbinol testini uygulamıştır. Tüm örneklerde pozitif sonuç olarak bu testin tek başına geçersizliğini ortaya koymuştur.

Bu çalışmalar ve her gün sorun yaratan olaylar göz önüne alınarak buna bir çözüm getirmek üzere Türk Standartlar Enstitüsü Sirke Standardını tadil etme gereği duymuştur. Hazırlanan sirke tasalgı (10) tamamlanmış ve tabii sirkelerin sentetik sirkelerden ayırdedilmelerinde Asetil Metil Karbinol testi ile birlikte diğer kriterler de eklenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEMLER

Materyal olarak İzmir'de biyolojik yolla sirke ürettikleri bilinen iki firmaya ait numuneler alınmıştır. Numuneler iki yıl tekrarlanarak 5'er numuneden her firma için 10 numune alınmış ve böylece 20 doğal sirke örneği ile çalışılmıştır. Ayrıca Model sirke örnekleri hazırlanmıştır. Bu amaçla Adapazarı'nda kurulu asetik asit fabrikasından melâstan elde edilen asetik asit ile Manisa'da Furfurol üretimi yapan ve yan ürün olarak sentetik asetik asit üreten fabrikadan da sentetik asetik asit sağlanarak doğal sirkelere katılmıştır % 20, % 40, % 60 ve % 80 oranlarında doğal sirke içine katarak model katkılı sirke örnekleri elde edilmiştir. Bu örnekler genel asitleri % 4 olacak şekilde hazırlanmıştır. Böylece numune sayısı 2 şahit örnekle beraber 38 adede ulaşmıştır.

Bu örneklerde Genel asit, Uçar asit, Uçmayan asit, Katı madde, Kül, Oksidasyon sayısı, Ester sayısı, İyod sayısı ve Asetil - Metil - Karbinol testi analizleri yapılmıştır. Ayrıca Uçar asit - Katı madde, Uçar asit - Kül, Uçar asit - Uçmayan asit ve Katı madde - Kül oranları hesaplanmıştır.

Genel asit, Katı madde, Kül ve Asetil - Metil - Karbinol (AMK) testi analizleri TS 1880 Sirke standardına göre yapılmıştır. Diğer analizleri ise Winton - Winton (15) de bildirilen yöntemlerden yararlanılarak yapılmıştır.

SONUC ve TATIŞMA

Analiz sonuçları Çizelge 1 ve 2 de Doğal sirkelerle, model sirkelere ait olmak üzere ayrı ayrı gösterilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde de görüleceği üzere analiz sonuçlarını doğal sirkeler ve model sirkeler olarak ayrı ayrı ve birlikte irdelediğimizde farklı yorumlara varılabilmektedir.

1. Genel Asit Miktarları :

Türkiye'de sirkelerde genel asit miktarı TS 1880 ve Gıda Maddeleri Tüzüğüne göre asetik asit cinsinden en az % 4 olarak belirlenmiştir. Analiz yapılan tüm örnek doğal sirkelerde asit oranları buna uygun

olarak % 4.0 - 4.89 arasında değişmiş ve ortalama % 4.39 olmuştur. Hazırladığımız model asetik asit katkı örneklerinde ise asit miktarı katkıımız asit oranlarına uygun olarak % 4 doayında saptanmıştır.

Genel asit oranları diğer ülkelerde %6 olması nedeni ile kıyasla- ma yapılamamıştır. Bu alanda 1979 yılında DURGUN (16) tarafından "Orta Anadolu Bölgesi Sirkelerinde Standartlara Uygunluk" adlı çalış- mada standart dışı % 3.5 asit içeren sirkelere rastlanmıştır.

2. Uçmayan Asit Miktarı :

Sirkelerde uçmayan asit miktarı, sirkelere sentetik asetik asit katkı katılmadığını teşhiste önemli bir kriter olmaktadır. Bu uçmayan asit- lerin cinsleri de tayin edilebildiğinde, diğer faktörlerle birlikte çok önem- li bir teşhis yöntemi ortaya çıkmaktadır. Ancak biz bu çalışmamızda sadece toplam uçmayan asit tayini ile yetinmiş bulunuyoruz. A ve B firmaları olarak ayrı ayrı verilen analiz sonuçlarına göre uçmayan asit miktarları firmalara göre önemli farklılıklar göstermiştir. A firmasında bu değerler % 0.16 - 0.34 arasında iken, B firmasında % 0.39 - 0.57 arasında bir değer göstermiştir. Beraberce ortalama uçmayan asit miktarı ise % 0.363 hesaplanmıştır. Şahin ve ark. (17) kendi ürettikleri üzüm sirkelerinde uçmayan asit miktarını % 0.2 - 0.4 olarak belirlemiştir. Winton - Winton (15) ise şarap sirkelerinde uçmayan asit mik- tarının en az % 0.1 olması gereğini belirtmektedir. Bu duruma göre örneklerimizden % 60 a kadar sentetik asetik asit katkılı olanların uçmayan asit miktarına göre normal şarap sirkeleri ölçülerine uyduğu görülmektedir. Aslında sirkelere asetik asit karıştırılmasının oranı art- tıkça uçmayan asit miktarı azalmaktadır. Ancak bunun için kullanılan sirkelerde genel katkı maddeyle birlikte uçmayan asit oranları da yük- sek olduğundan, bunlara asetik asit karıştırılmış olmasına karşın kimi- lerinde uçmayan asit miktarı bildirilen sınırların altına inmemiştir. Bu nedenle uçmayan asit oranlarını belirleyebilmek için daha çok doğal sirke ile çalışmak gerekmektedir. Böylece uçmayan asit mikta- rına göre sirkelerde taşış daha kesin bir kriter olarak kullanılabilir- cektir.

3. Uçar Asit Miktarı :

Uçar asit miktarı hesaplama yöntemi ile genel asitten uçmayan asit miktarının çıkarılması suretiyle bulunmuştur. Uçar asit, genel asit ve uçmayan asit ile birlikte teşhis için değerlendirilmede önemli bir kriter olabilir.

Uçar asit oranları doğal sirkelerle, model sirkeler olarak çizelge 1 ve 2 de ayrı ayrı gösterilmiştir. Doğal sirkelerde uçar asit miktarları 3.38 - 4.59 g/100 ml olarak bulunmuş ve ortalama 4.00 g/100 ml olmuştur.

4. Genel Katı Madde Miktarı :

Sirkinin doğal fermantasyon ile üzüm veya diğer meyvelerden yapıldığı hakkında en önemli kriter olarak katı madde miktarı görülmektedir. Katı madde miktarı GMT ye göre sirkelerde 10 g/l den az olmak üzere sınırlarıdırılmıştır. Katı madde miktarının düşük olması sirkeye dışardan asit katıldığına önemli bir işareti olmakla birlikte bazen sirkelerde katı madde miktarları çok yüksek olabiliyor. Bu durumda asit katılması ile bile katı madde miktarı %10 dan fazla olabilmektedir. Burada sirkelere katı maddesi yüksek bazı maddeler karıştırılmış olabileceği kuşkusuna ortaya çıkmaktadır. Nitekim araştırmamızda kullandığımız iki firmaya ait sirkelerde katı madde miktarı en az 13.39 g/l ve en çok da 28.00 g/l olarak bulunmuştur. Model sirkelerde ise katılan asetik asit oranı fazlaştıkça katı madde miktarlarının düştüğü görülmektedir. Ancak asetik asit katkı oranı % 80 olan sirkelerde katı madde oranı 10 g/l nin altında inmektedir. Normal koşullarda sirkelerde katı madde miktarı 10 g/l seviyesinde olmaktadır. Özellikle son yıllarda uygulanan modern fermantasyon yöntemleri sirke verimini çok yükselttiğinden, % 4 asit bazına su ile seyreltilerek sulandırılan sirkelerde katı madde miktarını 10 g/l düzeyinde korumak oldukça güç olmaktadır. Sirkelere sentetik asetik asit katılması ile yapılan tağşişin yanında katı maddece zengin nişasta şurubu, pekmez ve benzeri maddelerin katılması hilenin tesbitinde güçlük yaratmaktadır.

Güvenç (13) yapmış olduğu araştırmada piyasadan aldığı sirkelerden AMK testi negatif olan sirkede 20 g/l gibi yüksek miktarda katı madde tesbit etmiştir. Bu durum Türkiye'de üretilen sirke ere yalnız sentetik asit ile değil, aynı zamanda yabancı katı madde katılarak da tağşiş yapıldığını ortaya koymaktadır. Bunun için yapılacak araştırmanın çok genişletilmesi gerekmektedir.

5. Kül Miktarı :

Kül miktarı, katı madde miktarıyla yakından bağlıdır. Aralarında 1/10 gibi bir oran bulunmaktadır. Buna göre GMT de katı madde miktarı en az 10 g/l olacağı bildirilirken, aynı tüzükte sirkelerin kül miktarı da en az 1 g/l olarak belirlenmiştir. Kül miktarı sirkelerin tağşiş

edilip edilmediği hakkında önemli ip uçları vermektedir. Kül miktarları, katı madde miktarları ile 1/10 oranına uyumlu olarak sonuç vermeleri gerekirken örneklerimizde bu durum olmamış ve en az kül miktarı 1.45 g/l; en çok kül miktarı ise 5.61 g/l olarak saptanmıştır. Ortalama değer ise 3.47 g/l olmuştur. Model sirkelerde ise katılan asetik asit oranı yükseldikçe aynen katı madde miktarlarında olduğu gibi kül miktarları azalma göstermiştir. Çizelge 1 ve 2 de görülen sonuçlardan da anlaşılacağı üzere kül miktarları da tek başına taşıdığı belirleyici kriter olamamaktadır. Ancak diğer faktörlerle birlikte önemli bir belirleyici olabilir kanısındayız.

6. Asetil Metil Karbinol Testi :

Biyolojik yolla elde edilen sirkelerde fermantasyon yan ürünü olarak, alkol fermantasyonu sırasında oluşan Asetil Metil Karbinol (Acetoin) doğal sirkenin teşhisinde önemli bir belirteç olmaktadır. AMK, fehling çözeltisini indirgeyerek kırmızı bir tortu oluşturur. Biyolojik olmayan yöntemlerle elde edilen asetik asitler AMK içermedikleri için fehlingi indirgemezler ve kırmızı tortu oluşmaz. Ancak Doğal sirkeler içine büyük oranlarda sentetik asetik asit katıldığında çok az miktarda kalan AMK reaksiyona girerek fehlingi indirgemiş ve pozitif sonuç alınmıştır. Güvenç (13) yapmış olduğu bir araştırmada biyolojik yolla elde edilen sirkeye % 95'e kadar varan oranlarda sentetik asetik asit katılan model sirke örneklerinde AMK testini pozitif olarak saptamıştır. Araştırmamızda hazırladığımız model sirkelerde katılan % 80 oranındaki sentetik asetik asitli örnekte bile AMK'nin pozitif olduğu gözlenmiştir. Ancak oluşan kırmızı tortunun diğer örneklerle oranla çok az olduğu belirlenmiştir. Doğal sirkelere katılan sentetik asetik asit miktarının arttığı oranda kırmızı tortunun az oluştuğu tespiti AMK testinin ancak miktar belirlemesi ile daha yararlı olacağı kanısını uyandırmıştır. AMK testi ile oluşan kırmızı tortunun katılan asetik asit oranına göre miktarı belirlenerek bu yöntemle kullanılabilirlik kazandırılabilir. Ayrıca bu çalışmada önerilen diğer maddelerin tayinler de eklenerek doğal sirkeleri sentetik asetik asitli sirkelerden ayırd etmek bir ölçüde mümkün olabilecektir. Beythien/Diemair (14) gıda kimyagerleri için yazdığı laboratuvar kitabında K. Farnsteiner ve R. Greif (18,19)'un Asetil Metil Karbinol miktarının karakteristik sınırının 50-60 mg/l olduğunu bildirdiğini belirtmektedir. Ayrıca diğer analizlerle bunu takviye etmeyi de önermektedir. Araştırmamızda elde ettiğimiz bulgulardan bizim de önerimiz bu yönde olmaktadır.

7. Oksidasyon Sayısı

Oksidasyon değeri sirkelerde sirkenin içerdığı Acetoin ve etil alkol değerlerine bağımlı olarak artış ve kullanılan ham maddeye göre farklılık göstermektedir. Bu nedenle sirkelerin sentetik asitle katkı olup olmadığını teşhiste AMK testi yanına eklenmesi gereken bir analiz yöntemi özelliği kazanmaktadır (20). Şahin ve ark. (11) değişik ham maddelerden elde edilen sirkeler üzerinde yaptığı araştırmada beyaz ve kırmızı şarap sirkelerinde oksidasyon sayılarını 294-524 arasında saptamışlardır. Yine aynı araştırmacılar başka bir çalışmada (17) kuru üzüm sirkelerinde de oksidasyon sayılarını 280-347 olarak tesbit etmişlerdir. Bizim bulgularımıza göre de oksidasyon sayıları bu sınırlar içinde bulunmaktadır. Bu değerler 334 ile 380 arasında değişmede ve ortalama 367.6 alınmaktadır. Ancak ilginç olan bir durum ise model örnekler olarak hazırladığımız ve %20 - 80 oranlarında asetik asit katkı sirkelerinde 134 - 305 sınırları arasında oksidasyon sayıları saptamıştır. Bu bulgular analizini yaptığımız sirkelerdeki oksidasyon sayıları sınırları dışında değerler göstermekle birlikte Şahin ve ark. (11, 17) yaptıkları analizlerde saptadıkları oksidasyon sayıları içinde kalmaktadır. Ancak kanımızca sirkenin asetik asit katkı olduğunu gösterecek sınırın en az 300 oksidasyon sayı olarak önerilmesi uygun olur. 300 ve daha az oksidasyon sayısı tesbit edilen sirkelerin sentetik veya doğal asetik asit katkı olduğundan söz edilebilir. Çalışmaların daha çok sayıda tabii sirkeler üzerinde yapılması sonunda kesin alt sınır belirlenebilir.

8. İyod Sayısı

İyod sayısı da oksidasyon sayısında olduğu gibi sirkenin doğal veya asetik asit katkı olup olmadığı hakkında bilgi verir. İyod değeri genellikle sirkede bulunan asetil metil karbinol ve diasetil'e bağımlılık gösterir. Yapılan analizlerde iki firmanın 1985 ve 1986 yıllarında ürettikleri sirkelerde iyod sayısı 320 ile 372 arasındaki değerlerde bulunmuş ve ortalama 336.5 olmuştur. Asetik asit katkı model sirkeli örneklerde iyod sayısı 104-356 değişmiş ve ortalama 244 olmuştur. Bu durumda iyod sayısı özellikle % 20 ve % 40 oranında asetik asit katkı sirkeler için bir anlam ifade etmemektedir. Ancak % 60 oranında sentetik asetik asit katkı sirkelerdeki değerler katkı olduğunu belirleyebilmektedir. Pearson (20) yapmış olduğu araştırmalarda iyod sayısı şarap sirkelerinde iyod sayısı 380-1000 arasında değişmiş ise de bu sirkelerin genel asit oranları % 4.4-7.4 olması, sirkelerimizin iyod sayıları ile kıyas-

lanmada % 4 asit oranları göz önüne alınarak hesaplanmalıdır. Aynı durum oksidasyon sayılarında söz konusudur. Yine de Pearsın'un bulduğu maksimum değerler bizim bulgularımızdan çok yüksektir. Bu nedenle çok sayıda örnek ile sirke'lerimizin oksidasyon ve iyod sayıları saptanmalıdır.

9. Ester Sayısı

Ester sayısı doğal sirkeler ile sentetik asetik asit katkılı sirkelerde ester sayısı da oksidasyon sayısı ve iyod sayısı ile birlikte belirtilmesi gereken kriterdir. Analiz yapılan örnek'lerimizde ester sayısını 140-600 arasındaki değerlerde saptamış bulunuyoruz. Model sirkelerde de saptadığımız değerler 8.5-59.0 arasında bulunmuştur. Bu bulgularla ester sayısının sentetik asetik asit katkılı sirkelerin ayırd edilmesinde bir kriter olamayacağı anlaşılmaktadır. Şahin ve ark. (11-16) yaptıkları iki araştırmada da ester sayılarını 50-90 arasında bulmuşlardır. Pearson (20) de ester sayılarını 50-220 arasında saptamıştır. Bu değerlerden hareketle ester sayısı 50 den az olan sirkelerde katkıdan şüphelenmek gerekmektedir. Ancak çok sayıda örnekte yapılacak ester sayısı analizlerinden sonra örneklerimizi somutlaştırmak mümkündür. Ayrıca saf teknik asetik asitte ester değerinin sıfır olarak saptanmış olması ester sayısı katkılı sirkelerde teşhis için bir kriter olabilir.

10. Uçar Asit / Toplam katı madde oranı

Örneklerimizde Uçar asit/Toplam katı madde oranları 1985 yılı ve 1986 yılına ait örneklerde %1.41-2.92 arasında değişmiş ve ortalama 1.78 olmuştur. 1986 yılında şahit örneklerden hazırlanan katkılı model sirke örneklerinde ise bu oranlar %1.80-15.16 arasında değişmiştir. Ancak %20 asetik asit katkılı örnekler dışında tesbit edilen doğal sirkelerin en yüksek oranlarından daha yüksek oranlarda olmuştur. Ancak Liaguna (21) yapmış araştırmada 319 doğal sirke örneğinde bu oranı %5.5 dan az bulmuştur. Doğal sirkede %5.5 Uçar asit/katı madde oranı sınırı olarak görülmektedir. Gıda tüzüğüümüzde Uçar asit/katı madde oranı sınırları verilmemiş olmakla birlikte genel asit Genel katı madde hesaplamalarından bu orana yakın bir sonuca ulaşılmaktadır. Elimizdeki örneklerde Genel katı madde miktarlarında anormal değerler bulunmuş olduğundan olması gerekli uçur asit/katı madde oranları düşük sayılarda bulunmuştur. Bu durum model örneklere yansımıştır.

11. Uçar asit / Kül oranı

Doğal sirke örneklerinde Uçar asit/Kül oranı en az %7,24 ve en çok da %26,66 olarak hesaplanmıştır. Ortalama ise %15,33 olmuştur. Kül miktarı, toplam katı maddede olduğu gibi olması gereken değerler için yüksek olduğu için buradada oranları etkilemiştir. Liaguna (21) 319 adet biyolojik yolla elde edilen sirke örneğinde bu oran %10-45 olarak saptamıştır. Daha çok sayıda örnekle çalışarak bulunacak yeni oranlar ile doğal sirke ile katkıli sirkeyi birbirinden ayırd etmede uçar asit/kül oranı önemli bir kriter olabilir.

12. Uçar asit / Uçmayan asit oranı

Doğal sirkelerde, asetik asit katkıli sentetik sirkeleri birbirinden ayırd etmede çok önemli bir kriter sirkenin uçar asidini uçmayan asitlerine oranlaması ile çıkan sonuçlar olmaktadır. Analizini yaptığımız 22 adet sirke numunesinde bu oranlar %7,12 ile %25,00 arasında değişmiş ve ortalama %12,74 olmuştur. Genellikle 4 örnek dışında bu oranlar %10'lar seviyesinde kalmıştır. Asetik asit katkıli sirkelerde ise uçar asit/uçmayan asit oranları %20,10-141,00 arasında değişmiş ve ortalama %51,17 olmuştur. Burada da %26,8 den az iki örnek görülmekte. Ayırmada kriter için baz alınacak oranın %20-25 gibi bir sayının olabileceği gözlenmektedir.

13. Katı madde/Kül oranı

Örneklerin gerek katı madde gerekse kül miktarlarında bir durum ortaya çıkmaktadır. A firmasının sirkelerinde bu nicelikler oldukça yüksektir. B firmasının en yüksek nicelikleri, A firmasında en düşük nicelikler olmaktadır. Bu nedenle daha çok sayıda sirke örneğinde çalışarak bu konunun açıklığa konması gerekmektedir. Sirkeye pek çok hammadde karıştırılmaktadır. Bu durumun böyle bir olasılığı akla getirmesi elde edilen sonuçlardan ötürüdür. Ayrıca doğal sirke örnekleri ile hazırlanan Model örneklerde hem katı maddede hem de küldeki azalma aynı oranlarca gerçekleştiğinden bu hesaplamaların bir kriter olamayacağı görülmektedir. Nitekim bu oranlar sirkelerde %4,89-10,60 iken model sirkelerde %3,79-9,11 olmuştur. Bu değerlerin birbirinin sınırları içine tam girme şansı olması, ayırmada kullanılmayacağını ortaya koymaktadır.

SONUÇ

Sonuç olarak doğal sirkelerle, sentetik asit katkılı sirkelerin birbirinden ayırd edilmesinde kullanılan Asetil-Metil-Karbinol (AMK) testi tek başına hiç bir şekilde kullanılamayacağı ortaya konmuştur. %80 oranı'da asetik asit katkılı sirkelerde bile AMK testi olumlu yani, pozitif sonuç vermiştir. Ancak %100 sentetik sirkenin bu yöntemle belirlenmesi mümkün görülmektedir. Yakın gelecekte bize kesin sonuç veren Karbonun yaşını belirleyerek yapılan analizlerin yerleşmesi mümkün görülmediğine göre AMK testi güçlendirecek başka yöntemlerin eklenmesi akılcı olacaktır. Bu araştırmadan alınan sonuçlara göre :

1- Uçmayan asitlerin miktarı

2-Genel katı madde miktarı

3- Kül miktarı

4- Oksidasyon sayısı

5- İyod sayısı

6- Ester sayısı, gibi analizlerinde AMK testi ile birlikte yapılması gereklidir. Ayrıca uçar asitleri, şekersiz katı maddeye ve küle oranları yine uçar asitleri uçmayan aside oranları hesaplanarak kriter olarak kullanılmalıdır. Yukarıda sayılan 6 kriterde bu 3 kriterde eklenerek, bir de AMK testi ile toplam 10 kriter sirke'lerin sentetik asetik asit katkılı olup olmadıkları hususunda çok önemli bir yöntem olmaktadır ve bize kesin olmasada güvenebileceğimiz bir sonuç vermektedir. Bir de bu analizler çok sayıda doğal sirkede yapılır ve kıstas olarak kullanılacak sağlıklı sayılar bulunursa, bu analizlerin tümü birden yapıldığında, sirkenin sentetik asit ile karışık olup olmadığı hakkında önemli ayrımlar görülebilir ve bununla kesin denebilecek sonuçlara ulaşmak mümkün olabilecektir.

Çizelge:1 1985 ve 1986 Yılları Sirke Örneklerinin Analiz Sonuçları

Örnek No.	Genel Asit (x) g/100 ml	Uçmayan Asit (x) g/100 ml	Uçar Asit (x) g/100 ml	Katı Madde g/1	Kül g/1	Uçar Asit Toplam katı Madde	Uçar Asit Kül	Uçmayan Asit Kül	Toplam Katı Madde Kül	Oksidasyon Sayısı	İyod Sayısı	Estir Sayısı	Asetik Metil Karbnol
A	4,26	0,30	3,90	20,00	2,20	1,95	18,20	13,00	9,60	364	350	38	+
1A	4,18	0,30	3,38	24,96	2,72	1,56	14,37	12,92	9,22	388	333	26	+
2A	4,18	0,34	3,84	24,62	2,62	1,56	14,77	11,29	9,46	388	320	22	+
3A	4,29	0,34	3,95	24,53	2,57	1,61	15,19	11,62	9,42	388	334	21	+
4A	4,21	0,33	3,88	24,69	2,83	1,58	13,86	11,76	8,78	389	336	16	+
5A	4,21	0,29	3,92	25,37	2,67	1,55	14,52	13,52	9,41	387	336	14	+
6A	4,16	0,16	4,00	15,02	1,45	2,67	26,66	25,00	10,00	369	334	60	+
7A	4,30	0,18	4,12	15,84	1,80	2,61	22,88	22,89	8,77	372	331	60	+
8A	4,27	0,22	4,05	15,97	1,63	2,55	25,31	18,41	10,00	372	340	55	+
9A	4,10	0,18	3,92	13,39	1,73	2,92	23,96	21,77	7,88	366	338	42	+
10A	4,33	0,18	4,15	15,90	1,51	2,61	27,66	23,05	10,60	364	336	18	+
B	4,00	0,47	3,53	23,90	4,60	1,47	7,67	7,51	5,20	368	372	60	+
1B	4,89	0,50	4,39	27,48	5,61	1,60	7,84	8,78	4,89	385	330	24	+
2B	4,39	0,54	3,85	28,00	5,30	1,38	7,26	7,12	5,28	380	335	15	+
3B	4,78	0,57	4,21	27,52	4,96	1,53	8,49	7,38	5,55	380	336	17	+
4B	4,39	0,49	3,91	27,71	5,40	1,41	7,24	7,97	5,13	373	331	37	+
5B	4,89	0,54	4,35	27,25	5,29	1,60	8,22	8,05	5,14	379	334	26	+
6B	4,44	0,39	4,05	21,98	4,03	1,85	10,12	10,38	5,50	335	335	20	+
7B	4,51	0,48	4,03	22,46	3,94	1,80	10,33	8,39	5,77	334	334	20	+
8B	4,56	0,42	4,14	22,27	4,21	1,86	9,86	9,86	5,31	336	336	20	+
9B	4,40	0,42	3,98	22,27	4,71	1,78	8,47	9,48	7,44	336	335	19	+
10B	4,33	0,39	3,99	22,46	4,51	1,75	8,75	10,10	5,00	336	336	20	+

* Asetik asit cinsinden hesaplanmıştır.

Çizelge-2 1986 Yılı Şahit Sirke ve Model Sirke Örneklerinin Analiz Sonuçları

Örnek No.	Genel Asit g/100 ml (x)	Uçmayan Asit g/100 ml (x)	Uçar Asit g/100 ml (x)	Kau Madde g/1	Kül g/1	Uçar Asit Toplam Kau Madde	Uçar Asit Δsil Kül	Uçar Uçmayan Asit Kül	Kau Madde Kül	Oksidasyon Sayısı	İyod Sayısı	Ester Sayısı	Asetik Metil Karbimol
A	4,26	0,30	3,90	20,00	2,20	1,95	18,2	13,0	9,60	364 +	350	38	+
A/1	20	4,20	4,05	17,22	2,06	2,35	19,66	27,0	8,36	259 +	308	22,4	+
"	40	4,32	4,21	14,18	1,72	2,97	24,48	38,3	8,24	250 +	260	14,0	+
"	60	4,26	0,07	4,19	8,34	5,02	33,80	59,9	6,72	230	168	9,5	+
"	80	4,26	0,03	4,23	2,79	15,16	56,40	141,0	3,72	200	116	8,5	+
A/2	20	4,14	0,15	3,99	16,57	1,82	21,92	26,6	9,11	327	284	26,0	+
"	40	4,11	0,11	4,00	12,64	1,53	26,14	36,4	8,26	230	236	19,0	+
"	60	4,26	0,07	4,19	8,60	1,02	41,08	59,9	8,43	178	168	16,0	+
"	80	4,08	0,03	4,03	4,39	0,75	53,73	86,6	5,85	134	104	11,0	+
B	4,00	0,47	3,53	23,90	4,60	1,47	7,67	7,51	5,20	368	372	60	+
B/1	20	4,00	0,17	3,82	20,29	3,87	9,87	22,5	5,24	298	356	53	+
"	40	4,00	0,14	3,86	15,17	2,90	13,31	27,6	5,23	284	304	46	+
"	60	4,08	0,10	3,98	10,50	1,92	20,73	39,8	5,47	268	277	36	+
"	80	4,05	0,05	4,00	4,74	0,79	50,63	80,0	5,99	244	199	20	+
B/2	20	4,00	0,19	3,81	21,12	3,87	9,84	20,1	5,46	305	356	59	+
"	40	4,00	0,12	3,88	15,62	2,94	13,20	32,3	5,31	280	308	46	+
"	60	4,10	0,10	4,00	9,90	1,98	20,20	40,0	5,00	255	260	36	+
"	80	4,08	0,05	4,03	4,72	0,99	40,70	80,6	4,77	208	198	30	+

XX Asetik asit cinsinden hesaplanmıştır.

1- Manişa Furfurol fabrikası
2- Adapazarı Asetik Asit fabrikası

KAYNAKLAR

1. Simon, H. Rauschenbach, P. u. Frey; A. : Unterscheidung von Gaerungsalkohol und Essig von synthetischem Material durch den ¹⁴C Gehalt. Z. Lebensm. Unters. -forsch. 136, 279 (1968);
2. Faltings, V.F. : Angew. Chem. 64, 605 (1952).
3. Münnich, K.O. u. Vogel, J.C. : International ¹⁴C Symposium: Groningen, Sept. (1962).
4. Schmid, E.R. Fogy, I. u. Kenndler; F. : Beitrag zur Unterscheidung von Gaerungsessig und sythetischem Saeureessig durch die Bestimmung der spezifischen ¹⁴C Radyoaktivitaet. Z. Lebensm. Unters. -forsch. 163, 121-122 (1977).
5. Schmid, E.R. Fogy, I. u. Kenndler; F. : Beitrag zur Unterscheidung von Gaerungsessig und synthetischem Saeureessig durch die Bestimmung der spezifischen ¹⁴C Radyoaktivitaet. Z. Lebensmittel Untersc. -forsch. 166, 89-92 (1978).
6. Anonymous. : 1952. Gıda maddelerinin ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Vasıflarını Gösteren Tüzük. Başbakanlık Devlet Matbaası. ANKARA
7. Anonymous. : 1975. Sirke Standardı TS 1880. Türk Standardları Enstitüsü ANKARA.
8. Hadorn, H. und Beetschen, W. : Über echte Gaerungsessige mit extrem niedrigen Acetoin - Gehalten. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmittel Untersuchung und Hygiene. Vol. 56, veröff. Eidg. Gesundheitsamt BERN.
9. Seith, H. : Mitt. Bl. CDCb Fachgr. Lebensm. Chem, 12, 28 (1953). Zeitschrift Lebens. Unter. 109, 208 (1959) den aktarma.
10. Sirke standardı Revizyon Taslağı. Raportör : N. Aktan
11. gahin, İ. ve Kılıç, O. : Değişik Ham Maddelerden Üretilen Sirkelerin Bileşimleri ve Sirke Kontrolunda Uygulanabilecek Yeni Yöntemler Üzerinde Araştırmalar. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yıllığı 1978 cilt 28 Fasüküden ayrı basım.
12. Kearsley, M.W. : Rapid Differentiation Between Winegars and Non-Browed Condiments. Part I-Part II. J. Assoc. Publ. Analysts, 1981. 19, 83-89 and 121-125.

13. Güvenc, U. : 1984. Bazı Sirkelerin Bileşimleri ve Gıda Maddeleri Tüzüğüne Uygunluğu. E.Ü.M.F. Gıda Mühendisliği Der. Cilt 2 S. 1 İzmir,
14. Beythien/Diemair, : Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Verlag Gisela Liedl, MÜNCHEN 1970.
15. Winton, A.L. and Winton, K.B. : 1947. The Analysis of Foods. John and Sons Inc. 595-603, Newyork.
16. Durgun, E. : Gıda Kontrol, Eğitim Araştırma E.M. Genel Yayın No : 821-106; Özel No : 57; 1979 ANKARA.
17. Şahin, İ. Yavaş, İ. ve Kılıç; O. : Kuru Üzüm Sirkesi Üretiminde Öğütme ve Çeşitli Katkı Maddelerinin Fermantasyon Süresi ve Verime Etkileri. Gıda Dergisi 2, 95-105, 1977 Ankara.
18. Farnsteiner, K. : Lebensmitteluntersuchung und -forschung 2, 198 (1899).
19. Reif, G. : Lebensmittel untersuchung und -forschung 48, 292 (1924).
20. Pearson, D. Egen, H.S. Kirk; R. and Sowyer, R. : Chemical Analysis of Foods, Eighth Edition, Churchill Livingstone; Edinburgh, London and Newyork; 1981.
21. Liaguna, C. : Quality of Spanish Wine. Vinegars Process, Biochemistry October 17-19 (1977).