

**BAZI ŞARAPLIK ÜZÜM ÇEŞİTLERİNDE
FARKLI GELİŞME DÖNEMLERİNDE
TANELERDEKİ ORGANİK ASİT
DAĞILIMI**

Hülya BUHURCU

**Yüksek Lisans Tezi
BAHÇE BİTKİLERİ ANABİLİM DALI
ISPARTA 2004**

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ŞARAPLIK ÜZÜM ÇEŞİTLERİNDE
FARKLI GELİŞME DÖNEMLERİNDE
TANELERDEKİ ORGANİK ASİT DAĞILIMI**

Hazırlayan : Hülya BUHURCU

Danışman : Doç.Dr. Nilgün GÖKTÜRK BAYDAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAHÇE BİTKİLERİ ANABİLİM DALI

ISPARTA, 2004

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	3
2.1. Organik Asitlerin Tanımı.....	3
2.2. Üzümlerde Bulunan Organik Asitler ve Özellikleri.....	4
2.2.1. Tartarik asit.....	5
2.2.2. Malik asit.....	7
2.2.3. Sitrik asit.....	9
2.2.4. Fumarik asit.....	10
2.2.5. Okzalik asit.....	11
2.3. Üzümlerde Bulunan Organik Asitlerin Önemi.....	12
2.4. Organik Asitlerin Belirlenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar.....	15
3. MATERYAL ve METOT.....	18
3.1. Materyal.....	18
3.2. Metot.....	21
3.2.1. Suda Çözünür Toplam Kuru Madde (SÇKM) Tayini	21
3.2.2. PH Tayini.....	21
3.2.3. Titredilebilir asit (TA) Miktar.....	21
3.2.4. Organik Asitlerin ekstraksiyonu ve HPLC Analizleri.....	22
3.2.5. İstatistik Analizleri.....	22
4. BULGULAR.....	23
4. 1. Tanelerdeki PH, TA ve SÇKM Değerlerine İlişkin Bulgular.....	23
4. 2. Tanelerdeki Organik Asit Değerlerine İlişkin Bulgular.....	24
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	27
KAYNAKLAR.....	30
ÖZGEÇMİŞ.....	33

ÖZET

Bu çalışmada, şaraplık üzüm çeşitlerinden Narince, Kalecik karası ve Emir çeşitlerinden, üç farklı gelişme döneminde (saçma iriliğindeki tane dönemi, ben düşme dönemi ve olgunlaşma dönemi) alınan tanelerde organik asitlerin miktar ve kompozisyonlarındaki değişimler HPLC (High Performance Liquid Chromatography) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Araştırmada ayrıca tanenin gelişme dönemlerine göre pH, suda çözünebilir kuru madde miktarı ve titrasyon asitliği değerlerinde meydana gelen değişimler de incelenmiştir.

Araştırmada kullanılan bütün üzüm çeşitlerinde, en çok tartarik ve malik asit bulunurken, sitrik asit, okzalik asit ve fumarik asidin çok daha düşük konsantrasyonlarda bulunduğu tespit edilmiştir.

Organik asit miktarlarının tane gelişim dönemlerine göre önemli ölçüde değiştiği; tartarik asit, malik asit ve sitrik asidin tanelerin olgunlaşma süresince azaldığı ve olgunlukta en düşük seviyelere indiği belirlenmiştir. Diğer taraftan okzalik ve fumarik asit diğer organik asitlerle kıyaslandığında daha farklı bir seyir göstermiştir. Ayrıca pH ve suda çözünebilir kuru madde miktarı'nın olgunluğa doğru arttığı, buna karşın tartarik asit cinsinden titrasyon asitliğinin azaldığı da belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: üzüm, tane gelişme dönemi, organik asit

ABSTRACT

In this study, it was determined that the changes in compositions and concentrations of the organic acids in berries having different growth stages (pea size, veraison and ripening) by using HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Berries of Narince, Kalecik karası and Emir, wine grape cultivars, were used as plant materials. In addition the changes in pH, soluble solids and titratable acidity in berries were also determined.

In all cultivars, the most abundant organic acids were tartaric and malic acids, while citric acid, oxalic acid and fumaric acid were present in smaller quantities.

The levels of organic acids varried significantly according to the berry development stages. Tartaric, malic and citric acids decreased during the ripening and their levels reached the minimum at ripening. On the other hand, oxalic and fumaric acids exhibited different pattern as compared to the others. In addition pH and soluble solids increased during ripening, while titratable acidity decreased.

Key words: grape, berry growth stage, organic acid

TEŞEKKÜR

“Bazı Şaraplık Üzüm Çeşitlerinde Farklı Gelişme Dönemlerinde Tanelerdeki Organik Asit Dağılımı” konulu araştırma, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgi ve değerli yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Nilgün GÖKTÜRK BAYDAR’a teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca, tez çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Filiz HALLAÇ’a ve Uz. Sema ÇETİN’e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımındaki katkılarından dolayı SDÜ Merkez Laboratuvar çalışanlarına, projemi mali yönden destekleyen SDÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi’ne teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda oldukları, beni başarıya yönlendirdikleri ve maddi-manevi destek oldukları için aileme ve eşim Bahadır Yılmaz BUHURCU’ya da teşekkürlerimi sunarım.

SİMGELER DİZİNİ

HPLC	: High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Basınçlı Sıvı kromatografisi)
TA	: Titrasyon asitliği
SÇKM	: Suda çözünebilir kuru madde miktarı
mg	: miligram
g	: gram
µg	: mikrogram
ml	: mililitre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.1.	Kalecik karası üzüm çesidi.....	19
Şekil 3.1.2.	Narince üzüm çesidi.....	20
Şekil 3.1.3.	Emir üzüm çesidi.....	21

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.1. Farklı gelişme dönemlerde alınan tanelerde pH, TA ve SÇKM değerlerinde görülen değişimler.....	21
Çizelge 4.2.1. Farklı gelişme dönemlerde alınan tanelerde organik asitlerde görülen değişimler.....	22

1.GİRİŞ

Geçmiş 150 milyon yıl öncesine dayanan en eski bitki gruplarından birisi asmadır. Üçüncü jeolojik zamana ait asma yaprak ve çekirdek fosillerinin bulunmuş olması yabani asmanın insanlık tarihinden daha eski bir geçmişi olduğunu kanıtlamaktadır. Tarih öncesi çağlarda kültüre alınan asma ve bağcılık kültürü, doğu ve batı medeniyetlerinin sosyal ve ekonomik yapısı içinde her dönemde önemli bir yer tutmuştur ve kimi toplumlarda asma, özellikle şarap, mistik bir anlam kazanmıştır (Çelik vd., 1998).

Bağcılık için dünyanın en elverişli iklim kuşağında yer alan ülkemiz, gen merkezlerinin kesiştiği ve ilk kez kültüre alındığı yer olması bakımından zengin bir asma gen potansiyeline, çok eski ve köklü bir bağcılık kültürüne sahiptir.

2002 yılı istatistiksel verilerine göre dünyada 7.386.637 hektar bağ alanında toplam 62.389.467 ton üzüm üretilmektedir (Anonim, 2003). Ülkemiz ise alan bakımından 535.000 hektar ile dünyada İspanya, Fransa ve İtalya'nın ardından 4. sırada, üzüm üretimi bakımından da 3.600.000 ton ile İtalya, Fransa, ABD ve İspanya'nın ardından 5. sırada yer almaktadır (Anonymous, 2003).

Dünyada, özellikle Avrupa ülkelerinde üretilen üzümlerin büyük bölümü şaraba işlenmektedir. Ülkemizde ise üretilen yaş üzümün yaklaşık %35'si sofralık üzüm olarak tüketilirken, %40'ı çekirdekli ve çekirdeksiz kuru üzüm üretiminde, % 23'ü pekmez, sucuk, köfter, pestil, sirke gibi geleneksel ürünlerin elde edilmesinde, %2'si de şaraplık olarak değerlendirilmektedir (Çelik vd., 2000).

Üzümün ve üzümünden elde edilen şarabın kalitesi bir çok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Bu faktörlerden biri de içermiş oldukları organik asit kapsamlarıdır. Organik asitler üzümün ve şarabın renk, aroma, parlaklık ve kalitesinin korunmasında etkili olan bileşiklerdir. Organik asitler ayrıca olgunluk indeksinin ve gıdalardaki bozulmanın da bir göstergesidir. Bitki bünyesindeki fizyolojik rolleri, üzümün ve üzümünden yapılan şarabın kalitesini, tadını, aromasını, rengini belirleyen

bir faktör olması nedeniyle organik asitlerin kompozisyonu ile miktarlarını tespit etmek büyük önem taşımaktadır.

Bu araştırma ile beyaz şaraplık üzüm çeşitleri olmalarına rağmen ince kabuklu ve sulu taneleri nedeniyle ülkemizde sofralık olarak da önem taşıyan Narince ve Emir ile kırmızı şarap üretiminde ülkemizin yükselen güneşi olmaya devam eden Kalecik Karası tanelerindeki organik asitlerin miktar ve kompozisyonlarının HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ile belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca organik asitlerin tanenin gelişme döneminde göstermiş olduğu değişimlere bağlı olarak, çeşitler arasındaki farklılıkların belirlenmesi de araştırmanın diğer amacını oluşturmuştur.

2. KAYNAK BİLGİSİ

2.1. Organik Asitlerin Tanımı

Organik asitler, molekülünde $-OH$ ve $-COOH$ grupları bulunan doğal bileşiklerdir (Tüzün, 1993). Bu asitler, meyve ve sebzelerde çoğunlukla serbest halde, ancak bir kısmı tuz, ester, glikozit gibi değişik bileşikler halinde, ancak daima suda erimiş halde bulunurlar. Meyve ve sebzelerde çeşide bağlı olarak değişik cins ve miktarlarda organik asitler bulunmaktadır. Organik asitler bazı ham meyvelerde, kalsiyum okzalat veya potasyum bitartarat gibi hücre içi kristalleri halinde de bulunabilmektedir (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Meyvelerde bulunan organik asitlerin çeşitleri ile dağılımları çok büyük farklılıklar göstermektedir. Bazı meyvelerde tek bir organik asit hakim iken, bazı meyvelerde iki farklı organik asit birbirine yakın miktarda bulunabilmektedir. Örneğin üzümde tartarik asit, elmalarda malik asit, turunçgillerde sitrik asit hakim olduğu halde; armutlarda malik asit ile sitrik asit miktarları birbirine yakın değerlerde bulunabilmektedir (Cemeroğlu ve Acar, 1986). Bitkisel dokuda birinci derecede ve yaygın olarak bulunan alifatik asitler sitrik asit, malik asit, süksinik asit ve tartarik asittir. İkinci derecede yaygın asitler ise isositrik asit, fumarik asit, cis-akonitik asit, okalasetik asit, ketoglutarik asittir. Bunların yanında fermantasyon sonucu meydana gelen organik asitler de vardır. Bunlar formik asit, asetik asit, propionik asit, laktik asit, süksinik asit ve fumarik asittir (Özkaya, 1988). Ayrıca okzalik asit greylift, limon, portakal, tangerin, misket limonu, salisilik asit frenk üzümü ve vişnede, benzoik asit yaban mersini, kıızılcık ve erikte, quinik asit kıızılcık, erik ve elmada bulunmaktadır (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında organik asitlerin miktar ve kompozisyonlarında değişimler görülebilmektedir. Örneğin meyvelerin işlenmesinde, işleme koşullarına bağlı olarak mikrobiyolojik kökenli bazı uçur asitler oluşmaktadır. Özellikle meyvelerde uçur asitlerin miktarı olumsuz bir kalite kriteri olarak değerlendirilmektedir (Cemeroğlu ve Acar, 1986). Yine meyveler bekleme

sırasında küflendikleri takdirde bazı asitlerin miktarlarında da artış olabilmektedir. Örneğin sağlam elmalarda, galatronic asit bulunmadığı halde, küflü elmalarda pektinin fungal poligalaktronidaz enzimi ile hidrolizi sonucunda galatronic asit meydana gelmektedir. Bunun yanında bazı gıdalara uygulanan işlemler sonucu açığa çıkan asitler de vardır. Örneğin kahve ve yerfıstığının kavrulması sırasında klorogenik asit, malik asit ve sitrik asit parçalanmakta buna karşılık formik asit ve asetik asit miktarları artmaktadır (Özkaya, 1988)

Organik asitler, ayrıca çeşitli içeceklerin meyve ve sebze sularının üretilmesinde fazlaca kullanılmaktadır. İçeceklerin tatlarını zenginleştirmek için kullanılan ana asitler sitrik, tartarik, fumarik ve fosforik asitlerdir. Malik asit fumarik asit ile birlikte meyve aromalı içeceklerde kullanılan önemli doğal meyve bileşiklerinden olmasına rağmen, sitrik asit en çok kullanılan asittir. Ayrıca benzoik asit içeceklerde ve meyve sularında koruyucu olarak çokça kullanılmaktadır (Shui ve Leong, 2002).

2.2. Üzümlerde Bulunan Organik Asitler ve Özellikleri

Üzümlerdeki önemli organik asitler tartarik ve malik asit olup, toplam asitliğin % 90'ından fazlasını oluştururlar (Cash vd., 1977; Kanellis ve Roubelakis-Angelakis, 1993; Patil vd., 1995). Sitrik asit de üzümlerde en fazla bulunan 3. organik asit olup, toplam asitliğin %5-10'unu oluşturmaktadır (Winkler vd., 1997). Üzümlerde bu asitlerin dışında okzalik, fumarik gibi organik asitler de vardır. Ancak bunların varlığı tartarik, malik ve bir ölçüde de sitrik asit kadar önemli değildir (Çelik, 1998). Ayrıca asetik, cis-acetonik, askorbik, cinnamik, isositrik, formik, galakturonik, gallik, glutarik, gliserik, glikolik, glyoxlik, o-hidroksibenzoik, p-hidroksibenzoik, α -ketoglutarik, laktik, mandelic, mucic, okzaloasetik, fosforik, pyrolidone, karboksilik, pruvik, salisilik, shicimic ve süksinik asitler üzümlerde minimum düzeylerde bulunan diğer organik asitlerdir (Fuleki vd., 1993).

Üzümlerde bulunan organik asitler ile bunlara ilişkin detaylı bilgiler aşağıda sunulmuştur.

2.2.1. Tartarik Asit

Tartarik asit üzümde 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 dikarboksilli bir asittir. İki asimetric karbon atomu vardır. Tartarik asitler ve bunların yaygın tartarat tuzları suda çözünebilen, kristal yapılı, renksiz, kokusuz, beyaz tanecikli katılardır (Anonim, 1992).

Tartarik asidin 4 stereoizomeri vardır. Bunlar; üzümde ve başka meyvelerde bulunan d-(dekstro) tartarik asit, rasemik karışımından elde edilen L-(levo) tartarik asit, potasyum bitartarat ana çözüntüsünden elde edilen ya da yapay yolla hazırlanan rasemik karışımı yani rasemik tartarik asit ve yine yapay olarak hazırlanan ama levo ve dekstro tartarik asit ayrılmayan mezo tartarik asittir (Anonim, 1992).

Tartarik asidin stereoizomerleri aşağıda kısaca açıklanmıştır (Özkaya, 1988; Anonim, 1992; Tüzün, 1993).

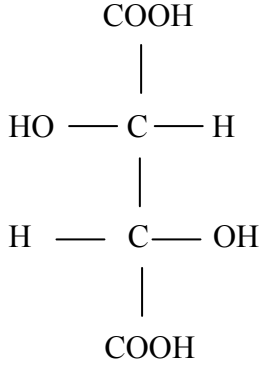
L(+)- Tartarik Asit: Genellikle tartarik asit olarak adlandırılmaktadır. Şarabın üretimi sırasında (üzüm suyunun fermantasyonu) asidin çözünebilen potasyum tuzu formu saptanmıştır. Bu form kremtartar olarak bilinir. Ergime noktası 170 °C'dir. Sodyum potasyum tartarat Fehling çözüntüsünün bir bileşenidir. L-Tartarik asit meyve ve yapraklarda oldukça yaygın bir şekilde bulunmaktadır.

D-Tartarik Asit : Doğal olarak bulunmaz. DL- Tartarik asidin ayrışmasıyla elde edilebilmektedir. D-Tartarik asidin ergime noktası 170 °C'dir .

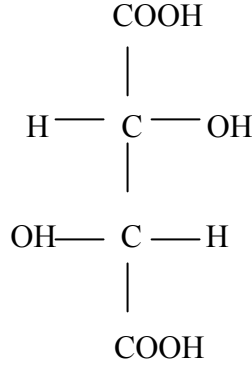
Rasemik Tartarik Asit (DL-Tartarik Asit) : Doğada bulunmamaktadır. Ergime noktası 206 °C'dir.

Mezo Tartarik Asit : Doğada bulunmamaktadır, kristalize olabilmektedir ve ergime noktası 140 ° C'dir.

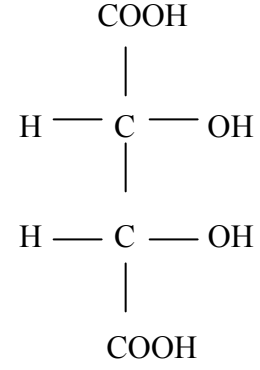
Tartarik asidin kimyasal yapısı:



D(-)-Tartarik Asit



L(+)-Tartarik Asit



Mezo Tartarik Asit

Rasemik Tartarik Asit

Formülü : C₄ H₆ O₆

Molekül Ağırlığı : 150.09

Tartarik asit, başta gıda sanayisi olmak üzere çeşitli sanayi dallarında kullanılmaktadır. Tartarik asit şarabın mayalanması sırasında potasyum bitartarat ve potasyum sodyum tartarat (Rochell tuzu) ile birlikte yan ürün olarak elde edilir . Şarap endüstrisinin bazı atıkları (şarap üretiminde ortaya çıkan tortu ve diğer atıklar) ısıtılıp, kalsiyum hidroksitle nötrleştirilir. Çöken Ca-tartaratın sülfirik asitle işlenmesiyle tartarik asit elde edilir (Anonim, 1992).

Tartarik asit meyvelerde doğal aromayı artırır. Organik asitler içinde suda en çok çözünen ve en fazla ekşiliğe sahip olan asittir. Meyve kökenli olduğu için, çoğunlukla meyve içeren işlenmiş gıda ürünlerinde kullanılmaktadır. Tartarik asit üzüm aromalı gıdaların koyu pembemsi doğal renklerini belirgin bir şekilde arttırdığından, çoğu kez üzüm aromalı ve ekşimsi reçellerde, jölelerde ve şekerlemelerde asitlendirici olarak özellikle tercih edilmektedir (Liebrand, 1992; Lindsay, 1996).

Potasyum asit çökeltisi, aynı zamanda kremtartar olarak bilinir, yiyecek endüstrisinde kullanılan başlıca tuzdur. Şekerleme yapımında, sakkarozun

parçalarının tersine çevrilerek şekerin kristalleşmesini önlemek için kullanılmaktadır. Tartarik ait birçok yiyecek kategorisinde ve asidifikasyon gerektiren fonksiyonlarda kullanılabilir. Ama genellikle üzüm tadı veren ürünlerde, özellikle içecekler ve şekerlemelerde kullanımı sınırlıdır. Yüksek çözünürlükte asidite, yüksek ekşilik arzu edildiğinde kullanılmaktadır (Blanco vd., 1996).

Tartarik asit ve kremtartar kabartma tozu üretiminde ve sert şekerlemelerin bileşiminde kullanılmaktadır. Ayrıca bu asit gazozların, suda çözündüğünde gaz çıkaran tabletlerin, tatlıların ve meyve şekerlemelerinin üretiminde de kullanılmaktadır (Anonim, 1992).

Tartarik asit asmanın bütün kısımlarında bulunmakla birlikte daha çok fotosentez yapan organlarında bulunmaktadır. Tartarik asit yapraklarda, yaprak genişleme periyodunda ve tane büyümesinin ilk periyodunda sentezlenerek hücre bölünmesini ve uzamasını sağlar. Asmada tartarik asidin bozulma mekanizması bilinmemekte olup, tartarik asidin indirgenmesine ilişkin hiçbir enzim de keşfedilmemiştir (Winkler vd., 1997). Tartarik asit sentezlendikten sonra malik asit kadar metabolik olaylar yoluyla değişime uğramaz, nispeten sabit kalır (Çelik, 1998).

2.2.2. Malik Asit

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, 1998).

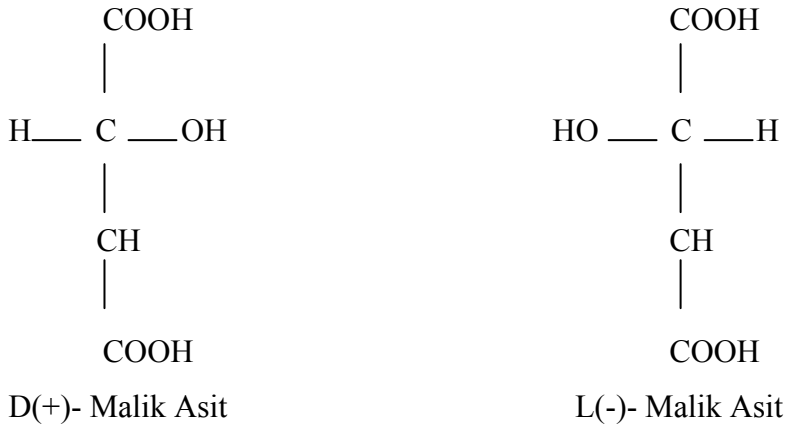
Malik asit dibazik bir hidroksi asittir. Kokusuz, beyaz, kristal tuz halinde ya da tanecik halinde, ekşi tattadır (Anonymous, 1992). Malik asit, birçok bitkide serbest halde veya tuz şeklinde bulunur.

Malik asit erime noktasının üstünde ısıtıldığı zaman su kaybederek birbirinin geometrik izomeri olan iki asit verir. Bunlar maleik ve fumarik asittir. Maleik asit

daha çok ısıtıldığında, aynı yönde olan COOH grupları arasında su ayrılarak maleik anhidrit elde edilir.

D(+)-malik asit ve L(-)-malik asit olmak üzere malik asidin optik olarak aktif iki formu bulunmaktadır. DL- formu rasemik olarak bilinmektedir. Ergime noktası 101 °C'dir (Tüzün, 1993). L(-)- malik asit, üzüm yanında olgunlaşmamış elmada, bektaşi üzümünde, kiraz, kuru erik, karpuz, ayva, arıçalı, tütün, üzüm, ravent ve patates gibi bitkilerde de bulunur (Anonim, 1981). D(-)- malik asit, DL-malik asidin ayrıştırılması ile L(-) malik asitten üretilebilir. DL malik asit 130 °C'de erir. Aspartik süksinik ve tartarik asitlerden çeşitli yollarla suni olarak hazırlanabilir (Anonim, 1981). DL- Malik asit, aroma düzenleyici olarak alkolsüz içeceklerde, taklit reçel, jöle ve şekerleme yapımında yararlanır. Katı haldeki diğer asitlere göre erime noktasının düşük ve sudaki çözünürlüğünün yüksek oluşu, sert şekerleme üretiminde en çok malik asidin kullanılmasını sağlamaktadır. Doğal ve yapay renk maddelerine olumsuz bir etkisi olmadığından üzüm ve diğer meyve sularından hazırlanan içeceklerde renk stabilizatörü olarak kullanılmaktadır. Malik asit ayrıca lezzetlendiricilerin formülasyonlarında ve üzümün mevcut aromasını korumak amacıyla da kullanılmaktadır.

Malik asidin kimyasal yapısı:



Rasemik Asit

Formülü : C₄ H₆ O₅

Molekül Ağırlığı : 134.09

Malik asit miktarı yapraklar tam büyüklüğüne varduktan sonra 120 günlük ve fazla oluncaya kadar artmaya devam etmektedir. Yapraklar dökülmeden hemen önce malik asidin odunsu dokulara taşındığı sanılmaktadır. Malik asit solunumda ve kreps çemberinde CO_2 ve H_2O 'ya parçalanmaktadır. Malik enzimler ve malik dehidrogenaz üzüm tanelerinde bulunmakta ve her ikisi de malik aside parçalanabilmektedirler. Bu iki enzimin aktivitesi meyve olgunlaşması sırasında artmaktadır (Winkler vd., 1997).

2.2.3. Sitrik Asit

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 vegetatif büyüme döneminde toprak üstü organlarına geçer ve malik aside yükseltgenir (Çelik, 1998).

Sitrik asit özellikle limonda bulunur ve ona ekşi tadını verir. Limon asidi biyolojide de önemli bir asittir, yağların ve karbonhidratların metabolitik çevrimlerine girer. Tribazik bir hidroksi asittir. Aynı zamanda güçlü bir organik asittir. Molekülünde asimetik karbon atomu bulunmadığı için optikçe aktif şekli yoktur (Tüzün, 1993).

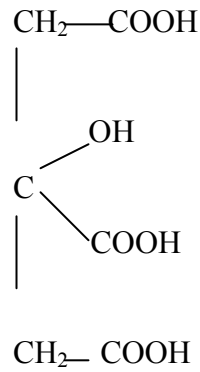
Sitrik asit birçok meyvede (üzüm, kuşburnu, kıvılcık, portakal, greylort, erik, incir, limon, şeftali, ahududu, ananas, siyah ve kırmızı frenk üzümü, dut, çilek) serbest halde ya da potasyum ve kalsiyum tuzu halinde bulunmaktadır. Sitrik asit sulu çözeltilerinde kristalize olabilme özelliğindedir, eşkenar dörtgen prizma formundadır ve suda kolayca erir. Tuzları sitrat olarak adlandırılmaktadır. Olgunlaşmamış limonda %5-7 oranında sitrik asit ve tuzlarına rastlanmıştır .

Sitrik asit hafifçe kaynamış limon suyunun kaynar haldeki kalsiyum karbonatla işlenmesinden elde edilir. Çökelen trikalsiyum sitrat sülfirik asitle ayrıştırılır. Ayrıca sitrik asit, sitromiset denen mantarların etkisiyle glikozun mayalanması sırasında da elde edilmektedir (Anonim, 1981).

Sitrik asidin sitrik asit çemberinde önemli rolleri vardır ve insan metabolizmasında bir dizi görevleri bulunmaktadır. Kalsiyum ve magnezyum ile yaptığı kompleksler, uzun süredir bilindiği gibi kansızlığı önlemede etkilidirler. Sitrik asit, bitkisel dokunun önemli bir bileşenidir ve uçucu olmayan organik asitler içinde en fazla bulunanıdır (Özkaya, 1988).

Sitrik asit ve tuzları üzümünden yapılan içeceklerde, tatlılarda, jellerde, reçellerde, marmelatlarda, şekerlemelerde kullanılmaktadır. Ayrıca sitrik asit gazlı içeceklerde tat-koku verici, asitlendirici ve koruyucu olarak görev yapmakta, aroma ve renk kaybını önlemektedir.

Sitrik asidin kimyasal yapısı:



Formülü : C₆ H₈ O₇

Molekül Ağırlığı : 192.12

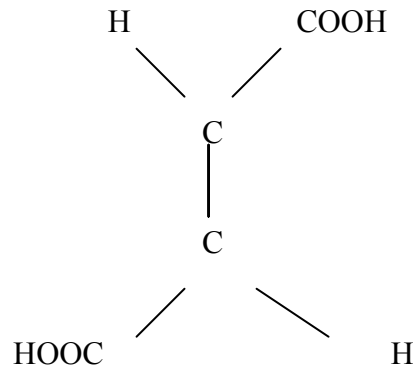
2.2.4. Fumarik Asit

Fumarik asit transbütandioik asit olarak da bilinmektedir. Maleik asidin trans izomeri olan bir organik bileşiktir. Şahtereotu bitkisinde, İzlanda likeninde, çeşitli mantar ve yosunlarda bulunur (Anonim, 1992). Fumarik asit doğal olarak oluşan, organik ve genel amaçlı bir asit olup, pirinçte, şeker kamışında, şarapta, fasulye sapında ve yenilebilir mantarda bulunmaktadır.

Fumarik asit, malik asidin sıcaklık etkisiyle su kaybetmesinden veya maleik asidin, asitler, brom, ışık, veya hafif bir ısıtma etkisiyle izomerleşmesinden meydana gelmektedir. Soğuk suda az çözünür. 200 °C 'a doğru erimeden süblimleşir, daha yüksek sıcaklıkta maleik anhidrit vererek su kaybeder; bu da maleik-fumarik dönüşümünün tersinir olduğunu göstermektedir (Anonim, 1981).

Fumarik asit yiyecek asiditesi için gerekli ekşiliğe sahip, beyaz, kristal bir tozdur. Fumarik asit en az çözünen ve en kuvvetli yiyecek asididir. Düşük çözünürlük onun yiyeceklerde kullanılabilirliğini sınırlamaktadır. Fumarik asit karbonatsız meyveli içeceklerde, paketlenmiş jelatin tatlılarında kullanılmaktadır. Ayrıca meyve suyu ve benzeri içeceklerde, bisküvi hamurlarında ve şaraplarda da asitlendirici olarak kullanılmaktadır.

Fumarik asidin kimyasal yapısı :



Formülü : C₄ H₄ O₄

Molekül Ağırlığı : 116.07

2.2.5. Okzalik Asit

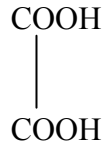
Karboksilli asitler grubundan olup, kristal yapıda, renksiz ve zehirli bir organik bileşiktir. Çözünemeyen demir bileşiklerini çözebilen karmaşık iyonlara dönüştürebilme özelliği vardır. Genellikle sulu kristaller halinde bulunur (Anonim,

1992). Okzalik asit diğer organik asitlerin aksine serbest, çözüdür formda değil, çözüdemeyen kalsiyum okzalat kristalleri halinde bulunurlar. Okzalik asit hemen her çeşit meyve ve sebze de mevcuttur. Okzalik asit ıspanak, marul greyfurt, portakal, limon, tangerin, misket limonu gibi meyvelerde fazla miktarlarda bulunmaktadır (Özkaya, 1988).

Okzalik asit doğal olarak bitkide bulunur. Örneğin kuzukulağı bitkisinin yapraklarında vardır ve ona ekşi tadını verir (Tüzün,1993). Bu nedenle bu aside kuzukulağı asidi denilmektedir. Kuzukulağı tuzu monopotasyum okzalatır. Kalsiyum okzalat bitkilerde yumrulaşmayı sağlar. Günümüzde sentetik olarak elde edilmektedir. Sodyum formiyatın 300 °C'a kadar ısıtılmasıyla meydana gelir. Okzalat asit orta kuvvette bir asittir (Anonim, 1981).

Okzalit asit kristalize olabilmektedir. 110 °C'de ısıtılınca suyunu kaybeder ve anhidrit şekline dönüşür (Tüzün 1993).

Okzalik asidin kimyasal yapısı:



Formülü : C₂ H₂ O₄

Molekül Ağırlığı : 90.04

2.3. Üzümlerde Bulunan Organik Asitlerin Önemi

Organik asitlerin üzümdeki en önemli etkisi tat üzerine olup, tatlılığı azaltıp ekşiliği arttırıcı yönde etkide bulunurlar (Özkaya, 1988). Üzümün tadında duyulan ekşilik, içindeki serbest ve yarı bağlı organik asitlerden ileri gelmektedir (Eriş, 1979). Üzümlerde bulunan organik asitler sadece tat üzerine değil, aynı zamanda vücutta

asit baz dengesini etkileyerek beslenme üzerinde de etkili olurlar. Organik asit tuzlarının alkali olması nedeniyle diyetetik özellikleri de vardır. Üzümün belirgin diğer bir özelliği içinde bulunan şekerlerin çok çabuk parçalanmasıdır. Kansızlığı gidermesi yanında karaciğer hastalıklarının tedavisinde etkilidir. Ayrıca içerdiği organik asitler ve lifli yapısı ile mideye zarar vermeden, böbrek ve bağırsak sisteminin çalışmasını düzenler (Çelik vd., 1998).

Üzümlerde bulunan asidin cins ve miktarı üzümde elde edilen ürünlerin bozulmuşluğunun da bir göstergesidir (Blanco vd., 1996). Şarapta asitlik % 0,1 'den fazla bulunmamalıdır.

Renkli üzümde renk pigmentlerinin oluşumu organik asitler ve pH tarafından etkilenmektedir. Şıra pH değeri şarapçılıkta fermantasyon 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, 1998).

Organik asitler ayrıca, üzümde solunum enerjisi oluşturmada, meyve sularına serinletici bir karakter kazandırılması bakımından da önem taşırlar (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Organik asitler, bitki metabolizmasında etkin olarak görev aldıkları fizyolojik olayların yanı sıra şekerle birlikte üzümün ve şarabın kalitesini belirleyen en önemli faktörlerdendir.

Organik asitler üzümde olgunluk zamanının saptanmasında oldukça önemlidir. Üzümlerde olgunluk zamanının saptanmasında pratikte en çok dikkate alınan asit tartarik asittir. Titrasyon yoluyla yapılan asit tayinlerinde bulunan asit miktarı bütün asitleri kapsadığından, genel asit veya titrasyon asitliği olarak nitelendirilir. Ancak tartarik asit olgun üzümde asitliğin en büyük kısmını verir. Olmamış üzümde daha çok serbest halde bulunur. Olgunluk ilerledikçe potasyum ve kalsiyum ile birleşerek tartarat tuzlarını meydana getirir. Böylece olgunlaşmaya doğru üzümde

asit azalmasına sebep olur. Üzüm tanelerinin olgunluk düzeyleri kapsadıkları şeker ve asit miktarı ile belirlenirken, özellikle bunların birbirine oranları da dikkate alınmaktadır (Eriş, 1979).

Üzümlerden elde edilen şarabın kalitesi için şıranın bazı aromatik maddelerce zengin, organik asitli 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, 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 yanısıra, malik asidin solunumda kullanılmasından dolayı asitlik azalmaktadır. Oysa şaraplık çeşitler için kuru madde ve asitlik miktarı büyük önem taşımaktadır.

Mevsim sıcaklıklarının yanında günlük sıcaklık değişimleri de olgunluğun seyri sırasındaki asitlerin değişimleri üzerine etki etmektedir. Örneğin düşük gece sıcaklıkları ile organik asit birikimi ve sentezi kolaylaşmakta, yüksek sıcaklıklarda bu aktiviteler azalmakta ve hatta kaybolmaktadır.

Düşük ışık yoğunluğu altında yetişen asmaların tanelerinde malik asit kapsamının yüksek olduğu görülmüştür. Bu özellikte şarabın kalitesi bakımından oldukça önemlidir (Eriş, 1979).

Üzümlerde bulunan organik asitler üzümün yan ürünlerinin tadını ve aromasını da değiştirmektedir. Organik asitlerin kapsamı gerek sofralık üzüm çeşitlerinde gerekse şaraplık-şıralık üzüm çeşitlerinde kaliteyi belirleyen unsurlardandır. Bu ise şaraplık çeşitlerde daha çok belirgindir.

Organik asitler,üzüm hücrelerinde glikoliz, krebs çemberi, glikolik asit çemberi ve shimik asit oluşumlarında etkili bir rol oynamaktadırlar (Kanellis ve Roubelakis-Angelakis, 1993; Patil vd., 1995).

2.4. Organik Asitlerin Belirlenmesine Yönelik Yapılan Araştırmalar

Üzüm ve üzümünden yapılmış ürünlerde organik asitlerin belirlenmesine yönelik çalışmalar, organik asitlerin hem olgunlaşma kriteri hem de kalite unsuru olması nedeniyle araştırmalara konu olmuştur.

Üzümlerde organik asitlerin dağılım ve miktarlarını belirlemeye yönelik yapılan bir araştırmada, Carroll ve Marcy (1982) *Vitis rotundifolia* türlerinden Carlos ve Noble çeşitlerinde organik asitlerde meydana gelen değişimleri olgunlaşma süresince incelemişlerdir. Organik asit miktarlarının çeşitlere göre değiştiğinin belirlendiği araştırmada, Carlos ve Noble çeşitlerinden her ikisinde de tartarik asidin temel organik asit olduğu, tartarik ve malik asidin olgunlaşmaya doğru azaldığı ve bu azalmanın malik asitte daha fazla olduğu da tespit edilmiştir.

Vitis rotundifolia türünün Magnolia çeşidinde tane tutumundan olgunluğa kadar ki dönemde haftalık olarak 11 farklı dokuda organik asitlerin değişimleri tespit edilmiştir.Araştırma sonucunda alınan doku ve döneme göre organik asitlerin miktarının değiştiği belirlenmiştir (Coing vd., 1986).

Tane tutumu, tanelerin bezelye büyüklüğünü aldıkları dönem, ben düşme ve olgunlaşma dönemlerinde alınan tane örneklerindeki tartarik ve malik asit dağılımını inceleyen Hunter vd. (1991), tartarik ve malik asitlerin tane tutumu devresinden olgunlaşma süresine kadar değişik miktarlarda bulunduğunu belirlemişlerdir. Her dönemde tartarik asidin malik aside göre daha yüksek düzeylerde bulunduğu; ancak her iki organik asidin de olgunlaşmaya doğru azaldığı da araştırmada tespit edilmiştir.

Palma ve Barrosa (2002) ise, tartarik ve malik asitlerin üzümde en çok bulunan organik asitler olduğunu belirterek üzümde tartarik asidin 3-7g/l ve malik asidin de 1-3g/l arasında bulunduğunu tespit etmişlerdir.

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 incelemişlerdir. Buna göre üzümdeki 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.

Üzümün yanı sıra üzümde elde edilen şarapların da organik asit miktarlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Malolaktik fermantasyon sürecinin gözlemlenebilmesi için şaraplarda organik asit analizleri büyük önem taşımaktadır (Billingsley vd., 1996). Şaraplardaki organik asitlerin belirlenmesine yönelik yapılan araştırmalardan birinde Escobal vd. (1997), Txakoli şarabının içerdiği organik asitlerin tartarik, malik, laktik ve sitrik asit olduğu belirlenmiştir. Yine Escobal vd. (1998) farklı üzüm çeşitlerinden yapılan şaraplardaki organik asit miktarlarının çeşitlere göre bazı farklılıklar göstermekle birlikte, en fazla tartarik asit (2.65g/l), malik asit (2.0g/l), laktik asit (0.91g/l), sitrik asit (0.56g/l) ve süksinik asit (0.54g/l) bulunduğunu tespit etmişlerdir.

Cunha vd. (2002) ise Porto çeşidinde üzüm şırası ile bundan yapılan şaraplarda organik asit miktarları bakımından önemli farklılıkların bulunduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmada, şarap yapımı sırasındaki işlemler sonucu, şarapta üzüm şırasına göre daha az miktarda organik asit bulunduğu; şarapta daha fazla süksinik ve laktik asit bulunurken; üzüm şırasında yok denilecek düzeyde olmak üzere laktik asit bulunduğu ve süksinik aside de hiç rastlanılmadığı tespit edilmiştir. Buna sebep olarak da, bu asitlerin fermantasyon sonucu ortaya çıktığı gösterilmiştir. Üzüm

şurasında en çok tartarik asit bulunduğu; ancak tartarik asidin fermantasyon sırasında kalsiyum tartarat ve potasyum tartaratın çökmesine bağlı olarak şaraptaki miktarının azaldığı belirlenmiştir. Benzer şekilde malik asit ve sitrik asidin de mayalanma işlemine bağlı olarak şaraplarda daha az bulunduğu tespit edilmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Araştırmada Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü Araştırma ve Uygulama bağlarından alınan Kalecik karası, Narince ve Emir şaraplık üzüm çeşitlerine ait taneler kullanılmıştır. Tane örnekleri, tanelerin saçma iriliğini aldığı dönem, ben düşme ve olgunlaşma dönemleri olmak üzere üç farklı gelişme döneminde alınmıştır. Taneler örnek alma zamanlarında her bir çeşide ait değişik omcalardan toplanmış ve analizlere hazırlık olmak üzere elle preslenerek suları alınmıştır. Meyve sularında suda çözünebilir kuru madde miktarı (SÇKM), tartarik asit cinsinden titrasyon asitliği (TA) ve pH değerleri presleme işleminin hemen ardından belirlenmiş; organik asit analizlerinin yapılacağı üzüm suları ise analiz dönemine kadar -20°C 'de bekletilmişlerdir. Araştırmada kullanılan şaraplık üzüm çeşitlerinin genel özellikleri aşağıda kısaca özetlenmiştir:

Kalecik Karası: İç Anadolu Bölgesinin, en kaliteli kırmızı şaraplık çeşididir (Şekil 1). Ankara, Kalecik, Kırıkkale ve Kapadokya dolaylarında yetiştirilmektedir. Taneleri yuvarlak, siyah-mavi renkte ve kalın kabukludur. Şarap koyu kırmızı renkli, dolgun ve aromalıdır. Alkol miktarı % 12-14; asit miktarı ise litrede 4-7 gramdır. Bu üzümün üretilen şaraplar zengin ve iyi dengelenmiş bir yapıya sahiptir. Bunlarda özellikle meyve aromalarına rastlanılmaktadır. Vanilya ve kakao gibi aromalar diğer tipik aromalardır. Bu şarabın yapısı yıllandırmaya müsaittir. Üreticiler tarafından 5-10 yıl arasında eskitilebileceği ve bu sürede gelişimini ve olgunlaşmasını sürdürdüğü belirtilmektedir. Kalecik Karası üzümü aslında uzun yıllardır şaraplık bir üzüm olarak Türkiye'de bilinmektedir. Bir zamanlar Tekel tarafından bu üzüm kullanılarak şarap üretilmiş daha sonra bırakılmıştır. Atatürk Orman Çiftliği tarafından 1985 yılında üretilen Boğa Kanı şarabında da Kalecik Karası üzümü kullanılmıştır. 1980'li yıllarda bu üzüm çeşidi neredeyse kaybolmaya yüz tutmuştur. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesinin Kalecik içindeki önemli çalışmaları ve Kavaklıdere firmasının da katkılarıyla 1990'lı yıllardan itibaren bu üzüm çeşidi tekrar Türk şarapçılığına kazandırılmıştır.

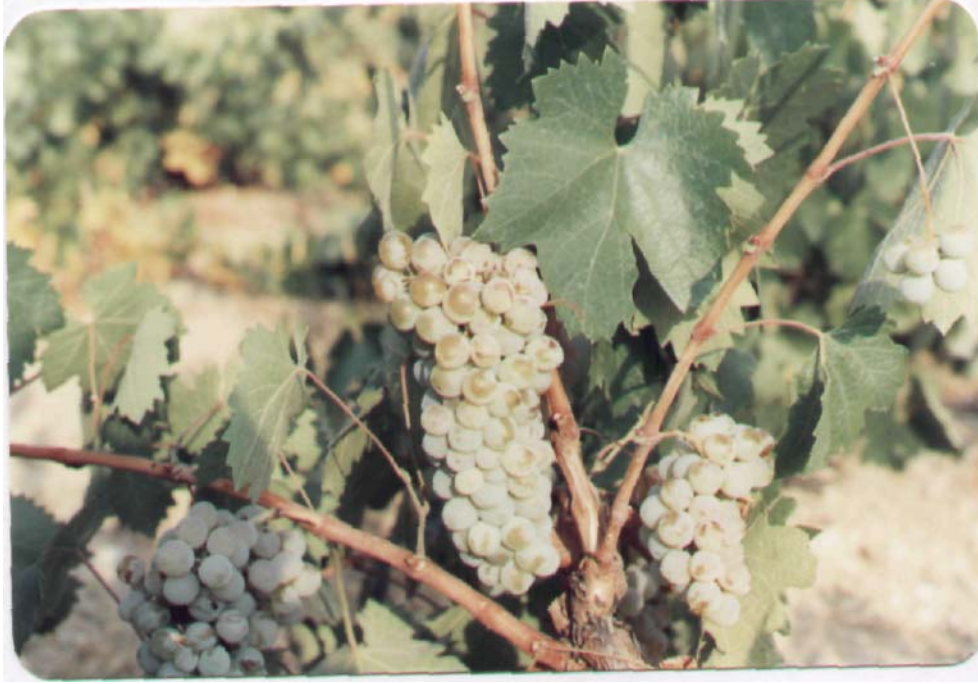
Trakya bölgesinde ve Ege Bölgesinde bu üzüm çeşidinin yayılması konusunda denemeler yapılmaktadır. Ayrıca Kapadokya Bölgesinde de yoğun olarak Kalecik Karası bağları yetiştirilmektedir.



Şekil 1. Kalecik karası üzüm çeşidi

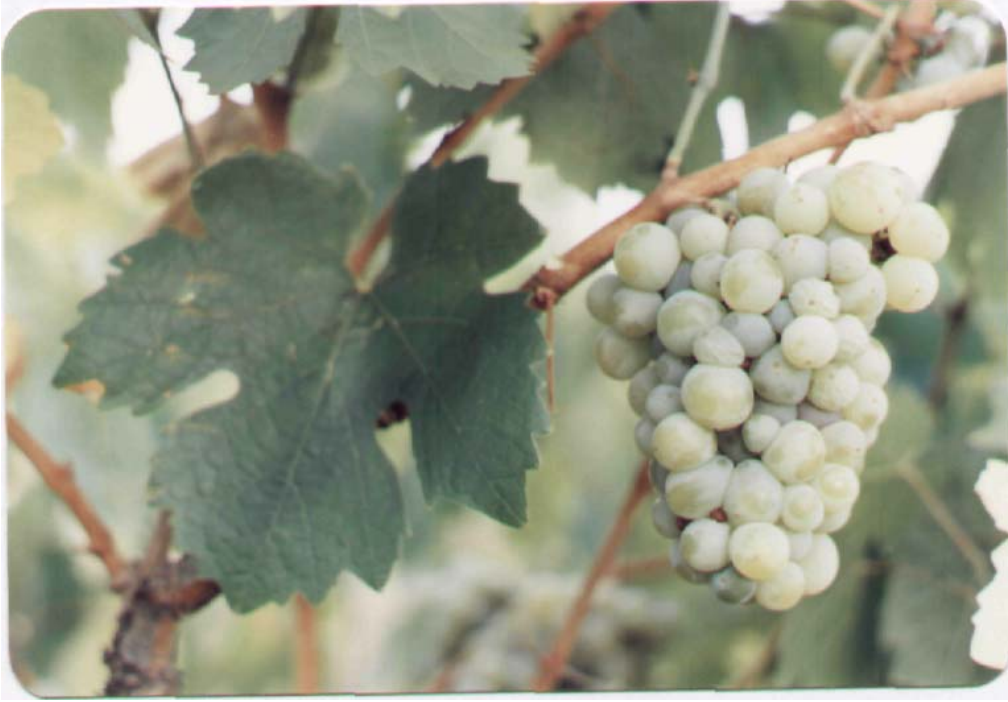
Narince : Tokat yöresi üzümüdür (Şekil 2). Karadeniz kıyısına yakın dağların güneyindeki Anadolu yaylasında yetişir. Bu bağlık bölge Yeşilirmak boyunca devam eder. Burada karasal iklim vardır ve bağlar ortalama 500m. yükseklikte bulunur. Toprak genellikle kumlu ve çakıllıdır. En kaliteli sek ve dömisek (yarı sek) şarapları veren yerli üzüm çeşitlerinden biri olan Narince, geç olgunlaştığı için bağbozumu genellikle ekim ayının ilk günlerinde yapılır. Narince'den yapılan şaraplar zengin ve

dengeli yapıdadır. Renkleri yeşil-sarıdır ve meyve aromaları içerirler, tatları dolgunudur. Asit oranları da iyi olduğu için yıllandırmaya müsait olan bu şaraplar zaman içinde kompleks bir buke kazanırlar. Sek şarapları, %12-13 alkol ve litrede 5 gram asit içerir.



Şekil 2. Narince üzüm çeşidi

Emir : Nevşehir, Niğde ve Ürgüp çevresinde yetişen bu üzümün taneleri yeşil-kehribar renkli, sivri yapıda ve kabuğu orta derecede kalındır (Şekil 3). Başka bir deyişle sulu, beyaz bir üzüm çeşidi olan Emir Kapadokya'da 1200m. Yükseklikteki yaylalarda yetiştirilmektedir. Olgunlaştığında oldukça asitli olan bu çeşit son derece ince bir aroma içerir. Şarabı aromalı olup % 11-13 alkol ve litrede 4-5,5 gram asit içerirler.



Şekil 3. Emir üzüm çeşidi

3.2. Metot

3.2.1. Suda çözünebilir toplam kuru madde (SÇKM) miktarı

Sıkılan üzüm suyunda suda eriyebilir toplam kuru madde miktarı el refraktometresi kullanılarak ve % olarak belirlenmiştir.

3.2.2. PH tayini

Üzüm suyunda pH tayini WTW pH 526 marka pH metre kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.3. Titredilebilir asit (TA) miktarı

Belirli miktarda üzüm suyunun 0.1 N NaOH ile bir pH metre yardımıyla pH:8.1'e kadar titrasyonu ile ölçülmüştür. Sonuçlar "Tartarik asit" cinsinden g/100 ml olarak hesaplanmıştır (Anonim, 1983).

3.2.4. Organik asitlerin ekstraksiyonu ve HPLC analizleri

Organik asit ekstraksiyonu için 5 g tane örneği 5 ml metanol ile iyice homojenize edildikten sonra karışım 35000 rpm hızda 10 dakika süre ile santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası sıvı kısımdan 0.2 ml alınmış ve 1.8 ml 0.05 M fosforik asit (pH:2.2) ile 10 kat seyreltilmiştir. Daha sonra 0.45 µm membran filtreden geçirilen ekstraktan 20 µl alınarak HPLC (High Performance Liquid Chromatography)'ye enjekte edilmiştir.

Organik asitlerin belirlenmesinde class LC-VP software, LC-6AD pompa ve UV-VIS detektör (SPD-10AV VP) ile Shimadzu class LC VP HPLC sistemi kullanılmıştır. Araştırmada kolon olarak YMC kolonu (250 mmx4.6 mm I.D., 5 µm); mobil faz olarak da pH'sı NaOH ile 2.2'ye ayarlanmış 0.05 M fosforik asit kullanılmıştır. Ayrım 0.8 ml/dak akış hızında ve izokritik olarak gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı oda sıcaklığına ve UV detektör de 210 nm'ye ayarlanmıştır. Standart olarak kullanılan tartarik asit, malik asit, sitrik asit, okzalik asit ve fumarik asit Sigma firmasından sağlanmıştır.

3.2.5. İstatistik Analizleri

Faktöriyel deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak yürütülen araştırmada, elde edilen verilerin değerlendirilmesinde SPSS 10.0 for Windows istatistik programı kullanılmıştır.

4. BULGULAR

Araştırmada, üç farklı şaraplık üzüm çeşidinde, tanelerin saçma iriliğini aldıkları dönem, ben düşme dönemi ve olgunlaşma dönemi olmak üzere 3 farklı gelişme devresinde alınan tane örneklerinde organik asit değişimleri incelenmiştir. Ayrıca tanelerde her bir gelişme dönemindeki pH, TA ve SÇKM değerleri de belirlenmiştir.

4. 1. Tanelerdeki pH, TA ve SÇKM Değerlerine İlişkin Bulgular

Farklı dönemlerde alınan tane örneklerindeki pH, TA ve SÇKM değerleri bakımından elde edilen bulgular Çizelge 4.1.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1.1. Farklı gelişme dönemlerinde alınan tanelerde pH, TA ve SÇKM değerlerinde görülen değişimler

Tane gelişme dönemi	PH	TA (g/100 ml)	SÇKM (%)
Narince			
SİTD	2,69±0,12 c*	3,20±0,13 a	5,50±0,10 c
BDD	3,06±0,05 b	1,52±0,12 b	11,00±0,50 b
OD	3,73±0,01 a	0,75±0,03 c	18,82±0,16 a
Kalecik karası			
SİTD	2,65±0,01 c	2,82±0,01 a	4,00±0,50 c
BDD	3,19±0,02 b	2,08±0,07 b	13,00±0,50 b
OD	3,59±0,02 a	0,65±0,07 c	23,00±0,50 a
Emir			
SİTD	2,85±0,05 c	3,13±0,09 a	4,22±0,06 c
BDD	2,98±0,01 b	1,21±0,05 b	10,75±0,25 b
OD	3,43±0,07 a	0,40±0,02 c	17,00±0,50 a

* Farklı harfle gösterilen ortalamalar arasında Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre %5 düzeyinde farklılık vardır.

Ortalamalar arasındaki farklılıklar her bir çeşit için ayrı ayrı değerlendirilmiştir

SİAD=Saçma iriliğindeki tane dönemi

BDD=Ben düşme dönemi

OD= Olgunlaşma dönemi

Çizelgenin incelenmesinden de anlaşılacağı üzere, tanenin gelişme dönemlerine göre pH, TA ve SÇKM değerlerinin istatistiksel olarak önemli düzeyde değiştiği saptanmıştır. Narince, Kalecik karası ve Emir üzüm çeşitlerine ait tanelerde pH değerinin, tanelerin henüz saçma iriliğinde olduğu dönemde düşük değerlerde

bulunurken, ben düşme döneminde arttığı ve olgunluk döneminde de en yüksek değerlere ulaştığı belirlenmiştir.

Tartarik asit cinsinden TA değerlerinin ise, pH'da elde edilen değerlerin tersine bütün çeşitlerde tanelerin saçma iriliğini aldığı dönemde en yüksek düzeyde bulunduğu ve olgunlaşmaya doğru gittikçe azalarak olgunlaşma döneminde en düşük değere ulaştığı tespit edilmiştir.

Araştırmada incelenen bir diğer kriter olan SÇKM'nin ise, bütün çeşitlerde en düşük değeri saçma iriliğindeki tanelerde gösterirken; ben düşme döneminde arttığı, ve bu artış eğilimini olgunluk dönemine kadar sürdürerek, olgunlaşma döneminde en yüksek seviyeye ulaştığı saptanmıştır.

4. 2. Tanelerdeki Organik Asit Değerlerine İlişkin Bulgular

Tanelerin saçma iriliğini aldıkları dönem, ben düşme dönemi ve olgunlaşma dönemi olmak üzere üç ayrı gelişme dönemde alınan tane örneklerindeki organik asitler ve bunların dağılımlarına ilişkin veriler Çizelge 4.2.1.de sunulmuştur.

Çizelge 4.2.1. Farklı gelişme dönemlerinde alınan tanelerde organik asitlerde görülen değişimler

Tane gelişme dönemi	Organik asitler					
	Tartarik asit (mg/g)	Malik asit (mg/g)	Sitrik asit (µg/g)	Okzalik asit (µg/g)	Fumarik asit (µg/g)	T/M ¹
Narince						
SİTD	13,43 ±0,09 a*	14,05±1,31 a	200,24±8,30 a	26,34±0,22 b	6,48±0,20 c	0,96±0,08 b
BDD	7,58 ±0,05 b	6,75±0,05 b	71,31±1,29 b	30,53±0,93 a	18,81±0,46 a	1,16±0,04 b
OD	5,10±0,10 c	2,21±0,39 c	59,52±0,27 c	22,91±1,02 c	15,91±0,31 b	2,35±0,38 a
Kalecik karası						
SİTD	8,75±0,05 a	10,44±0,72 a	117,21±3,16 a	36,67±0,89 b	5,70±0,10 c	0,84±0,06 c
BDD	5,86±0,15 b	4,65±0,31 b	59,16±0,90 b	42,25±1,63 a	26,36±1,35 a	1,26±0,07 b
OD	3,10±0,02 c	1,62±0,12 c	52,53±1,85 c	28,57±1,85 c	23,30±0,27 b	1,92±0,16 a
Emir						
SİTD	12,25±0,075a	12,20±1,4 0a	90,84±0,62 a	33,80±1,15 b	7,40±0,10 c	1,01±0,12 b
BDD	7,12±0,37 b	5,62±0,12 b	55,24±2,41 b	54,08±1,28 a	18,45±0,30 a	1,27±0,04 b
OD	3,30±0,05 c	1,09±0,17 c	47,77±1,26 c	26,79±1,26 c	10,18±0,54 b	3,07±0,52 a

¹ T/M=Tartarik asit/malik asit

* Farklı harfle gösterilen ortalamalar arasında Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre %5 düzeyinde farklılık vardır.

Ortalamalar arasındaki farklılıklar her bir çeşit için ayrı ayrı değerlendirilmiştir

SİAD=Saçma iriliğindeki tane dönemi

BDD=Ben düşme dönemi

OD= Olgunlaşma dönemi

Narince üzüm çeşidine ait tanelerde gerek tartarik gerekse malik asit miktarları bakımından en yüksek değerler (13,43 mg/g; 14,05 mg/g), tanelerin saçma iriliğini aldıkları dönemde elde edilmiştir. Ben düşme döneminde yaklaşık yarı yarıya düşen tartarik ve malik asit, düşüş seyrini olgunlaşma döneminde de devam ettirerek, en düşük seviyelere inmişlerdir. Tanelerde en fazla bulunan üçüncü organik asit olan sitrik asidin ise, tartarik ve malik asitle benzer bir seyir gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak tanelerin saçma iriliğinde olduğu dönemde oldukça yüksek miktarlarda bulunan sitrik asit, ben düşme döneminde çok hızlı bir düşüş göstermiş, ardından ilkinde oranla daha hafif bir düşme ile olgunluk döneminde en düşük seviyeye inmiştir. Okzalik asidin ise, alınan örneklerde diğer organik asitlere kıyasla oldukça farklı bir seyir izlediği dikkat çekmiştir. En yüksek okzalik asit miktarı ben düşme döneminde alınan tanelerde gözlenirken, en düşük değer olgunlaşmış tanelerde saptanmıştır. Narince üzüm çeşidinde fumarik asit miktarı ise taneler saçma iriliğinde olduğu dönemde oldukça düşük bir seviyede bulunurken; ben düşme döneminde artarak en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Olgunlukta ise fumarik asit miktarının ben düşme dönemine göre daha düşük seviyelerde kaldığı belirlenmiştir.

T/M oranı incelendiğinde ise, tanelerin saçma iriliğini aldığı dönem ile ben düşme döneminde alınan örnekler arasında istatistiksel olarak önemli bir farkın bulunmadığı; ancak, olgunlaşma ile birlikte tanedeki tartarik asit miktarının malik aside göre daha fazla bulunmasından dolayı, bu oranın tartarik asit lehine değiştiği saptanmıştır.

Araştırmada organik asit kapsamı incelenen bir diğer üzüm çeşidi olan Kalecik karası üzüm çeşidine ilişkin veriler incelendiğinde, tartarik asit ve malik asidin incelenen diğer organik asit miktarları içerisinde en yüksek değerlerde sahip olduğu görülmektedir. Tartarik asidin en yüksek değerinin ilk örnek alım zamanında alınan tanelerde bulunduğu (8,75 mg/g), bu değer ben düşme döneminde bir miktar azaldığı, olgunlaşma döneminde ise en düşük seviyeye indiği tespit edilmiştir. Malik asit de tıpkı tartarik asit gibi saçma iriliğindeki tanelerde oldukça yüksek miktarlarda bulunmasına karşın; bu miktarın olgunlaşma sürecinde gittikçe düştüğü ve en düşük seviyeye de (1,62 mg/g) olgunluk döneminde indiği belirlenmiştir. Sitrik asit de

taneler saçma iriliğini aldığı dönemde 117,21 µg/g ile en yüksek değerde bulunmasına karşın; hızlı bir düşüşle ben düşme döneminde 59,16 µg/g 'a, olgunluk döneminde de ilkinde kıyasla daha hafif bir düşme göstererek 52,53µg/g'a indiği belirlenmiştir. Kalecik karası üzüm çeşidine ait tane örneklerinde, okzalik asit miktarı 36,67 µg/g ile en yüksek ben düşme dönemindeki tanelerde; en düşük de olgunlaşmış tanelerde bulunmuştur. Fumarik asit miktarı bakımından ise daha farklı bir seyir gözlenmiştir. En yüksek fumarik asit miktarı okzalik asitte olduğu gibi ben düşme dönemindeki tanelerde tespit edilirken; en düşük seviyenin de saçma iriliğinde olan tanelerde bulunduğu belirlenmiştir. Tartarik asidin malik aside oranı bakımından bir inceleme yapıldığında, değerlerin birbirine yakın olmakla birlikte istatistiksel olarak aralarında farklılıklar bulunduğu, en yüksek orana da olgunluk döneminde ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Araştırmada incelenen son üzüm çeşidi olan Emir üzüm çeşidine ait tane örneklerine ilişkin verilen incelendiğinde ise, tartarik ve malik asidin birbirlerine benzer seyir izledikleri belirlenmiştir. En yüksek değerler tartarik ve malik asitte sırasıyla 12,25 mg/g; 12,20 mg/g ile saçma iriliğindeki tanelerde bulunmuştur. Ardından hızlı bir düşüş göstererek, olgunlaşma döneminde en düşük seviyelere inmişlerdir. Sitrik asidin ise diğer iki çeşitte de olduğu gibi saçma iriliğindeki tanelerde oldukça yüksek bir seviyede bulunurken; ben düşme ve olgunlaşma döneminde aşamalı bir düşüş gösterdiği belirlenmiştir. İncelenen diğer bir organik asit olan okzalik asit miktarının söz konusu çeşitte en yüksek değere ben düşme döneminde ulaştığı; daha sonra düşerek, olgunluk zamanında en düşük seviyede bulunduğu tespit edilmiştir. Fumarik asit miktarı da en yüksek seviyeye okzalik aside benzer şekilde ben düşme döneminde görülürken; olgunlukla birlikte düştüğü, ancak en düşük miktara taneler saçma iriliğini aldıkları dönemde rastlanıldığı belirlenmiştir. En yüksek T/M oranının olgunlaşma döneminde elde edildiği, ilk iki gelişme dönemindeki tanelerin bu oran bakımından istatistiksel bir fark göstermedikleri tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Ülkemizin önemli şaraplık üzüm çeşitlerinden Narince, Kalecik karası ve Emir üzüm çeşitlerine ait üç farklı gelişme döneminde alınan tanelerdeki organik asitlerin değişimlerinin incelendiği araştırmada, ayrıca tanelerdeki pH, TA ve SÇKM değişimleri de incelenmiştir.

Üzümlerde olgunlaşma sürecinde pH ve SÇKM değerleri sürekli artış gösterirken; TA miktarı azalmaktadır (Carroll ve Marcy, 1982; Hunter vd., 1991; Soyer vd., 2003). Araştırmada SÇKM ve pH değerleri beklenildiği gibi tane olgunlaşması sürecinde artarak olgunlukta en yüksek seviyeye ulaşırken; tartarik asit cinsinden TA miktarı ise olgunlaşma süresince azalmış ve olgunlukta en düşük seviyeye ulaşmıştır.

Araştırmada organik asit analizleri sonucunda, tanelerdeki hakim organik asit tartarik asit olarak bulunurken; bu asidi malik asidin izlediği tespit edilmiştir. Tartarik ve malik asitler üzümlerde en yüksek oranda bulunan organik asitler olup, toplam asitliğin %90'ını hatta daha fazlasını oluşturmaktadırlar (Kanellis ve Roubelakis-Anglelakis, 1993; Patil vd., 1995).

Üzümlerde organik asitlerin belirlenmesine yönelik araştırmalarda çoğunlukla tartarik ve malik asit; bir ölçüde de sitrik asit üzerinde yoğunlaşıldığı görülmektedir. Araştırmada tartarik, malik ve sitrik asit miktarlarına ilişkin elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarla büyük ölçüde paralellik göstermektedir (Carroll ve Marcy, 1982; Hunter vd., 1991; Palma ve Barrosa, 2002; Soyer vd., 2003). Bununla birlikte çeşit, yetiştirme koşulları, ekoloji gibi faktörler organik asit miktarlarında bazı farklılıkların ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Nitekim, organik asitlerin dağılım ve miktarlarının bitki tür ve çeşidinin yanısıra, bitkinin yetiştiği coğrafi konum, iklim, kültürel uygulamalar ve olgunluk derecesi gibi faktörlerin bu farklılıklar üzerinde etkili oldukları bilinmektedir (King vd., 1988; Fuleki vd., 1993; Lamikanra vd., 1995; Branca vd., 2002; Hasib vd., 2002).

Araştırmada organik asit miktarlarının tane gelişme dönemlerine göre önemli ölçüde değiştiği belirlenmiştir. Tartarik ve malik asit miktarlarının, incelenen bütün çeşitlerde tanelerin saçma iriliğini aldığı dönemde en yüksek seviyelerde bulunurken; ben düşme ve olgunlaşma dönemlerinde dereceli bir düşüş gösterdikleri tespit edilmiştir. Ancak malik asit miktarındaki düşüşler tartarik aside oranla çok daha fazla olmuştur. Malik asidin olgunlaşma süresince tartarik aside göre daha fazla bir azalış göstermesi; malik asidin solunum sırasında kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Malik asitte olgunlaşma sürecince meydana gelen azalış, yaz sezonu boyunca artan sıcaklıkla birlikte solunumun dolayısıyla da malik asidin kullanımının artması sonucunda ortaya çıkmaktadır (Kanellis ve Roubelakis-Anglelakis, 1993). Nitekim sıcak ekolojilerde yetişen üzümlerde malik asit miktarı, serin ekolojilerde yetişenlere oranla çok daha düşük olmaktadır (Winkler vd., 1997).

Farklı gelişme dönemlerinde tanelerdeki tartarik ve malik asit değişimlerinin incelendiği araştırmalarda da, bu asitlerin tane gelişiminin ilk devrelerinde oldukça yüksek seviyelerde bulunurken; olgunlaşmaya doğru gittikçe azaldığı belirlenmiştir (Carroll ve Marcy, 1982; Hunter vd., 1991).

Araştırmada tanelerde tespit edilen ancak miktarları oldukça düşük olan diğer organik asitler ise sitrik, okzalik ve fumarik asit olarak belirlenmiştir. Sitrik asit tartarik ve malik asitle benzer bir seyir göstermiştir. Oysa okzalik ve fumarik asit bütün çeşitlerde en yüksek seviyeye ben düşme dönemindeki tanelerde ulaşırken; olgunlaşma döneminde tekrar düşüş gösterdikleri belirlenmiştir. Ancak bilgilerimize göre, bu organik asitlerin tane gelişim dönemlerindeki değişimlerine ilişkin bir araştırma bulunmamaktadır.

Araştırmada tartarik asidin malik aside oranı da belirlenmiş olup, bütün çeşitlerde bu oranın olgunlaşmaya doğru arttığı; bir başka deyimle tartarik asit miktarının malik asit miktarına oranla olgunlaşma dönemindeki tanelerde daha yüksek seviyelerde bulunduğu tespit edilmiştir. 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).

Üzümlerde bulunan organik asitler hem tat ve aroma oluşumu, hem de olgunlaşma kriteri olarak önem taşırken, üzümde yapılan şarabın kalitesinin ve bozulmuşluğunun da bir göstergesi olup, beslenme fizyolojisinin önemli bir parçasını oluşturmaktadırlar. Bu nedenle özellikle şaraplık üzüm çeşitlerinde organik asit dağılım ve miktarlarının belirlenmesi şarap kalitesini de etkilemesi bakımından büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 1981. Meydan Larousse Ansiklopedisi. Meydan Yayınevi, Cağaloğlu, İstanbul.
- Anonim, 1983. Gıda Maddeleri Muayene ve Analiz Yöntemleri Kitabı. Genel Yayın No: 65, Özel Yayın No: 62-105, Ankara.
- Anonim, 1992. Ana Britannica Ansiklopedisi. Encyclopaedia Britannica, Inc.
- Anonim, 2003. DIE, 2002 Yılı İstatistik verileri, www:die.gov.tr.
- Anonymous, 2003. Food and Agriculture Organization Cooperations. www.fao.org.
- Carroll, D. E. and Marcy, J. E., 1982. Chemical and physical changes during maturation of Muscadine grapes (*Vitis rotundifolia*). Amer. J. Enol. Vitic., 33(3):168-172.
- Cash, J. N., Sistrunk, W. A., and Stutle, C. A. 1977. Changes in non volatile acids of Concord grapes during maturation. Journal of Food Science, 42,543-544.
- Cemeroğlu, B. ve Acar, J., 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No: 6, s.29-30, Ankara.
- Coing, M. J., Tipton, A., Hegwood, C. P. and Heitz, J. R., 1986. Quantitative Determinations of Acids and Sugars in Developing Magnolia grape Tissues. J.Mis.Aca.Sci., 31:5-7.
- 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, S., 1998. Bağcılık. Cilt-1. Anadolu Matbaa Amb. San. ve Tic. Ltd. Şti., Tekirdağ, 426s.
- Çelik, H., Ağaoğlu, Y. S., Fidan, Y., Marasalı, B. ve Söylemezoğlu, G., 1998. Genel Bağcılık . Sunfidan A.Ş. Mesleki Kitaplar Serisi:1, Fersa Matbaacılık San. Tic. Ltd. Şti. Tekirdağ, 46s.
- Çelik, H., Marsalı, B., Söylemezoğlu, G., Tangolar, .S. ve Gündüz, M., 2000. Bağcılıkta Üretim Hedefleri. V. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi Bildirileri, 17-21 Ocak, II. Cilt: 645-678, Ankara.
- Eriş, A., 1979. Üzümlerin olgunlaşmasına Etki Eden Bazı İç ve Dış Faktörler. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları No: 692, Ankara.

- Escobal, A., Gonzalez J., Iriondo, C. and Laborra, C. and 1997. Liquid chromatographic determination of organic acids in Txakoli from Bizkaia. *Food Chemistry*, 58(4):381-384.
- Escobal, A., Iriondo, C., laborra, C., Elejalde, E. and Gonzalez, I., 1998. Determination of Acids and Volatile Compounds in Red Txakoli Wine by High-Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 823:349-354.
- Fuleki, T., Pelayo, E. and Palabay, R., 1993. Carboxylic acid composition of authentic varietal and commercial grape juices, *Journal of AOAC International*, 76, 591-600.
- Hasib, A., Jaouad, A., Mahrouz, M. and Khouili, M., 2002. HPLC Determination of Organic Acids in Morocca Apricot. *Cienc. Tecnol. Aliment.* 3(4): 207-211.
- Hunter, J. J., Visser, J. H., and De Villers, O. T., 1991. Preparation of Grapes and Exraction of Sugars and Organic Acids for Determination by High Performance liquid Chromatography., *Amer. J. Enol. Vitic.*, Vol.42(3): 237-244.
- Kanellis, A. K. and Roubelakis-Angelakis, K. A. (1993). Grape. In G. B. Seymour, J. E. Taylor, & G. A. Tucker (Eds.), *Biochemistry of fruit ripen* (pp. 189-220). London: Chapman & Hall.
- King, R. C., Sims, C. A., Moore, L. F. and Bates, R. P. (1988). Effeccts of maturity, skin contact and carbonation on the quality of sterile filtered white Muscadine grape juice. *Journal of Food Science*, 53, 1474-1485.
- Lamikanra, O., Inyang, I. D. and Leong, S., 1995. Distribution and Effect of Grape Maturity on Organic Acid Content of Red Muscadinia Grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(12):3026-3028.
- Liebrand, J.T., 1992. Acidulants. In Y.H.Hui (Ed.), *Encyclopedia of Food Science and Technology*, Vol.1 (pp1-6), New York:Wiley.
- Lindsay, R.C., 1996. Food additives. In:O.R. Fennema (Ed.), *Food Chemistry* (pp767-825).New York:Marcel Dekker.
- Özkaya, H., 1988. Analitik Gıda Kontrolü. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi. Yayın No:1086, s.43-46, Ankara.
- Palma, M., Barroso, C. G., 2002. Ultrasound-Assisted Extraction and determination of Tartaric and Malik Acids from Grapes and Winemaking by-products. *Analytica Chimica Acta* 458:119-130, Spain.

- Patil, V.K., Chakrawar, V.R., Narwadkar, P.R. and Shinde, G.S., 1995. Grape: In D.K. Salunke and S.S. Kadam (Eds), Handbook of Fruit Science and Technology (pp.7-38).New York:Marcel Dekker.
- Shui, G., Leong, L. P., 2002. Separation and Determination of Organic Acids and Phenolic Compounds in Fruit Juices and Drinks by High-Performance Liquid Chromatography. National University of Singapore. Journal of Chromatography A, S3-06, Science Drive 4, Singapore.
- Silva, B. M., Andrade, P. B., Mendes, G. C., Seabra, R. M. and Ferreira, M. A., 2002. Study of the Organic Acids Composition of Qince (*Cydonia oblonga* Miller) Fruit and Jam. J. Agric. Food Chem., 50:2313-2317.
- Soyer, Y., Koca, N., Karadeniz, F., 2003. Organic Acid Profile of Turkish White Grapes and Grape Juices. Journal of Food Composition and Analysis.16:629-636.
- Tüzün, C., 1993. Organik Kimya. Set Ofset Matbaacılık Ltd. Şti., 485 s., Ankara.
- Winkler, A. J., Cook, J. A., Kliewer, W. M. and Lider, L. A., 1997. General Viticulture. Univ. Calif. Press, Berkeley and Los Angeles, 710sp.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hülya BUHURCU

Doğum Yeri : Seydişehir/ KONYA

Doğum Yılı : 01.01.1974

Medeni hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise :1987-1990

Lisans :1990-1994

Yabancı Dil: İngilizce

İş Deneyimi:

1997-2002: Sınıf Öğretmenliği

2002- : Burdur Tarım İl Müdürlüğü- Ziraat Mühendisi