

TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARAPGİR'DE YETİŞTİRİLEN KARAOĞLAN VE AŞIK
BEYAZI ÜZÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN ŞARAPLARIN
FENOL BİLEŞİKLERİ VE AROMA MADDELERİNİN
BELİRLENMESİ**

Nimet KOCABEY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA
OCAK 2013

Tezin Başlığı: Arapgir’de Yetiştirilen Karaoğlan ve Aşık Beyazı Üzümlerinden Elde Edilen Şarapların Fenol Bileşikleri ve Aroma Maddelerinin Belirlenmesi

Tezi Hazırlayan: Nimet KOCABEY

Sınav Tarihi : 18 Ocak 2013

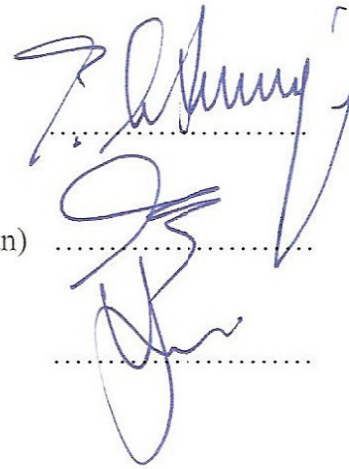
Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Gıda Mühendisliği Anabilim dalında “Yüksek Lisans Tezi” olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU

Doç. Dr. Ali Adnan HAYALOĞLU (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Murat YILMAZTEKİN



Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

Onur Sözü

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Arapgir’de Yetiştirilen Karaoğlan ve Aşık Beyazı Üzümlerinden Elde Edilen Şarapların Fenol Bileşikleri ve Aroma Maddelerinin Belirlenmesi**” başlıklı bu çalışmanın, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın, tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Nimet KOCABEY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ARAPGİR'DE YETİŞTİRİLEN KARAOĞLAN VE AŞIK BEYAZI ÜZÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN ŞARAPLARIN FENOL BİLEŞİKLERİ VE AROMA MADDELERİNİN BELİRLENMESİ

Nimet KOCABEY

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

102 + x sayfa

2013

Danışman: Doç. Dr. Ali Adnan HAYALOĞLU

Bu çalışmada, Malatya'nın Arapgir ilçesinde yetiştirilen Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzümlerinden elde edilen şarapların genel bileşimleri, fenolik bileşik içerikleri ve aroma bileşimleri üzerine farklı maserasyon süresi ve sap ayırma işleminin etkileri araştırılmıştır. Şarapların aroma bileşimini saptamak amacıyla GC-MS, fenolik bileşikleri belirlemek amacıyla da HPLC teknikleri kullanılmıştır. Şarapların antioksidan aktivite ve renk değerleri ile toplam fenolik bileşik içerikleri spektrofotometrik metotlarla tayin edilmiştir. Toplam 25 fenolik bileşik belirlenmiş ve bu fenolik bileşiklerin hidroksi benzoik ve hidroksi sinamik asit türevleri, flavanol ve flavonoller olduğu anlaşılmıştır. Maserasyon süresinin uzatılmasına paralel olarak, kırmızı şarapların fenolik bileşik konsantrasyonlarında artış olduğu gözlemlenmiştir. Aşık beyazı üzümlerinin sapla birlikte işlenmesi hem fenolik bileşik konsantrasyonunu artırmış hem de aroma maddelerinde artışa neden olmuştur. Serbest ve bağlı formda 70'ten fazla aroma bileşiği belirlenmiştir. Bu bileşiklerin büyük bölümünü yüksek alkoller ve esterler oluştururken, diğer bileşenler arasında asitler, fenoller, laktonlar ve çeşitli hidrokarbonlar teşkil etmiştir. Maserasyon süresi ve farklı sıkma işleminin sırasıyla kırmızı ve beyaz şaraplarda aroma oluşumuna önemli etkisinin olduğu saptanmıştır. Şarapların duyuşal değerlendirilmelerinde; kırmızı şaraplardan en yüksek puanı 10 gün maserasyon işlemine tabi tutulan Karaoğlan kırmızı şarabı, beyaz şaraplardan en yüksek puanı ise sap ayrılarak işlenen Aşık Beyazı şarabı almıştır. Elde edilen verilerin ışığında, Karaoğlan üzümlerinin şaraba işlenmesinde maserasyon süresinin 10 gün, Aşık beyazı şarabı üretiminde ise sap ayrılarak işleme tekniğinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karaoğlan, Aşık Beyazı, Fenol bileşikleri, Aroma maddeleri, HPLC, GC-MS.

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF PHENOLIC AND AROMA COMPOUNDS OF THE WINES MADE FROM KARAOĞLAN AND AŞIK BEYAZI GRAPES GROWN IN ARAPGIR

Nimet KOCABEY

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

102 + x Pages

2013

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali Adnan HAYALOĞLU

In this study, the effects of different maceration times and de-stemming on general composition, phenolic compounds and aroma compounds of the wines made from Karaoğlan and Aşık Beyazı grapes grown in Arapgir county of Malatya were investigated. To perform the study, grapes obtained from a distinct area of Arapgir were used. The GC-MS technique was used for the analysis of aroma compounds of the wines and the HPLC was used for the analysis of phenolic compounds. Antioxidant activity, total phenolics and colour indices of the wine samples were also determined using acceptable spectrophotometric methods. A total of 25 different phenolic compounds including hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acid derivatives, flavanols, flavonols were determined. Increasing maceration time increased the levels of phenolic compounds in red wines. Crushing grapes without de-stemming in white wine processing caused some increases in phenolics and aroma compounds. A total of seventy-four free and bound aroma compounds were determined. Majority of the compounds were belonging to the higher alcohols and esters; and also some acids, phenols, lactones and miscellaneous hydrocarbons were identified. Maceration time and crushing processes affected the profile and amount of volatiles in red and white wines, respectively. In sensory evaluation, ten days in maceration time and crushing without de-stemming gave higher sensory scores than other wines. According to results obtained, ten days of maceration time for Karaoğlan red wine and crushing without de-stemming for Aşık Beyazı white wine could be offered in wine processing.

Keywords: Karaoğlan, Aşık Beyazı, Phenolic Compounds, Aroma Compounds, HPLC, GC-MS.

TEŞEKKÜR

Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan, araştırmamın planlanmasında ve yürütülmesinde bana her konuda yardımcı olan, bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam sayın Doç. Dr. Ali Adnan HAYALOĞLU'na, çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen tez çalışmama katkıda bulunan sayın Yrd. Doç. Dr. Murat YILMAZTEKİN'e ve tez metnine değerli katkıları için hocamız sayın Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU'na sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında bana çalışma olanakları sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, çalıştığım kurum MEY ALKOLLÜ İÇKİLER SANAYİ ve TİCARET A.Ş. yöneticilerimden Kalite Müdürü Zafer OYLAN'a, Elazığ Şarap Fabrikası Üretim Müdürü Murat ÜNER'e, Müdür yardımcısı Murat İPEKÇİ'ye ve tüm çalışma arkadaşlarıma, Şarap işletmesinin tüm olanaklarını araştırmamın kullanımına açan YENİ DOĞUŞ ŞARAP İŞLETMESİ'ne, engin bilgilerini ve yardımlarını paylaşan ANATOLIAN VINEYARDS Ltd. Şti.nden Şarap Uzmanı Saba AÇIKGÖZ'e, ve çalışmamı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinasyon Birimince 2010/111 no'lu proje ile maddi olarak destekleyen ve olanak sağlayan İnönü Üniversitesi Rektörlüğüne, çalışmamı 1100774 nolu proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a teşekkür ederim.

Ayrıca araştırmalarım süresince yakın ilgi, deneyim ve desteklerini esirgemeyen doktora öğrencisi olan arkadaşım Seracettin BORAN'a, aynı şekilde tez çalışmam sürecinde her konuda bana yardımcı olan değerli arkadaşlarım Arş.Gör. Kübra ŞİŞLİOĞLU ve Arş.Gör. Okan LEVENT'e, başta bölüm hocalarım olmak üzere, bu süreçte bana destek olan herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve her konuda maddi-manevi yardımlarını esirgemeyen aileme, Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Üzümde ve Şaraplarda Bulunan Aroma Maddeleri	10
2.1.1. Yüksek Alkoller.....	11
2.1.2. Esterler.....	12
2.2. Şaraplarda Bulunan Fenol Bileşikleri	13
2.2.1. Fenol Asitleri.....	15
2.2.2. Flavonoidler.....	16
2.2.3. Antosiyaninler.....	17
2.2.4. Tanenler.....	19
2.3. Şaraplarda Bulunan Organik Asitler	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM	23
3.1. Materyal	23
3.1.1. Üzüm Örnekleri ve Bağ Bilgileri.....	23
3.2. Yöntem	24
3.2.1. Üzümlerin Şaraba İşlenmesi	24

İÇİNDEKİLER

3.2.2.	Şaraplarda ve Şıralarda Yapılan Analizler	27
3.2.2.1.	Toplam Asit Tayini	27
3.2.2.2.	pH Tayini	27
3.2.2.3.	Kuru Madde Tayini	27
3.2.2.4.	İndirgen Şeker Tayini.....	27
3.2.2.5.	Yoğunluk Tayini.....	27
3.2.2.6.	Alkol Tayini	27
3.2.2.7.	Uçar Asit Tayini	28
3.2.2.8.	Kükürt Dioksit Tayini	28
3.2.2.9.	Kül Tayini	28
3.2.2.10.	Toplam Fenol Bileşikleri Tayini.....	28
3.2.2.11.	Renk Tonu ve Yoğunluğu Tayini	28
3.2.2.12.	Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi	29
3.2.2.12.(1)	ABTS Testi	29
3.2.2.12.(2)	DPPH Testi	29
3.2.2.13.	Şaraplarda Antosiyaninlerin HPLC Yöntemi ile Belirlenmesi	29
3.2.2.14.	Şaraplarda Organik Asit Analizleri	30
3.2.2.15.	Şaraplarda Fenolik Bileşiklerin HPLC Yöntemi ile Belirlenmesi	31
3.2.2.16.	Şaraplarda Aroma Maddelerinin Belirlenmesi	32
3.2.2.16.(1)	Serbest Aroma Maddelerinin Ekstraksiyonu	32
3.2.2.16.(2)	Bağlı Aroma Maddelerinin Ekstraksiyonu	32
3.2.2.16.(3)	GC-MS Koşulları	33
3.2.2.16.(4)	Aroma Maddelerinin Miktarlarının Hesaplanması	34
3.2.2.17.	Duyusal Analizler	34
3.2.3.	İstatistiksel Analizler	35

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	36
4.1 ÜZÜM ŞIRALARININ GENEL BİLEŞİMLERİ	36
4.2. ŞARAPLARIN GENEL BİLEŞİMLERİ	36
4.2.1. Alkol Miktarları	36
4.2.2. İndirgen Şeker Miktarları	37
4.2.3. pH	39
4.2.4. Uçar Asitler	40
4.2.5. Toplam Asitlik	41
4.2.6. Toplam ve Serbest Kükürtdioksit (SO ₂)	42
4.2.7. Toplam Kuru Madde	42
4.2.8. Kül	43
4.2.9. Yoğunluk	44
4.2.10. Renk tonu ve Yoğunluğu	44
4.3. ANTİOKSİDAN KAPASİTE	46
4.3.1. ABTS	47
4.3.2. DPPH	48
4.4. TOPLAM FENOL BİLEŞİKLERİ	49
4.5. ANTOSİYANİNLER	50
4.6. RENKSİZ FENOL BİLEŞİKLERİ.....	53
4.6.1. Hidroksi Benzoik Asit Türevleri	57
4.6.2. Flavanoller	59
4.6.3. Hidroksi Sinamik Asit Türevleri	59
4.6.4. Flavonoller	60
4.7. ORGANİK ASİTLER.....	60

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.8. ŞARAPLARDA BELİRLENEN AROMA MADDELERİ	64
4.8.1. Serbest Aroma Maddeleri	64
4.8.1.1. Yüksek Alkoller	64
4.8.1.2. Esterler	68
4.8.1.3. Aldehitler ve Ketonlar	70
4.8.1.4. Asitler	73
4.8.1.5. Diğer Bileşikler	74
4.8.2. Bağlı Aroma Maddeleri	77
4.8.2.1. Alkoller ve Terpenoller	77
4.8.2.2. Diğer Bileşikler	79
4.9. DUYUSAL DEĞERLENDİRME	81
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	83
6. KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Üzüm Tanesinin Kesiti	3
Şekil 3.1 Denemelerde Kullanılan Aşık Beyazı (Solda) ve Karaoğlan (Sağda) Üzümleri	23
Şekil 3.2 Karaoğlan Üzümlerinin Şaraba İşlenmesi ve Kırmızı Şarabın Üretim Akım Şeması.....	25
Şekil 3.3 Aşık Beyazı Üzümlerinin Şaraba İşlenmesi ve Beyaz Şarabın Üretim Akım Şeması.....	26
Şekil 4.1 K10 Şarabında Belirlenen Antosiyanin Analizlerine Ait HPLC Kromatogramı.....	52
Şekil 4.2 280 nm’de Belirlenen Fenol Bileşiklerine Ait HPLC Kromatogramı..	55
Şekil 4.3 320 nm’de Belirlenen Fenol Bileşiklerine Ait HPLC Kromatogramı..	55
Şekil 4.4 360 nm’de Belirlenen Fenol Bileşiklerine Ait HPLC Kromatogramı..	55
Şekil 4.5 Fenol Bileşiklerinin Çok Değişkenli İstatistiksel Analiz Sonucu Elde Edilen Temel Bileşen PCA Grafiği (Üstte) Ve HCA Dendrogramları (Altta).....	58
Şekil 4.6 K10 Şarabında Belirlenen Organik Asitlere Ait HPLC Kromatogramı	63
Şekil 4.7 K10 Şarabında Serbest Aroma Maddeleri Analizine Ait GC-MS Kromatogramı.....	66
Şekil 4.8 AB1 Şarabında Serbest Aroma Maddeleri Analizine Ait GC-MS Kromatogramı	67
Şekil 4.9 Serbest Aroma Maddelerinin Temel Bileşen Analizine Ait PCA Grafiği.....	75
Şekil 4.10 Serbest Aroma Maddelerinin Kümeleme Analizine Ait HCA Dendrogramı.....	76
Şekil 4.11 Bağlı Aroma Maddelerinin Temel Bileşen Analizine Ait PCA Grafiği ve Kümeleme Analizine Ait HCA Dendrogramı	80

ÇİZELGELER LİSTESİ

		<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1	Karaoğlan ve Aşık Beyazı Üzüm Şıralarının Genel Bileşimi	36
Çizelge 4.2	Kırmızı ve Beyaz Şarapların Genel Bileşimleri	38
Çizelge 4.3	Kırmızı ve Beyaz Şarapların Bazı Biyokimyasal Özellikleri	45
Çizelge 4.4	Kırmızı Şaraplarda Belirlenen Antosiyaninler (mg/L)	51
Çizelge 4.5	Kırmızı ve Beyaz Şaraplarda Belirlenen Fenol Bileşikleri (mg/L)..	54
Çizelge 4.6	Kırmızı ve Beyaz Şarapların Organik Asit Miktarları (mg/L).....	61
Çizelge 4.7	Beyaz Şaraplarda Bulunan Bazı Esterler ve Algılanma Eşikleri.....	68
Çizelge 4.8	Şaraplarda Belirlenen Serbest Aroma Maddeleri (µg/L)	71
Çizelge 4.9	Şaraplarda Belirlenen Bağlı Aroma Maddeleri	78
Çizelge 4.10	Kırmızı ve Beyaz Şarapların Duyusal Değerlendirme Sonuçları ...	81

SİMGELER ve KISALTMALAR

ABTS	: 2,2-Azinobis (3-ethyl-benzothiazoline-6-sulfonic acid)
DAD	: Diode Array Detector
D420+D520	: Renk Yoğunluğu
DPPH	: 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
GAE/L	: Gallik asit eşdeğeri / Litre
GC-MS	: Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi
h	: Saat
HCA	: Kümeleme Analizi
HPLC	: Yüksek performans sıvı kromatografisi
L	: Litre
μ	: Mikro
m	: mili
mg	: miligram
m/e	: Kütle/yük
meq/L	: Miliekivalent / Litre
OY420/OY520	: Renk Tonu
PCA	: Temel Bileşen Analizi
PTFE	: Polytetrafluoroethylene (Teflon)
RID	: Refraktif İndeks Dedektörü
R²	: Kalibrasyon katsayısı
RI	: Alıkonma indeksi
rpm	: Revolutions per minute

1. GİRİŞ

Şarap, bir kısmı veya tamamı ezilmiş taze üzümün veya şirasının etil alkol fermantasyonuna tabi tutulması sonucu elde edilen alkollü bir içkidir (Canbaş, 2007). Şarap üretiminin tarihi 7.5 bin yıl öncesine kadar uzanır (Jackson, 2000). İlk olarak üzümün (*Vitis vinifera*) yetiştirilmesi ve şarap yapımı bugünkü Türkiye'nin kuzey batısı, kuzey Irak, Azerbaycan ve Gürcistan'ın bulunduğu bölgede gerçekleşmiştir (Jackson, 2000). Anadolu'da şarabı ilk üreten medeniyetler Hititler, Frigler ve Urartulardır. Şarap üretimi Anadolu ve Hazar Denzinin batı sahillerinde başlayıp Yunanistan, İtalya, Güney Avrupa ve Kuzey Afrika'ya yayıldığı çeşitli kaynaklarda belirtilmektedir.

Şarabın hammaddesi olan asma; *Vitaceae* familyasının *Vitis* türüne aittir. *Vitis* türü *Vinifera* ve *Muscadinia* olmak üzere iki alt tür içermektedir (Patil vd. 1995). Dünyada şarap üretiminde *V. vinifera* çeşidinin seçilmesinin en büyük nedeni; olgunlaşma döneminde yüksek şeker içeriğine sahip olmasıdır. *Vitis vinifera* fermantasyon için gerekli substratı sağlaması ve şeker içeriğinin, % 10 (h/h) ve daha yüksek alkol derecesine sahip şarap üretimi için yeterli olmasından dolayı en çok tercih edilen üzüm çeşididir (Boulton vd. 1996).

Türkiye, kuzey yarım kürede 36–42 enlem dereceleri arasında yer aldığından, bağcılık açısından çok uygun koşullara sahiptir. Bu nedenle, ülkemizin tüm bölgelerinde bağcılık yapılabilmektedir. Ülkemiz bağcılık kültürünün doğduğu, geliştiği ve oradan dünyanın her bölgesine yayıldığı bir coğrafyanın merkezidir. Sofralık, kurutmalık ve şaraplık üzüm çeşitleri için uygun ekolojiye sahip olmamıza rağmen, kaliteli üzüm yetiştiriciliğinde var olan potansiyelimiz değerlendirilememektedir. Birim alandan yeterli ürünün alınmasına rağmen, istenilen kalitenin yakalanması her zaman mümkün olmamaktadır. Alıcının istediği kalitede ürün yetiştirilebilmesi için uygun çeşitlerle modern tekniklerin kullanılması gerekmektedir (Yıldırım vd. 2005).

Üzümün bileşimi ile şarabın kalitesi arasında yakın bir ilişki vardır. Şarabın kalitesi öncelikle hammaddeye bağlıdır (Amerine vd. 1976; Ribéreau-Gayon, 1982; Farkas, 1988; Canbaş vd. 1995).

Hammaddenin bileşimi; üzüm çeşidi, üzümün yetiştiği iklim koşulları ve yetiştirme tekniği ile ilişkilidir. Şarap kalitesini, üzüm çeşidi dışında etkileyen iki önemli faktör vardır. Bunlar; İklim ve toprak yapısıdır. İklim; şarap yapımında kullanılacak olan üzümün yetiştirileceği bölgelerde, yıllık ortalama sıcaklığın 14–15 °C,

yaz aylarında ise 19 °C'nin üzerinde, yıllık yağış ortalamasının da 650–700 mm civarında olması gerekmektedir. Toprak yapısı; çakıllı, kumlu ve balçık zeminler; sıcaklığı tutup, olgunlaşmayı hızlandırdıklarından, şaraplık üzüm yetiştirilmesine elverişlidir. Güneş ışıklarını dik alan eğimli arazilerin, üzüm yetiştirilmesi için daha uygun olduğu kabul edilmektedir (Boulton vd. 1996). İklim ve toprak yapısı üzümün bileşimini, üzümün bileşimi de ürün kalitesini belirler.

Üzümlerin bileşiminde bulunan maddelerin en önemlileri şekerler, organik asitler, fenol bileşikleri (antosiyantinler, tanenler, vb.), aroma maddeleri, pektik maddeler, azotlu maddeler, mineral maddeler, vitaminler ve enzimlerdir (Farkas, 1988; Canbaş, 1992; Ribéreau –Gayon vd. 2000). Üzümün bileşiminde bulunan organik asitler şekerlerle birlikte ürüne özgü karakteristik tat ve kokunun oluşumuna katkıda bulunurlar. Ayrıca organik asit içeriklerine bakılarak, üzümün olgunlaşma düzeyi, hasat zamanı, mikrobiyel bozulma düzeyi saptanabilmektedir (Fuleki vd. 1993).

Bir üzüm tanesinin kesiti Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Genel olarak üzümlerin bileşiminde aşağıdaki maddeler bulunur (Canbaş, 2007).

Sıvı fazda veya sıradada:

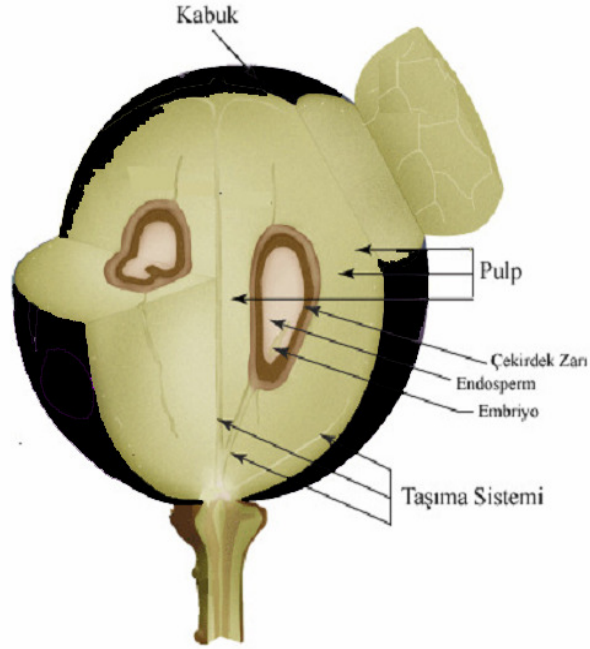
- Şekerler
- Organik asitler

Katı fazda (kabuk ve çekirdek bileşenleri):

- Renksiz fenol bileşikleri (çöp, kabuk ve çekirdeklerde)
- Pektik maddeler
- Renkli fenol bileşikleri (genel olarak kabuklarda)
- Aroma maddeleri

Hem sıvı hem de katı fazda:

- Azotlu maddeler
- Enzimler
- Vitaminler
- Mineraller



Şekil 1.1 Üzüm tanesinin kesiti (Demiray, 2006)

Üzümün olgunlaşması sırasında üzüm tanelerinde meyve bağlama aşamasından tam olgunluğa geçene kadar geçen süre zarfında büyüme (hacim ve ağırlık) dışında bir takım gelişme evreleri bulunmaktadır (Canbaş, 2007). Bu evreler; yeşil büyüme, ben düşme, olgunluk ve aşırı olgunluk evresi olmak üzere dört grup altında incelenmektedir. Tanelerdeki değişimler devamlı olmakla birlikte, farklı dönemlerde farklı oranlarda seyretmektedir. Buradaki sınıflandırmada ana unsur olarak tanelerdeki şeker artışı (değişimi) ve meyve dokularındaki değişim dikkate alınmaktadır.

Yeşil büyüme evresi ben düşme aşamasına kadar geçen 50–60 günlük süreyi kapsar ve bu evrede, tanede şeker birikimi olmaz. Bu evrede şeker miktarı şiranın litresinde 10–20 gramı geçmez. Aslında sentezlenen şeker taneye kadar taşınır, ancak hücrelerin büyümesi için kullanılır (Canbaş, 2007).

Ben düşme evresi çok kısa olup büyüme hormonlarındaki azalma ile başlar. Bu evrede renk değişmeye başlar, üzümler yeşil renklerini kaybeder. Beyaz üzüm çeşitlerinde tanede saydam ve parlak sarı bir renk belirirken, kırmızı ve siyah çeşitlerde pembe renk oluşmaya başlamaktadır. Bu esnada üzümlere yoğun bir şeker akışı başlar.

Şeker miktarı 10 gramdan 100 grama kadar çıkar, buna paralel olarak organik asit miktarı azalmaya başlar (Canbaş, 2007).

Olgunluk evresi; ben düşme evresinden tam olgunluk anına kadar geçen 35–40 günlük bir süreyi kapsar. Gelişmesi sona eren hücrelerde şeker birikimi artar ve bunun sonucu hücreler büyür. Asitlerin azalması devam eder. Bir süre sonra şeker artışının durması üzümün olgunluğa eriştiğini göstermektedir. Bu aşamada tanede şeker miktarı en yüksek düzeye ulaşır (Canbaş, 2007).

Son evre, aşırı olgunluk; bağbozumu geciktirildiğinde yani üzümler bir süre daha asmada bırakıldığı takdirde aşırı olgunluk evresi başlar. Bitki salkım arasındaki madde alışverişi sona erdiğinden, iklim koşulları da elverişli olursa, üzümler yavaş yavaş su kaybetmeye başlar. Pulp kısmındaki hücrelerde konsantrasyon artar. Bazı iklim koşullarında aşırı olgunluk *Botrytis cinerea* adlı küf mantarının etkisi altında olur. Bu mantara “asil küf” adı verilir. Yaprak/meyve oranı yüksek ise üzümlerin şeker seviyesi de yüksek olur. Bir gram meyve başına 10 cm² yaprak yeterli bir oran olup, yeterli seviyede şeker verir (Canbaş, 2007).

Şarap kalitesi üzerinde etkili olan faktörlerden birisi de işleme tekniğidir. Bir bölgede yetiştirilen herhangi bir üzümün nasıl işleneceği, uzun yıllar alan, teknolojik araştırmalar sonucunda belirlenir (Farkas, 1988). Bu konuda yapılmış çeşitli araştırmalarda şaraplarda aroma yoğunluğu ve rengin iyileştirilmesinde soğuk maserasyonunun etkili bir teknik olduğu bildirilmiştir (Rotter, 2008). Kalite üzerinde etkili olan bir diğer faktör alkol fermantasyonundan sonra şarabın dinlendirme ve olgunlaştırma koşullarıdır (Farkas, 1988).

Şarabın bileşimi oldukça karmaşık olup üzümün kalitesine, bağbozumu zamanına, bağbozumu koşullarına, şarap yapım tekniğine ve şarabın yaşına göre değişir (Canbaş, 1992). Yaklaşık olarak %86 su ve %12 oranında alkol içeriği dışında geri kalan bileşikler şarabın karakteristiğine katkıda bulunan bileşiklerdir (Anonim, 2009).

Bu araştırmada Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzümlerinin şarap üretimine uygunlukları araştırılmıştır. Ülkemizde sadece Malatya’nın Arapgir ilçesine bağlı Yazılı Köyü’nde yetişen Karaoğlan üzümü, orta büyüklükte, kalın kabuklu, siyah bir üzüm çeşididir. 1200 rakımlı yörenin kendine has karasal iklim özellikleriyle yetişen Karaoğlan üzümü, olgunlaşmasını sonbaharda Munzur dağlarından esen sert ve soğuk rüzgarlar ile tamamlamaktadır. Aşık Beyazı çeşidi ise Arapgir’in genelinde yetişen bir üzüm çeşidi olup, şeker oranı yüksek daha çok sofralık olarak değerlendirilmekte olan

bir üzüm çeşididir. Aık Beyaz zm beyaz renkli olup, olgunluk durumuna bağlı olarak sararan, küresel yapılı, orta büyüklükte bir üzüm çeşididir.

Bu kapsamda Karaoğlan zmlerinden şarap üretiminde farklı cibre fermantasyon süreleri, Aık Beyaz zmlerinden şarap üretiminde ise üzümlerin sap ayrılmadan ve sap ayrılarak ilenmeleri ele alınmıştır. Her iki üzümden şarap üretiminde, uygulanan teknolojik işlemlerin (ezme işlemi ve cibre fermantasyonu süresi) elde edilen şarapların fenol bileşikleri, organik asit, eker, antioksidan aktivite ve antioksidan kapasite ile serbest ve bağlı aroma maddeleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Üzüm dünyada geniş alanlarda yetiştiriciliği yapılan meyve türlerinden birisidir. Ülkemiz ise sahip olduğu ekolojik özellikler, çeşit ve tip zenginliği nedeniyle son derece önemli bir bağcılık merkezi konumunda olup, 2011 yılı istatistiklerine göre Türkiye'deki bağ alanı 4.772.259 dekadır (TÜİK, 2011). Ülkemiz dünya ülkeleri bağ alanı sıralamasında, İspanya, Fransa ve İtalya'nın ardından 4.sırada yer almaktadır (Anonim, 2009). Türkiye 4.296.351 ton üzüm üretimi ile ülkeler sıralamasında İtalya, Fransa, ABD, İspanya ve Çin'in ardından 6. sırada yer almaktadır (Anonim, 2009). Üzüm Türkiye'de meyve üretimi içerisinde ilk sırayı almasına ve şaraplık üzüm bağı için coğrafi olarak dünyanın en uygun ülkelerinden birisi olmasına rağmen, toplam üzüm miktarının yaklaşık %2-3'lük kısmı şarap üretimi amacıyla değerlendirilmektedir (Yalçın, 2003). Bağcılık için optimum iklim koşullarına sahip olan Türkiye, dünyada özellikle sofralık ve kurutmalık üzüm yetiştiriciliğinde çok önemli bir paya sahiptir .

Üzümün bileşimi; bağcılık yapılan bölgenin iklim koşulları, toprak yapısı ve coğrafyası gibi değiştirilemeyen faktörlerin ve üzüm çeşidi, anaç, bağcılık tekniği ve bağbozumu gibi değiştirilebilen faktörlerin etkisi altındadır (Amerine vd. 1972; Canbaş, 1983). Üzüm bileşiminde bulunan başlıca maddeler şekerler, organik asitler, fenol bileşikler (antosiyantinler, tanenler vb), aroma maddeleri, pektik maddeler, azotlu maddeler, vitaminler ve enzimlerdir (Farkas, 1988; Canbaş, 2003).

Üzüm tanesi genel olarak 3 kısımdan oluşur:

- 1) Pulp
- 2) Kabuk
- 3) Çekirdek

Üzümün bu üç farklı kısmında şarabın bileşimine etki eden birçok madde bulunur. Bu maddelerin değişik üzüm çeşitlerine göre dağılımları da kısmi farklılıklar gösterir. Örneğin, küçük taneli üzümlerden üretilen şaraplar, büyük taneli üzümlerden üretilenlere göre daha fazla miktarda kabuk ve çekirdekten gelen maddeleri içerirler (Ebadi vd. 1995a). İklim, toprak vb. özellikler de üzümün bileşimini değiştirdiği için şarabın bileşimini, dolayısıyla organik asit içeriğini etkilerler. Bu nedenle, şarap yapımında istenen olgunlukta, sağlıklı üzümlerin kullanılması önem kazanmaktadır (Ebadi vd. 1995b). Üzüm fiziksel olarak damarlı bir yapı içerir. Bu yapı temel olarak

ksilem ve floem demetlerinden oluşmuştur. Ksilemler su, mineral, büyüme faktörleri, besleyici bileşenler gibi üzümün büyümesi için gerekli olan maddeleri kökten meyveye taşırlar. Floem demetleri ise; yapraklardaki sukrozu üzümün meyvesine iletmekle görevlidirler. Sukroz, metabolik yollarla fruktoz ve glukozu parçalanmaktadır (Greenspan vd. 1994).

Çelik vd. (1998),’e göre, üzümelerde salkım; tane, tane sapı ve salkım iskeletinden oluşmaktadır. Tam olgunlukta olan bir salkımda salkım iskeleti toplam salkım ağırlığının %2–6’sını oluşturmaktadır. Üzümden elde edilen şıranın bileşiminde %70–80 su, %15 – 25 karbonhidratlar (glukoz, fruktoz, pentoz, pektin ve inositol) ; %0,3–1,5 organik asitler (tartarik, malik ve sitrik) ; %0,01–0,1 tanenler ; %0,03–0,17 azotlu bileşikler (protein, amino asitler, amonyak ve diğer azotlu bileşikler) ve %0,3–0,5 mineral bileşiklerden (alüminyum, demir, bakır ...vb.) oluşmaktadır (Çelik vd., 1998).

Şarap, üzümünden elde edilen alkollü bir içecek olup fermentasyonu sırasında glukoz ve fruktoz etil alkole dönüşür (Anlı, 2004; Yücel vd. 2001). Etanol de denilen etil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), şıranın şeker miktarına göre oluşur. Alkol, şaraba güç kazandırır, sıcaklık, tatlılık verir. Alkol derecesi şarapların dayanıklılığı üzerinde önemli rol oynar. Alkol derecesi düşük olan şaraplar mayaların ve bakterilerin etkisine karşı duyarlıdır (Canbaş, 1992).

Hasat sırasında üzümelerde, maya, asetik asit bakterileri ve küflerin yanı sıra laktik asit bakterileri de bulunur. Şarabın fermentasyonunda ise yalnızca mayalar ve laktik asit bakterileri rol alır. Şarap fermentasyonu temel olarak mayaların gerçekleştirdiği alkol fermentasyonu ve laktik asit bakterilerinin gerçekleştirdiği malolaktik fermentasyon olmak üzere iki ana aşamadan oluşur (Canbaş, 2007).

Laktik asit bakterilerinin metabolizmalarında kullandıkları ana substratlar malik asit, sitrik asit ve mayalardan arta kalan şekerlerdir (heksozlar ve pentozlar) (Davis vd. 1985). Şekerler (glukoz, fruktoz, ksiloz ve arabinoz) laktik asit, asetik asit, etil alkol ve CO_2 ’e katabolize olurken, sitrik asit ise asetik asit ve karbonil bileşiklerine, özellikle tereyağı tadına sahip diasetile dönüşür. Ayrıca, bakterilerin şarap fenol bileşenleri (tanen, antosiyan) üzerindeki aktiviteleri sonucu, şarabın tadı ve rengi de değişikliğe uğrar (Lonvaud-Funel, 1993).

Laktik asit bakterileri, şarapta tat, koku ve renk değişikliklerine neden olmalarının yanı sıra, mikrobiyel kararlılığın sağlanmasında da önemli rol oynarlar. Şarapta laktik asit bakterileri geliştiğinde, başka patojen bakterilerin gelişmesi zorlaşır.

Bu durum besin rekabeti ve antibakteriyel maddelerin sentezlenmesi ile açıklanabilir (Lonvaud-Funel, 1993).

Şaraplarda kaliteyi belirleyen temel faktörler hammadde ve işleme tekniğidir. Şarap standart bir ürün olmadığından şarap yapımında uygulanacak işlemler ve bunların uygulanma biçimi, hammadde başta olmak üzere çeşitli faktörlere göre değişir. Bu nedenle, şarapçılıkta belli bir hammaddenin nasıl işleneceği çeşitli faktörler dikkate alınarak gerçekleştirilen teknolojik işlemler ile belirlenir. Bu teknolojik işlemlerden biri de cibre fermentasyonudur. Cibre fermentasyonu, üzümün ezildikten sonra katı ve sıvı kısımlarıyla birlikte belirli bir süre maserasyona bırakılması işlemidir. Bu işlem sırasında tanede daha çok kabuk ve çekirdeklerde toplanmış bulunan renkli (antosiyanın) ve renksiz (tanen) fenol bileşikler şıraya geçerek şarabın rengini ve tadını belirlerler (Boulton vd. 1996; Riberau-Gayon, 2000). Şarapların tadındaki yumuşaklık, dolgunluk ve burukluk gibi bazı duyuşal özellikler fenol bileşiklerden ileri gelir. Katı kısımlardan şıraya geçen bu bileşiklerin miktarı, başta üzüm çeşidi olmak üzere cibre fermentasyon koşullarına (süre, sıcaklık, kükürtdioksit, alkol) bağılı olarak değişir (Macheix vd. 1991; Mazza vd. 1999). Bu nedenle kırmızı şarap yapımında kullanılan her üzüm çeşidi için uygun bir cibre fermentasyonu süresinin belirlenmesi gerekir. Schmidt (1983), siyah üzümün 3 ile 14 gün arası maserasyona terk edildiğini ve bu sayede kırmızı şarapların rengini oluşturan antosiyanın ekstrakte edildiğini ve ayrıca şarapların tadını etkileyen tanen ve diğere bazı bileşiklerin de şaraba geçmelerinin sağlandığını bildirmiştir.

Cabaroğlu vd. (2000) cibre fermentasyonu süresinin şaraplardaki fenol bileşikler üzerine etkisini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada şaraplarda 3 farklı (3 gün, 5 gün, 7 gün) maserasyon süresi denemişler ve toplam fenol bileşiklerinin ve tanen miktarının süreye bağılı olarak arttığını tespit etmişlerdir. Süre arttıkça, toplam fenol bileşikler miktarları ve tanen miktarının artmasına karşın toplam antosiyanın miktarları süreye bağılı olarak artmamış ve 5 gün cibre fermentasyonu uygulanan şaraplarda en yüksek değerde bulunurken 7 gün cibre fermentasyonu uygulanan örneklerde daha düşük bulunmuştur. Cabaroğlu (2000)'nın bildirdiğine göre cibre fermentasyonu süresince toplam fenol bileşikler ve tanen zamana bağılı olarak artarken, antosiyanın miktarı bir süre sonra maksimuma ulaşmakta ve bu aşamadan sonra düşme göstermektedir.

Kelebek vd. (2006), üç farklı maserasyon süresinin (3, 6 ve 10 gün) Boğazkere ve Öküzgözü kırmızı şaraplarının antosiyanın kompozisyonu üzerine etkisini

araştırmışlardır. Toplam fenolik bileşikler ve tanen miktarları artan kabuk temas süresiyle birlikte önemli oranda artmış ve her iki şarap için 10. günde maksimum düzeye ulaşmıştır. Tüm antosiyanin bileşikler, 3 ve 10 günlük maserasyon süresiyle karşılaştırıldığında 6 günlük kabuk maserasyonu ile yapılan her iki şarapta daha yüksek düzeyde bulunmuştur. 10 gün maserasyon uygulanan şaraplarda antosiyanin düzeyinde bir azalma gözlenmiştir. Bu azalmanın sebebinin filtrasyon, tanenlerle kondensasyon ve degradasyon reaksiyonlarından dolayı olabileceği belirtilmiştir.

Taze üzüm şirasının alkol fermentasyonuna uğratılması ile elde edilen şarap, doğru tüketilmesi durumunda bileşiminde yer alan antioksidanlar, fenolik bileşikler, vitaminler, mineraller, organik asitler, azotlu maddeler nedeniyle dikkati çekmektedir. Son dönemlerde yapılan çalışmalar gıdalardaki antioksidan etkili maddeler ve fenolik bileşiklerin sağlıklı yaşam üzerine etkilerine odaklanmıştır. Bilindiği gibi, antioksidanlar, serbest radikallerin oluşturduğu zararlara karşı vücudun savunma mekanizması olarak tanımlanmaktadır. Şarap bileşiminde de yer alan antioksidanların bu etkileri vücutta aktif oksijen oluşumunun engellenmesi ya da oluşan aktif oksijenin temizlenmesine dayanmaktadır. Aksi durumda vücutta oksidatif strese neden olan aktif oksijen birikimi DNA, protein, karbonhidrat ve lipidlerin zarar görmesine yol açarak birçok hastalığa neden olmaktadır. Şarapta bulunan bir diğer bileşen de fenolik bileşikler olup bunlar benzen halkası içeren organik maddeler olarak tanımlanmaktadır. Fenolik bileşikler de antifungal, antimikrobiyal özelliklere sahip olup hastalıklara karşı direnç oluşturmada olumlu etkileri bulunmaktadır.

Aroma maddeleri gıdalarda, tüketici beğenisini ve tercihini belirlemede önemli bir yere sahiptir. Çeşitli maddelerden oluşan aroma, gıdaların duyuşal özelliklerini belirleyen önemli bir kalite ölçütüdür. Üzüm ve şaraplardaki miktarları nanogram ile miligram arasında değişen aroma maddelerinin en önemli özellikleri çok düşük konsantrasyonlarda bile duyuşal olarak algılanmaları ve kalite üzerinde belirleyici rol oynamalarıdır (Selli vd. 2001).

Aroma maddelerinin iz miktarlarda bulunması, bunların belirlenmesinde güvenilir ve çok duyarlı analiz yöntemlerinin kullanılmasını gerektirir. Aroma maddeleri analizlerinde ilk aşama, aroma maddelerinin üründen uygun bir ekstraksiyon yöntemiyle alınmasıdır. Daha sonra elde edilen çözgen ve aroma maddeleri karışımındaki çözgenin, hassas bir konsantrasyon yöntemiyle mümkün olduğunca uzaklaştırılmasıdır. Bu yüzden aroma maddelerinin analizinde özellikle ekstraksiyon yönteminin seçimi en hassas noktadır (Vila vd. 1999; Ebeler vd. 2000).

Alkollü içkilerdeki aroma maddelerinden bir kısmı hammaddeden ortama geçerken (birincil aroma maddeleri), bir kısmı fermantasyon sırasında (ikincil aroma maddeleri) oluşurlar. Fermantasyon sırasında oluşan aroma maddeleri üzerinde fermantasyonu gerçekleştiren maya ve fermantasyon ortamındaki koşullar etkili olur. Bu nedenle maya kaliteyi etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Alkollü içkilerde maya tarafından oluşturulan aroma maddelerinden başlıcaları; yüksek alkoller, esterler, organik asitler ve karbonil bileşikleridir. Bu maddelere ek olarak kükürtlü bileşikler, uçucu fenoller ve terpenler de önemlidir (Canbaş, 2003). Üzüm ve malt şırası gibi şekerli hammaddeler *Saccharomyces cerevisiae* tarafından fermantasyona uğratıldığında birincil ürün olarak etil alkol ve karbondioksit oluşur. Bu ürünler yanında miktar olarak, az fakat koku ve tat üzerinde etkili, ikincil ürünler yani aroma maddeleri de ortaya çıkar. Aroma maddeleri genellikle uçucu olup, şarap, bira, viski gibi alkollü içkilerin kalitesi üzerinde belirleyici rol oynarlar (Etievant, 1991; Erten ve Canbaş, 2003).

Şarapta bulunan aroma maddeleri kaynaklarına göre dört grupta toplanırlar (Cabaroğlu, 1995):

- Çeşit ile ilgili aroma maddeleri [üzümden kaynaklanan üzüm karakteristiğine özgü önemli kalite parametrelerinden biridir].
- Fermantasyondan önce oluşan aroma maddeleri (üzümün işlenmesi sırasında uygulanan kabuk maserasyonu ve enzim ilavesi gibi teknolojik işlemlerden kaynaklanan),
- Fermantasyon sırasında oluşan aroma maddeleri
- Olgunlaşma sonrasında oluşan aroma maddeleridir

2.1. Üzümlerde ve Şaraplarda Bulunan Aroma Maddeleri

Üzüm ve şarapların aroma maddeleri ile ilgili ilk çalışmalar en önemli aromatik çeşit olan misket üzümü üzerinde olmuştur. Misket üzümünün ve bu üzümlerden elde edilen şarapların aromasında başlıca linalol, jeraniol, nerol, ve α -terpineol gibi monoterpenlerin etkili oldukları bildirilmiştir (Ribe'reau-Gayon, 1975; Mateo, 2000). Kabuk tane içerisinde serbest ve bağlı monoterpenler bakımından en zengin kısımdır. Bağlı terpenollerin miktarı olgunlaşma süresince artarak olgunluk anında en yüksek düzeye ulaşır (Günata, 1985).

Üzümlerde aroma maddeleri iki farklı yapıda bulunurlar;

- Uçucu ve koku verebilen özellikte *serbest aroma* maddeleri
- Uçucu olmayan kokusuz özellikte bazı bileşiklerin yapısında yer alan *bağlı aroma* maddeleridir (Günata, 1985).

Glikozid yapıdaki bağlı aroma maddeleri asit ortamda veya enzimatik yolla serbest hale geçerek koku veren aroma bileşiklerine dönüşürler ve şarabın aroma potansiyelini artırır (Strauss, 1986).

Üzümün ve dolayısıyla şarabın aroma potansiyelini artırmak amacıyla günümüzde şarap üretiminde çeşitli teknolojik işlemler uygulanmaktadır. Bunlardan biri de kabuk maserasyonudur. Kabuk maserasyonunda, ezilen üzümler uygun bir süre ve sıcaklıkta kabuklarıyla bırakılmakta ve bu işlem sonunda daha çok kabukta toplanmış bulunan aroma maddeleri sıraya geçerek aroma potansiyelini artırmakta ve daha kaliteli bir şarap üretilebilmektedir (Marais, 1988; Cabaroğlu, 1995).

Etiévant (1991), şaraplarda bulunan aroma maddelerini kimyasal yapılarına göre; esterler, yüksek alkoller, terpen bileşikleri, asitler, laktonlar, karbonil bileşikleri, asetoller, uçucu fenoller, uçucu kükürtlü bileşikler, uçucu azotlu bileşikler olmak üzere gruplara ayırmış ve her birinin kaynağı, oluşum mekanizması, şaraba duysal katkısı ve şaraplarda bulunma sınırları hakkında bilgiler vermiştir.

Genç şarapların, özellikle az aromatik veya aromatik olmayan çeşitlerden elde edilen beyaz şarapların kalitesi büyük oranda fermentasyon sırasında oluşan aroma maddelerine bağlıdır. Bunlar arasında en önemlileri; esterler, yüksek alkoller, uçucu asitler, uçucu fenoller ve karbonil bileşikleridir (Cabaroğlu, 1995).

2.1.1. Yüksek Alkoller

Yüksek alkoller, alkol fermentasyonu sırasında oluşan yan ürünlerdir ve etil alkolden daha uzun zincirli dirler. Miktar olarak aroma maddeleri içerisinde önemli bir yere sahiptirler (Nykänen, 1986). Rapp ve Versini (1993), maya tarafından fermentasyon sırasında oluşan başlıca alkollerin n-propanol, izobütanol (2-metil propanol), 2-metil butanol (aktif amilalkol), 3-metil butanol (izoamil alkol), hekzanol ve 2-fenil etanol olduğunu ve yüksek alkollerin mayalar tarafından karbonhidrat sentezi (ortamda amino asitlerin bulunması durumunda) ve biyosentez (katabolitik) yolla üretildiklerini ifade etmişlerdir. Yüksek alkoller alifatik ve aromatik alkoller olmak

üzere 2'ye ayrılır. Alifatik alkoller propanol, izoamilalkol, izobütanol ve aktif amilalkol içermektedirler. Aromatik alkoller ise 2-fenil etil alkol ve tirozol içerirler. Yüksek alkoller şaraba “alkol” kokusu verirken yalnızca 2-fenil etanol ‘tatlımsı’ ve ‘gül kokusu’ özellik kazandırmaktadır (Etiévant, 1991; Gent ve Slaughter, 1994). Toplam yüksek alkollerin miktarının 300 mg/L’nin üzerinde olması istenmez ve fazla olduğunda şarabın kalitesi düşer (Rapp vd. 1993). Yüksek alkoller için üst sınır 300–400 mg/L’dir (Etiévant, 1991).

2.1.2. Esterler

Şaraplarda bir çok aroma maddesi bulunmasına rağmen bunlar arasında ester bileşikleri ayrı bir öneme sahiptirler. Çünkü taze genç beyaz şarapların tipik meyvemsi aroması ve kalitesi içerdikleri ester bileşiklerine bağlıdır. Üzümde çok düşük miktarda bulunan esterler, alkol fermentasyonu sırasında mayanın enzimatik faaliyeti sonucu oluşurlar ve özellikle nötr çeşitlerden elde edilen şaraplara meyvemsi kokular kazandırır (Rapp ve Mandery, 1986; Etiévant, 1991).

Esterler, şarabın bileşiminde bulunan ve aromasını oluşturan en önemli bileşiklerdir ve şaraba meyvemsi aroma vermelerinden dolayı önemlidirler. Şarapta bulunan esterlerin çoğu üzümde de bulunmuştur (Etiévant, 1991; Güvenç vd. 2002). Esterler, kimyasal veya biyokimyasal yolla üretilirler. Kimyasal yol, yani alkol ve asit arasındaki basit bir kondensasyon reaksiyonu ile oluşum oldukça yavaştır (Peddie, 1990). Bu nedenle esterler, çoğunlukla maya tarafından biyokimyasal yolla üretilir (Peddie, 1990; Calderbank ve Hammond, 1994; Mauricio vd. 1997). Etiévant (1991), şarap aromasına en fazla katkıda bulunan esterin izoamil asetat olduğunu belirtmiştir. Cabaroğlu (1995), esterler arasında etil asetatın şarap aromasında önemli rol oynadığını, bu esterlerin 50–80 mg/L arasındaki miktarlarda şarap aromasına katkıda bulunduğunu, ancak 160 mg/L’den daha yüksek düzeylerde ise aroma üzerinde olumsuz bir etki yaptığını bildirmiştir. Etiévant (1991) ise 50 mg/L’nin altında bulunduğunda aromaya katkıda bulunmadığını belirtmiştir.

Alkollü içkilerde mayalar tarafından üretilen başlıca ester bileşiklerinin etil asetat, izoamil asetat, izobutil asetat, hekzil asetat, etil hekzanoat, etil oktanoat, etil dekanoat ve 2- fenil asetat olduğunu ve esterlerin mayalar tarafından biyokimyasal yol ile üretildikleri belirtilmiştir (Cabaroğlu, 1995). Yağ asidi etil esterleri şaraplara meyvemsi-çiçeğimsi kokular kazandırmaları açısından önemli aroma maddeleridir. Etievant (1991) genç şarapların aromasıyla şarapların içerdiği etil hekzanoat, etil

oktanoat, izoamil asetat, hekzil asetat ve 2-fenil asetat arasında pozitif bir ilişki olduğunu ve bu bileşiklerin miktarlarını kullanılan maya ırkı ve fermantasyon sıcaklığının etkilediğini bildirmiştir.

Ester bileşikleri arasında; etil vanilat şaraplara çikolata-vanilya kokusu kazandırırken (Kotseridis ve Baumes 2000), izoamil asetat muz-meyvemsi kokular kazandırmaktadır (Perestrelo vd. 2006). Şaraplarda hidroksi esterler keto asitlerin indirgenmesi sonucu oluşan hidroksi yağ asitlerinden esterifikasyon yoluyla oluşurlar (Fan ve Qian, 2006).

2.2. Şaraplarda Bulunan Fenol Bileşikleri

Fenol bileşikleri üzüm ve kırmızı şarapların en önemli bileşenleri arasında yer alırlar. Kırmızı şarapların kendine özgü rengi ve tadındaki yumuşaklık, dolgunluk ve burukluk gibi duysal özellikler fenol bileşiklerinin miktarı ve tipi ile ilgilidir (Canbaş, 1985; Ribereau-Gayon vd. 2006).

Fenol bileşikleri, yapılarında bir benzen halkasına bağlı – OH grubu bulunan maddeleri kapsamaktadır. Bunların şaraplardaki etkilerinin saptanabilmesi her birinin saf olarak elde edilmesine ve kimyasal yapı ve özelliklerinin belirlenmesine bağlıdır (Uylaşer ve İnce, 2008).

Üzümlerin fenolik bileşik içeriği; üzüm çeşidi, olgunlaşma seviyesi, iklim, toprak ve üzümün yetiştiği bölge gibi faktörlerden etkilenir (Goldberg, 1998). Ayrıca fenolik bileşik içeriğini; şarap yapım tekniği (maserasyon süresi, sıcaklık, presleme şiddeti, maya ve kükürdioksit dozu) ve şarabın olgunlaştırılması gibi önolojik uygulamalar değiştirirler (Bautista-Ortin vd. 2007; Gil-Munoz, 1999; Gil-Munoz ve Moreno-Perez, 2009; Ivanova vd. 2009; Kelebek vd. 2007).

Şaraplarda bulunan fenolik bileşiklerin içeriğini etkileyen en önemli faktörler bu bileşiklerin üzümdeki konsantrasyonu, uygulanan şarap yapım teknolojisi, kabuk ve çekirdeğin temas süresi, etil alkol konsantrasyonu, fermantasyon sıcaklığı, pres basıncı, şarabın olgunlaştırılması sırasındaki dönüşümlerdir (Uylaşer ve İnce, 2008). Üzümün yetiştirildiği bölge ve toprak özellikleri ile gerçekleştirilen tarımsal faaliyetler de üzümdeki renk maddeleri ve fenol bileşimi üzerine etkilidir (Ünsal, 2007).

Üzüm tanesindeki toplam fenol bileşiklerinin yaklaşık %30'u kabuklarda, % 5'i meyve etinde ve % 65'i çekirdeklerde bulunmaktadır (Sims ve Morris, 1985; Ough ve Amerine, 1988; Sims ve Bates, 1994; Deryaoğlu, 1997). Kırmızı şarapların renginden

ve duyuşal özelliklerinden sorumlu olan bu bileşenlerin şaraba geçmesini sağlamak amacıyla cibre fermentasyonu uygulanır. Cibre fermentasyonu sırasında bir yandan maserasyon, yani üzümün katı kısımlarında bulunan ve kırmızı şaraba kendine özgü nitelikleri kazandıracak olan fenol bileşiklerinin  z nmesi sağlanır, bir yandan da alkol fermentasyonu yürütülür (Rib reau-Gayon ve Glories, 1986; Glories, 1999).

Fenolik bileşikler üzümün özellikle sertlik-yumuşaklık, renk, tat, aroma gibi özelliklerinde büyük rol oynamaktadırlar (Robichaud ve Noble, 1990; Mazza, 1995).  z nerek şıraya geçen fenol bileşiklerinin miktarı cibre fermentasyonunun sıcaklığı ve süresine, ortamda oluşan alkol ve kullanılan kükürt dioksit miktarına bağlı olarak değişim gösterir (Deryaoğlu vd. 1997; Rib reau- Gayon vd. 2000). Sıcaklığın yükselmesi, renkli ve renksiz fenol bileşikleri miktarını arttırır. Sıcaklığın etkisiyle üzümün katı kısımlarındaki hücreler parçalanır ve bu hücrelerdeki maddelerin  z nmesi kolaylaşır. Cibre fermentasyonu süresi fenol bileşikleri miktarını belirleyen bir diğer önemli etkindir (Rib reau-Gayon ve Glories, 1986; Canbaş, 2007; Deryaoğlu, 1997).

Fenolik bileşenlerin kabuk ve çekirdekten ayrılıp şaraba geçişi cibre (mayşe) fermentasyonu sırasında oluşan alkol aracılığıyla olduğundan uygulanan cibre fermentasyonu yöntemi ve süresi de önem taşımaktadır (Cheynier ve Rigaud, 1986; Anlı 2004). Uzun süren cibre fermentasyonu buruk ve acı tat maddelerinin şıraya geçmesine neden olur. Şıraya fazla miktarda tanen geçişini ve şarapta oluşacak aşırı burukluğı engellemek amacıyla cibre fermentasyonu sırasında farklı proses uygulamaları yapılabilir. Bu uygulamalar çoğunlukla sıcaklık, süre ve enzim uygulamalarındaki değişkenliklere dayanmaktadır (Cheynier ve Rigaud, 1986; Aktan ve Kalkan, 2000; Anlı, 2004).

Cibre fermentasyonu dışında şarabın fenolik bileşimini etkileyen diğer faktörlerden biri de üzüm çeşididir. Yapılan bir çalışmada; mayşe fermentasyonu süresinin düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) oksidasyonuna etkisinde üzüm çeşidinin de etkili olduğu açıklanmıőtır (Teissedre vd. 1995). Uzun süreli (3-5 gün) mayşe fermentasyonu uygulaması ile Grenache şarabında %50, Merlot'da %60, Cabernet Sauvignon'da %44 oranında LDL oksidasyonu inhibisyonu sağlanmıştır (Teissedre vd. 1995). Bir diğer araştırmada, aynı koşullarda şaraba işlenen değişik üzüm şaraplarının antioksidan fenolik bileşenlerinin farklılık gösterdiği saptanmıştır (Saikkadi vd. 2001). Şarabın fenolik bileşen miktarı ve dağılımı; üzüm çeşidi, üretim sırasında uygulanan

işlemler, iklim koşulları yıllandırma süresi ve sıcaklığı ile değişiklik göstermektedir (Gómez-Plaza vd. 2002).

Fukui vd. (2002), şarapların içermiş oldukları toplam fenolik bileşiklerin 50–400 mg/L arasında değiştiğini saptamışlardır. Katalinic vd. (2004), de altı adet kırmızı (Dingoc, Babic, Cabernet Sauvignon, Faros, Faros Barique, Merlot) ve dört adet beyaz (Morostina, Posip, Trominoc ve Grasevina) olmak üzere 10 adet şaraplık üzüm çeşidini kullandıkları araştırmalarında, toplam fenolik bileşik, antosiyanin, kateşin ve flavonoid miktarlarını belirlemişlerdir. Araştırma sonucunda toplam fenolik bileşiklerin miktarlarının, kırmızı şaraplarda 2674,5 mg/L olarak bulunduğu ve beyaz şaraplardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Condelli vd. (2006) ise, 18 farklı şarap örneği kullanarak gerçekleştirdikleri araştırmalarında şarapların toplam fenolik bileşik içeriklerinin 2,5–3,6 g/L arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Üzüm ve şaraplarda bulunan fenol bileşiklerini; fenol asitleri, flavonoidler, antosiyaninler ve tanenler olmak üzere dört grup altında toplamak mümkündür (Ribéreau-Gayon vd. 2000).

2.2.1. Fenol Asitleri

Fenol asitleri, hidroksisinnamik ve hidroksibenzoik asitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Hidroksisinnamik asitlerin birbiri ile veya diğer asitlerle oluşturduğu esterlere ise hidroksisinnamik türevleri denilmektedir. Üzüm ve şaraplarda bulunan fenol asitleri serbest halde değil, diğer bileşenlerle bileşik halindedirler. Bu bileşikler, fenol asidinin asit grubu ile diğer bir maddenin hidroksil grubu arasında oluşan esterler şeklindedir. Bunlara örnek olarak hidroksisinnamik asitlerin antosiyanin ve tartarik asit ile meydana getirdiği bileşikler gösterilebilir (Ribéreau-Gayon vd. 2000). Fenol asitlerinin şarabın duyuşal özellikleri üzerinde pek etkileri yoktur. Ancak, bazı mikroorganizmalar (*Brettanomyces* cinsi mayalar ve bazı bakteriler) uçucu fenol asitleri sentezlemekte ve bunların bazıları aromayı olumsuz yönde etkilemektedir. Örneğin bunlar arasında etil fenol hayvansı bir koku vermektedir. Ayrıca p-kumarik asit ve ferulik asitin parçalanması sonucu vinil fenol oluşmakta ve bu madde şaraba yağlı boya kokusuna benzer bir koku vermektedir (Ribéreau-Gayon vd. 2000).

Kılınç ve Kalkan (2003), piyasadaki çeşitli şarapların fenol asitleri içerikleri üzerine yaptıkları çalışmada miktar olarak en fazla gallik asitin bulunduğunu ve bunu sırasıyla hidroksisinnamik asit, sirinjik asit ve ferulik asitin izlediğini bildirmişlerdir.

Fenol asitlerinin miktarları kırmızı şaraplarda litrede 100-200 mg ve beyaz şaraplarda litrede 10-20 mg kadardır (Canbaş, 1985; Budic-Leto ve Lovric, 2002).

Fenol asitleri içerisinde yer alan bir diğer önemli bileşik grubu ise stilbenlerdir. Bu bileşiklerden trans izomer yapılı resveratrolün sağlık üzerine olumlu etkide bulunduğu ileri sürülmektedir. Resveratrol üzümün kabuk kısmında yer almakta ve şarap yapımı sırasında çözünerek şaraba geçmektedir. Resveratrolün şaraplardaki miktarları kullanılan üzüm çeşidine ve şarap yapım tekniğine bağlı olarak 1-3 mg/L arasında değişmektedir (Ribéreau-Gayon vd. 2000).

2.2.2. Flavonoidler

Fenolik bileşikler içerisinde yer alan flavonoidler ise, moleküler ağırlığı az olan polifenolik kompozisyona sahip geniş bir gruptur ve flavon, flavonol, flavonon, isoflavon, flavan-3-ol ve antosiyaninleri içermektedirler (Stewart vd. 2000). Doğada yaygın halde bulunan ve şarapçılıkta önem taşıyan flavonoid grubu maddeler flavonollerdir. Flavonoller, beyaz ve siyah üzümlerde bulunan sarı renkli pigmentlerdir. Siyah üzümlerde kaemferol, mirisetin ve kuersetin, beyaz üzümlerde ise kaemferol ve kuersetin pigmentleri yer almaktadır (Boulton vd. 1996; Jackson, 2000).

Üzüm çekirdeğinin özellikle flavonoller bakımından zengin olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte üzüm kabuğunda da flavanoller bulunmaktadır. Ancak kabukta bulunan asıl fenolik bileşik grubunu flavonoller oluşturmaktadır. Üzüm kabuğunda flavonollerden özellikle kuersetin miktarının yüksek olduğu, kuersetin, kamferol ve bunların glikozitlerinin şaraplarda acılığa neden olduğu bilinmektedir (Jackson, 2000).

Flavonoller üzümlerde glikozit yapıda bulunmakta ve üzümün kabuk kısmında yer almaktadır. Beyaz şarap yapımında maserasyon işlemi uygulanmadığından beyaz şaraplardaki miktarı kırmızı şaraplardakinden azdır. Flavonoller, fermentasyon sırasında hidrolize olmakta ve bu nedenle de şaraplarda aglikon halde bulunmaktadırlar (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986). Şaraplardaki flavonol miktarı üzümün çeşidine ve yetiştirildiği bölgeye ve uygulanan teknolojik işlemlere bağlı olarak değişmekle birlikte kırmızı şaraplarda litrede 100 mg civarında ve beyaz şaraplarda 1-3 mg arasındadır (Ribéreau-Gayon vd. 2000).

Üzüm ve şarapta özellikle flavanol ve flavonollerin önemli flavonoidler olduklarını vurgulayan Middleton vd. (2000)'e göre, fenolik bileşikler içerisinde yer alan antosiyaninler hemen hemen tüm yüksek yapılı bitkilerde bulunan önemli bir

bileşik grubunu oluşturmaktadırlar. Siyanidin, paeonidin, delfinidin, petunidin, malvidin ve pelargonidin, bilinen önemli antosiyaninler içerisinde yer almaktadırlar.

2.2.3. Antosiyaninler

Antosiyaninler, kırmızı üzümlerin renk pigmentleridir ve meyve eti renkli bazı çeşitler (Tenturier) dışında, üzümlerin yalnız kabuklarında bulunurlar ve fermentasyonun ilk aşamalarında maksimum seviyeye ulaşır, maserasyon süresi uzadıkça çekirdekten tanen ekstraksiyonu devam eder (Ribéreau-Gayon, 1982; Canbaş, 2007; Deryaoğlu vd. 1997; Nagel ve Wulf, 1979). Antosiyanin bileşikleri üzüm ve şarapların kendilerine özgü kırmızı, mavi ile mor tonlardaki renklerini veren, suda ve şıradaki az ve alkolde çok çözünen doğal renk maddeleridir (Mazza, 1995). Serbest haldeki antosiyanlara antosiyanidin ve glikozit haldekilere ise antosiyanin adı verilmektedir. Glikozit yapıdaki antosiyan (antosiyanin), serbest (antosiyanidin) yapıdakine göre daha stabildir (Somers ve Evans, 1977; Harborne ve Williams, 2001).

Üzümde bulunan en önemli antosiyanidin pigmentleri malvidin, siyanidin, peonidin, petunidin ve delfinidindir . Üzümlerde genel olarak bu pigmentler bulunmakla birlikte miktarları çeşide göre farklılık göstermektedir. Üzümdaki antosiyanidinler arasında miktar olarak en fazla bulunan malvidindir ve siyah üzümlerde rengin temelini malvidin monoglikozit oluşturmaktadır (Ribéreau- Gayon vd. 2000). Antosiyaninlerin rengi, ortamın pH değeri ve SO₂ içeriğine göre değişim göstermektedir (Glories, 1999; Ribéreau-Gayon vd. 2000). Antosiyanin bileşikleri ortamın pH değerine bağlı olarak bir indikatör gibi davranmakta ve farklı pH'larda farklı renkler vermektedir (Brouillard vd. 1991; Liao vd. 1992; Markovic vd. 2000).

Antosiyanin miktarı üzümlerin yetiştirme koşullarına (güneşlenme süresi, toprak, çeşit, uygulanan kültürel işlemler) göre değişir. Güneş ışığı, antosiyaninlerin sentezlenmesinde önemli rol oynar. Bu nedenle kabuktaki antosiyaninlerin miktarı yıllara göre değişim gösterebilir ve bu durum şarap kalitesinin yıllara göre farklılık göstermesine neden olur (Mazza, 1995; Freitas vd. 1998; Deryaoğlu vd. 1997; Yokotsuka vd. 1999; Mateus vd. 2002).

Antosiyaninlerin meyve ve sebzelerin renklenmesi üzerine etkili oldukları bilinmektedir. Üzümün kabuk rengi, içermiş olduğu antosiyanin miktarına göre belirlenmektedir (Kanellis ve Roubelakis-Angelakis, 1993). Kırmızı ve siyah üzüm çeşitleri değişik miktarlarda antosiyanin içerirken, beyaz üzüm çeşitlerinde antosiyanin bulunmamaktadır.

Kırmızı şaraplarda antosiyaninlerin cinsi ve miktarı; çeşide, bölgeye, yıla, üzüm olgunluğuna, uygulanan teknolojiye (enzim kullanımı, maserasyon koşulları, fermentasyon sıcaklığı) ve yıllandırmaya bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu faktörlerin arasında maserasyon koşulları antosiyaninler ve kırmızı şarapların diğer duyuşsal karakteristikleri üzerinde en fazla etkiye sahiptir (Mazza, 1995).

Genç şaraplarda antosiyanin miktarı kullanılan üzüm çeşidine, iklim koşullarına ve şarap yapım tekniğine bağılı olarak 100 mg/L (Pinot Noir) ile 1500mg/L (Syrah, Cabernet Sauvignon) arasında değışim göstermektedir (Pieri vd. 1995; Freitas vd. 1998; Fernández-López vd. 1998). Şarap yıllandıkça antosiyanin miktarı yılda %50 oranında azalmakta ve 10.yılın sonunda 20 mg/L'e kadar düşmektedir. Ancak, yıllanmaya bağılı değışmeler antosiyanin bileşiklerinin yapısında değışime neden olmaktadır (Canbaşı, 2003).

Shahidi ve Nazck (1995), beyaz şaraplarda toplam fenolik bileşiklerin 50–2000 mg/L, kırmızı şaraplarda ise 1000–4000 mg/L arasında bulunduğunu ifade etmişlerdir. Katalinic vd. (2004), de benzer şekilde toplam fenolik bileşiklerin kırmızı şaraplarda (2674,5 mg/L) beyaz şaraplardan daha yüksek düzeylerde bulunduğunu bildirmişlerdir. Soleas vd. (1997) ise, kırmızı şaraplarda bu değıerin 6500 mg/L'ye ulaşabildiğini; Bosanek vd. (1996) ise, kırmızı şarapta toplam fenolik bileşik içeriğinin gallik asit cinsinden 3630 mg/L olarak belirlendiğini bildirmişlerdir. Fukui vd. (2002) de, şaraplarda bulunan toplam fenolik bileşik içeriğinin 50-400 mg/L arasında; Condelli vd. (2006) 2500-3600 mg/L arasında olduğunu belirtmişlerdir. Middleton vd. (2000), üzüm ve şarapta özellikle flavanol ve flavonollerin önemli flavonoidler olduklarını vurgulamışlardır.

Rastija vd. (2009), tarafından yapılan çalışmada, toplam fenolik bileşik içeriğinin kırmızı şaraplarda 1156 mg/L'den 2619 mg/L'ye (ortalama 1665 mg/L) kadar değıştiğı gözlemlenmiştir. Li vd. (2009), tarafından yapılan bir çalışmada, toplam fenolik bileşik miktarları kırmızı şaraplar için 1402–3130 mg/L arasında (ortalama 2068 mg/L) bulunmuştur. Kelebek vd. (2006)'nın çalışmalarında toplam fenol konsantrasyonunu Boğazkere şarabında, Öküzgözü şarabında bulunan değıerden önemli ölçüde daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Singleton ve Noble (1976), kalite sek kırmızı şaraplarda toplam fenol miktarının gallik asit cinsinden 1,4 g/L ve daha üzerinde olması gerektiğini bildirmişlerdir.

2.2.4. Tanenler

Tanenler üzümün kabuk, çekirdek ve çöplerinde bulunurlar (Ribéreau-Gayon, 1982; Soquet vd. 1998; Glories, 1999). Cibre fermentasyonu (maserasyon) ile şıraya geçen bu bileşikler, kırmızı şarapların kendilerine özgü tat ve aromalarının oluşumuna katkıda bulunurlar. Genç olarak tüketilecek kırmızı şaraplarda tanenlerin uygun miktarda bulunması dengeyi sağlarken, fazla olması tadın sert, buruk ve rahatsız edici olmasına neden olur (Canbaş, 1992; Glories, 1999). Cibre fermentasyonu süresince tanenlerin şaraptaki miktarı süreye bağlı olarak artmaktadır (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986; Gómez-Plaza vd. 2001). Tanenler alkolde, suya göre, daha iyi çözünürler. Cibre fermentasyonu sırasındaki maserasyon sonucu üzümün katı kısımlarından şaraba geçerler. Aynı zamanda, fıçıda olgunlaştırma yapılırsa, fıçıdan da şaraba geçebilirler. Şarap yapımı sırasında üzümde bulunan tanenlerin pek az bir kısmı (yaklaşık % 30-50) çözünerek şaraba geçerler. Bu maddelerin çözünmesi üzüm çeşidine, üzümün olgunluk durumuna ve aynı zamanda maserasyon koşullarına göre değişir. Tanence zengin bir şarap elde edilmek istenirse cibre fermentasyonu süresinin 15 günden az olmaması ve hatta 3 haftaya kadar uzaması gerekebilir (Canbaş, 2003).

Tanenlerin en belirgin özellikleri proteinli maddeler ve jelatin ile tepkimeye girmeleridir (Canbaş, 1977; Prieur vd. 1994; Sarni-Manchado vd. 1999; Puech vd. 1999). Şarapların tadındaki burukluk, tanenlerin tükürükte bulunan protein ve glikoprotein ile birleşerek bunları çökertmelerinden ileri gelmekte ve tanenlerin bu özelliği molekül ağırlığına bağlı olarak artmaktadır (Haslam, 1998; Mirabel, 2000). Tanenlerin bir diğer önemli özelliği ise acılık vermeleridir. Şaraplarda acılığa molekül ağırlığı düşük olan tanenler neden olurken, yüksek moleküllü polimerler burukluğu artırmaktadır (Glories, 1999). Kırmızı şaraplarda tanenlerin miktarı litrede 1.5-5 g iken, beyaz şaraplarda 0-100 mg arasında değişmektedir (Canbaş, 1983).

2.3. Şaraplarda Bulunan Organik Asitler

Düşük molekül ağırlığına sahip olan organik asitler; meyve sularında ve şaraplarda; tadı, aromayı ve rengi geliştirdikleri; aynı zamanda mikrobiyolojik ve biyokimyasal kararlılık sağladıkları için büyük öneme sahiptirler (Zatou vd. 2004).

Şaraptaki organik asitler iki ana gruba ayrılabilirler:

- Üzüm kaynaklı organik asitler: *Tartarik asit, malik asit ve sitrik asit*.
- Fermentasyon sonucunda oluşan organik asitler: *Laktik asit, süksinik asit, asetik asit, oksaloasetik asit ve fumarik asit* gibi.

Tartarik ve malik asitler, şarabın asiditesini oluşturan ve pH'yı belirleyen temel asitlerdir. Bu iki asit, şarap biliminde üzümün olgunlaşma düzeyinin belirlenmesinde birer indikatör görevi yaparlar. Şaraptaki tartarik asit miktarı, şarabın kararlılığının belirlenmesinde kritik kontrol noktası olarak ele alınır (Lamikanra vd. 1995).

Tartarik asit üzümlerde en fazla bulunan organik asit (Tüzün, 1993) olup, üzümdeki toplam asitliğinin %40-80' ini oluşturmaktadır (Cemeroğlu ve Acar, 1986). Tartarik asit ya serbest halde veya çözünemeyen kremtartar halinde (potasyum bitartarat) üzüm epiderm hücrelerinde bulunmaktadır (Özkaya, 1988). Tartarik asit meyvelerde doğal aromayı artırır. Organik asitler içinde suda en çok çözünen ve en fazla ekşiliğe sahip olan asittir (Liebrand, 1992). Şarabın asiditesini belirleyen ve şarabın pH'sının 3.0-3.5 arasında olmasını sağlayan temel asittir. Şaraptaki tartarik asit miktarı 1.5 g/L-3.0 g/L arasında değişebilir (Usseglio-Tomasset, 1995). Şarapta yeterli miktarda tartarik asit bulunması, şarabın tat ve aromasını geliştirir (Lamikanra, 1997).

Malik asit, üzümün diğer en önemli organik asitidir. Elma asidi olarak da bilinir. Sert ve yumuşak çekirdekli meyvelerde toplam asit miktarının %50-90' ı malik asitten oluşmaktadır (Çelik vd. 1998). Malik asit, şarabın asiditesini etkilemektedir. Tartarik asitten sonra, şarapta en yüksek miktarda bulunan asit malik asittir. Bunun yanı sıra; şarapta bozulmaya yol açan laktik asit bakterilerinin de substratını oluşturmaktadır. Bu nedenle; şarapta gereğinden fazla malik asitin bulunması istenmez. Gereğinden fazla miktarda bulunan malik asit; şarabın mikrobiyel, fiziksel, biyokimyasal kararlılığını ve şarabın kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Delcourt vd. 1995). Tartarik asit/malik asit oranı şaraplık üzüm çeşitleri için son derece önemli bir faktör olup, bu üzümlerden yapılan şarabın stabilitesini ve kalitesini belirlemektedir (Kanellis ve Roubelakis-Anglelakis, 1993).

Üzümde rastlanan organik asitlerden biri de sitrik asittir. Üzüm tanesindeki sitrik asit toplam asidin %5-10'unu oluşturmaktadır. Sitrik asit asmada köklerde depolanarak ertesi yıl vejetatif büyüme döneminde toprak üstü organlarına geçer ve malik aside yükseltgenir (Çelik vd. 1998). Sitrik asit, maya gelişimini yavaşlatma özelliğine sahip bir asit olup, şıradaki veya şaraptaki konsantrasyonu 0.5-0.7 g/L arasında değişmektedir (Swiegers vd. 2005). Süksinik asit şarapta fermentasyon sonucunda oluşan uçucu olmayan asitler arasındadır. Şaraptaki konsantrasyonu 1 g/L civarındadır. Süksinik asit, şaraba acı ve tuzlu bir aroma katmaktadır (Boulton vd. 1996).

Fumarik asit malik asidin trans izomeri olan bir organik bileşiktir. Fumarik asit doğal olarak oluşan, organik ve genel amaçlı bir asit olup, pirinçte, şeker kamışında,

şarapta, fasulye sapında ve yenilebilir mantarda bulunmaktadır. Şaraptaki uçucu asitliğin yaklaşık %90-95'ini asetik asit oluşturmaktadır. Şaraptaki asetik asit miktarı arttıkça, şarabın uçucu asitliği yükselecek ve şarapta keskin ve rahatsız edici bir aroma oluşmaya başlayacaktır. Bunun sonucunda; şarabın aroma kalitesi ve mikrobiyolojik stabilitesi olumsuz yönde etkilenecektir (Swieger vd. 2005).

Renkli üzümlerde renk pigmentlerinin oluşumu organik asitler ve pH tarafından etkilenmektedir. Şıra pH değeri şarapçılıkta fermentasyon yönünden büyük önem taşımaktadır. Olgun üzümün pH'sı genellikle 3–4 arasında değişmektedir. Ancak pH üzümde lezzeti, rengi ve kaliteyi etkilemekte ve tek başına olgunluk için iyi bir ölçü olmamaktadır (Çelik vd. 1998).

Soyer vd. (2003), da HPLC yöntemi ile 11 farklı beyaz üzüm çeşidine ait taze üzüm suları ile bunlardan elde edilen işlenmiş üzüm sularındaki organik asit dağılımını incelemiştir. Buna göre üzümlerdeki organik asitlerin dağılımı tartarik asit (4,98–7,48 g/L); malik asit (1,43–3,40 g/L) ve sitrik asit (30–164 mg/L) olarak tespit edilirken; işlenmiş üzüm sularında ise tartarik asit (4,07-4,92 g/L); malik asit (1,36-3,47 g/L) ve sitrik asit (31-181) mg/L olarak belirlenmiştir. Araştırma sonucunda taze üzüm sularında tartarik asidin en fazla bulunan organik asit olduğu; ancak işlenmiş üzüm sularında üzüme uygulanan işlemler nedeniyle tartarik asit miktarında düşmeler görüldüğü tespit edilmiştir. Malolaktik fermentasyon sürecinin gözlemlenebilmesi için şaraplarda organik asit analizleri büyük önem taşımaktadır. Şaraplardaki organik asitlerin belirlenmesine yönelik yapılan araştırmalardan birinde Escobal vd. (1997), Txakoli şarabının içerdiği organik asitlerin tartarik, malik, laktik ve sitrik asit olduğunu belirlemiştir. Yine Escobal vd. (1997), farklı üzüm çeşitlerinden yapılan şaraplardaki organik asit miktarlarının çeşitlere göre bazı farklılıklar göstermekle birlikte; en fazla tartarik asit (2,65 g/L), malik asit (2,0 g/L), laktik asit (0,91 g/L), sitrik asit (0,56 g/L) ve süksinik asit (0,54 g/L) bulunduğunu tespit etmişlerdir. Üzümlerden elde edilen şarabın kalitesi için şıranın bazı aromatik maddelerce zengin, organik asit içeriğinin de yüksek olması arzu edilir (Çelik vd. 1998). Organik asitlerin miktarı mevsim sıcaklıklarına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Nitekim iklimin serin geçtiği dönemlerde şırada genel asitlik oranının yüksek olduğu görülür (Çelik vd. 1998). Yüksek asitlik sofralık üzüm çeşitlerinde tercih edilmez. Bununla birlikte şaraplık üzümlerde oldukça uygun ve istenen bir özelliktir (Kanellis ve Roubelakis-Angelakis, 1993). Ayrıca gece-gündüz sıcaklık farkları da kaliteyi oldukça etkilemektedir. Örneğin gece-gündüz sıcaklık farkları fazla olan yerler daha çok şaraplık çeşitler için uygun

olmaktadır. Çünkü sıcaklığın yüksek olduğu yerlerde karbonhidratların parçalanmasının yanı sıra, malik asidin solunumunda kullanılmasından dolayı asitlik azalmaktadır. Oysa şaraplık çeşitler için kuru madde ve asitlik miktarı büyük önem taşımaktadır.

Cunha vd. (2002), ise Porto çeşidinde üzüm sırası ile bundan yapılan şaraplarda organik asit miktarları bakımından önemli farklılıkların olduğunu tespit etmişlerdir. Malik asidin kısmen veya tamamen laktik asite dönüşmesi ve şarap taşının da çökerek şaraptan ayrılması, şaraptaki genel asit miktarının azalmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan yeniden oluşan asetik asit ve süksinik asit bu azalmayı kısmen karşılamaya katkı sağlamaktadır. Ayrıca şarabın kükürtlenmesi nedeniyle asit miktarındaki bir miktar artış, şaraba geçen sülfüroz asidinden (H_2SO_3) ve yine bunun oksitlenmesi ile oluşan sülfirik asitten kaynaklanmaktadır (Akman, 1951). Şaraplarda genel asit miktarının her şeyden önce çeşit ve iklim ile ilgili olduğu, ayrıca genel asitliğinde şarapların tadı ve dayanımı üzerinde büyük etkisi olduğu belirtilmektedir.

Ankara şarapları üzerinde yapılan bir araştırmada tartarik asit miktarı 0,7–3,3 g/L olarak tespit edilmiştir (Akman, 1951). Avşa ve Erdek bölgesi kırmızı şarapları üzerinde yapılan bir araştırmada tartarik asit miktarları 0,3–1,7 g/L arasında bildirilmiştir (Pamir ve Şahin, 1966). Akman vd. (1971), Öküzgözü, Çubuk Karası, Kalecik Karası ve Dimrit üzüm çeşitleri üzerinde yaptıkları araştırmalarında şarapların tartarik asit değerlerini sırasıyla 2,1–3,3 g/L, 1,4–2,6 g/L, 2,3–2,6 g/L ve 1,7–1,9 g/L arasında belirlemişlerdir. Akman ve Topaloğlu (1975), Gaziantep-Kilis çevresindeki üzümlerden elde edilen kırmızı şaraplarda tartarik asit miktarının 0,9–2,9 g/L arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Üzüm Örnekleri ve Bağ Bilgileri

Bu çalışmada 2010 hasat döneminde 96 ton Karaoğlan ve 1,3 ton Aşık Beyazı üzümleri kullanılmıştır. Karaoğlan Arapgir'in Yazılı Köy'ünden ve Aşık Beyazı ise Arapgir'in şehir merkezine yakın diğer bağ bölgelerinden temin edilmiştir. Şekil 3.1'de denemede kullanılan Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzümleri görülmektedir.



Şekil 3.1. Denemelerde kullanılan Aşık Beyazı (solda) ve Karaoğlan (sağda) üzümleri

Karaoğlan taneleri iri ve yuvarlak, kabukları orta kalınlıkta, koyu siyah renkli, etli ve suludur. Sofralık olarak da bölge halkı tarafından değerlendirilmekte, ayrıca kurutulup satılmaktadır. Şarabının rengi güzel kırmızı menekşedir. Tadı dolgun ve aromalıdır (Anonim, 2009).

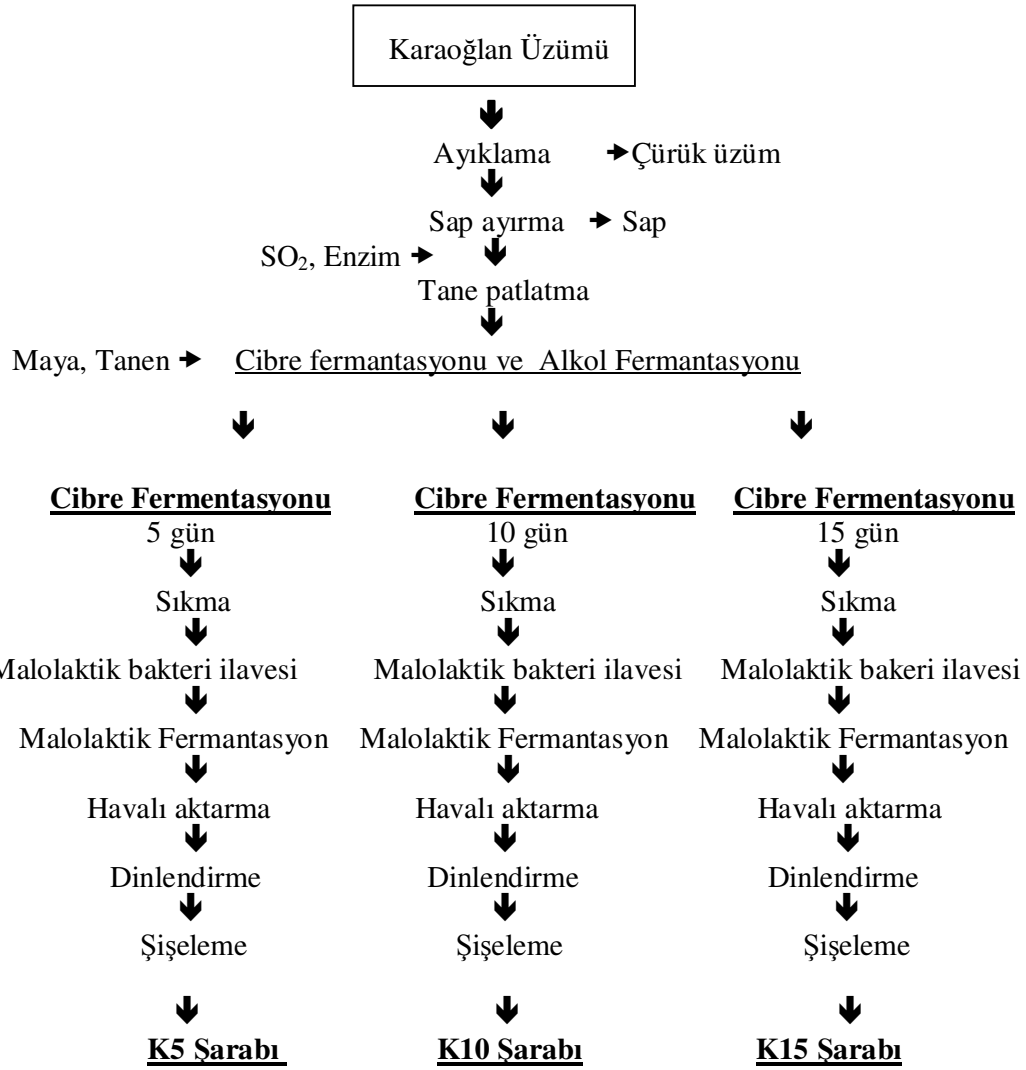
Seçilen bölgelerdeki bağlar incelenmiş olup bölgede ortalama yükseklik 1200-1350 m dir. Toprak yapısı; killi-kumlu ve ağırlıklı olarak kireçli topraktır. Toprak pH değeri 8 ve üzerindedir. Yazılı Köyünün güneye bakan ve kuzeye bakan iki yamacı vardır, bu iki yamaçtaki üzümlerin olgunlaşmaları farklı zamanlarda olmaktadır. İklim karasaldır ve bölgenin yıllık ortalama bağıl nem değeri % 55 civarındadır. Ortalama güneşlenme süresi 18,39 saat dir. Yıllık yağış miktarı 500-683 mm dir (Anonim, 2009).

3.2. Yöntem

3.2.1. Üzümlerin şaraba işlenmesi

Tam olgunluk aşamasında kesilip işletmeye taşınan üzümler geleneksel şarap yapım teknikleri dikkate alınarak şaraba işlenmiştir. Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzümlerinin şaraba işlenmesinde takip edilen yöntem sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Ayrıca şaraba işlenen Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzüm şıralarında yapılan analizler çizelge 4.1' de belirtilmiştir.

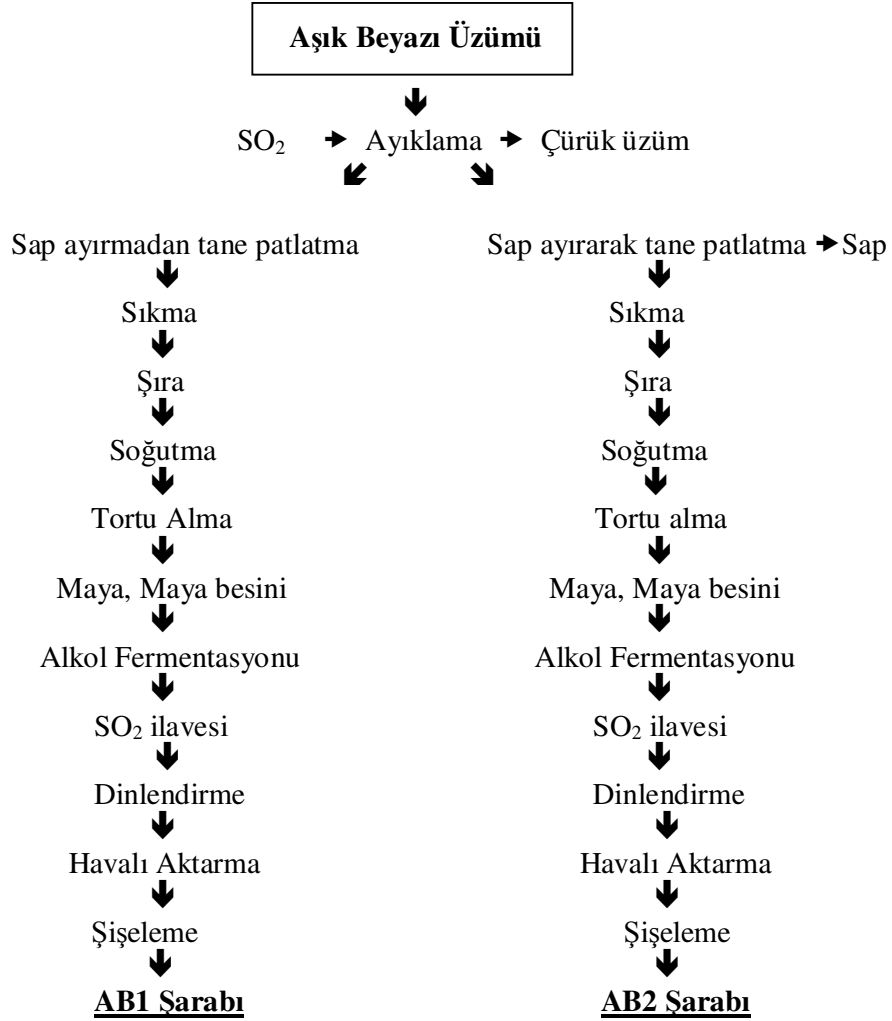
Her iki üzüm çeşidi de Malatya'nın Arapgir ilçesi Yazılı Köyü yakınlarında bulunan ve projeye destek veren Yeni Doğu Şarap işletmesinde (Yazılı Köyü, Arapgir) şaraba işlenmiştir. Denemelerde Karaoğlan üzümünün şaraba işlenmesinde farklı maserasyon süreleri (5, 10, 15 gün) Aşık Beyazı üzümünün şaraba işlenmesinde ise iki farklı ezme tekniği (üzümün sapları ayıklanarak ve saplar ile beraber) kullanılmıştır. Şarap işlenirken parçalanmış üzümler fermantasyon tankına alınır alınmaz kükürtlenmiştir. Kırmızı üzümler, çöp ayırma işleminden sonra, ezilip 5, 10, 15 gün gibi sürelerle cibre fermantasyonuna bırakılmıştır. 20 g /hL olacak şekilde ticari maya Laffort RX 60 ilave edilerek cibre fermantasyonu sırasında sıcaklık 20–28 °C arasında tutulmuştur. Böylelikle alkol fermantasyonu başlatılmıştır. Cibre fermantasyonu süresince, kabın yüzeyinde bulunan kitle günde iki kez kırılarak, alttan alınan şıra üstten verilmek suretiyle karıştırılıp homojen hale getirilmiştir. Fermantasyon yaklaşık bir haftada tamamlanmıştır. Alkol fermantasyonu gidişi yoğunluk tayini ve sıcaklık takibi yapılarak izlenmiştir. Fermantasyon işlemi üzüm içerisindeki şeker tamamen parçalanana kadar sürdürülmüş, dolayısıyla her bir çeşitten sek şarap elde edilmiştir. Malolaktik fermantasyonun gelişmesi kağıt kromatografisi yöntemiyle izlenmiştir. Malik asidin tamamı laktik aside dönüştürüldüğünde, şaraba kükürt eklenerek laktik asit bakterileri etkisiz hale getirilmiştir ve Şaraplar kükürtlendikten sonra dinlendirme aşamasına geçilmiştir. Kırmızı Karaoğlan şarapları için toplam 96 ton üzüm işlenmiş olup 75 ton şarap elde edilmiştir. Şaraplar tortularından ayrılıp her bir şaraptan 750 mL kapasitesindeki koyu yeşil renkli cam şişelere örnek alınarak, şişelerin ağzı mantarla kapatılmıştır. Analiz yapılan şaraplar serbest şıra (free run) kısmı olup, fenol bileşeni belirlemesi yapılacağı için herhangi bir durultma işlemi uygulanmamıştır ve analize alınana kadar yatay pozisyonda, serin bir ortamda karanlıkta saklanmıştır.



Şekil 3.2 Karaoğlan üzümünün şaraba işlenmesi ve kırmızı şarabın üretim akım şeması

Aşık Beyazı üzümünden yapılacak beyaz şaraplar için 1,3 ton üzüm işlenmiş olup 1 ton şarap elde edilmiştir. Beyaz üzümlerin, ayıklama işleminden sonra şaraba işlenmesinde iki farklı ezme tekniği (üzümün sapları ayıklanarak ve sapları ile beraber) kullanılmıştır. Şarap işlenirken sapları ile birlikte ve sapları ayrılarak işlem gören üzümler fermentasyon tankına alınır alınmaz kükürtlenmiştir. Saplarıyla birlikte sıkıldıktan sonra elde edilen şıra ve sap ayrılarak sıkılan üzümünden elde edilen şıra soğutularak tankın alt kısmına çöken tortu kısmı alınmıştır. Laffort RX 16 ticari maya 20 g/hL olacak şekilde ilave edilerek alkol fermentasyonu başlatılmıştır. Fermentasyon

yaklaşık bir haftada tamamlanmıştır. Fermantasyonu tamamlanan şaraplar havalı aktararak her bir şaraptan 750 mL kapasitesindeki koyu yeşil renkli cam şişelere örnek alınarak, şişelerin ağzı mantarla kapatılmıştır. Analiz yapılan şaraplar serbest şıra (free run) kısmıdır. İkinci sıkma ile elde edilen şaraplar çalışmada kullanılmamıştır.



Şekil 3.3 Aşık Beyazı üzümlerin şaraba işlenmesi ve beyaz şarabın üretim akım şeması

3.2.2. Şaraplarda ve Şıralarda Yapılan Analizler

Şaraplarda yoğunluk, etil alkol, kuru madde, toplam asit, uçar asit, toplam SO₂ ve serbest SO₂, indirgen şeker, pH, aroma maddeleri ve fenolik bileşik analizleri, şıralarda ise yoğunluk, brix, pH ve toplam asit analizleri yapılmıştır (Ough ve Amerine, 1988; Perez-Magerino vd. 2008; Porgalı ve Büyüktuncel, 2012).

3.2.2.1. Toplam Asit Tayini

Toplam asit, karbondioksiti alınan şaraba ve şıraya, belirteç olarak brom timol damlatılarak, 0,1 N NaOH ile titre etmek suretiyle belirlenmiştir. Sonuçlar tartarik asit cinsinden g/L olarak verilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.2. pH Tayini

Şaraplarda ve şıralarda pH doğrudan Winolab marka cam elektrotlu pH metre kullanılarak ölçülmüştür (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.3. Kuru Madde Tayini

Kuru madde tayininde, 10 mL şarap örneği kurutma kaplarına alınarak 102±1 °C’de etüvde sabit tartıma kadar kurutulmuş ve yapılan tartımlar sonucunda g/L olarak kuru madde olarak verilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.4. İndirgen Şeker Tayini

İndirgen şeker tayini, Carrez çözeltileri ile rengi giderilen ve durultulan şaraplarda Luff-Scroohl yöntemine göre yapılmıştır (Anon, 1990).

3.2.2.5. Yoğunluk Tayini

Yoğunluk, 20 °C’de, piknometre ile tayin edilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.6. Alkol Tayini

Alkol miktarı, damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvının piknometre ile bulunan yoğunluğundan özel çizelgeler yardımıyla, önce ağırlık (g/L), sonra da hacim (% v) olarak hesaplanmıştır (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.7. Uçar Asit Tayini

Buhar damıtma yöntemine göre yapılıp ve sonuçlar asetik asit cinsinden g/L olarak verilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.8. Kükürt Dioksit Tayini

Şaraplarda toplam ve serbest kükürt dioksit, taşıyıcı olarak kullanılan azot gazı yardımı ile hidrojen peroksit çözeltisinde toplanacak ve 0,01 N NaOH ile titre edilmek suretiyle belirlenmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.9. Kül Tayini

20 mL şarap örneği 545 °C’de kül fırınında yakılmış gerekli tartım ve hesaplamalardan sonra, sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.10. Toplam Fenolik Bileşikleri Tayini

Analizde kullanılan çözeltiler suda hazırlanan % 2 (w/v) sodyum karbonat ve Folin-Ciocalteu, saf kimyasalıdır. 40 µL şarap örneği alınmış, üzerine 3.16 mL su, 200 µL Folin reaktifi ilave edilmiştir. Vortekste 1 dk karıştırıldıktan sonra 5 dk karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra üzerine 600 µL %2’lik Na₂CO₃ ilave edilmiştir ve oda sıcaklığında 120 dk karanlıkta bekletilmiştir. Spektrofotometrede 765 nm’de ölçümler alınmıştır. Farklı konsantrasyonlarda Gallik Asit hazırlanarak kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve sonuçlar mg GAE/L olarak verilmiştir (Singleton vd. 1999).

3.2.2.11. Renk Tonu ve Yoğunluğu Tayini

Örneklerin, 1 mm genişliğindeki küvetlerde, 420 nm ve 520 nm’lerde saf suya karşı absorbansları belirlenmiştir. Bu değerlerin birbirine oranları (OY420/OY520) renk tonunu, toplamaları ise renk yoğunluğunu vermektedir (Canbaş, 1983; Ribéreau-Gayon vd. 2000).

3.2.2.12. Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi

3.2.2.12.(1). ABTS

Analizden önce 2,45 mM potasyum persulfat kullanmak suretiyle 7 mM ABTS çözeltisi hazırlanmıştır (10 mL). Çözelti karanlık ortamda 16 saat bekletilmiştir. ABTS 16 saatlik süre sonunda, etil alkol kullanılarak 734 nm'deki absorbanansı $0,70 \pm 0,02$ olacak şekilde seyreltilmiştir. Oran, yaklaşık 1/90 olmuş ve 45 mL hazırlanmıştır. Şaraptan ve (kalibrasyon için) (100 mg/100 mL) stok Trolox çözeltisinden 100 µL alınmıştır. Trolox çözeltileri; 100 mg/100 mL stoktan 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 µL alınıp metanolle 10 mL'e tamamlanarak hazırlanmıştır. Üzerine 2,4 mL 0,70 nm'ye ayarlanmış ABTS çözeltisi ilave edilmiştir. Vortekste karıştırıldıktan sonra 10 dk karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda, etil alkole karşı 734 nm'deki absorbanans değerleri okunmuştur. Sonuçlar mg Trolox/L örnek cinsinden ifade edilmiştir (Xu vd. 2010).

3.2.2.12.(2). DPPH

Analizde kullanılan DPPH çözeltisi; 100 mL metanolde 2,5 mg DPPH çözülerek hazırlanmıştır. Şaraptan ve (kalibrasyon için) 100 mg/100 mL stok Trolox çözeltisinden 100 µL alınarak 3.9 mL DPPH çözeltisi ilave edilmiştir. Tüpler Vortekste karıştırıldıktan sonra 45 dk karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda, metanole karşı 517 nm'deki absorbanans değerleri okunmuştur. Sonuçlar mg Trolox/L örnek cinsinden ifade edilmiştir (Lucena vd. 2010).

3.2.2.13. Şaraplarda Antosiyaninlerin HPLC Yöntemi ile Belirlenmesi

Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzümünden elde edilen şaraptan 1 mL alınarak 6 mL'lik C18 kartuştan (Finisterre SPE C18 500 mg/6mL Teknokroma, İspanya) geçirilip, antosiyaninlerin reçineye bağlanmaları sağlanmıştır. Kolon kartuşu şartlandırmak için kartuştan sırasıyla 2'şer mL % 1 formik asitli saf su, % 1 formik asitli metanol, %1 formik asitli saf su kullanılmıştır. Kartuştan 18 ml H₂O-HCl (99.9/0.1; h/h) çözeltisi geçirilerek ortamdaki şekerler uzaklaştırılmıştır. Daha sonra kartuştan 6 mL H₂O/MeOH/HCl (35/65/0.1; h/h/h) çözeltisi geçirilerek reçineye bağlanan antosiyaninler çözeltiye alınmıştır. Elde edilen 6 ml antosiyanin çözeltisi vakum altında döner evaporatörde 25 °C'de kuruyuncaya kadar konsantre edilmiştir. Bu işlem sonunda

evaporatör cidarında yapışmış halde bulunan antosiyaninlerin üzerine H₂O/HCl (99.9/0.1; h/h) çözeltisinden 1 mL ilave edilerek, antosiyaninler stabilize edilmiş ve bu çözelti HPLC'ye enjekte edilerek antosiyanin bileşimleri belirlenmiştir (Mazza, vd. 1999; Kelebek, 2009). HPLC analizinde antosiyaninlerin tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesi amacıyla dış standart yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla Delfinidin-3-O-glikosid, Delfinidin-3,5-diglikosid, Cyanidin 3,5-diglikosid, Cyanin chloride, Pelargonidin 3,5-O-glucoside, Pelargonidin 3-O-glucoside, Malvidin 3,5-O-glucoside kullanılmıştır. HPLC analizinde kullanılan tüm çözeltiler ve standart maddeler önceden PTFE 0,45 µm membran filtreden geçirilmiştir. Şaraptaki antosiyaninlerin belirlenmesinde; Shimadzu LC-20AD Prominence HPLC sistem (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) kullanılmıştır ve sistem bileşenleri SPD-M20A diode array dedektör, SIL-20A HT otosampler, CTO-20A kolon fırını ve DGU-20A5 degaz üniteleridir. Kromatografi 520 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir ve ayrımında 250 × 4.6 mm × 5 µm özelliklerinde C18 kolon (GL Sciences, Kyoto, Japan) kullanılmıştır. Mobil faz A; su/asetonitril/formik asit (87:3:10) ve mobil faz B su/asetonitril/formik asit (40:50:10) olarak düzenlenmiştir. Enjeksiyon hacmi 20 µL ve akış hızı 0.75 mL/dk ve sıcaklık 30 °C olarak ayarlanmıştır. Akış gradiyentine %6 B solventi ile başlanmış ve 15 dk'ya gelindiğinde B solventi %30'a çıkacak şekilde ayarlanmıştır. B solventi 30. dk'da %50, 35. dk'da %60 olacak şekilde program yapılmış ve kolondan 2 dk süreyle %60 B solventi geçirilmiştir. Akış programı, 46. dk gelindiğinde %6 B solventi olacak şekilde düzenlenmiş ve 2 dk bu koşullarda tutularak başlangıç şartlarına getirilmiştir. Örneklerdeki antosiyanin konsantrasyonları, antosiyanin standartlarının en az 5 farklı konsantrasyonda aynı akış programında HPLC sistemine verilmesi ile belirlenmiştir. Tüm standartların kalibrasyonunda elde edilen kalibrasyon katsayıları (R²) 0,990'dan büyük bulunmuştur.

3.2.2.14. Şaraplarda Organik Asit Analizleri

Şaraplarda organik asit analizi Castellari vd. (2000) ve Sturm vd. (2003)'te belirtilen yöntemlere göre yapılmıştır. 0,45 µm filtreden geçirilen şarapların doğrudan HPLC sistemine verilip DAD (Diode Array Detector) ve RID'da (Refractive Index Detector) eş zamanlı olarak belirlenmiştir. Kolon olarak Phenomenex (Phenomenex Co, Torrance, CA, USA) marka özel organik asit kolonu (Rezex ROA, H⁺, 300 × 7,8 mm) kullanılmıştır. Sisteme 0,005 N H₂SO₄ (Mili-Q suda) taşıyıcı faz olarak 0,5 mL/dk akış

hızında verilmiş ve enjeksiyon hacmi 20 µL olarak seçilmiştir. Kolon sıcaklığı 50 °C olarak ayarlanmış ve izokratik koşullarda analiz süresi toplam 35 dk tutulmuştur. Organik asitler (sitrik, oksalik, tartarik, malik, suksinik, laktik) için beklenen konsantrasyon aralıklarında standartlar hazırlanarak metot oluşturulmuştur. Organik asitler 214 nm’de DAD detektöründe belirlenmiştir. Kullanılan standartlar HPLC standart kalitesinde Sigma ve Merck firmalarından satın alınmıştır. Tüm standartların kalibrasyonunda elde edilen kalibrasyon katsayıları (R^2) 0,990’dan büyük bulunmuştur.

3.2.2.15. Şaraplarda Fenolik Bileşiklerin HPLC Yöntemi ile Belirlenmesi

Şaraplarda fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda ve HPLC’de belirlenmesinde Perez-Magarino vd. (2008) ve Porgalı ve Büyüktüncel (2012)’de belirtilen yöntemler dikkate alınmıştır. Ekstraksiyonda ve HPLC programında küçük modifikasyonlar yapılmış olup, metodun ayrıntısı aşağıda açıklanmaktadır. Analizi yapılacak şaraptan 5 mL alınarak HCl ile pH 2’ye düşürülmüştür. Daha sonra 5 mL etil asetat eklenerek 1 dk vorteks ile karıştırılıp 3000 rpm hızında 5 dk santrifüjlenmiştir. Organik faz temiz bir tüpe alınmıştır. Kalan faza tekrar 5 mL etil asetat eklenip 1 dk vorteks ile karıştırılmıştır. 3000 rpm hızında 5 dk santrifüjlendikten sonra organik faz kısmı bir önceki organik faz ile karıştırılmıştır. Daha sonra vakum altında döner evaporatörde 25 °C’de kuruyuncaya kadar konsantre edilmiştir. Konsantre haldeki örnek üzerine 1 mL mobil faz ilave edilerek çözündürülmüştür ve HPLC’ye enjekte edilmiştir. Şaraptaki fenoliklerin belirlenmesinde; Shimadzu LC-20AD Prominence HPLC sistem (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) kullanılmıştır ve sistem bileşenleri SPD-M20A diode array dedektör, SIL-20A HT otosampler, CTO-20A kolon fırını ve DGU-20A5 degaz üniteleridir. Kromatografi 280, 320 ve 360 nm dalga boylarında gerçekleştirilmiştir ve ayırmda 250 × 4,6 mm × 5 µm özelliklerinde C18 kolon (GL Sciences, Kyoto, Japan) kullanılmıştır. Mobil faz A; su/formik asit (98:2) ve mobil faz B su/asetonitril/formik asit (78:20:2) olarak düzenlenmiştir. Enjeksiyon hacmi için 20 µL ve akış hızı 0,75 mL/dk ve sıcaklık 28 °C olarak ayarlanmıştır. Akış gradiyent olarak verilmiştir. Akış programı olarak; sistemden 15 dk sonunda B solventi %25 konsantrasyonda olacak şekilde düzenlenmiş ve ardından 15 dk içinde B solventi %50, 20 dk sonunda %75, 25 dk sonunda %100 olacak şekilde ayarlanmıştır. Sistemden 52 dk boyunca %100 B geçirilmiş ve ardından 7 dk süreyle %100 metanol (C solventi) geçirilerek bir bakıma kolon temizliği yapılmıştır. Son olarak 6 dk A solventi geçirilerek sistem başlangıç

koşullarına getirilmiştir. Fenolik bileşiklerin belirlenmesi amacıyla 27 farklı fenolik bileşik kullanılarak dış standart yöntemi ile yapılmıştır. Örneklerdeki fenolik bileşiklerin konsantrasyonları, fenol standartlarının en az 5 farklı konsantrasyonda aynı akış programında HPLC sistemine verilmesi ile bulunmuştur. Tüm standartların kalibrasyonunda elde edilen kalibrasyon katsayıları (R^2) 0,990'dan büyük bulunmuştur.

3.2.2.16. Şaraplarda Aroma Maddelerinin Belirlenmesi

3.2.2.16.(1) Serbest aroma maddelerinin ekstraksiyonu

Her bir aroma ekstraksiyonu için 100 mL şarap örneği kullanılmıştır. 100 mL şarap 500 mL'lik erlen içerisine alınmış ve üzerine 40 mL çözügen (pentan/diklorometan, 2:1 h/h) ve iç standart olarak 10 µL 4-nonanol (2,46 mg/mL) ilave edilmiştir. Erlenindeki karışım azot gazı altında, 4-5 °C'de, manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Blanch vd. 1991; Priser vd. 1997; Cabaroğlu, 1995). Bu işlem sonunda erlen içeriği 4500 rpm'de 4-5 °C'de santrifüjlenmiş ve iki faza ayrılmış olan içerikten aroma maddelerini içeren çözügen fazı alınarak "Vigreux" damıtma kolonunda 37 °C'de 1 mL kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Konsantre halde elde edilen sıvı doğrudan GC-MS sistemine enjekte edilerek serbest aroma maddeleri belirlenmiştir. Ekstraksiyonlar üç tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.16.(2) Bağlı aroma maddelerinin ekstraksiyonu

Bağlı aroma maddelerinin analizi için 100 mL şarap örneği kullanılmıştır. Üç tekerrürlü yapılan ekstraksiyonlarda C18 kartuş (Finisterre SPE C18 500 mg/6 mL, Teknokroma, İspanya) kullanılmıştır (Aubert vd. 2005; Ibarz vd. 2006). Kartuş kullanılmadan önce sırasıyla metanol, dietileter ve ultra saf su ile yıkanarak şartlandırılmıştır. Daha sonra şarap örnekleri kartuştan geçirilerek aroma maddelerinin kartuşa bağlanması sağlanmıştır. Kartuştan şeker kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla 10 mL ultra saf su ve hemen ardından 50 ml çözügen (pentan/diklorometan, 2:1 h/h) geçirilerek bağlanmış olan serbest aroma maddeleri uzaklaştırılmıştır. Kartuşta tutulan bağlı aroma maddelerinin alınması için ise 50 mL metanol kullanılmıştır (Fernandez-Gonzalez ve Di Stefano, 2004). Bağlı aroma maddelerini içeren kısımdan metanol laboratuvar tipi döner evaporatörde, vakum altında, 40 °C'de tamamen uçurulmuş ve glikozit haldeki ekstrakt elde edilmiştir.

(Günata, 1984; Günata vd. 1985; 1989). Glikozit haldeki bağı aroma maddelerini serbest hale getirmek için AR-2000 (DSM, Fransa) enzim preparatı kullanılmıştır. Glikozit haldeki ekstrakt üzerine 0,1 mL fosfat-sitrat tamponu (0,1 M, pH: 5) ve 0,1 mL fosfat-sitrat tamponunda 0,4 mg enzim çözündürülerek hazırlanan 0,1 mL AR 2000 enzimi ilave edilmiş ve tüpün ağzı hermetik olarak sıkıca kapatıldıktan sonra, 40 °C'de, 12–14 saat süre ile su banyosunda bırakılmıştır. Enzimatik parçalanma tamamlandıktan sonra, tüp soğutulurken, tüp içeriği 100 µL çözgenle (pentan/diklorometan, 2:1 h/h) beş kez yıkanmıştır. Serbest hale geçen aroma maddeleri pentan/diklorometan çözücü karışımına alınmış ve içerisine iç standart olarak 10 µL 4-nonanol ilave edilerek bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra pentan/diklorometan 37 °C'lik su banyosunda geri soğutucu altında yaklaşık 500 µL kalıncaya kadar konsantre edilmiş ve bu haliyle GC-MS sistemine enjekte edilmiştir (Günata vd. 1985; Carro vd. 1996; Cabaroğlu vd. 1997; Lopez-Tamames vd. 1997).

3.2.2.16.(3) GC-MS koşulları

Aroma maddelerinin miktar tayininde ve tanımlanmasında “Shimadzu GCMS-QP2010 Plus” marka GC-MS sistemi kullanılmıştır. Aroma maddelerinin ayrımı TRB-WAX kapiler kolon (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjektör sıcaklığı 220 °C, detektör sıcaklığı 250 °C, kolon sıcaklığı, 60°C'de 3 dakika beklemeden sonra, dakikada 2 °C artarak 220 °C ye ve daha sonra dakikada 3°C artarak 245 °C ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika sabit kalacak şekilde programlanmıştır. Cihaza enjekte edilen miktar 1 µL'dir. Taşıyıcı gaz olarak akış hızı 1,5 mL/dk olan Helyum kullanılmıştır. Detektör ve enjektör sıcaklıkları 250 °C, kütle spektrometresinin iyonlaşma enerjisi 70 eV, iyon kaynağı sıcaklığı 250°C, kuadropol sıcaklığı 120 °C olarak ayarlanmıştır. 1 saniye aralıklarla 29–350 kütle/yük (m/e) arasında tarama yapılmıştır. Piklerin tanısı, kütle spektrumlarının bilgisayar hafızasındaki kütle spektrumlarıyla karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. Şaraplarda bulunan uçucu maddelerin tanısı için aynı zamanda Kovat's Retention Indeks (RI) metodu kullanılmıştır (Kovats, 1958; Arn ve Acree, 1998) ve bu amaçla cihaza aynı koşullarda alkan serisi (C₁₀-C₂₆) verilerek her bir bileşiğin RI değerleri bulunmuş ve aynı bileşiğin literatürdeki değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin tanısında Wiley 7 (www.wiley.com) ve NIST/EPA/NIH 02 (www.nist.com) kütüphaneleri kullanılmıştır.

Piklerin tanımlanmasından sonra aroma maddelerinin miktarları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır (Schneider vd. 2001).

3.2.2.16.(4) Aroma maddelerinin miktarlarının hesaplanması

Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin miktarları iç standart yöntemiyle aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Kelly vd. 1999). Hesaplama her bir bileşik için cevap faktörü 1 olarak alınmıştır.

$$C_I = \frac{A_I}{A_{ST}} \times C_{ST} \times RF \times HF$$

C_I : Bileşiğin konsantrasyonu

A_I : Bileşiğin pik alanı

A_{ST} : İç standartın pik alanı

C_{ST} : İç standartın konsantrasyonu

RF : Cevap faktörü

HF : Hesaplama faktörü

3.2.2.17. Duyusal Analizler

Kimyasal analizlerin dışında duysal analizlerin gerçekleştirilmesinde Amerine ve Roessler (1976)'de belirtilen esaslar dikkate alınmıştır. Toplam 7 kişinin katılımıyla gerçekleştirilen panelde kırmızı şaraplar 18°C, beyaz şaraplar 12 °C olacak şekilde sunulmuştur. Ayrıca aynı özellikte, şarap tadım kadehleri kullanılmıştır. Tadım aralarında tatların nötralizasyonu için su kullanılmıştır. Duyusal analizde objektif değerlendirme yöntemlerinden biri olan 20 puan yöntemi kullanılmıştır. 20 puan yöntemine göre kırmızı şaraplar renk (0-2 puan), berraklık (0-2 puan), buke ve aroma (0-4 puan) ve tat, gövde, burukluk ve genel izlenim (0-12 puan) olmak üzere dört ayrı başlık altında incelenmiş ve bu özelliklerin her birinden aldıkları puanlar toplanmıştır. Böylece çalışmada kullanılan kırmızı şaraplar toplam puan üzerinden değerlendirilmiştir.

3.2.3. İstatistiksel Analizler

Kırmızı şarapların (K5, K10 ve K15 kodlu şaraplar) analizi sonucu elde edilen sonuçlar varyans analizi (one-way ANOVA) ile değerlendirilip ve önemli bulunan farklılıklara Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Beyaz şarapların (AB1 ve AB2 kodlu şaraplar) sonuçları değerlendirilirken t-testi uygulanmıştır. Ayrıca, fenol bileşikleri, serbest ve bağlı aroma maddelerini genel olarak değerlendirmek ve yorumlamak amacıyla temel bileşen (PCA) ve kümeleme (HCA) analizleri kullanılmıştır. Bu amaçla SPSS 9.0 for Windows software programı kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Aşık Beyazı ve Karaoğlan üzümleri veya bu üzümlerden üretilen şaraplarla ilgili yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, bu çalışmanın bulguları ülkemizde üretilen beyaz ve kırmızı şaraplara ait çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

4.1. ÜZÜM ŞIRALARININ GENEL BİLEŞİMLERİ

Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzümlerinden elde edilen şıranın genel bileşimi Çizelge 4.1.' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Arapgir'de yetiştirilen Karaoğlan ve Aşık Beyazı Üzümlerinin bazı özellikleri

	Karaoğlan	Aşık Beyazı
Bağ Bozumu Tarihi	Ekim 2010	Ekim 2010
pH	3,61	3,32
Yoğunluk (g/mL)	1,082	1,079
Briks	21,1	20,8
Toplam asit(g/L)	4,72	4,2

Toplam asit miktarı Karaoğlan sırasında tartarik asit cinsinden 4,72g/L; Aşık Beyazı sırasında 4,2 g/L pH değerleri sırasıyla 3,61 ve 3,32 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda Kalecik karası şırasının asitliğinin 7.4-9.3 g/L arasında pH' sının 3.5-3.6 arasında değiştiği bildirilmiştir (Selli vd. 2004).

4.2. ŞARAPLARIN GENEL BİLEŞİMLERİ

4.2.1. Alkol Miktarları

Farklı sürelerde (5, 10 ve 15 gün; sırasıyla **K5**, **K10** ve **K15** kodlu örnekler) cibre fermentasyonuna tabi tutulan Karaoğlan üzümleri ile sap ayrılmadan (**AB1**) ve sap ayrılarak (**AB2**) işlenen Aşık Beyazı üzümlerinden elde edilen şarapların genel bileşimleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Şaraplarda alkol miktarı % 11,09–13,11 (hacim/hacim, h/h) olarak değişmiştir. Kırmızı şarapların % alkol miktarları beyaz şaraplara oranla daha yüksek çıkmıştır. Kırmızı şaraplarda bulunan alkol miktarları arasında istatistiksel olarak önemli farklılık olduğu saptanmıştır ($P<0,05$). Alkol miktarının en yüksek (% 13,11) bulunduğu şarap, 10 gün maserasyona tabi tutulan K10

olmuştur. Maserasyon süresi 15 gün olan K15 şarabında bulunan alkol oranı ise % 11,68 olarak bulunmuştur. Bu durumda alkol fermantasyonu sırasında çalışan mayaların alkol veriminin farklı olabileceği düşünülmektedir. Beyaz şarapların % alkol değerleri arasında istatistiksel olarak bir farklılık bulunmamasına karşın ($P>0,05$), aradaki küçük farklılığın saptarıyla birlikte ve saptarı ayırarak işleme metodundan kaynaklandığı düşünülmektedir. AB1 kodlu şarapta hacim olarak %11,09; AB2 kodlu % 11,18 şaraba göre alkol oranı daha düşük bulunmuştur.

Alkol derecesi düşük olan şaraplar mayaların ve bakterilerin etkisine karşı daha duyarlıdır (Canbaş, 1992). Bu nedenle şarapların alkol miktarları önem taşımaktadır. Ayrıca alkol, şarapların fenolik bileşikler için de önemlidir. Çünkü fenolik bileşikler fermantasyon sırasında meydana gelen alkol yardımıyla daha fazla ve daha iyi çözünür özellik kazanmaktadır (Canbaş, 1992). Ough ve Amerine (1988), şaraplarda alkol miktarının hacim olarak % 8-17 arasında değiştiğini belirtmiştir. Kırmızı şaraplarda bu oranın genellikle % 11-14 arasında olduğu ve şarabın dayanıklılığı açısından alkol oranının % 10'un altına düşmemesi gerektiği bildirilmektedir (Kelebek, 2009; Nurgel vd. 2002). Şarabın hacmen gerçek alkol miktarının en az % 9, toplam alkol miktarının en fazla %15 olması gerektiği Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilmektedir (Anonim, 2008). Kondrashov vd. (2009), altı adedi Cabernet Sauvignon, dört adedi Merlot olmak üzere 10 adet kırmızı şarabı incelemiştir. Alkol miktarları Cabernet Sauvignon için % 12,5–13,5 ve Merlot için % 11,5–12,5 arasında değişmiştir. Aksoy (2010), ülkemizde üretilen 10 farklı kırmızı şarap çeşidinde alkol miktarlarını % 11,23–14,92 arasında olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar ülkemizde üretilen Kalecik karası, Gamay, Öküzgözü, Cabernet Sauvignon şaraplarında belirtilen alkol miktarına yakın bulunmuştur.

4.2.2. İndirgen Şeker Miktarları

Şaraplarda belirlenen indirgen şeker miktarları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Şaraptaki şeker miktarı şarabın tipini belirleyen bir unsurdur. Şarap tebliğinde (Anonim, 2008) belirtildiği üzere sek şaraplarda bulunması gereken indirgen şeker miktarı, en fazla 4 g/L veya en fazla 9 g/L (tartarik asit cinsinden toplam asit miktarı kalan şeker miktarından en fazla 2 g az olmak koşuluyla) olmalıdır (Anonim, 2009). Kırmızı şaraplar için bulunan indirgen şeker değerleri 1,45–2,10 g/L arasında olmuştur. Genel olarak beyaz şarap örneklerinde, en düşük indirgen şeker 1,8 mg/L olarak AB1 kodlu

beyaz şarapta, en yüksek 3,6 g/L olarak AB2 kodlu beyaz şarapta bulunmuştur. Kırmızı şaraplarda ise en düşük indirgen şeker 1,45 g/L olarak K10 kodlu kırmızı şarapta, en yüksek 2,1 g/L ile K5 kodlu şarapta tespit edilmiştir. Şeker miktarının farklı olması mikrobiyolojik nedenlere bağlı olabilir. Mayanın veriminden kaynaklanabileceği düşünülebilir. Şarap örneklerinde bulunan indirgen şeker miktarları Şarap Tebliği'nde (Anonim, 2008) belirtilen değerler arasında yer almaktadır ve bu sonuçlardan tüm şarapların sek olduğu anlaşılmaktadır. Şarapta şeker miktarı üzerinde etkili faktörler üzüm çeşidi, iklim, rekolte, fermantasyon koşulları ve sıcaklıktır. Şeker miktarı maserasyon süresine bağlı değildir.

Çizelge 4.2. Kırmızı ve beyaz şarapların genel bileşimleri ¹

Parametreler	K5 ²	K10	K15	AB1	AB2
Alkol (h/h, %)	12,04±0,16ab	13,11±0,40b	11,68±0,5a	11,09±0,01a	11,18±0,00a
İndirgen Şeker (g/L)	2,1±0,14a	1,45±0,07b	1,55±0,07b	1,8±0,00a	3,6±0,00b
pH	3,66 ±0,00a	3,65±0,10a	3,72±0,05a	3,56±0,01a	3,36±0,00b
Uçar asit (g asetik asit/L)	0,35±0,01a	0,25±0,01b	0,30±0,02ab	0,39±0,01a	0,55±0,01b
Toplam asit (g tartarik asit/L)	4,59±0,05a	4,44±0,06a	4,13±0,00b	4,59±0,00a	4,36±0,00b
Toplam SO ₂ (mg/L)	66±25,46a	53,5±2,12a	75,5±14,85a	52,0±1,41a	50,5±0,71a
Serbest SO ₂ (mg/L)	25,6±8,15a	22,7±0,42a	26,88±2,72a	7,75±0,07a	35,20±0,91b
Kuru madde (g/L)	32,0±0,4a	30,0±0,4b	35,0±0,2c	20,6±0,2a	25,6±0,2b
Kül (%)	0,22±0,00a	0,19±0,01a	0,21±0,00a	0,17±0,01a	0,11±0,01b
Yoğunluk (20/20, °C)	0,9925±0,00a	0,9932±0,00ab	0,9940±0,00b	0,9911±0,01a	0,9919±0,00b

¹: Kırmızı şaraplar kendi aralarında tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutularak istatistiksel analizleri yapılmış ve Duncan çoklu karşılaştırma testine göre gruplandırılmıştır. Beyaz şaraplar kendi aralarında t-testine tabi tutularak istatistiksel analizleri yapılmıştır. Buna göre her bir şarap çeşidi için $P<0.05$ düzeyinde önemli bulunan sonuçlar farklı harflerle gösterilmiştir.

²: Karaoğlan üzümünden yapılan ve 5 (K5), 10 (K10) ve 15 gün (K15) maserasyona tabi tutulan şaraplar. Aşık Beyazı üzümünden yapılan sap ayırmadan (AB1) ve sap ayrılarak (AB2) işlenen şarap örnekleri

Üzümde bulunan şekerler mayalar tarafından alkole parçalandığından şeker konsantrasyonu ile kalite arasında sıkı bir ilişki bulunmaktadır. Alkol şaraba kendi tadını kazandırır. Bu, şarabın belli bir sıcaklık kazanması diğer bileşenlerin tadının daha iyi ortaya çıkması ve şarabın doğal vizkozitesinin artması şeklinde kendini gösterir (Canbaş, 2003). Çalışmadaki en yüksek alkol değeri, K10 kodlu şarapta % 13,11 olarak bulunmuştur. Alkolün şaraptaki konsantrasyonu kaliteyi tek başına belirlemez, ancak kaliteye önemli katkı sağlar. Duyusal analiz sonuçların göre de K10 kodlu şarap panelistler tarafından en yüksek puanı almıştır (Çizelge 4.10).

Kelebek (2009), çalışmasında Denizli ve Elazığ Bölgesi Boğazkere ve Öküzgözü şaraplarının indirgen şeker miktarlarını sırasıyla 1,6–2,0 g/L ve 1,6–2,2 g/L arasında saptamıştır. Ankara ve Nevşehir Bölgesi Kalecik Karası şarapları için indirgen şeker miktarını 1,7–3,4 g/L arasında belirlemiştir. Ünal vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada ise Kalecik Karası şaraplarının indirgen şeker değerleri 1,9–3,1 g/L arasında, Shiraz şaraplarının indirgen şeker değerleri 2,7–2,1 g/L olarak bulunmuştur. Ünal (2007) ise Kalecik Karası ve Cabernet Sauvignon şaraplarının indirgen şeker miktarlarını sırasıyla 1,5–1,9 g/L ve 3,63–3,94 g/L olarak saptamıştır.

4.2.3. pH

Şaraplarda belirlenen pH Çizelge 4.2’de verilmektedir. Çalışmada kullanılan şarapların pH değerleri 3,36–3,72 arasında bulunmuştur. Karaoğlan kırmızı şarabı üretiminde farklı cibre fermantasyonu işlemi veya Aşık Beyazı şarabı üretiminde saplarıyla ve saplarından ayırarak işlemenin şarapların pH değerlerini önemli oranda değiştirmedikleri saptanmıştır ($P>0,05$). K5, K10 ve K15 kodlu şaraplarda pH değerindeki çok az miktardaki artış ve genel asitte meydana gelen azalma tartarik asidin potasyum bitartarat halinde çökmesine ve malik asidin laktik asit bakterilerince laktik aside parçalanmasına bağlanabilir. Şaraplarda pH değerlerinin 2,8–4,0 arasında değişebileceği belirtilmektedir (Clarke ve Bakker, 2004). Şarabın pH’sının 3,5’ten yüksek olması istenmez. Bunun nedeni; şarabın pH’sı yükseldikçe oksidatif reaksiyonlara, istenmeyen renk değişimlerine, protein kararsızlığına ve bakteriyel fermantasyona daha yatkın hale gelmesidir. Aynı zamanda şaraptaki SO_2 ’nin etkinliği de azalmaktadır (Ruffner, 1982; Esteman vd. 1999). Fermantasyon sırasında organik asitler, tuzları ile birlikte şarapta bir denge oluşturacak şekilde kalır ve şarabın pH’sı 2,9–4,0 aralığında sabit tutularak, fermantasyonun sağlıklı olarak yürütülmesi sağlanır (Torija vd. 2003).

Şarabın pH’sı içerdiği asitlerin tipine, ortamda bulunan potasyum iyonlarının ve diğer şarap bileşenlerinin miktarlarına göre değişir (Boulton, 1996). Şarabın toplam asit içeriği, tartarik asit miktarının malik asit miktarına oranı ve ortamdaki potasyum iyonlarının miktarına bağlıdır. Eğer; şarabın tartarik asit miktarı yüksek ve potasyum iyonlarının miktarı düşükse; şarabın pH’sı da düşük olacaktır (Boulton, 1996). Şarabın renginin stabil kalması, mikrobiyolojik, kimyasal ve oksidatif olarak ve kararlılığının sağlanabilmesi için pH’sının 3,0–3,5 arasında olması istenmektedir (Boulton vd. 1996).

Kelebek (2009), Denizli ve Elazığ bölgelerinde yetiştirilen üzümlerden yapılan Boğazkere şarapları için pH değerlerini 3,10–3,40; Ankara ve Nevşehir bölgesi Kalecik Karası şarapları için 3,23–3,40 ve Denizli ve Elazığ bölgesi Öküzgözü şarapları için 3,04–3,20 arasında saptamıştır. Ülkemizde üretilen bazı Kalecik Karası, Gamay, Cabernet Sauvignon kırmızı şaraplarında pH değeri 3,63–3,96 arasında değişmiştir (Ünsal, 2007). Bu çalışmada bulunan sonuçlar, ülkemizde üretilen Kalecik Karası, Gamay, Cabernet Sauvignon şaraplarında belirtilen pH değerine yakın bulunmuştur.

4.2.4. Uçar Asitler

Uçar asitler alkol fermentasyonu sırasında oluşurlar ve bunların önemli bir kısmını asetik asit oluşturur. Oluşan uçar asit miktarı şıranın bileşimine (asit, şeker, azotlu madde miktarı), maya suşuna ve fermentasyon koşullarına bağlıdır (Ough ve Amerine, 1988). Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi şarapların uçar asit miktarları 0,25–0,55 g/L arasında değişmiştir. Kırmızı şaraplarda 0,25–0,35 g/L, beyaz şaraplarda ise 0,39–0,55 g/L arasında değişmiştir. Yapılan istatistiksel analizde, kırmızı şarapların içerdikleri uçar asit miktarları arasındaki fark önemli bulunmamıştır ($P>0,05$). Ancak, şaraplarıyla birlikte işlenen AB1 şarabı, sap ayrılarak işlenen AB2 şarabından daha düşük ($P<0,05$) uçar asit değerine sahip olduğu saptanmıştır. Türk Gıda Kodeksine göre kırmızı şaraplarda uçar asit miktarı asetik asit cinsinden en çok 1,2 g/L, beyaz şaraplar için 0,98 g/L olmalıdır (Sağlam, 1999). Çalışmada kullanılan şaraplarda çıkan uçar asit değerleri kodekste belirtilen değerler arasındadır. Bulunan sonuçlar literatür değerleri ile uyum sağlamaktadır. Fermentasyonun sıcaklığının kontrol altında tutulduğu durumda miktarı azdır. Maserasyon süresi arttıkça artması beklenir. Ancak bu çalışmadaki örneklerde birbirine yakın sonuçlar çıkmıştır. Şaraplardaki uçar asit miktarı şarabın kalitesi açısından önemli bir faktördür. Çünkü yönetmelik ve kodekslerde belirtilen değerlerin üzerindeki uçar asit miktarı şarabın mikrobiyal faaliyete maruz kaldığını göstermektedir. Uçar asidin yüksek oluşu şarabın duyuşsal karakterini de olumsuzluk etkilemektedir.

Şaraplardaki uçar asidin çoğunluğunu asetik asit oluşturduğundan analiz sonuçları asetik asit cinsinden bildirilmektedir. Asetik asit (CH_3COOH) fermentasyon sırasında çok az miktarda oluşurken, hava oksijeninin bulunduğu ortamda faaliyet gösteren asetik asit bakterilerinin etil alkolü okside etmesiyle çok daha yüksek miktarlarda oluşmaktadır (Güven, 2008). Ünsal (2007), Kalecik Karası ve Cabernet

Sauvignon şaraplarının uçar asitlik miktarlarını sırasıyla asetik asit cinsinden 0,39–0,67 g/L ve 0,26–0,65 g/L arasında olduğunu belirtmiştir. Gutierrez vd. (2005), yaptıkları çalışmada Cabernet Sauvignon ve Shiraz şaraplarının uçar asitlik miktarlarını sırasıyla 0,38 ve 0,43 g/L düzeyinde bulunduğunu belirtmişlerdir. Kelebek vd. (2006) ise Boğazkere ve Öküzgözü şaraplarının uçar asitlik değerlerini sırasıyla 0,30–0,31 g/L ve 0,36–0,42 g/L arasında belirlemişlerdir.

4.2.5. Toplam Asitlik

Asitlik şarabın tat ve dayanıklılığı üzerinde etkilidir. Ayrıca şaraba tazelik kazandırır ve renk tonu üzerinde etkili olur (Navarre, 1988). Organik asitler kırmızı şarap yapımında cibre fermentasyonu sırasında renk maddelerinin çözünmesini kolaylaştırır ve rengin daha canlı olmasını sağlar (Canbaş, 2003). Sek şaraplarda asit miktarı tartarik asit cinsinden 4,5–9,0 g/L arasında değişmekle birlikte, iyi kalite şaraplarda en uygun asit miktarı 6–7 g/L'dir (Ough ve Amerine 1988). Bu çalışma kapsamında üretilen şarapların toplam asitlik değerleri tartarik asit cinsinden 4,13–4,59 g/L değerleri arasında bulunmuştur. Maserasyon süresi arttıkça toplam asitliğin azaldığı bilinmektedir. Çalışmamızdaki K5 kırmızı şarap örneğinde 4,59 g/L; K10 örneğinde 4,44 g/L; K15 örneğinde ise asitlik 4,13 g/L olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.2).

Kırmızı şaraplarda maserasyon süresi uzadıkça bulunan toplam asitlik değerlerinde önemli düşüşler olduğu saptanmıştır ($P<0,05$). K5 ve K10 şaraplarında elde edilen değerler arasında istatistiksel açıdan bir farklılık bulunamazken ($P>0,05$), K15 şaraplarında bulunan toplam asitlik değeri, diğer iki kırmızı şarapta bulunan değerlerden önemli düzeyde düşük çıkmıştır ($P<0,05$). Beyaz şaraplarda, saplarıyla birlikte işlemenin toplam asitliği önemli düzeyde artırdığı gözlemlenmiştir ($P<0,05$).

Bu durum, saplarıyla birlikte işleme sırasında sap içeriğindeki unsurların toplam asitliği artırmış olabileceğini göstermektedir. Kelebek vd. (2009) Kalecik karası şaraplarında asitliği 4,75–4,79 g/L arasında belirlemişlerdir. Öte yandan, Selli vd. (2004) Kalecik karası şarabında asitliği 5,0–5,9 g/L olarak saptamışlardır. Şarap tebliğine (2008/67) göre şarabın toplam asit miktarı tartarik asit cinsinden en az 3,5 g/L olmalıdır (Anonim, 2009). İncelenen şarapların toplam asitlikleri tebliğde ve literatürde belirtilen değerlere uygun bulunmuştur.

4.2.6. Toplam ve Serbest Kükürt Dioksit (SO₂)

Kükürtleme ile mayşe, şıra, şarap mikroorganizmalara ve oksidasyona karşı korunmakta, şarabın olgunlaşması ve hatta duyuşal özellikleri üzerine de olumlu etki sağlanmaktadır. Kullanılacak miktar hammadde ve ürünlerin durumuna, ayrıca uygulama şekline göre değişmektedir. Şarapta kükürt dioksit bağı ve serbest olmak üzere iki formda bulunmaktadır. Bağı ve serbest kükürt dioksit birlikteliğı toplam kükürt dioksiti oluşturmaktadır (Aksoy, 2009). Şıra ve şarabın kükürtlemeye tabi tutulması nedeniyle şarapta daima SO₂ bulunur. Ancak bulunabilecek SO₂ miktarı bir taraftan şarabı hastalıklara karşı koruyacak miktarlarda, diğertaraftan da sağlığı zarar vermeyecek düzeyde olmalıdır. Şarap tebliğıne göre sek beyaz şaraplarda bulunacak SO₂ miktarı 210 mg/L, şeker içeriğı 5 g/L den çok olan beyaz şaraplarda 260 mg/L ; sek kırmızı şaraplarda 160 mg/L, şeker içeriğı 5 g/L den çok olan kırmızı şaraplarda ise bulunacak en yüksek SO₂ miktarı 260 mg/L dir (Anonim. 2008).

Kırmızı şarapların içerdikleri toplam kükürt dioksit miktarlarının 53,5–75,5 mg/L değerleri arasında değişmektedir (Çizelge 4.2). Toplam kükürt dioksit miktarı en yüksek olan örnek 75,5 mg/L ile K15 şarabı olmuştur. Kırmızı şarapların içerdikleri toplam kükürt miktarları açısından önemli bir farklılığın olmadığı saptanmıştır ($P>0,05$). AB1 ve AB2 beyaz şaraplarında elde edilen toplam kükürt miktarları sırasıyla 52,0 ve 50,5 mg/L olarak bulunmuştur ve bu farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır. Bu değerler sağlık açısından olumlu ancak şarabın muhafazası ve hastalıklardan korunması açısından yeterli bulunmamıştır. En düşük serbest kükürt dioksit miktarı K10 şarabında (22,7 mg/L), en yüksek K15 şarabında (26,88 mg/L) bulunmuştur. Kırmızı şaraplarda belirlenen serbest kükürt dioksit miktarları (Çizelge 4. 2) birbirine çok yakın bulunmuştur ($P>0,05$). Ancak, beyaz şaraplarda bulunan serbest kükürt dioksit miktarları arasında farklılık bulunmuştur ($P<0,05$). Saplarıyla birlikte işlenen AB1 şarabındaki kükürt miktarı 7,75 mg/L, sap ayrılarak işlenen AB2 şarabında ise 35,20 mg/L olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, şaraplarda bulunan toplam ve serbest kükürt dioksit içeriklerine ilişkin değerler, yukarıda verilen literatür verileri ile uyum içindedir.

4.2.7. Toplam Kuru Madde

Şarapların kuru madde miktarları, şarabın dolgunluğu (gövdesi) üzerine etkili olan en önemli unsurlardan biridir. Şarapların toplam kuru madde miktarları 20,6–35

g/L arasında bulunmuştur (Çizelge 4.2). Kırmızı şaraplarda K5 şarabında 32 g/L, K10 şarabında 30 g/L, K15 şarabında ise 35 g/L, beyaz şaraplardan AB1 şarabında 20,6 g/L; AB2 şarabında ise 25,6 g/L tespit edilmiştir. En yüksek toplam kuru madde değeri K15 örneğinde saptanmıştır. Kuru madde miktarı açısından, kırmızı şarap üretiminde farklı sürelerde maserasyon uygulamanın, beyaz şaraplarda farklı işleme metotlarının toplam kuru madde miktarını önemli ölçüde etkilediği saptanmıştır ($P<0,05$). Maserasyon süresinin kuru madde miktarını etkilediği düşünülmekte ancak, bu durum maserasyon süresi ile doğrusal bir paralellik göstermemektedir. Beyaz şarap örneklerinde ise saptarıyla birlikte işlemeye tabi tutulan AB1 şarabında, saptardaki bir miktar suyun şaraba geçmesi ile kısmen şarapta seyrelme olduğu ve saptarı ayrılarak işlenen AB2 şarabına göre toplam kuru maddesinde azalma olduğu düşünülmektedir.

Kelebek (2009), çalışmasında Denizli ve Elazığ bölgesi üzümlerinden üretilmiş Boğazkere şaraplarının toplam kuru madde değerlerini 20,1–22,3 g/L, Ankara ve Nevşehir bölgesi üzümlerinden üretilmiş Kalecik Karası şaraplarının toplam kuru madde değerlerini 19,3–24,3 g/L olarak saptamıştır. Ünal vd. (2007) ise, 2000 ve 2001 yılına ait Kalecik Karası ve Shiraz şaraplarının bileşimlerini incelemişlerdir. Bu şarapların kuru madde değerlerini sırasıyla 30,74–33,60 g/L ve 23,4–24,6 g/L olarak bulmuşlardır. Kuru madde miktarı, üzümün durumuna yani küflü olup olmamasına (*B. cinerea* küflenmiş üzümlerde miktarı çok fazladır), şarabın tipine, şarabın yaşına (renk maddesinin okside olup çökmesi, potasyum bitartaratın soğuktan etkilenecek ortamdan ayrılması ve buharlaşma yoluyla az miktarda alkol ve su kaybı) bağlıdır (Canbaş, 1992). Toplam kuru madde miktarı üzüm çeşidi kadar uygulanan işlemlere de bağlıdır. Pektolitik enzim kullanılması, mayşe fermentasyonu, sıcaklık yükselmeleri kuru madde miktarını artırdığı belirtilmektedir (Güven, 2008).

4.2.8. Kül

Şaraptaki kül miktarı, üzümün olgunluk derecesine, iklime ve şaraba uygulanan işlemlere göre değişir. Külü şaraptaki organik anyonlar ve organik katyonlar oluşturur (Yavaş 1972). Şaraptaki kül miktarı 1,5–3,0 g/L arasında değişmektedir (Ribereau-Gayon vd. 1982). Çalışma sonuçlarına göre, bulunan kül miktarı beyaz şaraplarda 1,1 g/L değeri ile AB1 kodlu şarapta, 1,7 g/L değeri ile AB2 şarabında tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Beyaz şaraplarda belirlenen kül miktarları arasındaki farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($P<0,05$). Kırmızı şaraplarda ise K5 kodlu şarapta 2,2 g/L, K10 kodlu şarapta 1,9 g/L ve K15 kodlu şarapta ise 2,1 g/L olarak tespit edilmiştir.

Kırmızı şaraplarda belirlenen kül miktarları birbirine yakın bulunmuştur ($P>0,05$). Bu çalışmada, şaraplarda bulunan kül miktarına ilişkin değerler, yukarıda verilen literatür verileri ile uyum içindedir.

4.2.9. Yoğunluk

Şarabın özgül ağırlığı, 20 °C’de belli hacimdeki şarap ağırlığının aynı sıcaklık derecesinde ve aynı hacimdeki saf suyun ağırlığına oranıdır. Şarabın özgül ağırlığı genel olarak 1 g/ mL’nin altındadır. Bir litre şarabın ağırlığı, içerdiği su, alkol ve kuru madde toplamına eşittir. Alkol miktarı arttıkça yoğunluk azalmaktadır (Canbaş, 1992).

Kırmızı ve beyaz şaraplarda belirlenen yoğunluk değerleri (20 °C’de g/mL) Çizelge 4.2’de gösterilmektedir. Kırmızı şaraplarda 0,9925 g/mL (K5) ile 0,9940 arasında değişmiştir. Farklı sürelerde maserasyon uygulamasının kırmızı şarapların yoğunluk değerlerinde önemli etkisinin olduğu saptanmıştır ($P<0,05$). Maserasyon süresi uzadıkça yoğunluğun arttığı saptanmıştır. Beyaz şaraplarda belirlenen yoğunluk değerleri 0,9911 g/mL (AB1) ve 0,9919 g/mL (AB2) olarak saptanmıştır. Şaraplarda bulunan toplam kuru madde değerleri ile yoğunluk değerleri arasında pozitif yönlü bir korelasyon olduğu saptanmıştır. Doyuran (2005) tarafından yapılan çalışmada Karasakız ve Karalahna şaraplarının özgül ağırlıkları sırasıyla 0,9903–0,9946 ve 0,9925–0,9953 g/mL arasında bulunmuştur. Bu çalışmada bulunan yoğunluk değerleri, Karasakız (0,9935–0,9951 g/mL) ve Karalahna (0,9936–0,9955 g/mL) şarapları için bulunan özgül ağırlık değerleri ile benzerlik göstermektedir.

Ünal vd. (2007) ise Shiraz şaraplarının (2000 ve 2001 yılları) özgül ağırlık değerlerini 0,9916 ve 0,9938 g/mL bulmuşlardır. Kelebek (2009), Ankara ve Kalecik bölgesi orijinli Kalecik Karası (2005–2006) şaraplarının özgül ağırlık değerlerini 0,9881–0,9936 g/mL arasında tespit etmiştir. Bu çalışmada bulunan özgül ağırlık değerleri, Shiraz (0,9918–0,9939 g/mL) ve Kalecik Karası (0,9928–0,9934 g/mL) şaraplarının özgül ağırlık değerlerine benzerlik göstermektedir. Şarapların özgül ağırlık değerlerindeki farklılıklar çoğunlukla üzüm çeşidi, üzüm olgunluğu ve fermantasyonun seyrine bağlı olarak değişebilmektedir.

4.2.10. Renk Tonu ve Yoğunluğu

Şarapların renkleri hakkında önemli bir kriter olan renk tonu ve renk yoğunluğu 420 nm ve 520 nm’deki absorpsiyon değerlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Şarapların renk durumları renk yoğunluğu (D420+ D520) ve renk tonu (OY 420/520) ölçümleriyle saptanmıştır. 420 nm'deki absorbans antosiyanların parçalanma ürünlerinden ve diğer kahverengi pigmentlerden, 520 nm'deki absorbans ise antosiyanlardan ileri gelmektedir (Canbaş. 1983). Şarabın renk yoğunluğu, antosiyan miktarı yanında, pH, tanen miktarı ve antosiyanlar ile tanenler arasındaki reaksiyonlarla da ilgilidir (Canbaş, 1976; Ribéreau-Gayon, 1982; Deryaoğlu vd. 1997).

Kırmızı şarapların çeşitlere göre renk tonu sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çalışmadaki kırmızı şaraplardan en yüksek renk tonu ve renk yoğunluğu değeri K15 kodlu şarapta tespit edilmiştir. Renk tonunun düşük olması kırmızı rengin baskın olduğunu gösterir. Kırmızı renk geçişi arttıkça ton düşer. K5 kodlu şarapta renk tonu; 0,69 renk yoğunluğu ise 4,37; K10 kodlu şarapta renk tonu, 0,74 renk yoğunluğu 4,47; K15 kodlu şarapta ise renk tonu 0,95 renk yoğunluğu ise 6,25 olarak tespit edilmiştir. Kırmızı Karaoğlan şarabı üretiminde maserasyon işleminin renk tonu ve yoğunluğu üzerinde önemli etkisinin olduğu saptanmıştır ($P<0,05$). Kırmızı şaraplarda renk yoğunluğu ve renk tonu maserasyon süresi ile paralel bir artış göstermiştir. Renk yoğunluğu açısından, K5 ve K10 kodlu şaraplar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık bulunmazken, renk tonu açısından tüm şarap örnekleri arasında önemli farklılıklar bulunmuştur ($P<0,05$).

Çizelge 4.3. Kırmızı ve beyaz şarapların bazı biyokimyasal özellikleri ¹

Parametreler	K5 ²	K10	K15	AB1	AB2
Renk Tonu	0,69±0,00a	0,74±0,00b	0,95±0,01c	-	-
Renk yoğunluğu	4,37±0,02a	4,47±0,00a	6,25±0,04b	-	-
Antioksidan Aktivite ABTS (mg Trolox /L)	59,59±2,68a	68,72±2,44b	72,86±2,49b	82,86±0,98a	93,96±1,36b
Antioksidan Aktivite DPPH (mg Trolox/L)	152,90±0,82a	153,83±0,24a	135,92±0,72b	131,54±4,33a	135,50±1,94a
Toplam Fenolik mad. (mg GAE/L)	3131,67±53,33a	2955,42±32,03b	3866,04±77,19c	462,92±20,13a	602,50±26,80b

¹ Kırmızı şaraplar kendi aralarında tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutularak istatistiksel analizleri yapılmış ve Duncan çoklu karşılaştırma testine göre gruplandırılmıştır. Beyaz şaraplar kendi aralarında t-testine tabi tutularak istatistiksel analizleri yapılmıştır. Buna göre her bir şarap çeşidi için $P<0.05$ düzeyinde önemli bulunan sonuçlar farklı harflerle gösterilmiştir.

²: Karaoğlan üzümlerinden yapılan ve 5 (K5), 10 (K10) ve 15 gün (K15) maserasyona tabi tutulan şaraplar. Aşık Beyazı üzümünden yapılan sap ayrılmadan (AB1) ve sap ayrılarak (AB2) işlenen şarap örnekleri

Tsanova-Savova vd. (2002) yaptıkları çalışmada Cabernet Sauvignon şaraplarının renk tonu ve yoğunluk değerlerini sırasıyla 0,6-0,9 ve 4,7-6,9 arasında,

Merlot şaraplarının renk tonu ve yoğunluk değerlerini sırasıyla 0,7-1 ve 4,4-6,5 arasında bulmuşlardır. Cliff vd. (2007), Cabernet Sauvignon şaraplarının renk tonu ve yoğunluk değerlerini 0,85 ve 3,76; Merlot şaraplarının renk tonu ve yoğunluk değerlerini sırasıyla 0,86 ve 3,20 olarak saptamışlardır. Canbaş (1983), kırmızı şarapların renk durumları, renk yoğunluğu (D420+D520) ve renk tonu (OY420/OY520) ölçümleriyle saptanabileceğini, 420 nm'deki absorbans değerlerinin antosiyanların parçalanma ürünlerinden ve diğer kahverengi pigmentlerden, 520 nm'deki absorbans değerlerinin ise antosiyanlardan ileri geldiğini ifade etmiştir. Renk tonu değerinin artması rengin daha fazla sarı-kahverengi nitelikte olduğunu göstermektedir (Canbaş vd. 1997). Şarabın 420 ve 520 nm'deki absorbsiyonlarının toplamında oluşan renk yoğunluğu, antosiyan miktarı yanında, pH, tanen ve tanenlerle antosiyanlar arasındaki reaksiyonlarla ilgilidir (Deryaoğlu vd. 1997).

Budic Leto vd. (2002), maserasyon koşullarının 'Plavac Mali' kırmızı şarabının polifenolik içeriğine etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada genç şarap ve olgun şaraplar kullanarak farklı maserasyon koşullarında (20 °C, 7 gün; 25 °C 5, 8, 17 gün genç şaraplar; 25°C 5, 8, 17 gün 6 ay olgunlaştırılmış şarap; 25°C 5, 8, 17 gün 14 ay olgunlaştırılmış şarap) maserasyon süresi arttıkça renk tonu değerinin arttığını ancak renk yoğunluğunun ve antosiyanin miktarının azaldığını tespit etmişlerdir.

Antosiyaninler şaraba rengini veren maddeler olduklarından renk yoğunluğundaki azalma ile antosiyanin miktarındaki azalma doğrusallık göstermektedir. Belli bir maserasyon süresinden sonra antosiyaninlerin proantosiyaninler ile reaksiyona girerek kopolimerizasyon ürünlerine dönüştüğü ya da antosiyaninlerin mayalar tarafından adsorbsiyonuna bağlı olarak miktarlarının azaldığı belirtilmiştir (Vasserot vd. 1997). Ayrıca toplam antosiyanin içeriğinde azalma şarapların olgunlaşma süresince gerçekleşmektedir (Fulcrand vd. 1998; Mateus vd. 2003).

4.3. ANTİOKSİDAN KAPASİTE

Şarapların antioksidan kapasite değerleri, yaygın olarak kullanılan iki reaktifin radikal süpürme yeteneklerinin belirlenmesine dayalı olarak saptanmıştır. Bu amaçla kullanılan reaktiflerden biri ABTS [2,2-azinobis (3-ethyl-benzothiazoline-6-sulfonic acid)], diğeri ise DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)'dir. Sonuçlar mg Trolox/L olarak verilmiştir.

4.3.1. ABTS

Şaraplarda belirlenen ABTS değerleri Çizelge 4.3’de gösterilmektedir. Kırmızı şaraplarda en yüksek ABTS değeri (radikal süpürme gücü) K15 (72,86 mg Trolox/L) şarabında bulunmuştur. K5 şarabı, K10 (68,72 mg Trolox/L) ve K15 (72,86 mg Trolox/L) şaraplarında elde edilen değerlerden önemli düzeyde düşük antioksidan aktivite potansiyeli sergilemiştir ($P<0,05$). K10 ve K15 şaraplarında saptanan ABTS değerleri arasında önemli bir farklılık bulunmamıştır ($P>0,05$). Dolayısıyla, maserasyon süresi ile elde edilen ABTS değerleri arasında artan veya azalan bir ilişki kurulamamıştır. Benzer şekilde, sap ayrılmadan (AB1) veya sap ayrılarak (AB2) işlenen şaraplarda kırmızı şaraplara göre daha yüksek antioksidan aktivite saptanmış, ancak ABTS değerleri arasında önemli bir farklılık saptanamamıştır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, bazı flavonoid bileşiklerin de önemli düzeyde antioksidan aktivite gösterdiği saptanmıştır. Bu grupta flavonoller, flavonlar, flavanonlar, kateşinler ve antosiyaninler bulunmaktadır. Bu bileşiklerin, yapılarındaki hidroksil gruplarının sayısına ve pozisyonuna bağlı olarak antioksidan aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Miller ve Rice-Evans, 1997).

Anlı (2004), tarafından yapılan bir çalışmada ise, Kalecik Karası üzüm çeşidinden beş farklı prosese göre üretilmiş şaraplarda, antioksidan özellikteki fenol bileşenleri ve antioksidan kapasiteleri belirlenmiştir. Şaraplara farklı maserasyon teknikleri uygulanmıştır. Bu teknikler; klasik maserasyon (25 °C’de 5 gün), soğuk maserasyon (15 °C’de 1 gün, 26 °C’de 4 gün), enzim uygulamalı maserasyon (26 °C’de 5 gün), uzun süreli maserasyon (26 °C’de 14 gün) ve sıcak maserasyon (80 °C’de 4 saat, 26 °C’de 5 gün) şeklindedir. Soğuk maserasyonla üretimde şaraplar canlı kırmızı renk, güçlü meyvemsi yapı, yüksek düzeyde antioksidan kapasitesi; tanen içeriği ve toplam fenol indisi bakımından oldukça düşük değerler sergilemiştir. Toplam antosiyanin miktarında ise, diğer yöntemlere göre belirgin farklılık göstermemektedir.

Li vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, Çin’in farklı yörelerinden otuz yedi şarap analiz edilmiştir. Altı farklı yöreden ve on bir imalathaneden yirmi dört kırmızı şarap, on bir beyaz şarap ve iki pembe şarap incelenmiştir. Beklendiği gibi kırmızı şaraplar, pembe veya beyaz şaraplardan daha fazla fenolik bileşik içeriğine ve antioksidan kapasiteye sahip bulunmuştur. Kırmızı şaraplar arasında, Cabernet Sauvignon ve Muscat Hamburg sırasıyla en yüksek ve en düşük fenolik bileşik içeriği ve antioksidan aktivite sergilemiştir. Tüm şaraplarda toplam fenol, toplam flavanol ve

toplam antosiyanin miktarları belirlenmiştir. Toplam fenol içeriği, kırmızı şaraplar için 1402 mg/L-3130 mg/L arasında (ortalama 2068 mg/L), pembe şaraplar için 741 mg/L-1086 mg/L arasında ve beyaz şaraplar için ise 189 mg/L-495 mg/L arasında (ortalama 302 mg/L) bulunmuştur. Toplam flavonoid içeriği, kırmızı şaraplar için 396 mg/L-1596 mg/L arasında (ortalama 873 mg/L), pembe şaraplar için 283 mg/L-634 mg/L arasında ve beyaz şaraplar için ise 31 mg/L-242 mg/L arasında (ortalama 87 mg/L) saptanmıştır. Toplam flavanol içeriği, kırmızı şaraplar için 196 mg/L- 680 mg/L arasında (ortalama 386 mg/L), pembe şaraplar için 146 mg/L-280 mg/L arasında ve beyaz şaraplar için ise 0,3 mg/L-61 mg/L arasında (ortalama 16 mg/L) değişmektedir. Toplam antosiyanin içeriği, kırmızı şaraplar için 59 mg/L-286 mg/L arasında (ortalama 119 mg/L), pembe şaraplar için 4,3 mg/L-6,8 mg/L arasında (ortalama 5,6 mg/L) bulunmuştur. Bilindiği gibi, fenolik bileşik miktarı üzüm çeşidi, bağdaki çevre koşulları, şarap üretim teknikleri ve fıçı olgunlaştırmaya bağlı olarak değişmektedir.

4.3.2. DPPH

Antioksidanların serbest radikal süpürme güçlerini belirlemede, DPPH serbest radikali yaygın bir şekilde kullanılan yöntemler arasındadır. Antioksidanlar, DPPH ile etkileşime girerek elektronlarını veya hidrojen atomlarını vermek suretiyle DPPH'ın serbest radikal özelliğini söndürmektedirler (Archana vd. 2005). Bu yöntem polifenolik bileşiklerin antiradikal etkilerini belirlemekte kullanılmaktadır (San Chez vd. 1998). DPPH testinin kullanımı sınırlıdır. Çünkü DPPH radikalleri diğer radikallerle (alkil) etkileşir ve DPPH radikalleri sabit hale gelene kadar geçen süre doğrusallıktan sapar (Frankel ve Meyer 2002).

DPPH testi yapılarak, şaraplarda beklenen antioksidan aktivite gösterecek maddelerin konsantrasyonu konusunda fikir edinilmeye çalışılmıştır.

K5 ve K10 şaraplarındaki DPPH testi sonucu bulunan değerler sırasıyla 152,90 ve 153,83 mg Trolox/L olurken, K15 şaraplarında 135,92 mg Trolox/L düzeyinde antioksidan aktivite değeri bulunmuştur (Çizelge 4.3). Yapılan istatistiksel analizde, K5 ve K10 şarapları arasındaki farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmazken ($P>0,05$), K5 ve K10 şarapları ile K15 şarapları arasındaki farklılık önemli bulunmuştur ($P<0,05$). AB1 ve AB2 kodlu beyaz şaraplarda saptanan DPPH sonuçları ise sırasıyla 131,54 ve 135,50 mg Trolox/L düzeyinde olmuştur ve bulunan değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P>0,05$).

Porgalı ve Büyüktuncel (2012), antioksidan aktivitenin şarabın fenolik bileşik içeriği ile ilişkili olduğunu belirtmiştir. Netzel vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada cibre fermantasyonu süresinin ve sıcak maserasyon uygulamasının bioaktif polifenollerin (özellikle antosiyanin, flavan-3-ol, flavonol, ve resveratrol) üzümünden son ürüne geçişlerini artırdığını ortaya koymuşlardır. Yapmış olduğumuz çalışma da bunu göstermektedir. Yen ve Hung (2000) tarafından yapılan çalışmada antioksidan aktivite değerlerinin büyük oranda toplam fenolik bileşen içeriğiyle koralasyon içinde olduğu bildirilmiştir.

Bonilla vd. (1999) kırmızı üzüme cibre fermantasyonu öncesinde uygulanan yüzey temas alanını (cibre-şıra) artırma işlemlerinin, üzümün ezilme derecesinin antioksidan aktivite üzerinde etkili olduğunu göstermişlerdir. Yaptığımız uygulamalarda tane patlatma etkisiyle üzüm daha fazla parçalanarak polifenolik maddelerin daha fazla şıraya geçişine olanak tanımıştır.

4.4. TOPLAM FENOL BİLEŞİKLERİ

Şarapların toplam fenolik bileşik içerikleri mg Gallik asit eşdeğeri (GAE)/L olarak belirlenmiş ve şaraplarda belirlenen değerler Çizelge 4.3'de gösterilmektedir. Kırmızı şaraplarda bulunan gallik asit eşdeğeri fenolik bileşik konsantrasyonu beyaz şaraplarda bulunanlara göre 4-6 kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. Kırmızı şaraplarda kabuk maserasyonunu, kabuktaki renkli ve renksiz fenol bileşiklerinin şıraya oradan da şaraba geçmesi, kırmızı şaraplardaki toplam fenolik bileşik konsantrasyonunu artırmaktadır (Kelebek, 2009). 5 gün süre ile maserasyona tabi tutulan K5 şaraplarında 3131,67 mg GAE/L fenolik bileşik bulunurken, 10 gün süre ile maserasyona tabi tutulan K10 şaraplarında bu değer 2955,42 mg GAE/L olmuştur. Her iki şarap arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0,05$). Öte yandan, maserasyon süresinin 15 güne çıkarılması, kırmızı şarapların toplam fenol içeriğinde hızlı bir artışa neden olmuş ve 3866,04 mg GAE/L değerine ulaşmıştır. Kırmızı Karaoğlan şaraplarında maserasyonun 15 güne çıkarılması, 5 ve 10 günlük maserasyonda elde edilen toplam fenolik bileşik miktarının 1,5 kat daha fazla olmasına neden olmuştur.

Aşık Beyazı şaraplarında bulunan toplam fenolik bileşik konsantrasyonları AB1 şarabı içi 462,92 mg GAE/L, AB2 şarabı için 602,50 mg GAE/L olmuştur. Her iki şarap arasındaki farklılık istatistiksel olarak farklı bulunmuş ($P<0,05$), ancak üzümlerin

saplarıyla birlikte veya sapları ayrılarak işlenmeleri ile bulunan fenolik bileşik konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır.

Flavonoller üzüm salkımında bulunur. Bu nedenle geleneksel şarap yapım teknikleriyle hazırlanan, yani doğrudan sıkılan beyaz şaraplarda düşük düzeyde bulunurken, kabuk maserasyonu uygulanan beyaz şaraplarda önemli miktarda şaraba geçerler (Cheyneier ve Rigaud 1986). Örneğin, özel şarap yapım teknikleriyle zenginleştirilmiş beyaz Chardonnay şarabı, kırmızı şarap değerlerine yakın antioksidan kapasite değerleri göstermiştir. Nitekim kırmızı şaraplarda antioksidan kapasitenin 12.8-25.2 mmol/L arasında saptandığı bir çalışmada, zenginleştirilmiş Chardonnay şarabında antioksidan kapasite 13.8 mmol/L bulunmuştur. Aynı çalışmada kırmızı şaraplarda kateşin ve epikateşin miktarları sırasıyla 41.34 mg/L ve 14.89 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu değerler zenginleştirilmiş beyaz şaraplarda 29.41 mg/L ve 12.14 mg/L olarak saptanmıştır. Toplam fenol ve antioksidan kapasite ortalamaları ise 2155.26 mg/L, 414.36 mg/L ve 18.96 mmol/L, 1.7 mmol/L olarak saptanmıştır. Araştırmacılar kırmızı ve beyaz şaraplar arasındaki fenol düzeyi ve antioksidan kapasite farklılıklarını üzüm çeşidine, iklim koşullarına ve uygulanan cibre fermentasyonu yöntemlerindeki farklılıklarıyla açıklamışlar, özellikle kırmızı şarabın sağlık üzerindeki yararlı etkisini vurgulamışlardır (Landrault vd. 2001).

4.5. ANTOSİYANİNLER

Antosiyaninler şaraba rengini veren siyah üzümlerdeki renk maddeleridir. Bu bileşikler üzüm ve şarapların kendilerine özgü kırmızı, mavi ve mor tonlardaki renklerini veren, suda, şıradan az ve alkolde çok çözünen doğal renk maddeleridir (Ribéreau-Gayon vd. 2000). Kırmızı şaraptaki antosiyaninlerin kaynağını üzümün kabuğu ve çekirdeği oluşturmaktadır. Üzümün diğer kısımlarda antosiyaninlerin daha az olduğu bilinmektedir (Burns vd. 2000; Rigo vd. 2000; Landrault vd. 2001). Şaraplarda antosiyaninler sadece mevcut standart antosiyanin sayısı kadar (5 adet) antosiyanin çeşidi bakımından değerlendirilmiştir. HPLC kolonunda çok daha fazla antosiyanin ayrımı yapılabilesine karşın, antosiyanin standardı eksikliğinden dolayı tanımlama olanağı olmamıştır. K10 şarap örneğine ait bir HPLC kromatogramı Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

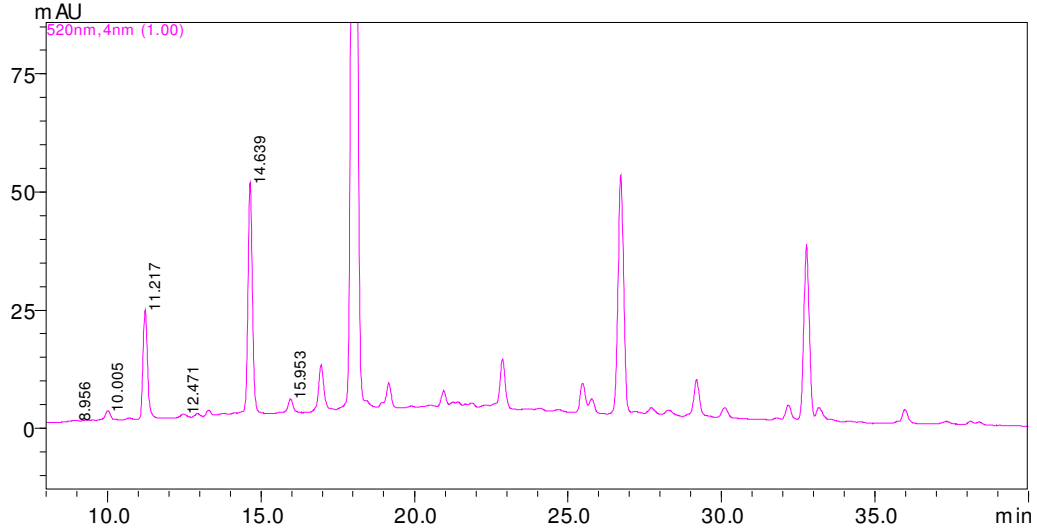
Çizelge 4.4 Kırmızı şaraplarda belirlenen antosiyaninler (mg/L)

Antosiyaninler	K5	K10	K15
Siyanidin klorid	0,24±0,01a	1,55±0,00b	2,16±0,43c
Delfinidin-3-O- glukozit	5,11±1,14a	4,68±0,29a	7,09±1,08b
Pelargonidin 3,5-O- diglukozit	1,40±0,05a	1,36±0,01b	1,36±0,00b
Pelargonidin 3-O- glukozit	0,67±0,02a	0,58±0,02b	0,60±0,09b
Malvidin 3,5-O- glukozit	5,77±0,57a	3,15±0,28b	2,24±0,04c
Toplam	13,19	11,32	13,45

a,b,c: Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasında $P<0.05$ düzeyinde farklılık vardır.

Toplam antosiyanin miktarı her üç şarapta da birbirine yakın düzeylerde bulunmuştur. En yüksek antosiyanin K15 şarabında saptanmış olup, bunu K5 ve K10 şarapları izlemiştir (Çizelge 4.4). En yüksek konsantrasyonda bulunan antosiyaninler, delfinidin 3-O- glukozit ve malvidin 3,5-O- glukozit olmuştur. Delfinidin 3-O- glukozit en yüksek K15 kodlu şarapta saptanırken, malvidin 3,5-O- glukozit en çok K5 şarabında saptanmıştır. Malvidin 3,5-O- glukozit şaraplarda miktar olarak en fazla bulunan antosiyanindir.

Kelebek (2009), Denizli ve Elazığ yöresi Öküzgözü üzümleri, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinden elde edilen kırmızı şaraplarda en fazla malvidin 3,5-O- glukozit bulunduğunu belirtmiştir. Araştırmacı, en fazla antosiyanin konsantrasyonunun maserasyonun 5. ve 6. günlerinde belirlendiğini, daha sonra antosiyaninlerin başka maddelere dönüştüğünü ve miktarlarının azaldığını belirtmiştir. Bu çalışmada, kırmızı şaraplardaki önemli (yüksek pik alanları olan) antosiyaninlerin belirlenmesi standart eksikliği nedeniyle yapılamamıştır.



Şekil 4.1. K10 şarabında belirlenen antosiyanin analizlerine ait HPLC kromatogramı. Alıkınma zamanlarına göre; 8.856, Delfinidin 3,5 diglukozit; 10,005, Siyanidin klorid; 11.217, Delfinidin-3-O-glikozit; 12.471, Pelargonidin 3,5-O-glukozit; 14.659, Malvidin 3,5-O-glukozit; 15,953, Pelargonidin 3-O-glukozit.

Cabaroğlu vd. (2000), cibre fermantasyonu süresinin fenol bileşikleri üzerine etkisini araştırmak için yaptıkları çalışmada sabit sıcaklıkta (25 °C) 3, 5 ve 7 gün cibre fermantasyonu uygulayarak elde ettikleri şaraplarda antosiyanin miktarlarının süreye bağlı olarak artmadığını, antosiyanin miktarının en yüksek değerini 5 gün cibre fermantasyonu uygulanan şaraplarda tespit etmişlerdir. Antosiyanin miktarı zamana bağlı olarak bir süre sonra maksimuma ulaşmış ve bu aşamadan sonra düşme göstermiştir. Belli bir maserasyon süresinden sonra antosiyaninlerin proantosiyaninler ile reaksiyona girerek kopolimerizasyon ürünlerine dönüştüğü ya da antosiyaninlerin mayalar tarafından adsorbsiyonuna bağlı olarak miktarlarının azaldığı düşünülmektedir (Vasserot vd. 1997). Ayrıca toplam antosiyanin içeriğinde azalma şarapların olgunlaşma süresince gerçekleşmektedir. Antosiyaninler flavanol molekülleri arasındaki çeşitli reaksiyonlara bağlıdır (Fulcrand vd. 1998; Mateus vd. 2003).

Li vd. (2009) yaptıkları çalışmada Cabernet Sauvignon şaraplarının toplam antosiyanin içeriklerinin 59-170 mg/L arasında ve Merlot şaraplarının ise 71,4 - 154 mg/L arasında toplam antosiyanin içeriğine sahip olduğunu saptamıştır. Revilla vd. (1998) olgunluğun antosiyaninler üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada toplam antosiyanin miktarının olgunluk süresince Cabernet sauvignon üzümünde 273-804

mg/kg ve Tempranillo üzümlerinde ise 218-693 mg/kg arasında değiştiğini ve olgunluğa bağlı olarak toplam antosiyanin bileşikleri miktarının arttığını belirlemişlerdir. Deryaoğlu ve Canbaş (2004) Öküzgözü üzümlerinin olgunlaşması sırasında fenol bileşiklerinde meydana gelen değişimleri araştırdıkları çalışmada toplam antosiyanin miktarının 1992 yılı Elazığ bölgesi üzümlerinde 1.2-93.5 mg/100g ve 1993 yılı üzümlerinde ise 1.9-71.8 mg/100g arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Kelebek (2009) Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin toplam antosiyanin miktarları Elazığ bölgesinde bulunan üzümlerden yüksek olduğunu tespit etmiştir. Antosiyanin miktarlarındaki bu farkın, Elazığ ve Denizli bölgeleri arasındaki toprak ve iklim özelliklerindeki farklılıktan kaynaklandığı belirtilmiştir. Bölgelerin toprak özellikleri istatistiksel bakımdan önemli farklılıklar göstermektedir. Ayrıca, Elazığ bölgesinin 2005 ve 2006 yıllarındaki ortalama sıcaklık değerlerinin Denizli bölgesinden yüksek olduğu rapor edilmiştir. Yüksek sıcaklık değerlerine ve gece-gündüz sıcaklık farklarının düşük olmasına bağlı olarak antosiyaninlerin sentezi azalmaktadır (Sprager vd. 2004; Mori vd. 2005).

4.6. RENKSİZ FENOL BİLEŞİKLERİ

Şaraplarda; DAD detektörde verdikleri maksimum absorbans değerlerine göre 3 farklı dalga boyunda (280, 320 ve 360 nm) toplam 25 farklı fenolik bileşik belirlenmiştir. Her bir dalga boyunda şarapları temsilen K10 örneğine ait kromatogramlar Şekil 4.2-4.4 'de gösterilmektedir. Bunların 8 adedi hidroksi benzoik asit türevi, 3 adedi flavanol, 8 adedi hidroksi sinamik asit türevi, 6 adedi de flavonol olarak sınıflandırılmıştır (Çizelge 4.5). Şarapların içerdikleri fenolik bileşik açısından beyazlar farklı bir profil izlemiştir. Beyaz şarapların hiçbirinde flavonol saptanmamıştır. Diğer fenolik bileşik gruplarında (benzoik asit türevleri, flavanoller, hidroksi sinamik asit türevleri) ise miktarları oldukça düşüktür. Hidroki benzoik asit türevi maddelerin toplamına bakıldığında, kırmızı şaraplarda bulunanların 1,5 katından fazla bir değer görülmektedir. Çizelge 4.5'e bakıldığında, 4-hidroksi benzoik asit miktarının çok yüksek çıkması toplam hidroksi benzoik asit türevi madde miktarında artışa neden olmuştur.

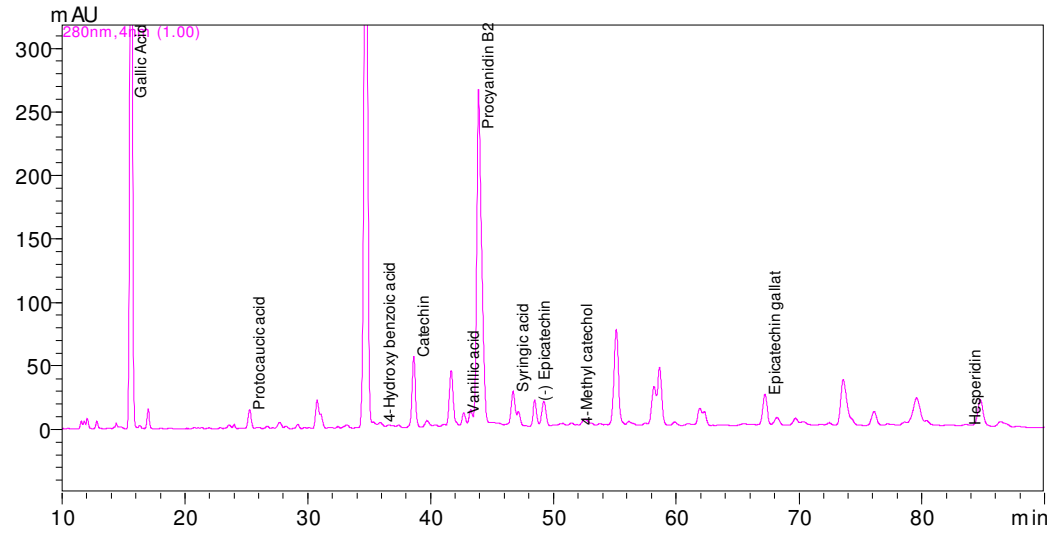
Çizelge 4.5. Kırmızı ve beyaz şaraplarda belirlenen fenol bileşikleri (mg/L)

Hidroksibenzoik asit türevleri	K5¹	K10	K15	AB1	AB2
Gallik asit	129,37±1,90a	134,91±9,81a	154,03±31,42b	1,56±0,13a	0,77±0,10b
Protokateşik asit	8,39±0,12ab	9,54±0,25a	9,30±1,76a	4,95±0,72a	2,31±0,10b
4-Hidroksi benzoik asit	8,38±3,85a	4,39±0,40b	14,80±2,25c	300,05±12,32a	365,62±7,02b
2,5-Dihidroksi benzoik asit	2,38±0,00a	2,06±0,07b	1,99±0,00b	1,85±0,23a	1,46±0,14a
Vanillik asit	2,54±1,03a	5,51±0,88a	29,85±1,16b	2,80±0,51a	1,27±0,07b
Sirinjik asit	7,30±0,06a	11,61±1,83ab	14,04±3,13b	1,50±0,62a	0,37±0,04b
4-Metil kateşol	12,85±0,15a	9,44±2,88a	16,39±0,45b	1,51±0,40a	1,07±0,04a
Epikateşin gallat	6,34±0,56a	6,11±2,22a	12,94±2,06b	0,95±0,19a	0,31±0,11b
Hesperidin	12,53±0,21a	8,71±3,02ab	16,24±1,83b	0,16±0,02a	ND ²
Toplam	190,07	192,29	269,58	315,33	373,19
Flavanoller					
Prosidanidin B2	492,75±66,96a	705,67±21,43b	713,48±32,21b	140,19±1,70a	85,00±2,32b
(+) Kateşin	55,02±18,48a	55,77±17,00a	114,51±24,70b	1,70±0,15a	0,67±0,03b
(-) Epikateşin	43,00±17,89a	53,50±8,45a	97,27±21,84b	3,25±1,14a	3,09±0,55a
Toplam	590,77	816,94	925,26	145,14	88,77
Hidroksi sinnamik asit türevleri					
t-Kaftarik asit	247,17±6,23a	258,44±33,08a	302,74±13,18b	145,21±0,58a	191,69±2,97b
Klorojenik asit	1,46±0,05a	1,54±0,00ab	1,67±0,06b	8,80±1,37a	5,79±0,23b
t-Kaffeik asit	109,11±1,91a	107,90±7,73a	114,87±2,24a	21,95±0,97a	14,69±0,57b
p-Koumarik asit	3,67±0,60a	4,01±0,21a	7,15±2,13b	3,38±0,32a	1,76±0,15b
Ferrulik asit	1,42±0,11a	1,57±0,09a	1,62±0,11a	2,51±0,05a	1,58±0,13b
Sinapik asit	4,31±0,06a	6,86±2,48a	7,50±0,82a	1,30±0,05a	1,29±0,01a
t-Resveratrol	2,55±0,03a	2,19±0,26a	2,68±0,16a	ND	ND
Toplam	369,70	382,52	438,22	183,14	216,79
Flanonoller					
Elajik asit	5,94 ±0,52a	6,77±0,62a	7,23±0,70a	ND	ND
Rutin	1,25±0,00a	0,70±0,10b	0,69±0,04b	ND	ND
Kuersetin 3-O-glukozit	28,42±0,51a	22,66±0,94b	40,20±2,49c	ND	ND
Kaemferol 3-O- glukozit	3,72±0,05a	3,88±0,70a	5,61±1,26a	ND	ND
Mirisetin	4,80±2,70a	7,39±0,55b	8,20±0,83b	ND	ND
Kuersetin	3,34±2,08a	4,70±0,26a	5,53±0,73a	ND	ND
Toplam	47,48	46,10	67,45	-	-
Toplam fenol bileşikleri	1198,03	1437,85	1700,50	643,61	678,74

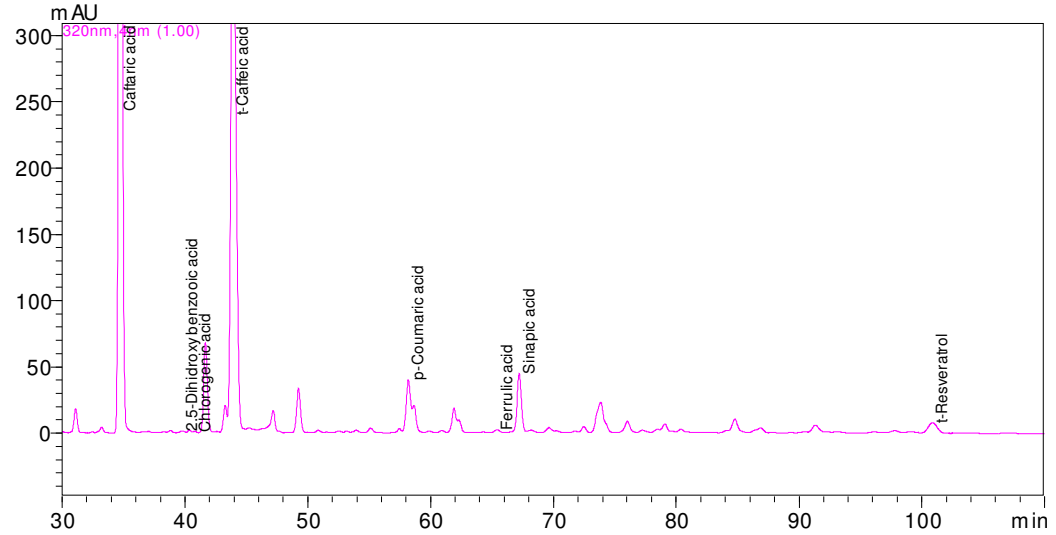
Kırmızı şaraplar kendi aralarında tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutularak istatistiksel analizleri yapılmış ve Duncan çoklu karşılaştırma testine göre gruplandırılmıştır. Beyaz şaraplar kendi aralarında t-testine tabi tutularak istatistiksel analizleri yapılmıştır. Buna göre her bir şarap çeşidi için $P<0.05$ düzeyinde önemli bulunan sonuçlar farklı harflerle gösterilmiştir.

¹: Karaoğlan üzümünden yapılan ve 5 (K5), 10 (K10) ve 15 gün (K15) maserasyona tabi tutulan şaraplar. Aşık Beyazı üzümünden yapılan sap ayrılmadan (AB1) ve sap ayrılarak (AB2) işlenen şarap örnekleri

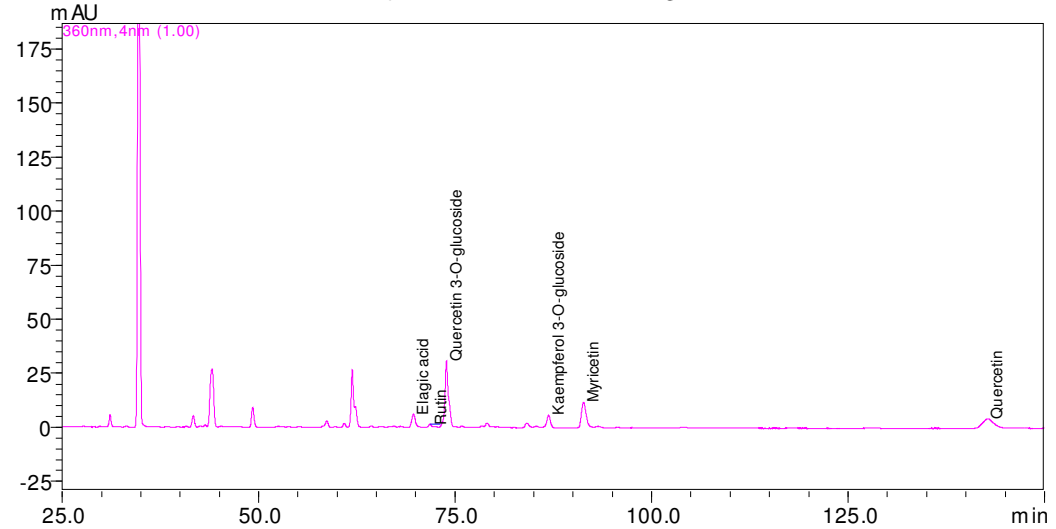
²Belirlenemedi.



Şekil 4.2. 280 nm’de belirlenen fenol bileşiklerine ait HPLC kromatogramı



Şekil 4.3. 320 nm’de belirlenen fenol bileşiklerine ait HPLC kromatogramı



Şekil 4.4. 360 nm’de belirlenen fenol bileşiklerine ait HPLC kromatogramı

Kelebek vd. (2006) alısmalarında toplam fenol konsantrasyonunu Boğazkere şarabında, Öküzgözü şarabından önemli ölçüde yüksek bulmuşlardır. Singleton ve Noble (1976), kaliteli sek kırmızı şaraplarda toplam fenol miktarının gallik asit cinsinden 1,4 g/L'den daha yüksek olması gerektiğini bildirmişlerdir. Böylece bu alısmada elde edilen sonuçlar, Li vd. (2009), ve Kelebek vd. (2006)'na ait bulgular ile Singleton ve Noble (1976)'un önerileriyle benzerlik göstermektedir.

Şaraplarda bulunan fenolik bileşiklerin içeriğini etkileyen en önemli faktörler bu bileşiklerin üzümdeki konsantrasyonu, uygulanan şarap yapım teknolojisi, kabuk ve çekirdeğin temas süresi, etil alkol konsantrasyonu, fermentasyon sıcaklığı, pres basıncı, şarabın olgunlaştırılması sırasındaki dönüşümlerdir (Uylaşer ve İnce, 2008). Üzümün yetiştirildiği bölge, toprak özellikleri ve gerçekleştirilen tarımsal faaliyetler de üzümdeki renk maddeleri ve fenol bileşimi üzerine etkilidir (Ünsal, 2007).

Budic Leto vd. (2001) Maserasyon koşullarının 'Plavac Mali' kırmızı şarabının polifenolik madde içeriğine etkisini incelemek amacıyla yaptıkları alısmada genç şarap ve olgun şaraplar kullanarak farklı maserasyon koşullarında (20 °C, 7 gün; 25°C 5, 8, 17 gün genç şaraplar; 25°C 5, 8, 17 gün 6 ay olgunlaştırılmış şarap; 25 °C 5, 8, 17 gün 14 ay olgunlaştırılmış şarap) maserasyon süresi arttıkça toplam fenolik bileşik içeriğinin arttığını saptamışlardır. Toplam fenolik bileşik içeriği genç ve olgunlaştırılmış şarap örneklerinde sırasıyla 2467 - 2723 GAE/L ve 2287-2580 GAE/L arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.

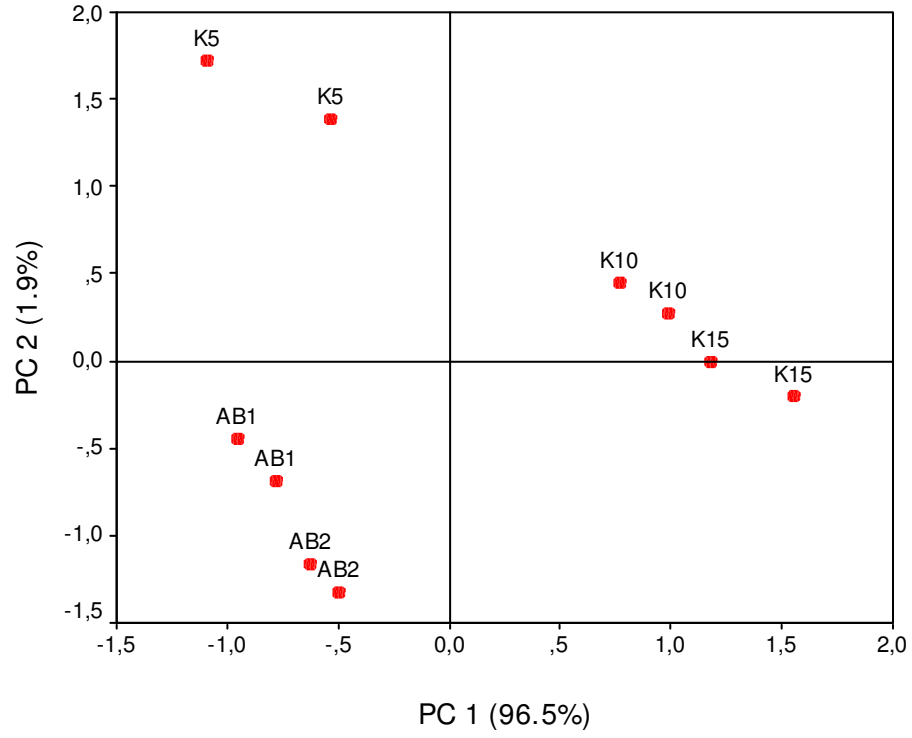
Genel olarak, şaraplarda bulunan fenolik bileşik miktarı ve çeşitliliğini değerlendirmek amacıyla, çok değişkenli istatistiksel analiz (multivariate statistical analysis) yapılmıştır. Bu kapsamda, yapılan (PCA) ve (HCA) analizlerinde beyaz şaraplar ile kırmızı şarapların tamamen ayrımı gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5). Esasen fenolik bileşikler kırmızı şaraplarda daha fazla sayıda ve yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Kırmızı şaraplarda maserasyon süresinin, kabuktan şıraya geçen fenolik bileşik konsantrasyonunda büyük önemi olduğu maserasyon süresinin arttıkça fenolik bileşik konsantrasyonunun da doğrusal olarak arttığı belirtilmektedir (Kelebek, 2009 Ricardo Da Silva vd. 1993). Kırmızı şaraplardaki fenolik bileşik çeşitliliği ve konsantrasyonunun birer fonksiyonu olarak temel bileşen analizinde şarap örnekleri farklı yerlerde konumlanmışlardır (Şekil 4.5). Farklı sürelerde cibre fermentasyonu işlemine tabi tutulan Karaoğlan kırmızı şaraplarında saptanan fenolik bileşiklerin konsantrasyonlarının farklı olduğu saptanmıştır. K5 şarabı diğer iki kırmızı Karaoğlan

şarabına göre farklı bir fenolik bileşik profili sergilemiş olup, K5'in hem PCA grafiğinde hem de HCA dendrogramında ayrıldığı görülmektedir. Hidroksi benzoik ve hidroksi sinnamik asit türevi fenolikler ile flavonoller açısından bakıldığında, K5 ve K10 şaraplarında saptanan toplam fenolik bileşik konsantrasyonunun birbirine yakın düzeyde olduğu saptanmıştır. Flavanoller açısından tüm şarapların farklı düzeylerde fenolik bileşik içerdikleri belirlenmiştir.

Saplarıyla birlikte ve saplarından ayrılarak işlenen sırasıyla AB1 ve AB2 Aşık Beyazı şaraplarında, saplarıyla birlikte işlemenin fenolik bileşik konsantrasyonunu artırdığı görülmektedir. 4-Hidroksi benzoik asidin AB2 şarabında yüksek çıkması toplam değerlerin birbirine yakın çıkmasına neden olmuştur. Ancak, fenolik bileşikler tek tek incelendiğinde, AB1 şarabında bulunan fenolik bileşiklerin birçoğunun, AB2 şaraplarında bulunanlardan daha yüksek konsantrasyonda bulunduğu görülmektedir. Yapılan istatistiksel analizde, saplarıyla birlikte işlemenin fenolik bileşik konsantrasyonunu önemli ölçüde artırdığı saptanmıştır. Temel bileşen ve kümeleme (Şekil 4.5) analizinde her iki şarapta bulunan fenolik bileşik profilinin birbirine benzer olduğu görülmüştür.

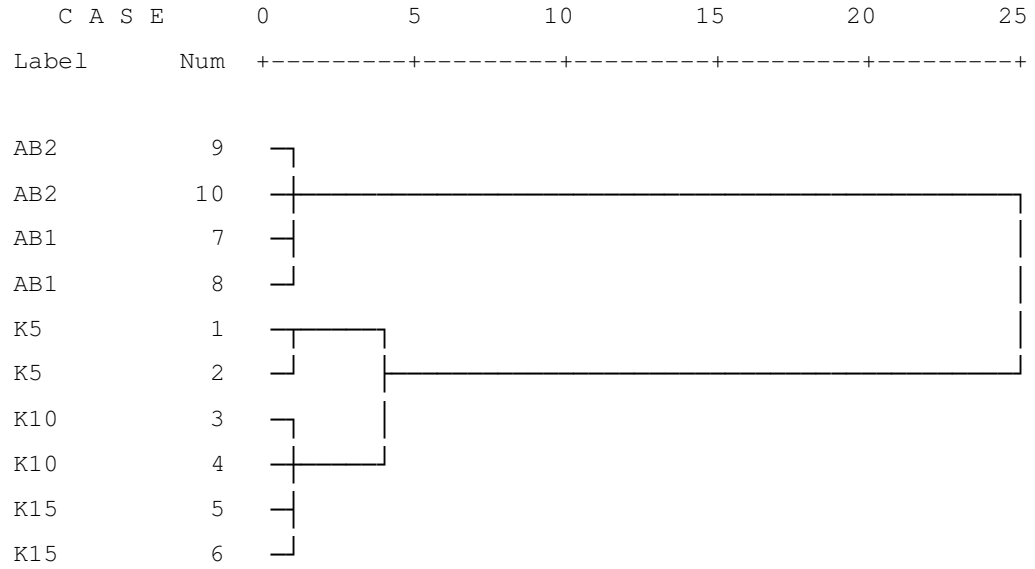
4.6.1. Hidroksi Benzoik Asit Türevleri

Şaraplarda hidroksi benzoik asit türevi maddeler olarak 9 fenol asidi belirlenmiş olup, en yüksek konsantrasyonda bulunan fenolik bileşik gallik asit olmuştur. Gallik asit konsantrasyonu en yüksek olan kırmızı şarap 15 gün maserasyona tabi tutulan K15 şarabı olmuştur. Protokateşik asit hariç bu grupta değerlendirilen tüm fenol asitlerinin konsantrasyonu maserasyonun 15. gününe kadar artış göstermiştir. Maserasyon süresince bu gruptaki tüm fenol asitlerinde meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0,05$). Ancak, söz konusu maddelerin miktarındaki önemli artışlar maserasyonun 15. gününde meydana gelmiştir. Beyaz şaraplarda gallik asit konsantrasyonu düşük bulunmuştur. Bu şaraplarda baskın fenol asidi 4-hidroksi benzoik asit olmuştur. Ancak, tüm fenol asitleri sap ayrılmadan işlenen AB1 şarabında önemli düzeyde yüksek bulunurken ($P<0,05$), 4-hidroksi benzoik asit sap ayrılarak işlenen AB2 şaraplarında yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.5). 4-Hidroksi benzoik asit hariç, diğer fenol asitlerinin üzümlerin sapından şıraya geçtiği düşünülmektedir.



Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)

Rescaled Distance Cluster Combine



Şekil 4.5. Fenol bileşiklerinin çok değişkenli istatistiksel analiz sonucu elde edilen temel bileşen PCA grafiği (üstte) ve HCA dendrogramları (altta).

Hidroksibenzoik asitler (gallik asit, protokateşik asit) temelde üzüm kabuğunda lokalize olmuşlardır. Bu nedenle üzüm kabuğunun uzaklaştırılmasına kadar daha yüksek miktarlarda bulunurlar. Fermantasyon sırasında oluşan alkol konsantrasyonuna bağlı hidroksibenzoik asitlerde azalmalar meydana gelir. Soğuk uygulaması ve durultmada benzer etkiler göstermiştir (Gil-Munoz vd. 1999).

4.6.2. Flavanoller

Şaraplarda belirlenen flavanoller kapsamında; prosiyanidin B2, kateşin ve epikateşin olmak üzere 3 farklı flavanol belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Flavanoller tüm fenolik bileşik grubu içerisinde kırmızı şaraplarda, flavanol çeşitliliği az olmasına karşın, en fazla miktarda belirlenen grubu oluşturmuştur. Flavanollerden prosiyanidin B2 kırmızı şaraplarda 492,75–713,48 mg/L arasında beyaz şaraplarda ise 85,00–140,19 mg/L arasında belirlenmiştir. Kırmızı şaraplarda prosiyanidin B2 miktarı maserasyon süresi ile paralel olarak artarken, beyaz şaraplarda saplarıyla birlikte işleme prosiyanidin B2 miktarının önemli düzeyde artmasına neden olmuştur ($P<0,05$). Prosiyanidin B2 saplarıyla birlikte işlenen AB1 şarabında 140,19 mg/L düzeyinde, saplarından ayrılarak işlenen AB2 şarabında ise 85,00 mg/L düzeyinde bulunmuştur ve saplarla birlikte işlemenin prosiyanidin miktarında önemli artışa neden olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$). Kırmızı şaraplarda kateşin ve epikateşin K5 ve K10 şaraplarında yaklaşık 50 mg/L düzeyinde bulunurken, K15 şaraplarında her ikisinin miktarında da önemli artışlar olmuştur. Kateşin ve epikateşin beyaz şaraplarda çok düşük miktarlarda (<5 mg/L) bulunmuştur.

4.6.3. Hidroksi Sinnamik Asit Türevleri

Hidroksi sinnamik asit türevi olarak toplam 7 farklı fenolik bileşik belirlenmiş olup, miktarı en yüksek olanların hem kırmızı hem de beyaz şaraplarda kaftarik asit ve kafeik asit olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Kırmızı şaraplarda cibre fermantasyonu işleminin ferulik ve sinapik asitler ile t-resveratrol miktarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı ancak, diğer fenol asitlerinin miktarında önemli ölçüde artışa neden olduğu saptanmıştır ($P<0,05$). Beyaz şaraplarda t-resveratrol hariç diğer tüm fenolik bileşikler belirlenmiş, ancak düşük konsantrasyonlarda oldukları saptanmıştır. Beyaz şaraplarda saplarıyla birlikte işlemenin kaftarik ve sinapik asit hariç diğer tüm hidroksi sinnamik asit türevi fenol asitlerinin miktarını önemli düzeyde artırdığı saptanmıştır

($P<0,05$). Ancak, kaftarik asidin sapları ayrılarak işlem gören AB2 şaraplarında daha yüksek çıktığı belirlenmiştir. Hidroksisinnamik asitler (hidroksi sinnamik asit türevi, klorojenik asit, parakumarik asit, ferulik asit) maksimum değeri sap uzaklaşmadan göstermişlerdir. Hidroksisinnamik asitler taze sıkılmış üzüm suyunda yüksek miktardadır (Wrolstad vd. 2005). Tüm şaraplarda baskın olan fenol asitleri trans kaftarik ve trans kaffeik asitlerdir. Kaftarik asit, kafeik asit ile tartarik asidin esterleşmesiyle oluşan fenol asididir. Kaftarik asit, üzümün sap, çöp, kabuk ve pulp kısımlarında bulunmasına rağmen, çekirdek kısmında bulunmamaktadır. Bu bileşiklerin miktarları artan cibre fermantasyonuna bağlı olarak artış göstermiştir.

Gómez-Plaza vd. (2002) farklı cibre fermantasyonu sürelerinin fenol bileşikleri üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada, 4, 5 ve 10 günlük süreler için, kaftarik asitin miktarını sırasıyla 114.3, 126.7 ve 141.4 mg/L olarak belirlemişlerdir.

Çalışmada 5, 10, 15 günlük fermantasyon süreleri için K5, K10, K15 şarap örneklerinde kaftarik asit miktarı 247.17mg/L, 258.44mg/L, 302.74mg/L olarak saptanmıştır.

4.6.4. Flavonoller

Flavonoller beyaz şaraplarda saptanamamış, kırmızı şaraplarda ise miktarı fenol asitlerine ve flavanollere göre düşük düzeyde kalmıştır (Çizelge 4.5). Kırmızı şaraplarda flavonol miktarları cibre fermantasyonu süresine bağlı olarak artmış ancak en yüksek artışın 15. günde olduğu saptanmıştır. Kırmızı şaraplarda belirlenen flavonollerden kuersetin 3-glukozidin baskın olduğu ve miktarının maserasyon süresine paralel olarak önemli ölçüde arttığı anlaşılmaktadır ($P<0,05$). Kuersetin, kaemferol 3-glukozid ve elajik asit maserasyon süresince artış göstermiş ancak bu artışın önemli olmadığı saptanmıştır ($P>0,05$). Rutin 5 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan şarapta 1,25 mg/L düzeyinde saptanırken, maserasyon süresi ile miktarı azalmış, 15 gün maserasyona tabi tutulan K15 şaraplarındaki miktarı 0,69 mg/L olarak saptanmıştır.

4.7. ORGANİK ASİTLER

Şaraplarda ve üzümlerde organik asitlerden tartarik asit, malik asit en önemli asitler olup ayrıca sitrik asit, oksalik asit ve süksinik asit bulunmaktadır (Güven, 2008). Süksinik asit maya metabolizması sonrası oluşur, bu nedenle fermantasyon sonrası şarapta bulunmaktadır (Anonim, 2009). Şaraplarda 3-14 g/L arasında organik asit

bulunabilir (Güven, 2008). Bu değer, Türkiye’de ortalama 5 g/L düzeyindedir (Aktan ve Kalkan 2000). Asitler şaraba dolgunluk ve tazelik verir; çok az olduklarında tat yavan, fazla olduklarında tat çok sert olarak algılanır. Organik asitler aynı zamanda patojen mikroorganizmaların gelişmesini önler. Kırmızı şarap yapımında cibre fermantasyonu sırasında renk maddelerinin çözünmesini kolaylaştırırlar ve rengin daha canlı olmasını sağlarlar (Canbaş, 1992). Şarapta yeterli miktarda tartarik asit bulunması, şarabın tat ve aromasını geliştirir. Aynı zamanda; şarap asiditesinin oluşmasında ve şarabın kararlılığının sağlanmasında da büyük öneme sahiptirler (Lamikanra, 1997).

K10 kodlu kırmızı Karaoğlan şaraplarında yapılan organik asitlere (Şekil 4.6), ait bir HPLC kromatogram örneği verilmiştir. Şaraplarda bulunan organik asitler sitrik, tartarik, malik ve süksinik asitlerdir (Çizelge 4.6). Genel olarak, şaraplarda belirlenen baskın organik asit tartarik asit olmuştur ve bunun üzümden ileri geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.6. Kırmızı ve beyaz şarapların organik asit (mg/L) miktarları

Parametreler	K5 ²	K10	K15	AB1	AB2
Sitrik asit	1393,98±77,47a	773,65±20,35b	ND ^b	219,25±17,79a	73,14±14,65b
Tartarik asit	3623,69±433,49a	4231,66±222,67b	3343,36±404,72a	3953,22±233,77a	2821,13±53,89b
Malik asit	392,36±4,84a	692,29±1,27b	435,33±17,94a	1484,17±85,64a	670,19±8,20b
Süksinik asit	565,94±36,01a	945,69±7,24b	579,80±227,65a	58,89±2,84a	650,43±15,34b
Topl. org. asit	5975,97	6643,29	4358,49	5715,53	4214,89

¹ Kırmızı şaraplar kendi aralarında tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutularak istatistiksel analizleri yapılmış ve Duncan çoklu karşılaştırma testine göre gruplandırılmıştır. Beyaz şaraplar kendi aralarında t-testine tabi tutularak istatistiksel analizleri yapılmıştır. Buna göre her bir şarap çeşidi için $P<0.05$ düzeyinde önemli bulunan sonuçlar farklı harflerle gösterilmiştir.

²: Karaoğlan üzümlerinden yapılan ve 5 (K5), 10 (K10) ve 15 gün (K15) cibre fermantasyonuna tabi tutulan şaraplar. Aşık Beyazı üzümlerinden yapılan sap arımadan (AB1) ve sap ayrılarak (AB2) işlenen şarap örnekleri

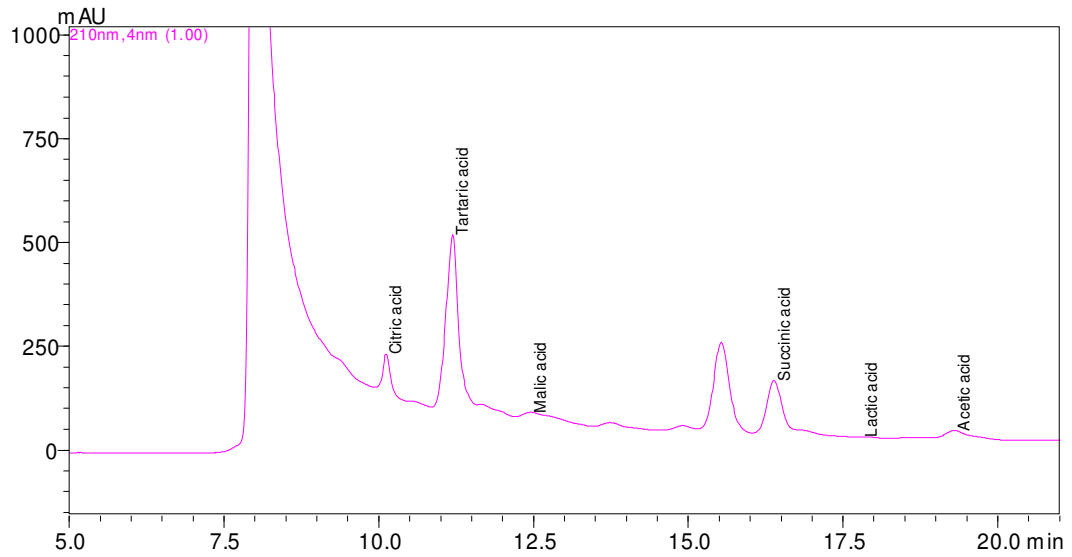
Kırmızı şaraplarda en yüksek konsantrasyonda organik asit 10 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K10 şarabında belirlenirken, beyaz şaraplarda sap ayırmadan işlenen AB1 şaraplarında bulunmuştur. Toplam organik asit konsantrasyonuna bakıldığında, K5 ve K15 şarapları birbirine yakın düzeylerde organik asit içerirken K10 şarabının daha fazla toplam organik asit içerdiği belirlenmiştir.

Kırmızı şaraplarda en yüksek konsantrasyonda bulunan organik asit tartarik asit olmuştur ve kırmızı şaraplardaki miktarı 3343,36–4231,66 mg/L arasında değişmiştir. En fazla K10 kodlu şarapta bulunmuş ve kırmızı şarapların içerdikleri tartarik asit konsantrasyonları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($P<0,05$). 5

gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K5 şarabı ile 15 gün tabi tutulan K15 şarabında birbirine yakın düzeyde tartarik asit bulunmuştur (Çizelge 4.6).

Beyaz şaraplarda da en fazla bulunan organik asit tartarik asit olmuştur ve saplarıyla birlikte işlenen AB1 şarabındaki tartarik asit miktarı sap ayrılarak işlenen AB2 şarabına göre daha yüksek bulunmuştur. Tartarik asit, üzüm şarabı için karakteristik olup, diğer meyve şaraplarında bulunmamaktadır.

Şıradan şaraba geçen şarap asidi, şırada daha fazla iken fermantasyondan sonra alkolün ve soğukta dinlendirmenin etkisi ile bu asidin ekşi tuzu olan şarap taşının önemli bir kısmı kristalleşerek erimez bir halde dibe çöker ve şaraptan ayrılır. Şarapta tartarik asitin miktarı; yıla, üzüm çeşidine, şarabın alkol derecesine ve aynı zamanda olgunlaştırma ve dinlendirme şekline ve karakterine göre değişir (Akman 1951).



Şekil 4.6. K10 şarabında belirlenen organik asitlere ait HPLC kromatogramı

Sitrik asit, K5 ve K10 şaraplarında sırasıyla, 1393,98 ve 773,65 mg/L düzeyinde bulunurken, K15 şaraplarında saptanamamıştır. Beyaz şaraplarda AB1 şarabının AB2 şarabından daha fazla sitrik asit içerdiği görülmektedir (Çizelge 4.6). K5 ve K15 şaraplarında yaklaşık 400 mg/L malik asit bulunurken, K10 şarabında bu değerin 700 mg/L'ye yakın olduğu görülmektedir. Süksinik asidin de yine K10 kodlu şarapta daha fazla bulunduğu ve bu farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$). Malik asit AB1 beyaz şarabında daha yüksek konsantrasyonda bulunurken, süksinik asidin AB2 şarabında daha yüksek olduğu saptanmıştır. Süksinik asit

miktarlarında saplarıyla birlikte veya saplarından ayrılarak işlemenin anlamlı bir etkisinin olmadığı ortaya çıkmıştır.

Ribéreau-Gayon vd. (2000), üzümlerdeki malik asit miktarının kuzey ülkelerinde 4-6,5 g/L ve güney ülkelerinde ise 1-2 g/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Şaraplık siyah üzümlerde, malik asit miktarının az olması tercih edilen bir özelliktir. Ribéreau-Gayon vd. (2000) üzümlerdeki tartarik asit miktarının kuzey ülkelerinde 6 g/L'nin üzerinde ve güney ülkelerinde ise 2-3 g/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Tartarik asit ya serbest halde veya çözünemeyen potasyum bitartarat halinde üzümün epiderm hücrelerinde bulunmaktadır (Özkaya, 1988).

Zatou vd. (2004) Yunan beyaz şaraplarında yaptıkları organik asitlerde tartarik asit miktarını 0,872–3,77g/L; malik asit miktarını 0,686 g/L–1,39 g/L; sitrik asit miktarını 0,230–0,409g/L ve süksinik asit miktarını 0,161–0,333 g/L olduğunu saptamışlardır.

4.8. ŞARAPLARDA BELİRLenen AROMA MADDELERİ

Aşık Beyazı ve Karaoğlan üzümlerinden elde edilen şaraplarda hem serbest hem de bağlı aroma maddeleri gaz kromatografisine bağlı kütle spektroskopisi (GC-MS) yöntemiyle belirlenmiştir. Serbest halde bulunan aroma maddelerinin büyük bir kısmını yüksek alkoller (29) ve esterler (23) oluştururken, bunun dışında ketonlar (3), aldehitler (1), uçucu asitler (8), laktonlar (2), fenoller (2), terpenler (1) ve hidrokarbonlar (5) serbest aromaya katkı sağlayan unsurlar arasında yer almıştır. Toplam olarak 74 adet serbest aroma maddesinin belirlendiği şarap örneklerinde, kırmızı şarapların üretimi sırasında uygulanan cibre fermantasyonu işlemi ile beyaz şarapların üretimi sırasında uygulanan saplarıyla birlikte ve saplarından ayırarak sıkma işleminin, serbest aroma profiline önemli düzeyde etkilerinin olduğu yapılan çok değişkenli istatistiksel analizlerle (PCA ve HCA) ortaya konulmaya çalışılmıştır. Şaraplarda, toplam 24 adet bağlı aroma maddesi belirlenmiş olup, bunların da büyük kısmını yüksek alkoller (15) oluşturmuştur. Bunların dışında, asit (3), ester (1), keton (3) ve terpen (2) bileşikler de belirlenmiştir. Şekil 4.7 ve 4.8’de K10 kırmızı Karaoğlan ve AB1 Aşık Beyazı şaraplarının serbest aroma maddelerinin analizine ait birer kromatogram örneği verilmiştir.

4.8.1. Serbest Aroma Maddeleri

4.8.1.1. Yüksek Alkoller

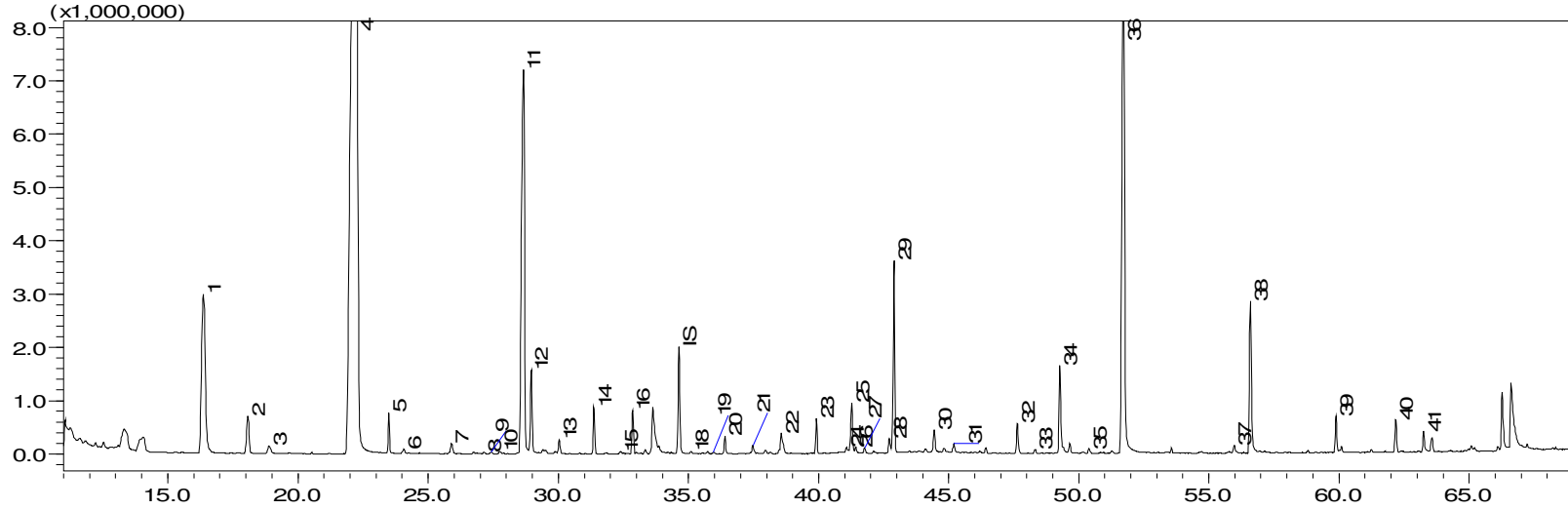
Serbest halde bulunan yüksek alkollerin, şaraplarda hem kalitatif hem de kantitatif olarak en yüksek düzeydeki aroma maddeleri olduğu saptanmıştır. Şaraplarda toplam 29 adet yüksek alkol belirlenmiş olup, K5’te 17, K10’da 14, K15’te 20, AB1’de 15 ve AB2’de 13 adet yüksek alkol şeklinde saptanmıştır (Çizelge 4.8). Genel olarak, şarap örneklerinde en fazla bulunan yüksek alkollerin, 2-metil-1-propanol, izoamil alkol, 1-hekzanol ve feniletil alkol olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.8). Yüksek alkollere, farklı üzümlerden yapılan bir çok şarap çeşidinde de [Kalecik karası (Selli vd. 2004; Sincar, 2010)], Merlot ve Cabernet sauvignon (Kotseridis vd. 2000)] rastlamak mümkündür. Şaraplarda yüksek konsantrasyonda bulunan 1-hekzanol bileşiğinin üzümlerin lipoksijenaz enzimi aktivitesi sonucu veya şıranın havayla teması sonucu oluştuğu ileri sürülmektedir (Rocha vd. 2004). Toplam yüksek alkol konsantrasyonunun en yüksek olduğu (27274,88 µg/L) şarap 5 gün süre ile cibre fermantasyonuna tabi tutulan K5 şarabı olmuştur ve bunu beyaz şaraplar izlemiştir (AB1 20841,67 µg/L, AB2

20412,66 µg/L). K5 örneğinde toplam yüksek alkol konsantrasyonunu yükselten en büyük etken, izoamil alkol konsantrasyonunun yüksek (18584,06 µg/L) çıkmasıdır. K15 şarabında tespit edilen izoamil alkol miktarı K5 şarabının yarısı olmuştur. K5 şarabında toplam yüksek alkol konsantrasyonunu etkileyen diğer bir bileşen de yüksek miktarda bulunan feniletil alkol olup, miktarı 6137,61 µg/L olarak tespit edilmiştir. Feniletil alkol konsantrasyonu diğer iki kırmızı şarapta (K10 ve K15) daha düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur, ancak beyaz şaraplardaki (AB1 ve AB2) değerler, K5 şarabında bulunan değerlere yakın bulunmuştur. Feniletil alkolün şaraplara çiçeğimsi gül kokusu, izoamil alkolün meyvemsi koku verdiği belirtilmektedir (Selli vd. 2004).

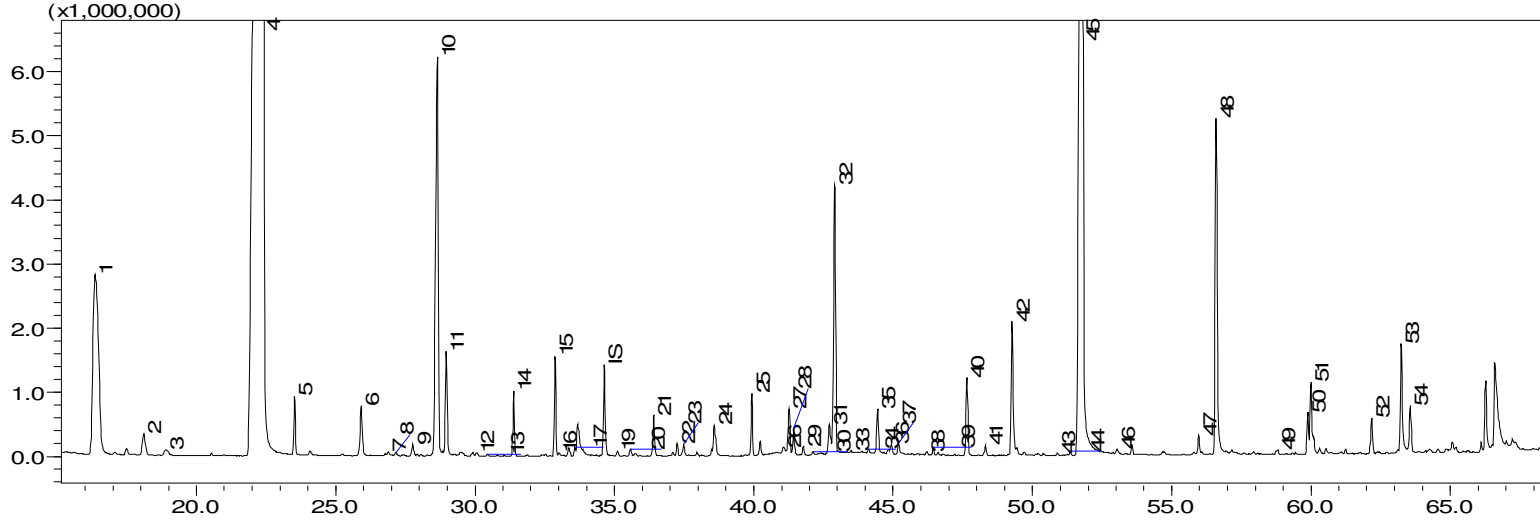
Serbest halde bulunan yüksek alkollerin, şaraplarda bulunan en baskın aroma bileşenleri oldukları belirtilmiştir. Yüksek alkol konsantrasyonunun 300 mg/L altında olduğunda şaraba istenen aromayı kattığı, ancak 400 mg/L üzerinde olduğunda kalite üzerine negatif etki yarattığı saptanmıştır (Ebeler vd., 2000; Rapp ve Mandery, 1986).

Çoğunlukla fuzel yağları adı altında toplanan yüksek alkoller, aminoasitlerden meydana gelmektedir. Şarap mayaları, büyük bir kısmı proteinlerden ibaret olan plazmalarını yapmak için sıradaki aminoasitleri kendi amidaz enzimleriyle parçalarken, yüksek alkoller oluşmaktadır. Yüksek alkollerin en büyük kısmını amilalkol oluşturmakta, bunu propil ve butilalkoller izlemektedir. Şaraplardaki buke maddelerinin oluşumunda yüksek alkollerin rol oynadığı bildirilmektedir (Güven, 2008).

Kırmızı şaraplarda bulunan yüksek alkol çeşitliliği ile beyaz şaraplarda saptanan yüksek alkol çeşitliliği arasında farklılıklar bulunmuştur. Örnek olarak, 1-pentanol, 3-etil-4-metil-1-pentanol ve benzil alkol her üç kırmızı şarapta bulunurken, beyaz şaraplarda bu alkollerin hiç biri belirlenememiştir. Benzer şekilde; 2-etil-1-hekzanol, 3-(metiltio) propanol ve behenik alkol sadece AB1 kodlu beyaz şaraplarda, 2-dekanol sadece AB2 kodlu beyaz şaraplarda saptanmış, kırmızı şaraplarda saptanamamıştır.



Şekil 4.7. K10 şarabında serbest aroma maddeleri analizine ait GC-MS kromatogramı (1: 2-metil-1-propanol, 2: izoamil asetat, 3: 1-butanol, 4: izoamil alkol, 5: etil hekzanoat, 6: 1-pentanol, 7: 3-hidroksi-2-butanon, 8: 4-metil-1-pentanol, 9: 2,3-butanediol, 10: 3-etil-1-butanol, 11: etil laktat, 12: 1-hekzanol, 13: 3-etoksi-1-propanol, 14: tetradekan, 15: 3-metil-2-butanol, 16: etil oktanoat, IS: 4-nonanol (iç standart), 18: 2-etil-1-hekzanol, 19: 3-etil-4-metil-1-pentanol, 20: etil 3-hidroksibutanoat, 21: etil 2-hidroksi-4-metilpentanoat, 22: izopenil metoksiasetat, 23: hegzadekan, 24: butanoik asit, 25: gamma-butirolakton, 26: etil dekanat, 27: 1-hekzadesen, 28: 3-metilbutanoik asit, 29: dietil süksinat, 30: 3-(metiltio)-1-propanol, 31: etil asetat, 32: etil 4-hidroksibutanoat, 33: feniletıl asetat, 34: hekzanoik asit, 35: benzil alkol, 36: feniletıl alkol, 37: dietil hidroksibutanedioat, 38: oktanoik asit, 39: dietil 2-hidroksipentanedioat, 40: 5-hidroksimetil-dihidro-furan-2-on, 41: dekanok asit)



Şekil 4.8 AB1 şarabında serbest aroma maddeleri analizine ait GC-MS kromatogramı (1: 2-Metil-1-propanol, 2: İzoamil asetat, 3: 1-Butanol, 4: İzoamil alkol, 5: Etil hekzanoat, 6: 3-Hidroksi-2-butanon, 7: 2-Etil-1-butanol, 8: 4-Metil-1-pentanol, 9: 3-Etil-1-butanol, 10: Etil laktat, 11: 1-Hekzanol, 12: 3-Etoksi-1-propanol, 13: 3-Hekzen-1-ol, 14: Tetradekan, 15: Etil oktanoat, 16: p-simen, 17: 1-Heptanol, IS: 4-nonanol (iç standart), 19: 2-Etil-1-hekzanol, 20: cis-5-hidroksi-2-metil-1,3-dioksan, 21: Etil 3-hidroksibutanoat, 22: Etil nonanoat, 23: Etil 2-hidroksi-4-metilpentanoat, 24: Izopentil metoksiasetat, 25: Hekzadekan, 26: Butanoik asit, 27: gamma-butirolakton, 28: Etil dekanoat, 29: 1-Hekzadesen, 30: 1-Nonanol, 31: 3-Metilbutanoik asit, 32: Butanedioik asit dietil ester, 33: 2-Metil-5-hekzanol, 34: 6-Metil-2-heptanol, 35: 3-(Metiltio)propanol, 36: gamma-etoksibutirolakton, 37: Etil asetat, 38: Sitronellol, 39: 3-Metilheptadekan, 40: etil 4-hidroksibutanoat, 41: Fenietil asetat, 42: Hekzanoik asit, 43: Etil 3-hidroksihekzanoat, 44: etil 3-metilbuil butanedioat, 45: Feniletıl alkol, 46: Heptanoik asit, 47: dietil hidroksibutanedioat, 48: Oktanoik Asit, 49: Behenik alkol, 50: dietil 2-hidroksipentanedioat, 51: Nonanoik asit, 52: 5-hidroksimetil-dihidro-furan-2-on, 53: Dekanoik asit, 54: etil 2-hidroksi-3-fenilpropanoat)

4.8.1.2. Esterler

Esterler, alkol fermentasyonu sırasında oluşan bileşiklerdir (Rocha vd. 2004; Callejon vd. 2010). Esterlerin şaraplara meyvemsi ve çiçeğimsi aroma verdikleri için önemli aroma unsuru oldukları vurgulanmaktadır (Sincar, 2010). Beyaz ve kırmızı şaraplarda toplam 23 farklı ester saptanmış olup, izoamil asetat, etil hekzanoat, etil laktat, etil oktanoat, dietil süksinat ve etil-4-hidroksibutanoat en yüksek konsantrasyonda saptanan esterler olmuşlardır (Çizelge 4.8). Dietil süksinat özellikle kırmızı şarap örneklerinde yüksek miktarlarda belirlenmiş olup, malolaktik fermentasyon sırasında üretildiği bildirilmiştir (Gil vd. 2006). Etiévant (1991), şarap aromasına en fazla katkıda bulunan esterin izoamil asetat olduğunu belirtmiştir. Ribereau-Gayon (1975) ise esterler arasında etil asetatın şarap aromasında önemli rol oynadığını, bu esterlerin 50-80 mg/L arasındaki miktarlarda şarap aromasına katkıda bulunduğunu ancak 160 mg/L' den daha yüksek düzeylerde ise aroma üzerinde olumsuz bir etki yaptığını bildirmiştir (Cabaroğlu, 1995). Etiévant (1991) ise 50 mg/L' nin altında bulunduğu aromaya katkıda bulunmadığını belirtmiştir.

Çizelge 4.7. Beyaz şaraplarda bulunan bazı esterler ve algılanma eşikleri (Etiévant, 1991; Cabaroğlu, 1995; Erten, 1997).

Esterler	Miktar (µg/L)	Algılanma Eşiği (µg/L)
İzoamil asetat	0-16	1
Etil asetat	0.15-150	12.27
Etil format	0-4.3	155.20
Etil propanoat	0-0.9	1.84
Etil pentanoat	1.3	0.01
Etil hekzanoat	0.03-1.3	0.08
Etil oktanoat	0.05-2.3	0.58
Etil dekanat	0-2.1	0.51
Bütil asetat	iz-0.02	1.83
Hekzil asetat	0-3.6	0.67
2-Feniletıl asetat	0-18.5	1.80
Etil sinnemat	0.06	0.048
Etil laktat	0.17-378	150
Etil bütanoat	0.01-1.2	0.4

Etiévant (1991), beyaz şaraplarda belirlenen bazı esterlerin miktarları ve algılanma eşikleri hakkında bilgi vermiş (Çizelge 4.7) ve genç şarapların aromasıyla etil hekzanoat, oktanoat, dekanat, 3-metil bütil asetat, hekzil asetat ve 2-fenil etil asetat arasında pozitif bir ilişki bulunduğunu bildirmiştir.

Selli vd. (2004), Bornova Misket şarabının kabuki temas süresinin (15 ° C, 6 ve 12 saat) aroma bileşenlerine etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada kabuk temas süresi arttıkça izoamil asetat, etil hekzanoat, etil oktanoat, etil laktat, dietil süksinat ve etil-4-hidroksi butanoatı içeren ester konsantrasyonunda önemli artışlar gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Falque ve Fernandez (1996), Cabaroğlu ve Canbaş (2001) çalışmalarında benzer sonuçları bulmuşlardır. Etil laktat Bornova Misket şarabında en çok bulunan esterdir (Selli vd. 2004). Henick (1993), etil laktatın oluşumunun malolaktik fermentasyona bağlı olduğunu belirtmiştir. Fakat, Türkiye'de beyaz şaraplarda malolaktik fermentasyon uygulanmamaktadır. Bu maddelerin mayalar tarafından alkol fermentasyonu süresince üretildikleri tespit edilmiştir (Antonelli vd. 1999). Ayrıca aynı çalışmada koku aktivite değerlerine bağlı olarak etil hekzanoatın olgun muz, etil butanoatın ananas, izoamil asetatın muz, 2-fenil etil asetatın meyve reçeli gibi tipik aromalar kattığı belirtilmiştir.

Gonzales-Vinas vd. (1996), genç beyaz şarabın meyvemsi aromasının elde edildiği üzümün (özellikle içerdiği terpenler olmak üzere) kimyasal bileşimine ve fermentasyon sırasında oluşan asetatlara, mono ve dikarboksilik asit esterlerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Öte yandan araştırmacılar taze ve meyvemsi aromayı sağlayan asetat esterleri (2-fenil etil asetat, izopentil asetat vb.)'nin miktarının şarapların depolama süresine bağlı olarak azaldığını bildirmişlerdir. Perez-Coello vd. (1999), şişelenmiş beyaz şaraplarda depolanma süresine bağlı olarak hekzil asetat, izoamil asetat ve 2-fenil asetat miktarlarının azaldığını buna karşın, dietil süksinat, dietil malat ve dietil glutarat gibi dikarboksilik asidin etil esterleri miktarlarının arttığını bildirmişlerdir.

Toplam olarak, en yüksek ester konsantrasyonu K5 şarabında saptanmıştır (5598,47 µg/L), bunu K15 şarabı (3448,27 µg/L) izlemiştir. Kırmızı şaraplarda belirlenen ester konsantrasyonu, beyaz şaraplara oranla daha yüksek bulunmuştur. K5 ve K15 şaraplarında 15 farklı ester, K10 şarabında 14 farklı ester bulunmuştur. Toplam ester konsantrasyonları bakımından farklı maserasyon uygulamasının bir etkisinin olmadığı görülmektedir ($p>0,05$). Beyaz şaraplarda, saplı olarak işlenen AB1 şarabında 18 farklı ester bileşiği belirlenmiş olup, toplamda kırmızı şaraplarda bulunan değerlere

yakın (3850,35 µg/L) düzeyde ester saptanmıştır. Ancak, sap ayrılarak işlenen AB2 şarabında 11 farklı ester belirlenmiş olup, toplam miktarı 1048,36 µg/L'dir. Kırmızı ve beyaz şaraplarda belirlenen miktarı en yüksek olan ester bileşiği etil laktattır. Beyaz şaraplarda sap ayrılmadan işlenen AB1 şarabındaki etil laktat miktarı saplarından ayrılarak işlenen AB2 şarabına göre daha fazla bulunmuştur. AB1 ve AB2 şaraplarında malolaktik fermantasyon gerçekleşmediğinden etil laktat oluşumunun mayalar tarafından alkol fermantasyonu süresince gerçekleştiği düşünülmektedir.

Ester bileşikleri açısından kırmızı şaraplar ve beyaz şaraplar arasında sadece toplam ester miktarı bakımından farklılık bulunmamış, aynı zamanda bazı ester çeşitlerinin sadece beyaz şaraplarda ya da sadece kırmızı şaraplarda saptandığı görülmüştür (Çizelge 4.8).

4.8.1.3. Aldehitler ve Ketonlar

Aldehit ve ketonları içeren karbonil bileşikleri, fermantasyon sırasında oluşan en uçucu bileşiklerdir ve belirli miktarda bulundukları zaman alkollü içkilerde önemli aroma bileşenleridir (Berry ve Watson, 1987; Nurgel, 2000). Fermantasyon sırasında şekerin mayalar tarafından parçalanması sonucunda açığa çıkan başlıca karbonil bileşiği asetaldehittir ve şaraptaki toplam aldehitlerin %90'ını oluşturur. Şaraplarda bulunan asetaldehit miktarının genellikle 13-75 mg/L arasında olduğu belirtilmektedir. Aldehitlerin şaraptaki konsantrasyonları mayanın metabolizmasına ve özellikle pirüvat dekarboksilaz aktivitesine bağlıdır. Maya ırkı, fermantasyon sıcaklığı, pH ve oksijen aldehit oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerdir (Etiévant, 1991; Cabaroglu, 1995).

Şaraplarda belirlenen aldehit ve keton sayısı oldukça sınırlı düzeydedir (Çizelge 4.8). Aldehit olarak, sadece bir şarap örneğinde (K5) nonanal bulunmuş olup, miktarı 7,19 µg/L düzeyindedir. 3-Hidroksi-2-butanon (asetoin) ve 2,6-dimetil-4-heptanon şaraplarda bulunan keton bileşikleri olup; alkolik veya malolaktik fermantasyon sırasında, ya da diasetilin redüksiyonuyla oluştuğu belirtilmektedir (Gil vd. 2006). Malolaktik fermantasyon prosesi nedeniyle kırmızı şaraplarda daha yüksek beklenen asetoin, diğer metabolik yollarla da oluştuğu için beyaz şaraplarda da yüksek çıkabilmektedir. Kırmızı şaraplarda cibre fermantasyonu süresi uzadıkça asetoin konsantrasyonunun düşmesi, oluşan ürünün parçalanarak diğer karbonil bileşiklerine (2,3 bütandiol gibi) dönüşmesinden kaynaklanabilir.

Çizelge 4.8 Şaraplarda belirlenen serbest aroma maddeleri (µg/L)

Alkoller	RT ^c	K5	K10	K15	AB1	AB2
2-Metil-1-propanol	1089	1822,08±64,56	763,55±40,56	1080,24±25,60	1485,76±66,03	1054,05±34,33
1-Butanol	1141	61,49±1,52	21,18±2,60	53,50±4,79	34,42±2,99	23,24±3,10
Izoamil alkol (3-metil-1butanol)	1207	18584,06±396,72	5854,50±76,31	9754,92±64,35	13634,82±516,89	13536,46±357,91
1-Pentanol	1247	27,00±0,76	11,21±1,72	21,57±2,71	ND ^b	ND
2-Etil-1-butanol	1305	ND	ND	6,34±0,62	8,77±0,78	ND
4-Metil-1-pentanol	1310	11,26±1,09	3,18±0,09	7,13±0,58	9,19±1,12	8,64±0,60
2,3-Butandiol	1317	ND	5,88±1,09	ND	ND	ND
Z-2-pentenol	1315	ND	ND	8,12±0,17	ND	ND
3-Etil-1-butanol	1323	19,75±1,00	7,74±0,49	12,01±0,95	33,81±2,92	26,28±2,25
1-Hekzanol	1349	449,62±3,22	197,92±3,49	375,55±7,05	217,37±75,94	101,71±4,17
E-3-Hekzenol	1360	ND	ND	15,25±1,69	ND	ND
3-Etoksi-1-propanol	1373	36,10±0,80	26,81±1,18	26,36±1,82	7,68±0,43	32,56±1,26
3-Hekzen-1-ol	1382	ND	ND	5,32±0,65	4,26±0,39	4,73±0,48
1-Hekzen-3-ol	1413	5,28±0,10	ND	2,12±0,26	ND	3,81±0,34
3-Metil-2-butanol	1425	ND	5,88±0,63	ND	ND	0,00
2-Etil-1-hexanol	1487	ND	ND	ND	12,84±0,73	ND
3-Etil-4-metil-1-pentanol	1507	11,23±0,51	3,92±0,10	11,36±1,51	ND	ND
1-Heptanol	1452	19,07±0,72	ND	ND	18,71±0,54	ND
6-Metil-1-heptanol	1555	17,95±0,15	ND	ND	ND	5,16±0,220
1-Nonanol	1658	ND	ND	9,01±1,21	ND	ND
2-Metil-5-hekzanol	1692	ND	ND	3,58±0,62	ND	ND
6-Metil-2-heptanol	1709	ND	ND	12,37±1,38	ND	ND
3-(Metiltio)propanol	1717	70,80±2,57	57,341±1,54	31,73±2,56	124,29±3,50	38,23±1,16
2-Dekanol	1728	ND	ND	ND	ND	15,20±0,33
Sitronellol	1764	11,51±0,82	ND	ND	7,18±0,57	ND
Benzil alkol	1880	37,86±1,58	11,68±1,09	25,40±1,61	ND	ND
Feniletik alkol	1916	6137,61±89,15	1872,79±38,93	2536,77±71,80	5419,9±52,28	5454,13±75,95
Behenik alkol	2132	ND	ND	ND	15,08±1,07	ND
2,2-Dimetiloktanol	2209	21,22±0,76	ND	ND	ND	ND
Toplam		27274,88	8848,51	13982,65	20841,67	20412,66

^b Belirlenemedi. ^c Alıkonma indeksi.

Çizelge 4.8 (devamı).

Esterler	RI^c	K5	K10	K15	AB1	AB2
Izoamil asetat	1124	664,33±12,43	103,89±5,02	206,98±9,28	95,09±3,31	86,08±6,77
Etil hekzanoat	1235	259,88±11,30	83,12±6,09	131,17±6,23	137,58±8,11	61,37±5,90
Hekzil asetat	1273	8,16±0,38	ND ^b	ND	ND	ND
Etil laktat	1341	2276,19±36,29	1535,38±89,19	1191,97±9,46	1594,09±85,64	276,32±36,29
Propil laktat	1424	5,75±0,11	ND	ND	ND	ND
Etil oktanoat	1436	357,17±0,70	82,02±2,10	212,81±15,17	224,77±5,51	82,68±3,67
Ethyl 3- hidroksibutanoat	1518	149,63±0,92	42,32±4,43	71,41±1,08	111,77±6,79	22,66±1,24
Etil 2-hidroksi-4- metilpentanoat	1543	43,91±0,71	21,87±2,23	30,15±1,84	ND	ND
Etil nonanoat	1538	ND	ND	ND	27,52±1,95	ND
Etil 2-hidroksi-4- metilpentanoat	1543	ND	ND	ND	32,41±1,16	27,37±0,87
Izopentil metoksiasetat	1570	129,36±1,14	69,12±1,86	ND	119,81±8,25	ND
Etil dekanat	1640	80,92±3,58	8,54±0,69	38,44±0,90	41,22±2,37	76,30±3,93
Dietil suksinat	1677	1128,28±4,51	442,63±10,09	1404,81±39,52	160,87±6,58	167,31±8,02
Etil asetat	1738	60,91±2,77	21,57±2,81	26,84±1,02	26,27±0,88	47,24±0,58
Etil 4- hidroksibutanoat	1803	254,28±3,82	68,29±1,92	155,67±5,70	211,09±7,07	173,35±4,51
Feniletıl asetat	1822	92,64±2,86	7,04±0,74	15,02±0,58	32,42±1,98	27,67±1,99
Etil 3- hidroksiheksanoat	1894	ND	ND	ND	5,12±0,28	ND
Etil 3-metillbutıl butanedioat	1907	ND	ND	21,08±1,78	9,15±0,55	ND
Dietıl hidroksibutanedioat	2044	ND	17,86±0,68	19,68±2,33	44,31±2,63	ND
Dietıl 2- hidroksipentanedioat	2166	87,04±2,74	71,73±2,94	72,01±3,26	107,67±6,92	ND
Etil heksadecanoat	2259	ND	ND	5,91±0,26	ND	ND
Etil 2-hidroksi-3- fenilpropanoat	2287	ND	ND	ND	119,20±5,70	ND
Toplam		5598,47	2575,39	3448,27	3555,79	1048,36

^b Belirlenemedi. ^c Alıkonma indeksi.

Çizelge 4.8 (devamı).

Aldehitler ve ketonlar	RI^c	K5	K10	K15	AB1	AB2
3-Hidroksi-2-butanon	1284	48,00±0,49	30,59±4,33	12,67±1,28	168,66±6,75	29,29±4,44
Nonanal	1394	7,19±0,33	ND ^b	ND	ND	ND
2,6-Dimetil-4-heptanon	1447	ND	ND	5,31±0,29	ND	33,36±2,10
Toplam		55,19	30,59	17,98	168,66	62,65
Asitler						
Izobutanoik asit	1571	ND ^b	ND	ND	ND	79,08±4,62
Butanoik asit	1632	39,00±0,63	7,94±0,88	18,41±0,46	16,25±2,28	26,68±3,26
3-Metilbutanoik asit	1673	115,80±1,61	43,15±4,00	62,58±1,23	107,73±11,38	127,05±5,09
Hekzanoik asit	1849	695,18±5,31	231,04±10,77	261,85±135,86	412,50±4,64	459,67±11,29
Heptanoik asit	1955	ND	ND	ND	16,36±1,83	ND
Oktanoik asit	2063	1355,37±33,26	382,47±9,82	689,35±13,30	1050,63±24,41	1265,40±46,23
Nonanoik asit	2170	ND	ND	ND	224,21±6,90	ND
Dekanoik asit	2277	242,98±2,96	52,35±4,44	150,24±8,76	294,51±8,84	402,35±9,86
Toplam		2448,33	716,95	1182,43	2122,20	2360,22
Diğer bileşikler						
Tetradekan	1402	239,27±1,64	92,60±2,77	ND	139,29±5,13	156,47±3,69
1-Hekzadesen	1570	41,02±1,86	8,69±0,54	ND	16,54±1,64	18,67±0,93
Hekzadekan	1602	259,01±3,16	62,09±1,57	ND	138,94±7,64	169,66±6,23
gamma-Butirolakton	1636	175,73±2,57	130,88±9,28	249,27±8,54	126,21±8,67	55,37±2,43
gamma-Etoksibutirolakton	1731	ND	ND	ND	23,62±3,23	ND
3-Metilheptadekan	1771	ND	ND	ND	16,38±0,75	ND
5-Hidroksimetil-dihidro-furan-2-on	2241	126,35±1,05	76,42±2,35	50,49±2,62	95,34±4,68	81,43±2,55
3,4-Dimetilfenol	2179	38,53±1,43	ND	ND	ND	ND
3-Etilfenol	2187	41,69±2,77	ND	ND	ND	ND
Toplam		880,59	370,68	299,76	577,02	453,60

^b Belirlenemedi. ^c Alıkonma indeksi.

4.8.1.4. Asitler

Beyaz ve kırmızı şaraplarda toplam olarak 8 farklı asit belirlenmiştir (Çizelge 4.8). En yüksek konsantrasyonlarda bulunan asitler, hekzanoik, oktanoik ve dekanolik asitler olmuştur. Toplam olarak, en yüksek asit konsantrasyonunun (2448,33 µg/L) K5 şarabında olduğu, en düşük (716,95 µg/L) ise K10 şarabında olduğu saptanmıştır.

10 gün süre ile maserasyona tabi tutulan K10 kodlu şarabın en düşük asitliğe sahip olduğu ve bu şarap örneğinde pH değerinin de yüksek olduğu saptanmıştır (Çizelge

4.2). Kırmızı şaraplarda cibre fermentasyonu süresi ile asit miktarı arasında doğrusal bir ilişki saptanamamış olup, toplam asit miktarı maserasyonun 10. günde hızlı bir düşüş göstermiş 15 günde tekrar yükselmiştir. Kırmızı şaraplarda asitlerin cibre fermentasyonunun 15. gününde yükseldiği saptanmıştır. Beyaz şaraplarda belirlenen asitler birbirine yakın konsantrasyonlarda bulunmuştur. Konsantrasyonları çok yakın olmasına rağmen sap ayrılarak işlenen AB2 şarabının asit konsantrasyonunun AB1 şarabına göre biraz daha yüksek olduğu ve bu şarabın pH değerinin de düşük olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.2).

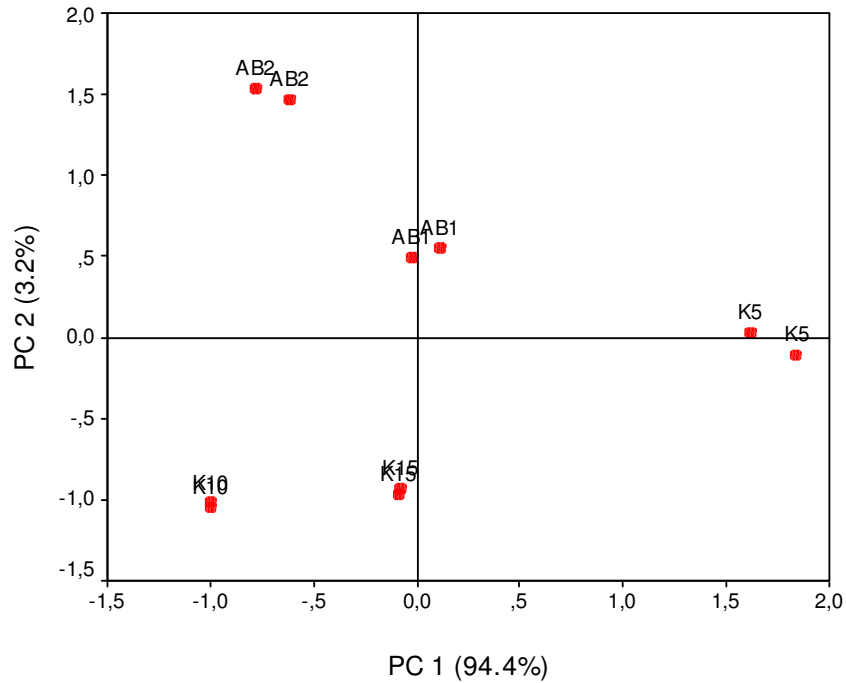
Ancak, her iki şarabın asit profili aynı değildir. Heptanoik ve nonanoik asitler AB2 şaraplarında bulunamazken, izobutanoik asit AB1 şarabında saptanamamıştır. Selli vd. (2004), Bornova Misket şarabının kabukla temas süresinin (15 ° C’de , 6 ve 12 saat) aroma bileşenlerine etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada kabuk temas süresi arttıkça oktanoik asit, dekanolik asit, tetradekanoik asit gibi temel yağ asitlerinin de arttığını tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada yağ asitleri miktarındaki artışın şarabın aroma konsantrasyonuna etkisi olmadığı vurgulanmaktadır.

4.8.1.5. Diğer bileşikler

Beyaz ve kırmızı şaraplarda serbest aroma maddelerinin bazıları “diğer bileşikler” başlığı altında Çizelge 4.8’de verilmiştir. Diğer bileşikler kapsamında, terpen, asetal, fenol, lakton ve hidrokarbon bileşikler bulunmaktadır. Terpen bileşiği olarak *p*-simen ve asetal olarak *cis*-5-hidroksi-2-metil-1,3-dioksan sadece AB1 şarabında saptanmış olup, diğer beyaz şarapta ve kırmızı şaraplarda tespit edilememiştir. Asetal bileşiğinin Sincar (2010) tarafından Kalecik karası şarabında 41,1 µg/L düzeyinde belirlendiği anlaşılmaktadır. Öte yandan, γ-etoksibütrolakton ve 3-metilheptadekan sadece AB1 şarabında belirlenmiştir (Çizelge 4.8).

Şaraplarda belirlenen bir diğer lakton bileşiği γ-bütrolakton olmuştur ve tüm şarap örneklerinde çeşitli miktarlarda tespit edilmiştir. Bu lakton bileşiğinin en yüksek konsantrasyonda bulunduğu şarap 15 gün maserasyona tabi tutulan K15 örneği olmuştur. Kırmızı şaraplarda bulunan γ-bütrolakton miktarı beyaz şaraplardan daha yüksek olup, kırmızı şarapların maserasyona tabi tutulma süreleri ile lakton miktarı arasında bir ilişki kurulamamıştır. Ancak, beyaz şaraplarda saplarıyla birlikte işlemenin lakton miktarını önemli ölçüde artırdığı dikkati çekmektedir. Gama laktonların şarap aromasına önemli katkılar sağladığı, kullanılan maya suşu ve şarabın yıllandırılmasının

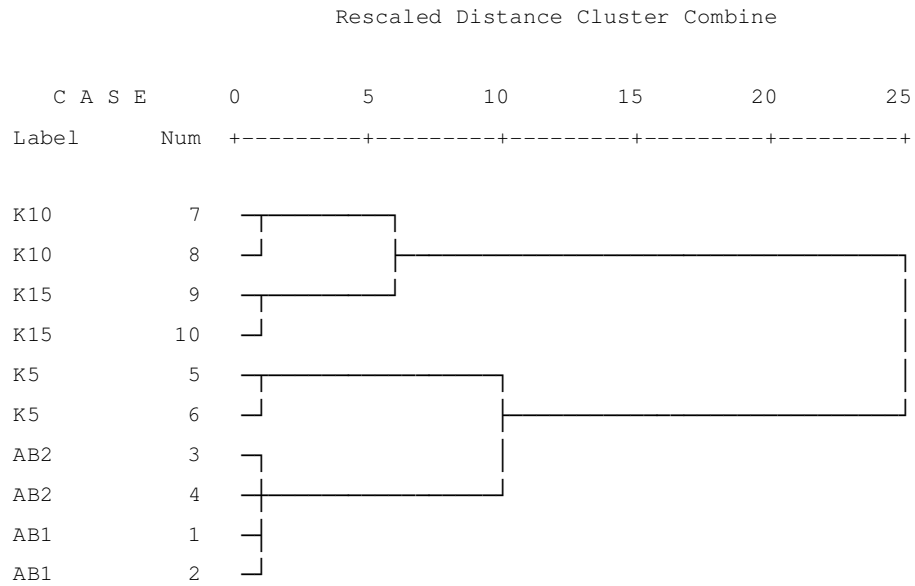
bu bileşiklerin miktarını etkileyebileceği belirtilmektedir (Rocha vd. 2004). Şaraplarda belirlenen diğer aroma maddeleri arasında fenoller bulunmaktadır ve bu bileşiklerin şarabın kendine özgü aroma kazanmasında önemli olduğu vurgulanmaktadır. Fenollerin üzümlerden şaraba geçtiği ve maya metabolizması sonucu oluştuğu belirtilmektedir ve bunların şarapların aromasına ve “gövde” oluşumuna katkı sağladığı belirtilmektedir (Montedero vd. 1986). Şarap örneklerinde iki farklı fenol bileşiği (3,4-dimetilfenol ve 3-etilfenol) belirlenmiş olup, bu bileşikler sadece K5 şarabında tespit edilmiştir. Bu fenol bileşiklerinin cibre fermantasyonu süresinin uzamasıyla başka bileşiklere dönüştüğü ya da miktarlarının tespit edilebilecek seviyenin altında kaldığı tahmin edilmektedir. Şaraplarda serbest aroma maddeleri kapsamında 4 farklı hidrokarbon bileşiği saptanmıştır (Çizelge 4.8). Hekzadekan ve 1-hekzadesen en fazla 5 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K5 şarabında saptanmış olup (sırasıyla 259,01 ve 41,02 $\mu\text{g/L}$), 10 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K10 örneğinde miktarı azalmıştır (sırasıyla 62,09 ve 8,69 $\mu\text{g/L}$). Adı geçen uçucu bileşikler 15 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K15 örneklerinde ise saptanamamıştır. Her iki bileşik beyaz şaraplarda da saptanmış olup, miktarları saplarından ayırarak işlenen şaraplarda daha yüksek konsantrasyonda bulunmuştur.



Şekil 4.9. Serbest aroma maddelerinin temel bileşen analizine ait PCA grafiği

Şaraplarda belirlenen bir başka hidrokarbon bileşiği 3-metilheptadekan olmuştur, ancak bu bileşik sadece sap ayrılmadan işlenen AB1 şarabında (16,38 µg/L) tespit edilmiştir. Serbest aroma maddeleri açısından, kırmızı ve beyaz şaraplar arasında farklılığın boyutunu belirlemek ve genel bir değerlendirme yapmak amacıyla temel bileşen (PCA) ve kümeleme (HCA) analizleri yapılmıştır. Kümeleme analizinde değişkenler %94,4 oranda PC1’de temsil edilirken, % 3,2 oranda PC2’de temsil edilmiştir (Şekil 4.9). Serbest aroma maddeleri açısından değerlendirildiğinde K5 şarabı hem uçucu madde çeşitliliği hem de bu uçucuların konsantrasyonu açısından oldukça farklı bir profil sergilemiştir. PCA grafiği incelendiğinde (Şekil 4.9) K5 şarabının PC1’in pozitif bölgesinde yer aldığı diğer şarapların ise negatif tarafında yer aldığı görülmektedir. Benzer bir ayırım HCA dendrogramında (Şekil 4.10) da yer almıştır ve K5 şarabı diğer kırmızı şaraplardan tamamıyla ayrılmıştır. Diğer kırmızı şaraplar, K10 ve K15 hem PC1’in hem de PC2’nin negatif bölgesinde yer alsa da, aralarında bir takım farklılıklar olduğu HCA dendrogramında tespit edilmiştir. PC2’ye göre K10 ve K15 şarapları tamamen negatif bölgede, K5 şarabı ise tam sınır çizgisinde konumlanmıştır. Beyaz şaraplar ise kırmızı şaraplardan tamamen ayrı konumlanmış olup, bu ayırımı aroma maddelerinin konsantrasyonlarına göre PC2’nin şarapları konumlandığı dikkate çekmektedir. Aynı sonuçların HCA dendrogramında da paralel bir ayırım olduğu görülmektedir.

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)



Şekil 4.10 Serbest aroma maddelerinin kümeleme analizine ait HCA dendrogramı

4.8.2. Bağlı aroma maddeleri

Şaraplarda bağlı aroma maddeleri glikozid formunda bulunurlar ve asit hidrolizi veya enzimatik hidroliz sonucu serbest hale geçerek şarap aromasına katkı sağlarlar. Bağlı aroma maddelerini oluşturan glikozidlerin yapısında; terpenler, norizoprenoidler, uçucu fenoller ve aromatik alkoller bulunur (Cabaroğlu ve Canbaş, 2001). Şaraplarda belirlenen bağlı aroma maddeleri izelge 4.9’da gösterilmiştir. Selli vd. (2004) Narince beyaz şarabının kabuk temas süresinin farklı iki rekoltede (15 ° C’de, 12 saat) aroma bileşenlerine etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada kabuk temas süresi arttıkça toplam bağlı aroma konsantrasyonunun arttığını saptamışlardır. Benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda da ortaya çıkarılmıştır (Baumes vd. 1989; Cabaroğlu vd. 1997; Cabaroğlu ve Canbaş, 2001).

4.8.2.1. Alkoller ve terpenoller

Bağlı aroma maddeleri kapsamında belirlenen alkoller serbest aroma maddelerinde belirlenenlerden çok daha düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur (izelge 4.9). Şaraplarda toplam 15 farklı alkol saptanmış olup, kırmızı şaraplarda cibre fermantasyonu süresi arttıkça alkol çeşitliliği ve konsantrasyonu artmıştır. 5 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K5 şaraplarında 4 (toplam 16,09 µg/L), 10 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K10 şaraplarında 8 (toplam 21,12 µg/L) farklı alkol saptanırken, 15 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K15 şaraplarında 11 (toplam 55,67 µg/L) farklı alkol belirlenmiştir. Kırmızı şaraplarda en yüksek konsantrasyonlarda saptanan alkoller feniletil alkol ve 3-metil-1-butanol (izoamilalkol) olmuştur. Cibre fermantasyonu süresinin 15 güne çıkarılması 1-nonanol, 3-etil-4-metil-1-pentanol, 1-oktanol, 3-metil-1-hekzanol, benzil alkol ve 5-etil-2-heptanol ile bir terpenol olan hidroksisitronellol’n oluşumunu sağlamıştır.

Cibre fermantasyonu süresinin 10 gün olarak belirlendiği K10 şaraplarında belirlenen bazı alkoller (2-pentanol, 4-heptanol, 2-propanol ve 3-oktanol) ise 15 günlük cibre fermantasyonunun gerçekleştirildiği K15 şaraplarında saptanamamıştır. 5 günlük cibre fermantasyonu süresinin bağlı aroma maddeleri kapsamında belirlenen alkol miktarı için yeterli olmadığı, feniletil alkol hariç diğer 3 alkol çeşidinde en düşük miktarın K5 şaraplarında saptandığı görülmektedir (izelge 4.9). Beyaz şaraplarda sap

ayrılmadan işlemenin glikozit yapıdaki alkol çeşitliliğine ve miktarına önemli etkisinin olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.9 Şaraplarda belirlenen bağlı aroma maddeleri

Alkoller ve terpenoller	RI ^c	K5	K10	K15	AB1	AB2
2-Pentanol	1116	ND ^b	4,65±0,16	ND	3,99±0,06	ND
3-Metil-1-butanol	1203	4,96±0,1	5,71±0,07	10,40±0,04	6,26±0,06	ND
4-Heptanol	1279	ND	1,19±0,1	ND	ND	ND
2-Propanol	1315	ND	0,26±0,02	ND	ND	ND
1-Hekzanol	1349	1,19±0,08	1,38±0,02	5,53±0,16	7,17±0,08	3,39±0,09
1-Nonanol	1452	ND	ND	1,05±0,01	0,78±0,04	ND
3-Oktanol	1389	ND	0,52±0,04	ND	ND	ND
2-Etil-1-hekzanol	1486	1,64±0,05	2,12±0,04	3,67±0,04	1,73±0,08	ND
3-Etil-4-metil-1-pentanol	1506	ND	ND	7,53±0,06	ND	ND
1-Oktanol	1555	ND	ND	4,50±0,08	1,70±0,02	ND
3-Metil-1-hekzanol	1657	ND	ND	1,81±0,05	ND	ND
Benzil alkol	1879	ND	ND	2,29±0,06	ND	ND
Feniletil alkol	1915	8,30±0,40	5,29±0,08	13,76±0,31	8,68±0,1	2,80±0,06
5-Etil-2-heptanol	2169	ND	ND	1,16±0,01	ND	ND
Jeraniol	1845	ND	2,89±0,02	21,85±0,63	8,39±0,22	3,92±0,14
Sitrenellol epoksid	2265	ND	ND	6,32±0,05	ND	ND
Toplam (toplama bak)		16,09	24,01	79,87	38,70	10,11
Diğer Bileşikler						
4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	1361	ND ^b	6,44±0,04	13,39±0,72	12,13±0,65	ND
2,2-Dimetil-3-butanon	1402	ND	ND	0,63±0,06	ND	ND
Metilpropenil keton	1799	ND	ND	ND	1,89±0,03	ND
Etil suksinat	1676	1,07±0,04	0,68±0,04	1,04±0,02	ND	ND
Butanoik asit	1848	ND	1,11±0,06	ND	ND	ND
Oktanoik asit	2063	ND	ND	11,79±0,36	ND	3,38±0,04
Dekanoik asit	2276	ND	ND	3,20±0,04	ND	ND
Toplam		1,07	8,23	30,05	14,02	3,38

^b Belirlenemedi. ^c Alıkonma indeksi.

Saplarından ayrılarak işlenen AB2 şaraplarında (toplam 6,18 µg/L) sadece iki alkol bileşiği (1-hekzanol ve feniletil alkol) saptanırken, sap ayrılmadan işlenen AB1 şaraplarında (toplam 30,32 µg/L) bu iki alkole ek olarak beş alkol bileşiği daha belirlenmiştir. Kırmızı (K5 hariç) ve beyaz şaraplarda saptanan en dikkat çekici bileşik jeraniol olmuştur. Jeraniol aynı zamanda portakal şarabında (Selli, 1998) ve kayısı şarabında (Sakarlı, 2009) da belirlenmiş olup, şaraba çiçeğimsi ve gül kokusu verdiği belirtilmektedir. Terpenol olan sitrenellol epoksid sadece K15 şarabında saptanmıştır.

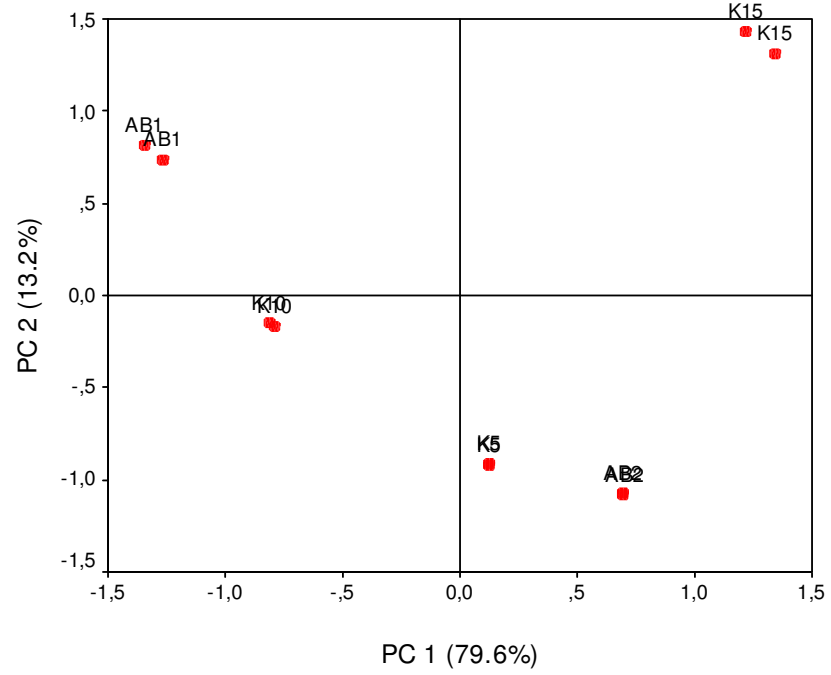
4.8.2.2. Diğer bileşikler

Şaraplarda belirlenen diğer bileşenler kapsamında glikozit yapısında 9 farklı bileşen belirlenmiş olup, miktarları şarap üretiminde uygulanan işlemlere göre değişmektedir. Bu kapsamda, fenoller, asitler, ketonlar ve terpenoller tespit edilmiş ve Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Kırmızı şaraplarda belirlenen bileşikler beyaz şaraplarda belirlenenlerden daha farklı bir profil sergilemiştir. Glikozid formunda bulunan alkol ve terpenol bileşiklerinde olduğu gibi, kırmızı şaraplarda cibre fermantasyonu süresi uzadıkça bu kapsamda belirlenen uçucu maddelerin konsantrasyonlarında da artış olmaktadır. K5 şarabında (toplam 1,07 µg/L) sadece etil süksinat belirlenirken, K10 şarabında 4 farklı madde belirlenmiş olup konsantrasyonu toplam 11,12 µg/L olarak saptanmıştır. 15 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K15 şarabında (toplam 58,21 µg/L) ise 7 farklı bileşik belirlenmiştir. Her üç kırmızı şarapta da etil süksinat belirlenmiştir ancak konsantrasyonu düşük bulunmuştur. Kırmızı şaraplarda yüksek konsantrasyonda belirlenen bir başka uçucu keton bileşiği 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon olmuştur ve bu madde aynı zamanda saptarıyla birlikte işlenen AB1 şarabında da belirlenmiştir. K15 şarabında dikkat çekici bir başka uçucu bileşik grubu asitler olmuştur.

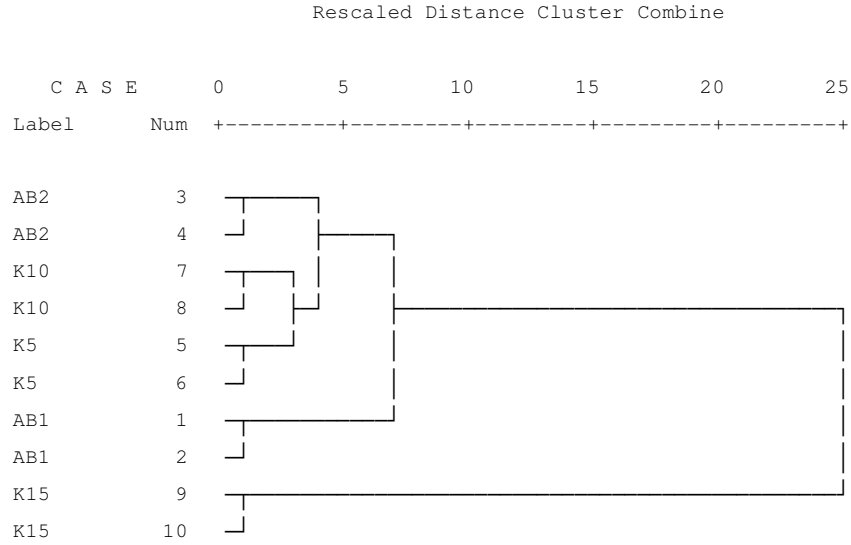
Oktanoik (11,79 µg/L) ve dekanoik (3,20 µg/L) asitler sadece K15 şarabında saptanmıştır. Beyaz şarapların üretiminde saptar ayrılarak ve ayrılmadan işlemenin burada verilen uçucu bileşikler üzerinde de önemli etkisinin olduğu görülmektedir. Saptarıyla birlikte işlenen AB1 şarabında 22,40 µg/L (2 keton ve 1 terpenol), saptarından ayrılarak işlenen AB2 şarabında ise 7,30 µg/L (1 asit ve 1 terpenol) düzeyinde glikozit yapıda uçucu bileşik bulunmuştur. Kırmızı ve beyaz şaraplar arasında glikozit formunda bulunan bağlı aroma maddeleri açısından farklılık olup olmadığını saptamak amacıyla, analiz sonuçları temel bileşen (PCA) ve kümeleme (HCA) analizlerine tabi tutulmuştur (Şekil 4.11). Bağlı aroma maddeleri açısından K15 şarabı kırmızı ve beyaz diğer tüm şaraplardan farklı bulunmuştur. K15 hem PCA grafiğinde hem de HCA dendrogramında ayrı bir yerde konumlanmıştır.

Değişkenlerin büyük bir kısmı (%79,6) PC1'de temsil edilmiş olup, PC1'in pozitif bölgesinde AB1 şarabı negatif bölgesinde ise K15 şarabı yer almış ve bu şarapların tamamıyla farklı bileşenlerin temsil edildiğini göstermiştir. Diğer taraftan, Değişkenlerin önemli sayılabilecek bir kısmı da (% 13,2) PC2'de temsil edilmiş olup,

farklı bileşikler yüksek konsantrasyonlarda içeren şaraplar PC2'nin pozitif bölgesinde, düşük konsantrasyonlarda içerenler ise negatif bölgesinde yer almıştır.



Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)



Şekil 4.11. Bağlı aroma maddelerinin temel bileşen analizine ait PCA grafiği (üstte) ve kümeleme analizine ait HCA dendrogramı (altta)

4.9. DUYUSAL DEĞERLENDİRME

Denemelerden elde edilen şarapların duysal analizlerinde panelistler öncelikle terminoloji konusunda bilgilendirilmiş ve örneklerde yapılan denemeler sonucunda tanımlayıcılar (renk, aroma, dolgunluk, tatlılık ve ekşilik vb.) net olarak her örnek için tespit edilmiştir (Çopanoğlu ve Boyacıoğlu 2006). Analizler 20 puanlık skala kullanılarak 7 kişiden oluşan panelistler tarafından gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi kırmızı şarapların renk açısından değerlendirmesi sonucunda, K5 şarabının renk puanı daha yüksek bulunmuştur. Cibre fermantasyonu süresinin 10 gün veya 15 gün tutulması, duysal anlamda şarapların renk puanlarını olumsuz etkilemiştir. Cibre fermantasyonu şıraya daha fazla fenolik bileşik ve/veya renk maddesinin geçişine neden olmuştur. Bu durum, hem spektrofotometrik olarak renk tonu, renk yoğunluğu, toplam fenolik bileşik ve HPLC yöntemi ile fenolik bileşiklerin saptandığı analizlerde de ortaya çıkmıştır. Duyusal analiz sonucu rengin koyu kırmızı oluşu, daha az berrak oluşu şarabın daha düşük puan almasına neden olmuştur. Beyaz şaraplarda ise, renk açısından şaraplar arasında önemli bir farklılık bulunamamıştır. Her iki şarap ta toplam 2 puan üzerinde ortalama 1,25'er puan almışlardır.

Çizelge 4.10 Kırmızı ve beyaz şarapların duysal değerlendirme sonuçları (Toplam 0-20 puan)

Şarap	Renk (0-2)	Berraklık- Görünüm (0-2)	Buke- Aroma (0-4)	Tat, gövde, burukluk ve genel izlenim (0-12)	Toplam Puan (0-20)
K5	1,63±0,18	1,70±0,07	2,45±0,07	8,60±0,14	14,38±0,18
K10	1,55±0,14	1,65±0,14	2,45±0,07	9,15±0,00	14,80±0,07
K15	1,45±0,00	1,63±0,04	2,25±0,00	7,75±0,00	13,08±0,04
AB1	1,25±0,00	1,25±0,07	1,25±0,00	5,88±0,18	9,63±0,25
AB2	1,25±0,00	1,30±0,14	1,18±0,11	7,68±0,11	11,40±0,14

Şarap örnekleri berraklık açısından değerlendirildiklerinde, K10 ve K15 kodlu kırmızı şaraplar sırasıyla 1,65 ve 1,63 puan alırken, K5 şarabı 1,70 puan almıştır.

K5 şarabının diğer iki kırmızı şaraba göre az da olsa yüksek puan almasının sebebi, şarapların rengi ile berraklığı arasındaki ilişki gereği olduğu düşünülmüştür.

AB1 ve AB2 beyaz şarapları kırmızı şaraplardan daha düşük berraklık puanları almıştır ve berraklık için verilen puanlar sırasıyla 1,25 ve 1,30 olmuştur (Çizelge 4.10).

Buke ve aroma açısından, K5 ve K10 şarapları eşit puanlar (2,45) almışlardır. 15 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K15 şarabı 2,25 puan almıştır. Beyaz şaraplar kırmızı şaraplara göre buke ve aroma açısından çok daha zayıf bulunmuştur. Panelistler, beyaz şarapların aroma ve buke puanlarına kırmızı şaraplar için verdikleri puanın yarısı kadar puanı vermişlerdir. Burada, kırmızı şarapların beyaz şaraplarla birlikte değerlendirilmesinin getirdiği bir yanılının etkisinin olduğu düşünülmektedir.

Tat, gövde, burukluk ve genel izlenim açısından K10 kodlu kırmızı şarabın en yüksek puanı (12 tam puan üzerinden 9,15) aldığı görülmektedir. Tat, gövde, burukluk ve genel izlenim, şarabın kalitesini belirlemede en ağırlıklı öneme sahip kriter olmuştur ve 12 tam puan üzerinden değerlendirmeye tabi tutulmuştur. Geri kalan tüm kriterlerin toplam 8 puana sahip oluşu; tat, gövde, burukluk ve genel izlenim açısından yüksek puan alan şarabın en çok beğenilen şarap (K10) olacağı açıktır. Bunu 8,60 puanla 5 gün cibre fermantasyonuna tabi tutulan K5 şarabı izlemiş, en az puan alan kırmızı şarap 7,75 ile K15 şarabı olmuştur. Dolayısıyla, Karaoğlan kırmızı şaraplarında ideal cibre fermantasyonu süresinin 10 olabileceği ileri sürülebilir. Beyaz şaraplarda saplarıyla birlikte işlemenin; tat, gövde, burukluk ve genel izlenim puanları üzerinde olumsuz etkisi olduğu görülmektedir. AB1 şaraplarında 5,88 olan tat, gövde, burukluk ve genel izlenim puanı AB2 şaraplarında 7,68 puan olmuştur. Saplarıyla birlikte işlenen AB1 şarabında, saptan şıraya geçen bir takım fenolik veya başka maddelerin buruk bir tada neden olduğu düşünülmektedir.

Genel değerlendirmede kırmızı şaraplardan K10 kırmızı şarabı, beyaz şaraplarda ise saplarından ayrılarak işlenen AB2 şarabı tercih edilmiştir. Bu sonuca dayanarak, Karaoğlan kırmızı şarabı üretiminde cibre fermantasyonu süresinin 10 gün tutulmasının, Aşık beyazı şaraplarında ise saplarından ayırarak işlemenin daha fazla beğeni topladığı anlaşılmaktadır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Malatya'nın Arapgir ilçesindeki Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzümlerinden yapılmış 3 kırmızı ve 2 beyaz şarap incelenmiştir. Şarapların üretimi Arapgir'in Yazılı köyünde bulunan Yeni Doğu Şarap İşletmesinde gerçekleştirilmiştir. Kırmızı ve beyaz şarapların pH, toplam asitlik, alkol, yoğunluk, toplam kuru madde, uçar asit, indirgen şeker, serbest ve toplam kükürt dioksit gibi genel analizlerinin yanı sıra çalışmanın başlıca amacını oluşturan serbest ve bağlı karakterdeki aroma maddeleri, fenol bileşikleri, toplam antosiyanin, antioksidan kapasite, organik asit analizleri, renk tonu ve yoğunluğu gibi fiziksel ve biyokimyasal analizlere yer verilerek incelenen şarapların kalite özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, şarap üretimleri ve pazarlanmasında kalite ölçütü olan duyu analizlere de yer verilmiştir. Bu analizler sonucunda elde edilen bulgular, üzüm çeşidi ve uygulanan teknolojik işlemler (maserasyon süresi, farklı ezme işlemi) gibi çeşitli faktörlerin şarap bileşimi ve kalitesi üzerine etkili olup olmadığının incelenmesinde kullanılmıştır.

Şarapta serbest halde bulunan aroma maddelerinin büyük bir kısmını yüksek alkoller (29) ve esterler (23) oluştururken, bunun dışında ketonlar (3), aldehitler (1), uçucu asitler (8), laktonlar (2), fenoller (2), terpenler (1) ve hidrokarbonlar (5) serbest aromaya katkı sağlayan unsurlar arasında yer almıştır. Toplam olarak 74 adet serbest aroma maddesinin belirlendiği şarap örneklerinde, kırmızı şarapların üretimi sırasında uygulanan cibre fermantasyonu süresi ile beyaz şarapların üretimi sırasında uygulanan saplarıyla birlikte ve saplarından ayırarak işlemenin, serbest aroma profiline önemli düzeyde etkilerinin olduğu yapılan çok değişkenli istatistiksel analizlerle (PCA ve HCA) ortaya konulmuştur. Serbest aroma maddeleri açısından değerlendirildiğinde K5 şarabı hem uçucu madde çeşitliliği hem de bu uçucuların konsantrasyonu açısından oldukça farklı bir profil sergilemiştir. Şaraplarda, toplam 24 adet bağlı aroma maddesi belirlenmiş olup, bunların da büyük kısmını yüksek alkoller (15) oluşturmuştur. Bunların dışında, asit (3), ester (1), keton (3) ve terpen (2) bileşikleri de belirlenmiştir. Şaraplarda belirlenen diğer aroma maddeleri arasında fenoller (3,4-dimethylphenol ve 3-ethylphenol) olmuş ve bu bileşikler sadece K5 şarabında tespit edilmiştir. Bu fenol bileşiklerinin cibre fermantasyonu süresinin uzamasıyla başka bileşiklere dönüştüğü ya da miktarlarının tespit edilebilecek seviyenin altında kaldığı tahmin edilmektedir.

Karaoğlan şaraplarında 5 adet antosiyanin belirlenmiştir. Antosiyanin bileşiklerinin önemli bir kısmını malvidin-3,5,O-glikozit ve delphinidine 3-O-glucoside oluşturmuştur. Cibre fermantasyonu süresi ile fenolik bileşiklerin miktarlarının doğrusal olarak artış gösterdiği saptanmıştır. Duyusal değerlendirmelerde 10 günlük cibre fermantasyonu ile elde edilen kırmızı Karaoğlan şarabı ile saplarından ayırarak işlenen Aşık Beyazı şarabı panelistler tarafından daha çok tercih edilmiştir. Kırmızı şaraplarda antosiyaninlerin cinsi ve miktarı çeşide, bölgeye, yıla, üzüm olgunluğuna, uygulanan teknolojiye (enzim kullanımı, maserasyon koşulları, fermentasyon sıcaklığı) ve yıllandırmaya bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu faktörlerin arasında maserasyon koşulları antosiyaninler ve kırmızı şarapların diğer duyusal karakteristikleri üzerinde en fazla etkiye sahiptir.

Bu bulgular göz önünde bulundurularak, kırmızı şarap üretimi için kullanılan Karaoğlan üzümlerinin aroma maddeleri ile fenolik bileşikler açısından iyi bir potansiyel taşıdığı belirtilebilir. Kırmızı Karaoğlan şarabı üretiminde 10 günlük cibre fermantasyonu süresinin, optimum düzeyde aroma oluşumu ve fenolik bileşik içeriği için uygun olduğu belirlenmiştir. Ülkemizin kırmızı şaraplık çeşitlerinden biri olan Karaoğlan üzümleri üzerinde benzer araştırmalar sürdürülmeli ve elde edilen verilerle bu çeşidin karakteristik özelliklerine daha belirgin bir nitelik kazandırılmalıdır. Diğer taraftan, Arapgir ilçesinde sofralık çeşit olarak çok yaygın tüketilen Aşık Beyazı üzümlerinin de şaraplık potansiyelinin olduğu ileri sürülebilir ve kaliteli şarap üretilebileceği vurgulanabilir. Aşık Beyazı üzümlerinden şarap üretimi sırasında saplarıyla birlikte işlemenin şarabın duyusal puanlarını olumsuz etkilediği saptanmıştır. Ancak, bu konuda yeni çalışmalara gereksinim vardır. Bu çalışma ile her iki üzüm çeşidinin şaraplık kaliteleri ile ilgili ilk bilgiler ortaya konulmuştur. Elde edilen bu verilerin bundan sonraki çalışmalara ışık tutacağı ve yeni çalışmaları teşvik edeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akman, A.V., (1951). Şarap Analiz Metotları, *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, **33**, 115.
- Akman, A.V., Topaloğlu F., ve Fidan I. (1975). Nevşehir ve Ürgüp çevresi ekolojik koşullarına uygun yerli ve yabancı şaraplık üzüm çeşitlerinin şaraplık değerleri üzerinde araştırmalar. *Tübitak Tarım Ve Ormancılık Araştırma Grubu Yayınları*. **11**, 52.
- Akman, A.V., Yazıcıoğlu, T., Fidan, I., (1971). Nevşehir ve Ürgüp ekolojik koşullarına uygun yerli ve yabancı şaraplık üzüm çeşitlerinin şaraplık değerleri üzerinde araştırmalar. *Tübitak Grubu Yayınları*, Ankara, 11.
- Aksoy, M. (2009). *Bazı Kırmızı Şarapların Fenolik Madde Profilleri Üzerine Araştırmalar*. Yüksek lisans tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Aktan, N., ve Kalkan, H. (2000). *Şarap teknolojisi kavaklıdere eğitim yayınları*. **4**, 614.
- Amerine, M.A., Berg, H.W., Cruess, W.V. (1972). *Technology of Winemaking*, The Avi Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, 802 p.
- Amerine, M.A., Roessler, E. (1976). *Wines Their Sensory Evaluation*. W. H. Freeman And Company, New York, 228 p.
- Anlı E. (2004). Farklı şarap işleme yöntemlerinin Kalecik Karası şarabının fenol bileşimi ve antioksidan kapasitesi üzerine etkisi. *Gıda*, **29**(6), 451-455.
- Anonim, (1990). Recueil des methodes internationales d'analyse des vins et des mouts, office international de la vigne et du vin, Paris, 368 p.
- Anonim. (2008). www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks/2008-22.html (on-line access on Feb, 2012)
- Anonim. (2008). www.mevzuat.net/demo/gidakodeksi/2008/gida200867.aspx (on-line access on Feb, 2012)
- Anonim. (2009). Chemistry in winemaking. [Http://Google.com.tr](http://Google.com.tr)
- Antonelli, A., Castellari, L., Zambonelli, C., Carnacini, A. (1999). Yeast influence on volatile composition of wines. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 1139–1144.
- Archana, B., Dasgupta, N. De, B. (2005). In vitro study of antioxidant activity of syzygium cumini fruit. *Food Chem*, **90**, 727–733.
- Arn, H., Acree, T. E. (1998). Flavornet: A Database of aroma compounds based on the odor potency in natural products. In Food flavors: Formation, Analysis And Packaging Influences. Lemnos: Elsevier.

- Aubert, C., Baumann, S., Arguel, H. (2005). Optimization of the analysis of flavor volatile compounds by liquid-liquid microextraction (LLME). Application to the aroma analysis of melons, peaches, grapes, strawberries, and tomatoes. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 8881-8895.
- Baumes, R. L., Bayonove, C. L., Barillere, J. M., Samson, A., Cordonnier, R. E. (1989). La Mace´ration pelliculaire dans la vinification en blanc. incidence sur la composante volatile des vins. *Vitis*, **28**, 31–48.
- Bautista-Ortin A. B., Romero-Cascales I., Fernandez-Fernandez J. I., Lopez-Roca J. M., and Gomez-Plaza E. (2007). Influence of the yeast strain on monastrell wine colour. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **8 (3)**, 22-328.
- Berry, D. R., Watson, D.C. (1987). Production of Organoleptic Compounds. In *Yeast Biotechnology*, Eds. D.R. Berry, I. Russell ve G.G. Stewart, Allen-Unwin, London, 345-368 p.
- Blanch, G.P., Reglero, G., Herraiz, M., Tabera, J. (1991). A comparison of different extraction metods for the volatile components of grape juice. *J. Chromatographic Sci.* **29**, 11-15.
- Bonilla, F., Mayen, M., Merida, J., Medina, M. (1999). Extraction of phenolics compounds from red grape marc for use as food lipid antioxidants. *Food Chem.* **66**, 209-215.
- Bosanek, C.A., Silliman, K., Kirk, L.L., Frankel, E.N. (1996). Total phenolic content and antioxidant potential of commercial grape juice. *J. Am. Diet. Assoc.* **96**, 9, 35.
- Boulton, R.B., Singleton, V.L., Bisson, L.F. And Kunkee, R.E. (1996). *Principles and Practices of Wine Making. 1st Edition, Chapman And Hall*, A.B.D. 628 p.
- Brouillard, R., Wigand, M., Dangles, O., Cheminat, A. (1991). pH and solvent effects on the copigmentation reaction of malvidin with polyphenols, purine and pyrimidine derivatives. *J. Chem. Perkin. Trans.* **2**, 1235-1241.
- Budic-Leto, I., And Lovric, T. (2002). Identification of phenolic acids and changes in their content during fermentation and ageing of white wines posipand rukatac. *Food Technol. Biotechnol.* **40(3)**, 221-225.
- Burns, J., Gardner, P.T., O'neil, J., Crawford, S., Morecroft, I., Mcphail, D.B., Lister, C., Matthews, D., Maclean, M.R., Lean, M.E.J., Duthie, G.G., Crozier, A. (2000). relationship among antioxidant activity, vasodilation capacity and phenolic content of red wines. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 220–230.

- Cabaroğlu, T. (1995). *Nevşehir- Ürgüp Yöresinde Yetiştirilen Beyaz Emir Üzümünün Ve Bu Üzümden Elde Edilen Şarapların Aroma Maddeleri Üzerinde Araştırmalar*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Cabaroğlu, T., Canbaş A., Baumes R., Bayonove C., Lepoutre J.P., Gunata Z. (1997). Aroma composition of a white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir as affected by skin contact. *J. Food Sci.* **62** (4), 680-683.
- Cabaroğlu, T., Canbaş, A. (2001). Glikozidaz enziminin İskenderiye Misketi ve Emir şaraplarının aroma bileşikleri üzerine etkisi. *Türk J. Agric. For.* **25**, 273-281.
- Cabaroğlu, T., Canbaş, A., Erten, H., Ünal M.Ü., Bozdoğan A. (2000). Cibre Fermantasyonu süresinin Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinden karıştırılarak elde edilen şarapların fenol bileşikleri ve kalitesi üzerine etkisi. *Gıda* **31** (2), 80-82.
- Calderbank, J., Hammond, J.R.M. (1994). Influence of higher alcohol availability on ester formation by yeasts. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **52**(2), 84-90.
- Callejon, R.M., Clavijo, A., Ortigueira, P., Troncoso, A.M., Paneque, P., Morales, M.L. (2010). Volatile and sensory profile of organic red wines produced by different selected autochthonous and commercial *saccharomyces cerevisiae* strains. *Analytica Chimica Acta.* **660**, 68-75.
- Canbaş, A. (1977). Üzüm çeşidi ve üzümdeki olgunluk durumunun şaraptaki fenol bileşikleri miktarı üzerine etkisi. (pp:159-169). Tubitak, VI. Bilim Kongresi, Toag, Ankara.
- Canbaş, A. (1983). Portakal Şarabı Üzerinde Deneme. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana.
- Canbaş, A. (1992). Şarap Teknolojisi Ders Notları. Çukurova Üniversitesi, Gıda Bilimi Ve Teknolojisi Bölümü, Adana, 164p.
- Canbaş, A. (2003). Şarap Teknolojisi Ders Notları. Çukurova Üniversitesi, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü, Adana.
- Canbaş, A. (2007). Şarap Teknolojisi Ders Notları, Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana.
- Canbaş, A., (1985). Piyasadan sağlanan bazı kırmızı şarapların fenol bileşikleri miktarı. *Gıda* **10** (1), 3-10.
- Canbaş, A., Cabaroğlu, T., (2000). Kabuk maserasyonunun Beyaz Emir üzümünden elde edilen şarabın aroma maddeleri bileşimine etkisi, *Türk. J. Agric. For.* **24**, 191-198.

- Canbaşı, A., Ünal, Ü., Deryaoğlu, A., Erten, H., Cabaroğlu, T. (1995). Elazığ yöresi şaraplık Öküzgözü ve Boğazkere üzümleri üzerinde teknolojik araştırmalar. I. 1988 ve 1989 Yılı Denemeleri. *Gıda*, **20**, 281-288.
- Castellari, M., Versari, A., Spinabelli, U., Galassi, S., Amati, A. (2000). An improved hplc method for the analysis of organic acids, carbohydrates, and alcohols in grape musts and wines. *J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.* **23**, 2047-2056.
- Cemeroğlu, B., Acar, J. (1986). Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. *Gıda Teknolojisi Derneği* **6**, 29-30.
- Cheynier, V. And Rigaud, J. (1986). Hplc separation and characterization of flavonols in the skins of *Vitis Vinifera* var. Cinsalut. *Am. J. Enol. Vitic.*, **37(4)**, 248-252.
- Clarke, R.J. And Bakker, J. (2004). *Wine Flavour Chemistry*. Blackwell Publishing Oxford, U.K. 324 p.
- Cliff, M., King M., ve Schlosser J. (2007). Anthocyanin, phenolic composition, colour measurement and sensory analysis of BC commercial red wines. *Food Res. Int.* **40**, 92-100.
- Condelli, N., Dinnella, C., Cerone, A., Monteleone, E., Bertucciolib, M. (2006). Prediction of perceived astringency induced by phenolic compounds II: Criteria for panel selection and preliminary application on wine samples. *Food Qual. Prefer.* **17**, 96-107.
- Cunha, S.C., Fernandes, J. O., Faria, M. A., Ferreira, I. M. P. L. V. O. and Ferreira, M.A. (2002). Quantification of organic acids in grape musts and port wines. *Cienc. Tecnol. Aliment.* **3(4)**, 212-216.
- Çelik, H., Ağaoğlu S., Fidan Y., Marasalı B., Söylemezoğlu G. (1998). Genel Bağcılık, Sun Fidan A.Ş. *Mesleki Kitaplar Serisi* **1**, 253.
- Çopanoğlu E., Boyacıoğlu D. (2006). Tanımlayıcı analiz ve soslarda uygulanması. Türkiye 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs, Bolu, Türkiye.
- Davis, C., Silveria, N.F.A., Fleet, G.H. (1985). Occurrence and properties of bacteriophages of *Leuconostoc oenos* in Australian wines. *Applied and Environmental Microbiology*. **50**, 872-876.
- Delcourt, F., Taillandier, P., Vidal, F. and Strehaiano, P. (1995). Influence of pH, malic acid and glucose concentrations on malic acid consumption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **43**, 321-324.
- Demiray, S. (2006). *Şarap Üretim Aşamalarında Organik Asit Dağılımı*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

- Deryaoğlu A., Colin J. L., ve Canbaş A. (1997). Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinden elde edilen şaraplardaki fenol bileşikleri üzerine cibre fermentasyonu süresinin etkisi. *Gıda* **22** (5), 337-343.
- Deryaoğlu, A., Canbaş, A. (2004). Elazığ yöresi Öküzgözü üzümlerinde olgunlaşma sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler. *Gıda*, **28**(2), 131-140.
- Doyuran S.D. (2005). *Karacakız ve Karalahna Üzüm Çesitlerinden Elde Edilen Şaraplarda Resveratrol Üzerine Araştırmalar*. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Ebadi, A., Coombe, B.G. And May, P. (1995a). Fruit-set on small Chardonnay and Shiraz vines grown under varying temperature regimes between budburst and flowering. *Aust. J. Grape Wine Res.* **1**, 3-10.
- Ebadi, A., May, P., Sedgley, M. And Coombe, B.G. (1995b). Effect of low temperature near flowering time on ovule development and poleen tube growth in the grapevine (*Vitis vinifera* L.), Cvs Chardonnay and Shiraz. *Aust. J. Grape Wine Res.* **1**, 11-18.
- Ebeler, E.S., Terrien, M.B., Butzke, C.E., (2000). Analysis of brandy aroma by solid phase microextraction and liquid-liquid extraction. *J. Sci. Food Agric.* **80**, 625-630.
- Erten H., Canbaş A. (2003). *Alkol Fermantasyonu Sırasında Oluşan Aroma Maddeleri*. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana.
- Erten, H. (1997). The Production Of Low Alcohol Wines By Aerobic Yeasts. PhD Thesis, Department of biological sciences and centre for brewing and distilling. Heriot-Watt University, Edinburgh, 201 p.
- Escobal, A., Gonzalez J., Iriando, C. And Laborra, C.And. (1997). Liquid chromatographic determination of organic acids in Txakoli from Bizkaia. *Food Chem.* **58**(4), 381-384.
- Esteman, M.A. (1999). Villanueva, M.J. and Lissarrague, J.R. Effect of irrigation on changes in berry composition. *Am. J. Enol. Vit.*, **4**, 50.
- Etievant, P. (1991). Wine In *Volatile Compounds in Foods And Beverages*. Eds. H. Maarse, Marcel Dekker, New York, 483–546p.
- Falque', E., ve Fernandez, E. (1996). Effect of different skin contact times on treixadura wine composition. *Am. J. Enol. Vit.*, **47**, 309–312.
- Fan, W., Qian, M.C., (2006). Characterization of aroma compounds of chinese "Wuliangye" And "Jiannanchun" liquors by aroma extract dilution analysis. *J. Agric. Food Chem.* **55**, 5221-5228.

- Farkas, J. (1988). *Technology and Biochemistry of Wine* Volume 1, Gordon And Breach Science Pub. New York, 388 p.
- Fernandez-Gonzalez, M., Di Stefano, R. (2004). Fractionation of glycoside aroma precursors in neutral grapes. hydrolysis and conversion by *Saccharomyces cerevisiae*. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **37**, 467-473.
- Fernandez-Lopez, J.A., Almela, L., Muñoz, J.A. Hidalgo V. Carreño, J. (1998). Dependence between colour and individual anthocyanin content in ripening grapes. *Food Res. Int.* **31**, 667–672.
- Frankel, E.N., Meyer, A.S. (2002). The problems of using one dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *J. Sci. Food Agric.* **80**, 1925-1941.
- Freitas, V., Cruz, H., Silvia, C., Machado, J.M. (1998). Compositional changes of condensed tannins and anthocyanidins in grapes of red *Vitis vinifera* varieties from douro vineyard. Polyphénols Communications 98, Xixèmes Journées Internationales D'étude Des Polyphénols, Lille, France, 379–380 p.
- Fukui, M., Yokotsuka, K., Ishii, R., Mahony, M., Rousseau, B. (2002). Investigation of potential taste reduction of catechin and grape seed dimeric phenols in water by wine proteins. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **35**, 355–361.
- Fulcrand, H., Benabdeljalil, C., Rigaud, J., Cheynier, V., Moutounet, M. (1998). A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins. *Phytochemistr.* **47**, 1401-1407.
- Fuleki, T., Pelayo, E. And Palabay, R. (1993). Carboxylic acid composition of authentic varietal and commercial grape juices. *J. AOAC Int.* **76**, 591-600.
- Gent, D.P., Slaughter, J.C. (1994). Intracellular distribution of amino acids and higher alcohol production during fermentation. *Proceedings Of The Fourth Aviemore Conference On Malting, Brewing And Distilling*. Eds. I. Campbell, F.G. Priest, The Institute Of Brewing, London, 368 p.
- Gil, M., Cabellos, J.M., Arroyo, T., Prodanov, M. (2006). Characterization of the volatile fraction of young wines from the denomination of origin “Vinos De Madrid” (Spain). *Analytica Chimica Acta*, **563**, 145–153.
- Gil-Munoz, R., Gomez-Plaza, E., Martinez, A., Lopez-Roca, J. (1999). Evolution of phenolic compounds during wine fermentation and post-fermentation: Influence of grape temperature. *J. Food Comp. Anal.* **12**, 259–272.

- Gil-Munoz, R., Moreno-Perez, A., Vila-Lopez, R., Fernandez-Fernandez, J. I., Martinez-Cutillas, A., Gomez-Plaza, E. (2009). Influence of low temperature prefermentative techniques on chromatic and phenolic characteristics of Syrah and Cabernet Sauvignon wines. *Eur. Food Res. Technol.* **228**, 777–788.
- Glories, Y. (1999). Substances responsible for astringency, bitterness and colour. *Journal International Des Sciences De Vigne De Vin, Wine-Tasting*, 107-110.
- Goldberg, D.M., Karumanchiri, A., Tsang, E. ve Soleas, G.J. (1998). Catechin and epicatechin concentrations of red wines: Regional and cultivarrelated differences. *Am. J. Enol. Vitic* **49**(1), 23-34.
- Gómez-Plaza, E., Gil-Muñoz, R., López-Roca, J.M., Martínez-Cutillas, A. and Fernández-Fernández, J.I. (2002). Maintenance of colour composition of a red wine during storage. Influence of prefermentative practices, maceration time and storage. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **35**(1), 46-53.
- Gómez-Plaza, E., Gil-Muñoz, R., López-Roca, J.M., Martinezcutillas, A., Fernandez, J. I. (2001). Phenolic compounds and color stability of red wines: Effect of skin maceration time. *Am. J. Enol. Vit*, **52**(3), 266-270.
- Gonzales-Vinas, M.A., Perez-Coello, M.S., Salvador, M.D., Cabezudo, M.D., Martin-Alvarez, P.J., (1996). Changes in gas chromatographic volatiles of young Airen wines during bottle storage, *Food Chem.* **56**(4), 399-403.
- Greenspan, M.D., Shackel, K.A. and Matthews, M.A. (1994). Developmental changes in the diurnal water budget of the grape berry exposed to water deficits. *Plant Cell Environ.* **17**, 811-820.
- Gunata, Y.Z. (1984). Recherches Sur La Fraction Liée De Nature Glycosidique De L'arôme Du Raisin: Imporance Des Terpényglycosides, Action Des Glycosidases. Thèse Docteur Ingénieur, Université Sciences Et Techniques Du Languedoc, Montpellier.
- Gunata, Y.Z., Bayoneve, C., Baumes, R.L., Cordonnier, R.E. (1985). The aroma of grapes, 1. extraction and determination of free and glycosidically bound fraction of some grapes aroma components. *J. Chrom. A*, **331**, 83-90.
- Gunata, Y.Z., Biron, C., Sapis, J.C., Bayoneve, C. (1989). Glycosidase activities in sound and rotten in relation to hydrolysis of grape monoterpenyl glycosides. *Vitis*, **28**, 191–197.

- Gutierrez H. I., Lorenzo S. E., Ve Espinosa V. A. (2005). Phenolic Composition and magnitude of copigmentation in young and shortly aged red wines made from the Cultivars, Cabernet Sauvignon, Cencibel and Syrah. *Food Chem.* **92**, 269-283.
- Güven S. (2008). *Şarap Üretimi ve Kalite Kontrolü*. Çanakkale, 316 p.
- Güvenç, A., Kapucu, N., Mehmetoglu, Ü. (2002). The production of isoamyl acetate using immobilised lipases in a solvent-free system. *Process Biochem.* **38**, 379-386.
- Harborne, J.B. Ve Williams, C.A. (2001). Anthocyanins and other flavonoids. *Nat. Prod. Rep.* **18**, 310-333.
- Haslam, E. (1998). Practical Polyphenolics From Structure To Molecular Recognition And Physiological Action. Cambridge University Press, 422 p.
- Henick-Kling, T. (1993). Malolactic fermentation. (Pp: 289–326). In G. H. Fleet (Ed.), *Wine Microbiology and Biotechnology* Chur, Switzerland: Harwood Academic Publishers.
- Ibarz, M.J., Ferreira, V., Hernandez-Orte, P., Loscos, N., Cacho, J. (2006). Optimization and evaluation of a procedure for the gas chromatographic-mass spectrometric analysis of the aromas generated by fast acid hydrolysis of flavor precursors extracted from grapes. *J. Chrom. A*, **1116**, 217-229.
- Ivanova, V., Stefova, M., & Vojnoski, B. (2009). Assay of phenolic profile of merlot wines from macedonia: Effect of maceration time, storage, SO₂ and temperature of storage. *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.* **28**, 141–149.
- Jackson R. S. (2000). *Wine Science*, Elsevier Science Technology Books, 30 p.
- Kanellis, A.K., Roubelakis Angelakis, K.A. (1993). Grape in biochemistry of fruit ripening. Chapman and Hall. London, 189-234 p.
- Katalinic, V., Milos, M., Modun, D., Music, I., Boban, M., (2004). Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)- catechin. *J. Food Chem.* **86**, 593-600.
- Kelebek, H., (2009). *Değişik bölgelerde yetiştirilen Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik Karası üzümlerinin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların fenol bileşikleri profili üzerinde araştırmalar* (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kelebek, H., Canbas, A., Selli, S. (2007). HPLC–DAD–MS analysis of anthocyanins in rose wine made from Cv. Öküzgözü grapes, and effect of maceration time on anthocyanin content. *Chromatographia*, **66**, 207–212.

- Kelebek, H., Canbaşı A., Cabaroğlu T., Selli S. (2007). Improvement of anthocyanin content in the Cv. Öküzgözü wines by using pectolytic enzymes. *Food Chem.* **105**, 334-339.
- Kelebek, H., Canbaşı A., Selli S., Saucier C., Jourdes M., Glories Y. (2006). Influence of different maceration times on the anthocyanin composition of wines made from *Vitis Vinifera* L. Cvs. Boğazkere and Öküzgözü. *J. Food Eng.* **77**, 1012-1017.
- Kelly, J., Chapman, S., Brereton, P. (1999). Gas chromatographic determination of volatile congeners in spirit drinks: Interlaboratory study. *J. AOAC Int.* **82** (6), 1375-1388.
- Kılınç, E., Kalkan, H. (2003). High-performance liquid chromatographic determination of some phenolic acids of Turkish commercial wines: An electrochemical approach. *J. Wine Res.* **14**(1), 17-23.
- Kondrashov, A., Sevcik R., Benakova H., Kostirova M., Stipek S. (2009). The key role of grape variety for antioxidant capacity of red wines. *The European E- J. Clin. Nutr. Met.*, **4**, 41–46.
- Kotseridis, Y., Razungles, A., Bertrand, A., Baumes, R. (2000). Differentiation of the aroma of Merlot and Cabernet Sauvignon wines using sensory and instrumental analysis. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 5383–5388.
- Kovats, E. (1958). Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helv. Chim. Acta* **41**, 1915–32.
- Lamikanra, O. (1997). Changes in organic acid composition during fermentation and aging of Noble Muscadine wine. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 935-937.
- Lamikanra, O., Inyang, I.D. Leong, S. (1995). Distribution and effect of grape maturity on organic acid content of red Muscadine grapes. *J. Agric. Food Chem.* **43**(12), 3026-3028.
- Landrault, N., Pouchet, P., Ravel, P., Gasc, F., Cros, G., Teissedre, P.L. (2001). Antioxidant capacities and phenolic levels of French wines from different varieties and vintages. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 3341–3348.
- Li H., Wang X., Li Y., Li P., Ve Wang H. (2009). Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected china wines. *Food Chem.* **112**, 454-460.
- Liao, H., Cai, Y. And Haslam, E. (1992). Polyphenol interactions anthocyanins: Copigmentation and colour changes in red wines. *J. Sci. Food Agric.* **59**, 299 –305.

- Liebrand, J.T. (1992). Acidulants In: Y.H.Hui (Ed.), *Encyclopedia of Food Science and Technology*, Vol.1, (pp:1-6). New York, Wiley.
- Lonvaud-Funel, A. Ve Joyeux, A. (1993). Antagonisms between lactic acid bacteria of wines: Inhibition of *Leuconostoc oenos* by *Lactobacillus plantarum* and *Pediococcus pentasaceus*. *Food Microbiol.* **10**; 411-419.
- Lopez-Tamames, E., Carro-Marino, N., Günata, Y.Z., Sapis, C., Baumes, R., Bayanove, C., (1997). Potential aroma in several varieties of spanish grapes. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1729-1735.
- Lucena, A.P.S., Nascimento, R.J.B., Maciel, J.A.C., Tavares, J.X., Barbosa-Filho, J.M., Oliveira, E.J. (2010). Antioxidant Activity and phenolics contents of selected Brazilian wines. *Food Comp. Anal.* **23**, 30-36.
- Macheix J. J., Sapis, J. C., Fleuriet, A. (1991). Phenolic compounds and polyphenoloxidase in relation to browning in grapes and wines. *Food Sci. Nutr.* **30**, 441-486.
- Marais, J., Rapp, A. (1988). Effects of skin-contact time and temperature on juice and wine composition and wine quality. *South African J. Enol. Vitic.* **9**, 22–30.
- Markovic, J. M. D., Petronovic, N. A., Baranac, J. M. (2000). A spectrophotometric study of the copigmentation of malvidin with caffeic and ferulic acids. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 5530-5536.
- Mateo, J. J.; Jimenez, M. (2000). Monoterpenes in grape juice and wines. *J. Chromatogr.*, **881**, 557–567.
- Mateus, N., Pascual-Teresa, S., Rivas-Gonzalo, C. (2002). Structural diversity of anthocyanin-derived pigments in Port wines. *Food Chem.*, **76**, 335-342.
- Mateus, N., Silva, A. M. S., Rivas-Gonzalo, J. C., Santos-Buelga, C., Freitas, V., (2003). A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 1919-1923.
- Mauricio, J.C., Moreno, J., Zea, L., Ortega, J.M., Medina, M. (1997). The effects of grape must fermentation conditions on volatile alcohols and esters formed by *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Sci. Food Agric.* **75**, 155-160.
- Mazza, G. (1995). Anthocyanins in grapes and grape products. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **35** (4), 341–371.
- Mazza, G., Fukumoto, L., Delaquis, P., Girard, B., Ewert, B. (1999). Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet franc, Merlot, and Pinot noir wines from British Columbia. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4009-4017.

- Middleton, E.Jr., Kandaswami, C., Theoharis, C. (2000). The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. *Pharmacol. Rev.* **52**, 673–751.
- Mirabel, M. (2000). *Caracteristiques Chimiques Et Organoleptiques Des Tanins Des Raisins De Vitis Vinifera var. Merlot Et Cabernet Sauvignon Issus De Differents Terroirs Bordelais*. Thèse Doctorat. Université Victor Segalen Bordeaux 2.
- Montedero, G., Bertucciolo, M. (1986). The flavours of wines, Vermouth And fortified wines (pp: 171–238). In: I.D. Morton, A.J. Macleod (Ed.), *Food Flavours*. Part B. The Flavour Of Beverages, Elsevier, Amsterdam.
- Mori, K., Saito, H., Goto-Yamamoto, N., Kitayama, M., Kobayashi, S., Sugaya, S., Gemma, H., Hashizume, K. (2005). Effects of abscisic acid treatment and night temperatures on anthocyanin composition in Pinot Noir grapes. *Vitis*, **44(4)**, 161-165.
- N.J. Miller, C.A. Rice-Evans. (1997). The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidants to the activity of orange and apple fruit juices and black currant drink. *Food Chem.* **60**, 331–337.
- Nagel, C. W., & Wulf, L. W. (1979). Changes in the anthocyanins, flavonoids and hydroxycinnamic acid esters during fermentation and aging of Merlot and Cabernet Sauvignon. *Am. J. Enol. Vitic.* **30**, 111–116.
- Navarre, C. (1988). *L'oenologie, Technic Documents*. Lavoisier, Paris, 331 p.
- Netzel, M., Strass, G., Bitsch, I., Könitz, R. Christmann, M. ve Bitsch, R. (2003). Effect of grape processing on selected antioxidant phenolics in red wine. *J. Food Eng.* **56**, 223-228.
- Nurgel, C. (2000). *Emir Ve Kalecik Karası Üzümlerinin Şaraba İşlenmesinde Maya Florasındaki Gelişmeler ve Fermantasyonda Kullanılan Mayaların Kalite Üzerine Etkileri*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Nurgel, C., Erten, H., Canbaş, A., Cabaroğlu, T., Selli, S. (2002). Contribution by *Saccharomyces cerevisiae* yeasts to fermentation and flavour compound in wines from Cv. Kalecik Karası grape. *J. Inst. Brew.* **108**, 68–72.
- Nykanen, L. (1986). Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. *Am. J. Enol. Vitic.* **37(1)**, 84-96.
- Ough, C.S., Amerine, M.A. (1988). *Methods for Analysis of Must and Wines*, John Wiley And Sons, New York, 377 p.

- Özkaya, H. (1988). *Analitik Gıda Kontrolü*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, **1086**, 4346.
- Pamir, M. H., Şahin İ. (1966). Türkeli (Avşa) ve Erdek Bölgesi Şarapları Üzerinde Bir Araştırma. *Ankara Üniversitesi Yıllığı*, **16(3-4)**, 166-175.
- Patil, V.K., Chakrawar, V.R., Narwadkar, P.R. ve Shinde, G.S. (1995). Grape (pp:7-38) In: D.K. Salunke And S.S. Kadam (Ed.), *Handbook of Fruit Science and Technology*, New York.
- Peddie, H.A.B. (1990). Ester formation in brewery fermentations. *J. Inst. Brew.* **96**, 327-331.
- Perestrelo, R., Fernandes, A., Albuquerque, F.F., Marques, J.C., Camara, J.S. (2006). Analytical characterization of the aroma of tinta negra mole red wine: Identification of the main odorants compounds. *Analytica Chimica Acta*. **56**, 154–164.
- Perez-Coello, M.S., Martín-Alvarez, P.J., Cabezudo, M.D. (1999). Prediction of the storage time in bottles of spanish white wine using multivariate statistical analysis. *Z Lebens Unters Forsch A*, **208**, 408-412.
- Perez-Magarino, S., Ortega-Heras, M., Cano-Mozo, E. (2008). Optimization of a solid-phase extraction method using copolymer sorbents for isolation of phenolic compounds in red wines and quantification by HPLC. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 11560-11570.
- Pieri, P., Ollat, N., Tandonnet, J.P. (1995). Growth of vines and maturation of berries as influenced by the soil water balance (pp:68-71). *5. Symposium International D'oenologie*. Coordonateur Lanvoud-Funel, A.
- Porgalı, E., Büyüktuncel, S.E. (2012). Determination of phenolic composition and antioxidant capacity of native red wines by high performance liquid chromatography and spectrophotometric methods. *Food Res. Int.* **45**, 145–154.
- Prieur, C., Rigaud, J., Cheynier, V., Moutounet, M. (1994). Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry*. **36**, 781-784.
- Priser, C., Etievant, P.X., Niclaus, S., Brun, O. (1997). Representative champagne wine extract for gas chromatography olfactometry analysis. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3511-3514.
- Puech, J., Feuillat, F., Mosedale, J.R. (1999). The tannins of oak heartwood: Structure, properties, and their influence on wine flavor. *Am. J. Enol. Vitic.* **50(4)**, 469-478.

- Rapp, A., Mandery H. (1986). New progress in wine and wine research. *Cell. Molecular Life Sci.* **42** (8), 873-884.
- Rapp, A., Versini, G., Ullemeyer, H. (1993). Aminocetophenone: Causal component of untypical aging flavour (naphthalene note, hybrid note) of wine, *Vitis*, **32**, 61-62.
- Rastija V., Srecnik G., Saric M., (2009). Polyphenolic composition of croatian wines with different geographical origins. *Food Chem.* **115**, 54–60.
- Revilla, E., Ryan, J. M., Martin-Ortega, G. (1998). Comparison of several procedures used for the extraction of anthocyanins from red grapes. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 4592–4597.
- Ribe Reau-Gayon, P., Boidron, J. N., Terrier, A. (1975). Aroma of Muscat grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* **23**, 1042–1047.
- Ribéreau –Gayon, P., Glories, Y. (1986). Phenolics in grapes and wine. (pp: 247–256). *Proceeding of the Sixth Australian Wine Industry Technical Conference Terry Lee*, Adelaide, South Australia.
- Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., Sudraud, P. And Ribéreau-Gayon, P. (1982). *Traité D’oenologie Science Et Techniques Du Vin. Tome 3. Vinification Et Transformation Du Vin.* Dunod, Paris, 716 p.
- Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu. (2000). *Handbook of Enology, Vol. 2, The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments.* John Wiley And Sons Ltd.
- Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu. (2006). *Handbook of Enology, Vol. 2, The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments.* John Wiley And Sons Ltd.
- Ricardo Da Silva, J. M., Cheynier, V., Samson, A., Bourzeix, M., (1993). Effect of pomace contact, carbonic maceration and hyperoxidation on the procyanidin composition of Grenache Blanc wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **44**, 168-172.
- Rigo, A., Vianello, F., Clementi, G., Rossetto, M., Scarpa, M., Vrhovsek, U., Mattivi, F. (2000). Contribution of proanthocyanidins to the peroxy radical scavenging capacity of some Italian red wines. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 1996–2002.
- Robichaud. J.L., Noble, A.C. (1990). Astringency and bitterness of selected phenolics in wines. *J. Sci. Food. Agric.* **53**, 343.
- Rocha, S.M., Rodrigues, F., Coutinho, P., Delgadillo, I., Coimbra, M.A. (2004). Volatile composition of бага red wine assessment of the identification of the would-be impact odourants. *Analytica Chimica Acta*, **513**, 257-262.

- Rotter B. (2008). Prefermentation cold maceration. www.brsquared.org/wine
- Ruffner, H.P. (1982). Metabolism of tartaric and malic acids in vitis: A review-Part B. *Vitis*, **21**, 346-358.
- Sağlam, Ö.F. (1999). Türk Gıda Mevzuatı, No:1493, Ankara, 51
- Saikkadi, A.V., Stavrakakis, M.N. And Haroutounian, S.A. (2001). Direct HPLC assay of five biologically interesting phenolic antioksidants in varietal Greek red wines. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **34**, 410-413.
- Sakarlı, M.L. 2009. *Tokaloğlu Kayısısından Elde Edilen Şarapların Aroma Maddeleri Üzerine Bir Araştırma*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- San Chez, M.C., Larrauri, J.A., Saurra, C.F. (1998). A procedure to measure antiradical efficiency of polyphenols. *J. Sci. Food Agric.* **76**, 270-276.
- Sarni-Manchado, P. Ve Cheynier, V. (1999). *Phenolic structure and astringency*. Vigne Et Vin Publications Internationales-Bordeaux, 111-118 p.
- Schneider, R., Razungles, A., Augier, C., Baumes, R. (2001). Monoterpenic and norisoprenoidic glycoconjugates of *Vitis vinifera* l. Cv. *Melon* b. as precursors of odorants in Muscadet wines, *J. Chrom. A*, **936**, 145–157.
- Selli, S., Cabaroğlu, T., Canbas, A., Erten, H., Nurgel, A., Lepoutre, J.P., Gunata, Z. (2004). Volatile composition of red wine from Cv. Kalecik Karası grown in Central Anatolia. *Food Chem.* **85**, 207–213.
- Selli, S., Cabaroğlu, T., Canbaş, A. (2001). Kalecik karası şırasındaki serbest aroma maddelerinin tayininde iki farklı ekstraksiyon yönteminin kıyaslanması. *Gıda*, **26** (6), 443-448.
- Shahidi, F., Naczki, M. (1995). *Food Phenolics: Sources, Chemistry, Effects, and Applications*. Lancaster, Technomic Publishing Co.
- Sims, C.A., Bates, R.P. (1994). Effect of skin fermentation time on the phenols, anthocyanins, ellagic acid sediment, and sensory characteristics of a red vitis rotundifolia Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **45**, 56–62.
- Sims, C.A. and Morris, J.R., (1985). A comparison of the color components and color stability of red wine from Noble and Cabernet Sauvignon at various pH levels. *Am. J. Enol. Vitic.* **36**(3), 181-184.
- Sincar, Ö., (2010). *Kalecik Karası Üzümlerinden Kırmızı Şarap Üretiminde Soğuk Maserasyon Uygulamasının Aroma ve Antosiyanin Bileşikleri Üzerine Etkileri*. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana.

- Singleton V. L., ve Noble A. C., (1976). Wine Flavor and Phenolic Substances. In Phenolic Sulphur And Nitrogen Compounds. In Food Flavors (pp: 47-70). ACS Symposium Series 26, Washington.
- Singleton, V., Orthofer, R., Lamuela-Raventos, R.M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, **299**, 152-175.
- Soleas, G.J., Diamandis, E.P., Goldberg, D.M. (1997). Wine as a biological fluid: History, production, and role in disease prevention. *J. Clin. Lab. Anal.* **11**, 287–313.
- Somers, T.C. Ve Evans, M.E. (1977). Wine quality: Correlations with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. *J. Sci. Agric.* **25**, 1369-1379.
- Soquet, J.M., Cheynier, V., Moutounet, M. (1998). Phenolics composition of grape stems (pp: 359-360). Polyphenol Communication 98, XIXth *International Conference on polyphenols*, September 1-4, Lille (France).
- Soyer, Y., Koca, N., Karadeniz, F.(2003). Organic acid profile of Turkish white grapes and grape juices. *J. Food Comp. Anal.* **16**, 629-636.
- Sprager, M. I., Cli'Maco, M. C., Sun, B., Eiriz, N., Fortunato, C., Nunes, A. (2004). Differentiation of red winemaking technologies by phenolic and volatile composition. *Analytica Chimica Acta*, **513**, 151–161.
- Stewart, A.J., Bozonnet, S., Mullen, W., Jenkins, G.L., Lean, E.J., Crozier, A. (2000). Occurrence of flavonols in tomatoes and tomato based products. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 2663-2669.
- Strauss, C. R., Wilson, B., Gooley, P. R. (1986). *Biogenesis of Aromas*. American Chemical Society, USA.
- Sturm, K., Koron, D. Stampar, F. (2003). The composition of fruit of different strawberry varieties depending on maturity stage. *Food Chem.* **83**, 417–422.
- Swiegers, J.H., Bartowsky, E.J., Henschke, P.A. And Pretorius, I.S. (2005). Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour, Part 6. *Aust. J. Grape Wine Res.* **11**, 139-173.
- Teissedre, P.L., Waterhouse, A.L. And Frankel, E.N. (1995). Principal phenolic phytochemicals in french syrah and grenache wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density-lipoproteins. *J. Int. Sci.Vigne Vin.* **29**, 205-212.

- Torija, M.J., Beltran, G., Novo, M., Poblet, M., Rozes, N., Mas, A. and Guillamon, M. (2003). Effect of organic acids and nitrogen source on alcoholic fermentation: Study of their buffering capacity. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 916- 922.
- Tsanova-Savova S., Dimow S., ve Ribarova F. (2002). Anthocyanins and color variables of Bulgarian aged red wines. *J. Food Comp. Anal.* **15**, 647-654.
- TUIK. (2011). http://www.tuik.gov.tr/IcerikGetir.do?istab_id=53 (on-line access on Dec, 2012).
- Tüzün, C. (1993). *Organik Kimya*. Set Ofset Matbaacılık Ltd. Şti. Ankara, 485 p.
- Usseglio-Tomasset, L. (1995). *Chimica Enologica*, Aeb, Bressia, 431 p.
- Uyulaşer V., İnce K. (2008) Şaraptaki Antioksidanlar Ve Fenolik Bileşikler (pp: 1151-1154). 10. Gıda Kongresi, Türkiye.
- Ünal, M.Ü., Erten H., Bozdoğan A., Özdemir G., Cabaroğlu T., Tangolar S., ve Canbaş A. (2007). Pozantı yöresinde yetiştirilen bazı siyah üzüm çeşitlerinin kırmızı şarap üretimine uygunlukları üzerine bir araştırma. *Gıda* **32** (4), 165-172.
- Ünsal, T. (2007). *Kalecik Karası, Gamay ve Cabernet Sauvignon Şaraplarında Bazı Fenolik Bileşenlerin Karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Vasserot, Y., Caillet, S., Maujean, A. (1997). Study of anthocyanin adsorption by yeast lees. Effect of some physicochemical parameters. *Am. J. Enol. Vitic.* **48**, 433-437.
- Vila, D.H., Mira, J.H., Lucena, R.B., Recamales, A.F. (1999). Optimization of an extraction method of aroma compounds in white wine using ultrasound, *Talanta*, **50**, 413-421.
- Wrolstad, R.E., Acree, T.E., Decker, E.A., Penner, M.H., Reid, D.S., Schwartz, S.J., Shoemaker, C.F., Smith, D., Sporns, P. (2005). Polyphenolics, In *Handbook of Food Analytical Chemistry* vol. 2, JohnWiley and Sons Inc. New Jersey, 61-535 p.
- Xu, C., Zhang, Y., Cao, L., Lu, J. (2010). Phenolic compounds and antioxidant properties of different grape cultivars grown in China. *Food Chem.* **119**, 1557-1565.
- Yalçın, S.K., Özbaş, Z.Y. (2003) . Gliserinin biyokimyasal yollarla üretimi ve şarap fermantasyonlarındaki önemi. *Gıda*, 28(4), 339-347.
- Yavaş, İ. (1972). Marmara Bilhassa Trakya Bölgesi Şarapları Üzerinde Araştırmalar. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi. Ankara.

- Yen, G.C., Hung, C.Y. (2000). Effects of alkaline and heat treatment on antioxidative activity and total phenolics of extracts from Hsian-tsao (*Mesona Procumbens* Hemsl.). *Food Res. Int.* **33**, 487–492.
- Yıldırım, F., Yıldız, M., Kılınç, N., Tutam, M., Derman, İ., Aksu, K., Sayman, D., Develi, B. (2005). Pratik bağcılık. Manisa İl Tarım Müdürlüğü Çiftçi Eğitimi ve Yayım Şube Müdürlüğü. Manisa.
- Yokotsuka, K., Nagao, A., Nakazawa, K., Sato, M. (1999). Changes in anthocyanins in berry skin of Merlot and Cabernet Sauvignon grapes grown in two soil modified with limestone or oyster shell versus a native soil over two years. *Am. J. Enol. Vit.* **50**, 1-12.
- Yücel, U., Ötleş, S. (2001). Şarabın bileşimi ve beslenmedeki önemi. *Dünya Gıda*, **6(5)**, 79-82.
- Zatou, A., Loukou, Z. And Karava, O. (2004). Method development for the determination of seven organic acids in wines by reversed-phase high performance liquid chromatography. *Chromatographia*, **60**, 39–44.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nimet KOCABEY

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya-01.02.1981

Adres:Akpınar Mah.Kolordu Cad. No:5 Kayra Şarap Fabrikası / ELAZIĞ

E-Posta: nimet.kocabey@mey.com.tr / n_kocabey@yahoo.com

Lisans: Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2007)

Y. Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim dalı (2013)

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Mey Alkollü İçkiler Sanayii ve Tic.A.Ş.

Elazığ –Merkez (Mayıs 2008-Devam Ediyor)

Elazığ Şarap Fabrikası Kalite ve Gıda Güvenliği Yönetim Temsilcisi

Görevler:

- Kalite Kontrol Mühendisi
- Gıda Güvenliği Yönetim Temsilcisi

Denizli Sistem Ltd. Şti. Narlıdere Ege Ordu Komutanlığı

İzmir (Mayıs-Ekim2007)

Görevler:

- Kalite ve Hijyen Sorumlusu

UNIVERSIADE 2005 Olimpiyat Oyunları

İzmir (Temmuz – Ağustos 2005)

Gıda Lojistik Görevler:

Görevler:

- Gıda Lojistik Sorumlusu

Anadolu Grubu Eğitim Vakfı Başarı Bursu

2001-2006 yılları arasında Anadolu Grubu Eğitim Vakfının bursunu almıştır.

Yayın Listesi

Henüz yayını bulunmamaktadır.