

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞARAP ÜRETİM AŞAMALARINDA ORGANİK ASİT DAĞILIMI

SİMGE DEMİRAY

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2006

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞARAP ÜRETİM AŞAMALARINDA ORGANİK ASİT DAĞILIMI

Simge DEMİRAY

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışmanı: Doç. Dr. Ertan ANLI

Kaliteli şarap veren yerli ve yabancı kökenli beyaz (Narince) ve siyah (Boğazkere, Öküzgözü, Cabernet sauvignon) üzüm çeşitlerinden elde edilen şıra ve şaraplarda organik asit dağılımı yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile belirlenmiştir. Şaraplar klasik fermentasyon (28°C, 5 gün) ile üretilmişlerdir. Çalışmada incelenen üzüm şıralarındaki tartarik, malik, sitrik ve süksinik asitler sırasıyla; 4.84-5.18 g/L; 1.48-2.64 g/L; 0.25-0.52 g/L ve 0.33-0.52 g/L; filtre edilmemiş şarapların tartarik asit miktarı 4.63-5.34 g/L; malik asit miktarı 1.4-2.60 g/L; sitrik asit miktarı 0.20-0.50 g/L ve süksinik asit miktarı 0.30-0.45 g/L ve şaraplara filtrasyon işlemi uygulandıktan sonra organik asit miktarları; tartarik asit için 4.59-5.09 g/L; malik asit için 1.46-2.56 g/L; sitrik asit için 0.17-0.48 g/L ve süksinik asit için 0.27-0.43 g/L olarak belirlenmiştir. Veriler arasındaki farklılıkların çeşitlere göre önemli olup olmadığı; %5 ve %1 seviyelerinde, Tukey Çoklu Karşılaştırma Yöntemi ile belirlenmiştir (Kesici ve Kocabaş 1998). Şıra, şarap ve filtre şarap örneklerinin ortalamaları arasındaki farklılıkların bazılarının tesadüfi olup, istatistiksel olarak önemli olmadığı, bazı çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise; istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Analiz sonuçlarına göre; şıra ve şaraplarda en fazla miktarda bulunan organik asitin tartarik asit olduğu görülmüştür. İncelenen şarapların organik asit dağılımının, Avrupa'nın kaliteli şarap örnekleriyle yakın değerler gösterdiği bulunmuştur. Aynı zamanda; şaraplara uygulanan filtrasyon işleminin toplam organik asit miktarında kısmi bir azalmaya neden olduğu görülmüştür.

2006, 48 sayfa

Anahtar Kelimeler: Organik asitler, şarap, HPLC

ABSTRACT

Master Thesis

ORGANIC ACID PROFILE DURING WINE MAKING PROCESSES

Simge DEMİRAY

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ertan ANLI

In this study, one domestic white wine grape variety (Narince) and one foreign and two domestic red wine grape varieties were used to produce must and qualified wines. In these must and wine samples, the organic acid profile during wine making processes were determined by high performance liquid chromatography. Wines were produced by classical fermentation process (28°C, 5 days). The ranges of organic acid concentrations found in grape musts were as follows: Tartaric acid, 4.84-5.18 g/L; malic acid, 1.48-2.64 g/L; citric acid, 0.25-0.52 g/L and succinic acid, 0.33-0.52 g/L. Also, the ranges of acid concentrations found in unfiltered wines were as follows: Tartaric acid, 4.63-5.34 g/L; malic acid, 1.4-2.60 g/L; citric acid, 0.20-0.50 g/L and succinic acid, 0.30-0.45 g/L. The wine samples were analyzed after filtration and the organic acid profile was found as follows: Tartaric acid, 4.59-5.09 g/L; malic acid, 1.46-2.56 g/L; citric acid, 0.17-0.48 g/L and succinic acid, 0.27-0.43 g/L. The difference between the means of organic acid values was determined by Tukey's statistical method. When these means were compared by each other; we found that, the difference between some means was important statistically and the others; not important ($p < 0.05$). Tartaric acid was major acid in every must and wine samples analyzed. We found that; the wines under consideration have shown the nearly the same organic acid distribution as qualified European wines. At the same time, the filtration applied to these wines has resulted in noticeable reduction in the overall organic acid amount.

2006, 48 pages

Key Words: Organic acids, wine, HPLC.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımı yönlendiren, araőtırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beőeri iliőkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve geliőmeme katkıda bulunan danıőman hocam Sayın Doç. Dr. Ertan ANLI'ya, çalıőmalarım sırasında önemli katkılarda bulunan Doç. Dr. Muhip ÖZKAN'a, tezimin analizlerinin yapılmasında yardımcı olan BİTAUM çalıőanlarından Uzman Nilüfer VURAL'a, hammadde ve örnek temininde yardımcı olan Yazgan Şarap Ltd. Şti.'nin sahibi olan YAZGAN ailesine ve çalıőanlarına, tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve kendisinden çok Őey öğrendiğim Levent KAÇAR'a, tezim süresince birçok fedakarlık göstererek beni destekleyen meslektaőım Serdar DEMİRCİOĞLU'na, tezimin hazırlanması aşamasında birlikte çalıőtıđım laboratuvar görevlisi Önder YALÇIN'a ve çalıőmalarım süresince maddi, manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Simge DEMİRAY
Ankara, Haziran 2006.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Üzümün Yapısı.....	4
2.2 Üzümün Olgunlaşması.....	6
2.3 Üzümün Asitliğindeki Değişim ve Nedenleri.....	7
2.4 Şarapta Asitliğin Değişimi.....	8
2.5 Organik Asitler.....	9
2.6 Şarapta Bulunan Organik Asitler.....	10
2.6.1 Tartarik asit	10
2.6.2 Malik asit.....	13
2.6.3 Sitrik asit.....	14
2.6.4 Süksinik asit.....	15
2.6.5 Asetik asit.....	15
2.6.6 Laktik asit.....	16
2.6.7 Fumarik asit.....	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1 Materyal.....	18
3.1.1 Hammadde.....	18
3.1.2 Şarap üretimi.....	19
3.2 Yöntem.....	21
3.2.1 pH tayini.....	21
3.2.2 Uçucu asitlik.....	21
3.2.4 Alkol tayini.....	21

3.2.3 Toplam asitlik.....	21
3.2.5 İndirgen şeker miktarı.....	22
3.2.6 SO ₂ analizi.....	22
3.2.7 Kül analizi.....	22
3.2.8 Kuru madde analizi.....	22
3.2.9 Organik asitlerin HPLC ile analizi.....	22
3.2.9.1 Örneklerin analize hazırlanması.....	23
3.2.9.2 HPLC aygıtı.....	23
3.2.9.3 Solvent sistemi.....	23
3.2.9.4 Bileşiklerin tanımlanması ve hesaplanması.....	23
3.2.9.5 İstatiksel analiz.....	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	25
4.1 Şıraların Sıcaklık ve Dansite Değişimler.....	25
4.2 Şıra ve Şarap Örneklerinde Bulunan Başlıca Organik Asitler.....	26
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	38
KAYNAKLAR.....	43
EK 1 Hidrometre-Olası Alkol Derecesi-Briks Çevrimi Tablosu.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	48

SİMGELER DİZİNİ

°C	Celcius
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HPLC	High performance liquid chromatography
Kg	Kilogram
L	Litre
m	Kütle
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
NaOH	Sodyum hidroksit
v	Hacim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Üzümün yapısı.....	4
Şekil 2.2 Üzümün olgunlaşma eğrisi.....	6
Şekil 2.3 Tartarik asitin Fischer formülü.....	10
Şekil 2.4 Tartarik asitin sentezlenme mekanizması.....	11
Şekil 2.5 Malik asitin Fischer formülü.....	13
Şekil 2.6 Sitrik asitin Fischer formülü.....	14
Şekil 2.7 Süksinik asitin Fischer formülü.....	15
Şekil 3.1 Şarap üretim şeması.....	20
Şekil 4.1 Şıra ve şarap örneklerinin tartarik asit dağılımı.....	30
Şekil 4.2 Şıra ve şarap örneklerinin malik asit dağılımı.....	31
Şekil 4.3 Şıra ve şarap örneklerinin sitrik asit dağılımı.....	32
Şekil 4.4 Şıra ve şarap örneklerinin suksinik asit dağılımı.....	33
Şekil 4.5 Organik asitlere ait standart HPLC kromatogramı.....	34
Şekil 4.6 Narince şarabına ait HPLC kromatogramı.....	35
Şekil 4.7 Öküzgözü şarabına ait HPLC kromatogramı.....	35
Şekil 4.8 Filtre edilmiş Öküzgözü şarabına ait HPLC kromatogramı.....	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Üzüm çeşitlerinin sağlandığı bölgeler, üzümlerin ilk öksele değerleri ve şaraba işlenme tarihleri.....	18
Çizelge 3.2 Organik asitleri tanımlamada kullanılan dedeksiyon aralıkları (mg/mL)..	24
Çizelge 3.3 Organik asitlerin belirlenme limitleri (mg/mL)	24
Çizelge 4.1 Fermentasyon süresince şıraların sıcaklık ve dansite değişimleri.....	25
Çizelge 4.2 Şıralara ait olası alkol ve briks dereceleri	26
Çizelge 4.3 Şarap örneklerinin analiz sonuçları	27
Çizelge 4.4 Şıra ve şarap örneklerinin organik asit dağılımı (g/L).....	28
Çizelge 4.5 Üzüm çeşitlerinin tartarik asit/malik asit oranları.....	34

1. GİRİŞ

Organik asit miktarı ve dağılımı şarapta; mikrobiyel stabilite, malolaktik fermentasyon, tartarik asitin proses sırasında oluşan potasyum ve kalsiyum tuzlarının çözünürlüğü, esterlerin oluşumu ve hidrolizi, kırmızı şarapta antosiyanin pigmentlerinin polimerizasyonun kinetiği, beyaz şaraplarda protein çözünürlüğünün kararsızlığı bakımından büyük öneme sahiptir (Esteman *et al.* 1999).

Organik asitlerin fermentasyon açısından önemi ise; tampon özellik göstermeleri ve mayalar tarafından karbon kaynağı olarak kullanılmalarıdır. Mayanın fermentasyon yeteneği fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörlere örnek olarak sıcaklık ve pH verilebilir. Özellikle etil alkolün maya tarafından üretimi, şaraptaki pH değişimlerinden çok etkilenir (Torija *et al.* 2003).

Bu araştırmada; ülkemizde üstün şaraplık özellikleriyle ön plana çıkmış, şaraplık kaliteleri kanıtlanmış Narince, Boğazkere, Öküzgözü ve Cabernet sauvignon üzümlerinden belli koşullarda şarap üretimi yapılmış ve şarapların organik asit dağılımları HPLC ile saptanarak, şarap kalitesi ile olan ilişkileri irdelenmiştir.

Şarap yapımının başlangıcı kesin olarak bilinmemekle birlikte, tarihçesinin 7000 yıl öncesine kadar dayandığı tahmin edilmektedir. İlk şarabın bilinçli olarak üretilmeyip, kendiliğinden oluştuğunu kanıtlayan bazı bilimsel veriler de bulunmaktadır. Yapılan arkeolojik kazılar, ilk asmanın anavatanının Ön Asya olduğunu göstermekte olup; M.Ö. 4000 yılında şarap yapıldığı, daha sonra Hititler, Lidyalılar ve diğer uygarlıklarda da şarap yapımının yayıldığı bilinmektedir (Çelik vd. 2000).

Dünyada, şarap yapımında kullanılan 400'ün üzerinde üzüm çeşidi bulunmakta ve her yıl ortalama 25-30 milyar litre şarap arz edilmektedir. Dünyada, kişi başına düşen yıllık ortalama şarap tüketim miktarı; 3-4 L olarak gerçekleşmektedir. Bu rakam, Türkiye'de gerçekleşen kişi başına ortalama yıllık şarap tüketiminin, yaklaşık dört katına karşılık

gelmektedir. Fransa ve İtalya gibi ileri şarap ülkelerinde kişi başına yıllık tüketim ise; 60L düzeyine ulaşmaktadır (Aktan ve Kalkan 2000, Anlı 2005).

Toplam bağ alanları sıralamasında; ilk üç sırayı İspanya, Fransa ve İtalya almaktadır. Türkiye 560 000 ha bağ alanı ile dünyanın dördüncü büyük bağ alanına sahip konumdadır ve dünyanın altıncı büyük üzüm üreticisidir. Buna karşın; dünya şarap arzının sadece binde ikisi Türkiye tarafından sağlanmaktadır. Bunun en büyük nedeni; Türkiye’de yetişen üzüm türlerinin çoğunlukla sofralık olarak yetiştirilip, tüketilmesinden kaynaklanmaktadır. Türkiye’nin geleneksel olarak şarap kültürüne sahip olmaması da, üretimin yıllar içinde gelişmesini engelleyen faktörlerden birisi olmuştur (Aktan ve Kalkan 2000).

Şarabın hammaddesi olan asma; Vitaceae familyasının *Vitis* türüne aittir. *Vitis* türü *Vinifera* ve *Muscadinia* olmak üzere iki alt tür içermektedir (Patil *et al.* 1995). *Vitis vinifera*, M.Ö. 4000 yıllarında ve daha öncesinde Ortadoğu’da yetiştirilmiştir. Dünyada yetiştiriciliği yapılan üzüm çeşitlerinin yaklaşık %90 kadarı saf veya melez olarak *Vitis vinifera L.* asma türüne aittir (Çelik vd. 2000).

Dünyada şarap üretiminde *V. vinifera* çeşidinin seçilmesinin en büyük nedeni; olgunlaşma evresinde yüksek şeker içeriğine sahip olmasıdır. Fermentasyon için gerekli substratı sağlaması ve şeker içeriğinin, % 10(v/v) ve daha yüksek alkol derecesine sahip şarap üretimi için yeterli olmasından dolayı en çok tercih edilen üzüm çeşitidir (Boulton *et al.* 1996).

Kaliteli şarap, kaliteli üzümünden elde edilir. Şarabın hammaddesi olan üzümün bileşimi; çeşite, yetişme yılına, yetişme bölgesine; yetişme bölgesinin toprak, iklim koşulları vb. faktörlerden etkilenerek değişim göstermektedir (Ekşi 1989).

Şarap kalitesini, üzüm çeşiti dışında etkileyen iki önemli faktör vardır: İklim ve toprak yapısı. 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 araziler, üzüm yetiştirilmesi için daha uygun kabul edilmektedir (Boulton *et al.* 1996).

İklim ve toprak yapısı üzümün bileşimini, üzümün bileşimi de ürün kalitesini belirler. 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 *et al.* 1993).

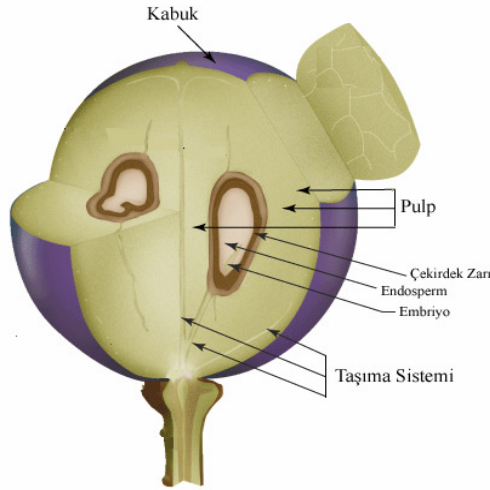
Üzümlerdeki başlıca asitler; tartarik ve malik asitlerdir (Patil *et al.* 1995). Ayrıca üzümelerde iz miktarda sitrik, laktik, süksinik, fumarik, pirüvik, α -okzoglutarik, gliserik, glukolik, dimetil-süksinik, şikimik, kuinik, mandelik, *cis* ve *trans* akotinik, maleik ve izositrik asitler de bulunmaktadır (Zatou *et al.* 2004). Şaraplarda 3-14 g/L arasında organik asit bulunabilir. Bu değer, Türkiye'de ortalama 5g/L düzeyindedir (Aktan ve Kalkan 2000).

2. KURAMSAL TEMELLER

Üzüm, insan tarafından kültüre alınan en eski meyvelerden birisidir. Üzüm kültürü, Asya'da, Karadeniz ve Hazar Denizi'nin güneyinde kalan ara bölgede başlamış ve buradan hem doğuya hem de batıya yayılmıştır. Dolayısıyla; hem tropikal, hem de subtropikal iklimlerde üzüm yetiştirilmektedir (Patil *et al.* 1995).

Dünyada bazı üzüm çeşitleri, şaraplık kaliteleri ile ön plana çıkmıştır. Kaliteli kırmızı şaraplık üzüm çeşitlerine örnek olarak; Cabernet sauvignon, Alicante boushet, Gamay; kaliteli beyaz şaraplık üzüm çeşitlerine örnek olarak ise; Chardonnay, Narince, Pinot blanc, Semillion verilebilir (Patil *et al.* 1995). Boğazkere, Öküzgözü, Çal karası Türkiye'de yetiştirilen kaliteli siyah; Narince de kaliteli yerli şaraplık beyaz üzüm çeşitleridir (Aktan ve Kalkan 2000).

2.1 Üzümün Yapısı



Şekil 2.1 Üzümün yapısı (<http://www.practicalwinery.com> 2006)

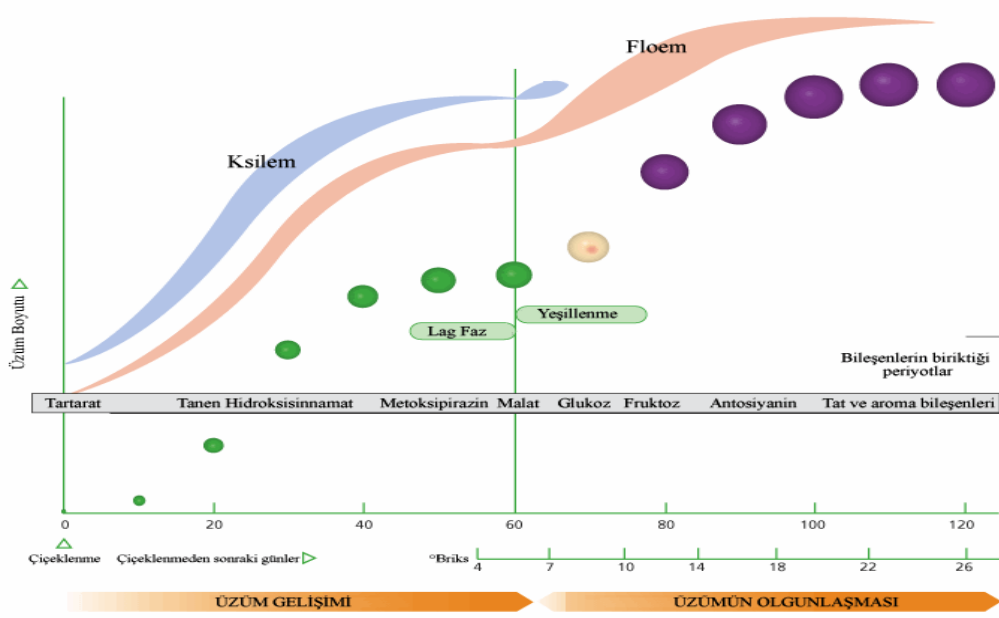
Üzüm genel olarak 3 kısımdan oluşur:

- 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 *et al.* 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 *et al.* 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 glukoza parçalanmaktadır (Greenspan *et al.* 1994).

2.2 Üzümün Olgunlaşması



Şekil 2.2 Üzümün olgunlaşma eğrisi (<http://www.practicalwinery.com> 2006)

Üzüm gelişmesinde iki belirgin sigmodial büyüme eğrisi vardır. Bu iki eğriyi üzümün gelişim periyodundaki lag faz ayırır. İlk eğri üzüm gelişiminin ilk 60 gününü kapsamaktadır. Üzüm taneleri ve üzüm çekirdeklerinin embriyoları bu evrede oluşmaktadır. İlk haftalarda hızlı bir hücre bölünmesi vardır. Daha sonra üzüm belli bir hücre sayısına sahip olunca, hücre bölünmesi azalır (Harris *et al.* 1968). Üzüm hacimsel olarak gelişmeye başlar. İlk dönemde, üzümün hacimsel büyümesini sağlayan temel bileşenler; malik ve tartarik asitlerin meyve özsuunda oluşturdukları çözeltilerdir. Tartarik asit, üzümün kabuk bölgesinde fazla miktarda bulunurken; malik asit üzümün pulp kısmında yoğunlaşmıştır (Possner and Kliewer 1985).

Bu asitler dışında, üzümün olgunlaşması sırasında hidroksisinnamik asitler de oluşmaktadır (Kennedy *et al.* 2001a). Hidroksisinnamik asitler, üzümde kahverengileşmeye veya uçucu

fenollerin oluşmasına sebep oldukları için büyük öneme sahiptirler. Üzüm yapısında bulunan tanenler de; üzüm gelişim evresinin ilk periyodunda oluşmaktadırlar. Tanenler, asitlerle birlikte kırmızı şarapta, asitlik-ekşilik dengesini sağladıkları için çok önemlidirler. Aynı zamanda kırmızı şaraptaki renk stabilitesinin sağlanmasında da büyük rolleri vardır (Kennedy *et al.* 2000b).

İlk büyüme fazında mineraller, amino asitler, mikrobileşenler, aroma bileşenleri de oluşmaya başlar (Stines *et al.* 2000).

İkinci büyüme eğrisi, üzümün olgunlaşma sürecini göstermektedir. İkinci büyüme eğrisinden hasata kadar geçen sürede, üzümün hacmi iki katına çıkar. Hacim iki katına çıktığı halde; üretilen maddelerin miktarı iki katına çıkmadığı için; üzüm suyundaki maddelerin konsantrasyonları azalır. Bu maddelerden biri de malik asittir. Üzümde; malik asit oluşumu iklim koşullarından çok fazla etkilenmektedir. Örneğin; ılıman bölgelerde malik asit oluşumu çok daha düşük seviyede gerçekleşir (Redzepovic *et al.* 2003).

2.3 Üzümün Asitliğindeki Değişim ve Nedenleri

Üzümlerin olgunlaşma evresinde pH 2.8'ten 3.5'a çıkabilir. Bu değişim; üzüm çeşitinden, mevsimden ve iklim özelliklerinden etkilenir (Jackson and Lombard 1993).

Olgunlaşmış üzümlerde asit miktarı saptanırken; tartarik ve malik asitin potasyum tuzlarının konsantrasyonları belirlenmektedir. Tartarik asitin tuzu, potasyum tartarat; malik asitin tuzu, potasyum malat olarak oluşur. Tartarik asit, malik asitten daha güçlü bir asit olduğu için pH'ya olan etkisi daha fazladır (Mato *et al.* 2005).

Üzümlerin olgunlaşma evresinde; üzüm asitlerinin miktarlarında azalma görülür. Bu azalmanın nedenleri şu şekilde özetlenebilir:

- Üzümde asitlerin yapraklardan meyveye transferi azalır (Kliewer and Dokoozlian 2000).
- Organik asitler şekerlere dönüştürülür.
- Üzümün hacmi arttıkça; asit konsantrasyonu azalmış olur.
- Potasyum miktarı arttıkça; tuz oluşumu hızlanır (Possner and Kliewer 1985).
- Üzümün asit oluşturma kapasitesi bu evrede düşer.
- Üzüm membranının geçirgenliği artar; malik asit, üzüm vakuollerine taşınır ve malik asit, üzümün solunum yapması sırasında vakuollerde harcanır (Butzke and Boulton 1997).

2.4 Şarapta Asitliğin Değişimi

Şarabın pH'sı içerdiği asitlerin tipine, ortamda bulunan potasyum iyonlarının ve diğer şarap bileşenlerinin miktarlarına göre değişir. Şarabın pH'sını 3 temel faktör etkiler: Şarabın toplam asit içeriği, tartarik asit miktarının malik asit miktarına oranı ve ortamdaki potasyum iyonlarının miktarı. Eğer; şarabın tartarik asit miktarı yüksek ve potasyum iyonlarının miktarı düşükse; şarabın pH'sı da düşük olacaktır. Şarabın pH aralığı 2.9'dan 4.2'ye kadar değişebilir. Şarabın renk, mikrobiyolojik, kimyasal, oksidasyon ve biyolojik açıdan kararlılığının sağlanabilmesi için pH'sının 3-3.5 arasında olması istenir (Boulton *et al.* 1996).

Şaraplarda asiditenin önemi ise; aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Şarap yüksek pH'da daha kolay okside olur.
- Şarabın tadı, tazeliği ve özellikle kırmızı şaraplardaki aroma maddelerinin kompleks yapısı, pH 3.5-3.6'dan yüksek olduğunda önemli ölçüde yitirilir.
- Yüksek pH'lı üzümlerden elde edilen şarapların yıllanmasında istenen kaliteye ulaşılamaz. İstenmeyen flavor maddelerinin oluşumu daha kolay olur.
- Yüksek pH'lı şıra mikrobiyolojik açıdan daha az kararlıdır.
- Serbest SO₂, pH düşük olduğunda daha aktiftir.

- Şarabın renk stabilitesi, yüksek pH'da daha düşüktür. Çünkü tanenler yüksek pH değerlerinde çözünmez duruma geçerler.
- Protein çökmesi düşük pH'da daha kolay gerçekleşir; şarabın protein içeriği azalır.
- Düşük pH'da potasyum tartarat çözünmez hale geçer ve çözültide asılı halde kalır.
- Bentonitin etkisi yüksek pH'da azalır.
- Yüksek pH'da şaraba dışarıdan asit eklenmesi gerekir; bu durum şarabın daha pahalıya üretilmesine yol açar (Ruffner 1982, Esteman *et al.* 1999).

2.5 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. Şıra ve şaraptaki organik asitlerin analizi sonucunda; üzümlerin olgunluk düzeyi, şeker:asit oranları ve şarap üretim aşamalarındaki organik asit sentezi hakkında bilgi edinilebilir (Zatou *et al.* 2004). Diğer yandan, şaraptaki organik asitler biyoteknolojik açıdan da büyük öneme sahiptirler. Bu asitler tampon özellik göstererek, şarabın pH aralığının 2.9-4 arasında kalmasını sağlarlar. Aynı zamanda organik asitler, mayaların gelişimi için besiyerinde bulunması gereken besleyici bileşenlerdir (Dartiguenave *et al.* 2000).

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, oksalasetik asit ve fumarik asit.
- Ayrıca fermentasyon sırasında iz miktarda galaktronik, glukuronik, sitramalik, dimetilgliserik, pirüvik asit de oluşabilmektedir (Ribereau-Gayon *et al.* 2006).

Tartarik ve malik asitler, şarabın asiditesini oluşturan ve pH'yı belirleyen temel asitlerdir. Bu iki asit, şarap biliminde üzümün olgunlaşma düzeyinin belirlenmesinde kullanılırlar.

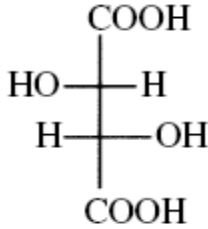
Özellikle şaraptaki tartarik asit miktarı, şarabın kararlılığının belirlenmesinde kritik kontrol noktası olarak ele alınır (Lamikanra *et al.* 1995).

Şarapta organik asit analizi, şarap üretiminin farklı aşamalarında şarap asitliğinin kontrol edilmesini sağlar. Aynı zamanda organik asitlerin miktarlarının ve çeşitlerinin belirlenmesi, şarapta şarap hastalıklarının bulunup bulunmadığının anlaşılmasını da sağlamaktadır (Mato *et al.* 2005).

2.6 Şarapta Bulunan Organik Asitler

Şarapta bulunan başlıca organik asitler; tartarik, malik, sitrik, süksinik, laktik, asetik ve fumarik asitlerdir.

2.6.1 Tartarik asit

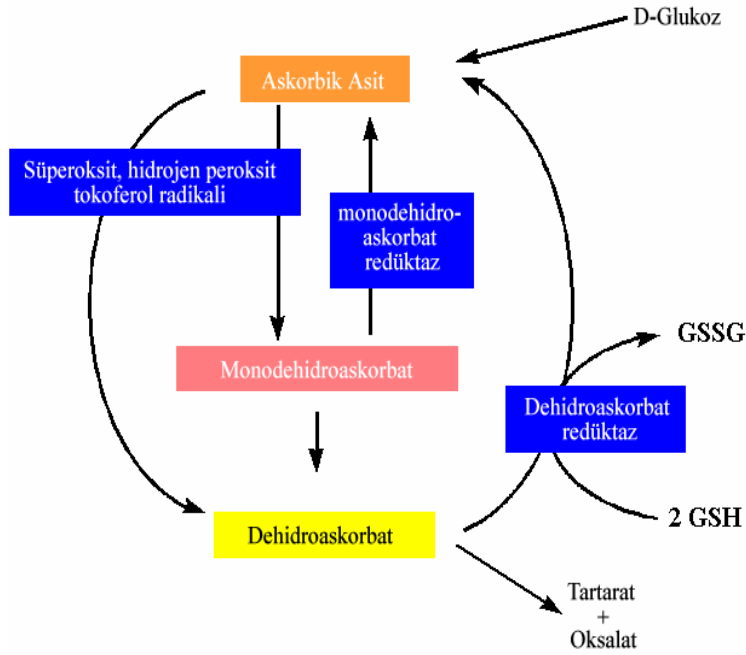


Şekil 2.3 Tartarik asitin Fischer formülü (Ribereau-Gayon *et al.* 2006)

Tartarik asit “üzüm asiti” olarak bilinmektedir. Çünkü; doğada tartarik asite üzümde başka bir meyvede pek rastlanmaz (Ribereau-Gayon *et al.* 2006). Tartarik asit, şarapta bulunan organik asitlerin %90’ını oluşturmaktadır. Şarabın asiditesini belirleyen ve şarabın pH’sının 3.0-3.5 arasında olmasını sağlayan temel asittir. Tartarik asit; şarapta potasyum tartarat veya di-potasyum tartarat formunda da bulunabilir. Şekil 2.3’de, tartarik asitin molekül yapısı Fischer formülü ile gösterilmiştir. 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. Aynı zamanda; şarap asiditesinin oluşmasında

ve şarabın kararlılığının sağlanmasında da büyük öneme sahiptir (Lamikanra 1997). Üzümün meyvesi ve yaprakları, tartarik asit ve malik asit üretiminden sorumludur. Üzümde; tartarik asit sentezlenmesinin gerçekleştiği yer, üzümün genç yapraklarıdır. Üzümdeki askorbat sentezi sitozolde gerçekleşmektedir. L-askorbik asit heksoz şekerlerden sentezlenir (Loewus 1988).

Askorbik asit; tartarik asitin ve oksalik asitin prekürsörü (ön sentezleyici bileşen) görevini üstlenmektedir (Loewus 1999). Tartarik asit, üzüm gelişim evresinde birinci periyotta sentezlenmeye başlanır ve üzüm yeşillenmeden (verasion) önce maksimum konsantrasyonuna ulaşır. Bu nedenle; tartarik asit miktarı, olgunlaşma sürecini tamamlamamış olan üzümlerde 15 g/L civarında olabilir (Ribereau-Gayon *et al.* 2006).



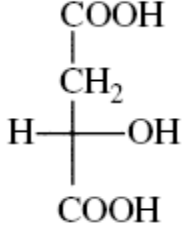
Şekil 2.4 Tartarik asitin sentezlenme mekanizması (<http://cropsoil.psu.edu> 2006)

Askorbat, antioksidant özelliğe sahip olduğu için; hidrojen peroksitle reaksiyona girerek monodehidroaskorbik asiti ya da dehidroaskorbik asiti oluşturur. Oluşan dehidroaskorbat, tartarat ya da oksalata dönüştürülür (Asada 1992).

Tartarat, askorbik asitin karbon zincirindeki C4/C5 atomları arasındaki bağın kopmasıyla oluşmaktadır (Loewus 1999). Askorbik asitin, karbon zincirindeki ayrılma mekanizmaları henüz tam olarak belirlenmemiştir. Ancak; tartarat oluşumu sırasında gözlemlenen karbon zincirindeki ayrılmanın hidrolitik olduğu düşünülmektedir (Saito *et al.*1997).

Tartarik asit miktarı üzerine mikroorganizmaların; özellikle laktik asit bakterilerinin de etkisi vardır. Örneğin; şaraptaki dönme hastalığı, tartarik asidin mikrobiyel indirgenmesinden kaynaklanır. şaraptaki tartarik asit miktarının azalması, toplam asitliği azaltır ve uçar asiti yükseltir. Tartarik asitin bir kısmının ya da tamamının indirgenmesinin, şarap kalitesinde azalmaya sebep olduğu bilinmekle beraber; laktik asit bakterilerinin tartarik asit metabolizması hakkında çok az bilgi bulunmaktadır (Moreno-Arribas and Lonvaud-Funel 2000).

2.6.2 Malik asit

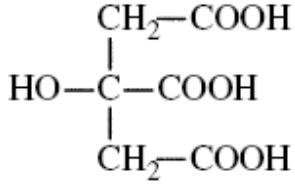


Şekil 2.5 Malik asitin Fischer formülü (Ribereau-Gayon *et al.* 2006)

Malik asit, doğada en çok yeşil elmalarda bulunmaktadır. Bu nedenle “elma asiti” olarak da adlandırılmaktadır (Ribereau-Gayon *et al.* 2006). Malik asit, alfa-hidroksiasit yapısında olan üzüm asitlerinden birisidir. Zayıf bir organik asittir. Malik asit, üzümlerde genellikle piruvatlardan ve fosfoenolpiruvatlardan sentezlenmektedir. Miktarı, iklim koşullarına bağlı olarak 1-10 g/L arasında değişebilir. Serin iklim koşullarında yetiştirilen üzümlerdeki malik asit miktarı daha fazladır. Çünkü; serin iklim koşullarında üzümün solunum hızı, ılık iklim koşullarındakinden daha yavaştır; bu durum, malik asitin üzümde parçalanmasını yavaşlatır (Redzepovic *et al.* 2003).

Malik asit, şarabın asiditesini etkilemektedir. Tartarik asitten sonra, şarapta en yüksek miktarda bulunan asit malik asittir. Bunun yanısıra; 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 *et al.* 1995).

2.6.3 Sitrik asit



Şekil 2.6 Sitrik asitin Fischer formülü (Ribereau-Gayon *et al.* 2006)

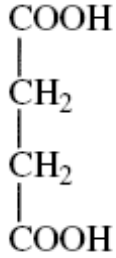
Sitrik asit, doğada sıklıkla rastlanan bir organik asit tipidir. Örneğin; limonda bol miktarda sitrik asit bulunmaktadır. Sitrik asit, maya gelişimini yavaşlatma özelliğine sahip bir asit olup, şıradaki veya şaraptaki konsantrasyonu 0.5-0.7 g/L arasında değişmektedir (Swiegers *et al.* 2005).

Sitrik asit; ortamdaki mikroorganizmalar tarafından kolaylıkla laktik asite veya asetik asite dönüştürülebildiği için; ortamdaki miktarı büyük önem taşımaktadır. Aynı zamanda malolaktik fermentasyona uğrayan şaraplarda, heterofermentatif laktik asit bakterileri, ortamdaki şeker ve malik asit molekülleri tükendikten sonra, sitratı parçalamaya başlarlar. Bu katabolik yolların başlıca ürünleri, şarabın tadını olumsuz yönde etkileyen asetik asit ve asetonik maddelerdir (Anlı ve Geredeli 2005).

Şarabın tortu ile uzun süre bekletilmesi sitrik asit metabolizmasının etkisini azaltır, erken aktarma ve durultma yapılması ise; şarabın aromasını olumlu etkiler (Nielsen 1996).

Sitrik asit, şaraptaki demir elementiyle birleşerek, demir-tanen komplekslerinin oluşmasını; böylece şarapta bulutlanma şeklinde ortaya çıkan, demir kırılması sorununun ortadan kalkmasını sağlamaktadır. Asitlendirici olarak da kullanılabilir (Boulton *et al.* 1996).

2.6.4 Süksinik asit



Şekil 2.7 Süksinik asitin Fischer formülü (Ribereau-Gayon *et al.* 2006)

Şarapta, fermentasyon sonucunda oluşan asitler arasında; en önemlisi süksinik asittir. Şarapta oluşan uçucu olmayan asitler arasındadır. Şaraptaki konsantrasyonu 1g/L civarındadır. Bu asit Krebs çevrimi ya da mikroorganizmaların yağları mebolize etmesi sırasında oluşan bir asittir. Süksinik asit, şaraba acı ve tuzlu bir aroma katmaktadır (Boulton *et al.* 1996).

Maya hücreleri, şaraptaki şeker substratından hızla süksinik asit sentezlerler. Süksinik asitin oluşumu maya tipine veya ortamdaki 2-oksoglutaratın miktarına bağlıdır. Alkol fermentasyonu sona erdikten sonra süksinik asit oluşumu durmaktadır. Tartarik asit gibi süksinik asit de; bakteriler tarafından metabolize edilemeyen bir asit olduğu için; kararlı bir asittir (Coulter *et al.* 2004).

2.6.5 Asetik asit

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. Uçar asit 1 g/L (asetik asit cinsinden) sınırını aştığında, şarap pazarlanamaz hale gelir (Swieger *et al.* 2005).

2.6.6 Laktik asit

Şarap fermentasyonu temel olarak iki ana aşamadan oluşur: Mayaların gerçekleştirdiği alkol fermentasyonu ve laktik asit bakterilerinin gerçekleştirdiği malolaktik fermentasyon. Alkol fermentasyonu süresince, ortam bakterilerin gelişmesi için uygun değildir ve indirgen şekerlerin tümü, etil alkole fermente olduğunda maya artık gelişemez. Ancak bu aşamadan sonra, laktik asit bakterileri gelişmeye başlar. Laktik asit bakterilerinin metabolizmalarında kullandıkları ana substratlar malik asit, sitrik asit ve mayalardan arta kalan şekerlerdir (heksozlar ve pentozlar) (Davis *et al.* 1985). Malolaktik fermentasyonda en önemli olay; laktik asit bakterileri tarafından dikarboksilik asit olan bir molekül L-malik asitin, monokarboksilik asit olan bir molekül L-laktik asite ve 1 molekül CO₂'e dönüştürülmesi sonucunda asitliğin biyolojik olarak azalmasıdır. Malolaktik fermentasyon süresince malik asitin tamamı (2-10 g/L) indirgenir ve bu da şarabın pH'sının yükselmesi ve tadının değişmesine yol açar (Moreno-Arribas and Lonvaud-Funel 2000).

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 hastalık yapıcı bakterilerin gelişmesi zorlaşır. Bu durum besin rekabeti ve antibakteriyel maddelerin sentezlenmesi ile açıklanabilir (Lonvaud-Funel and Joyeux 1993).

2.6.7 Fumarik asit

Fumarik asit, Krebs çevriminde kilit roldeki asitlerden biridir. Fumarik asit pH 3 civarında tampon asit görevi yapmaktadır. pH 4 'ün altındaki ortamlarda, kalıcı ekşi tadı vermektedir. Şaraplarda asitliği arttırmak, pH'yı düşürmek amacıyla kullanılabilir. Diğer asitlendiricilere göre çok daha ekonomiktir. Şarapta şişeleme aşamasından sonra şişede ikinci fermentasyonu önlemektedir. Aynı zamanda şaraptaki demir ve bakır bileşenleriyle birleşerek şarapta bulanmayı önlemektedir. Anti-bakteriyel özellikliğinden ötürü; şarapta malolaktik fermentasyonun oluşmasını da engellemektedir (Boulton *et al.* 1996).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Araştırma materyali olarak Narince, Boğazkere, Öküzgözü, Cabernet sauvignon üzümlerinden elde edilen şıra ve şarap örnekleri kullanılmıştır.

3.1.1 Hammadde

Beyaz şaraplık üzüm çeşiti olan Tokat kökenli Narince; siyah, kırmızı şaraplık üzüm çeşitleri olan; Diyarbakır kökenli Boğazkere, Elazığ kökenli Öküzgözü ve Bourdeaux kökenli Cabernet sauvignon üzümleri; Yazgan Şarapçılık ve Paz. Ltd. Şti.'ne ait olan, Ege bölgesi bağlarından hasat edilmişlerdir. Üzüm çeşitlerinin sağlandığı bölgeler, ilk öksele değerleri ve şaraba işleme başlangıç tarihleri Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Üzüm çeşitlerinin sağlandığı bölgeler, üzümlerin ilk öksele değerleri ve şaraba işleme tarihleri

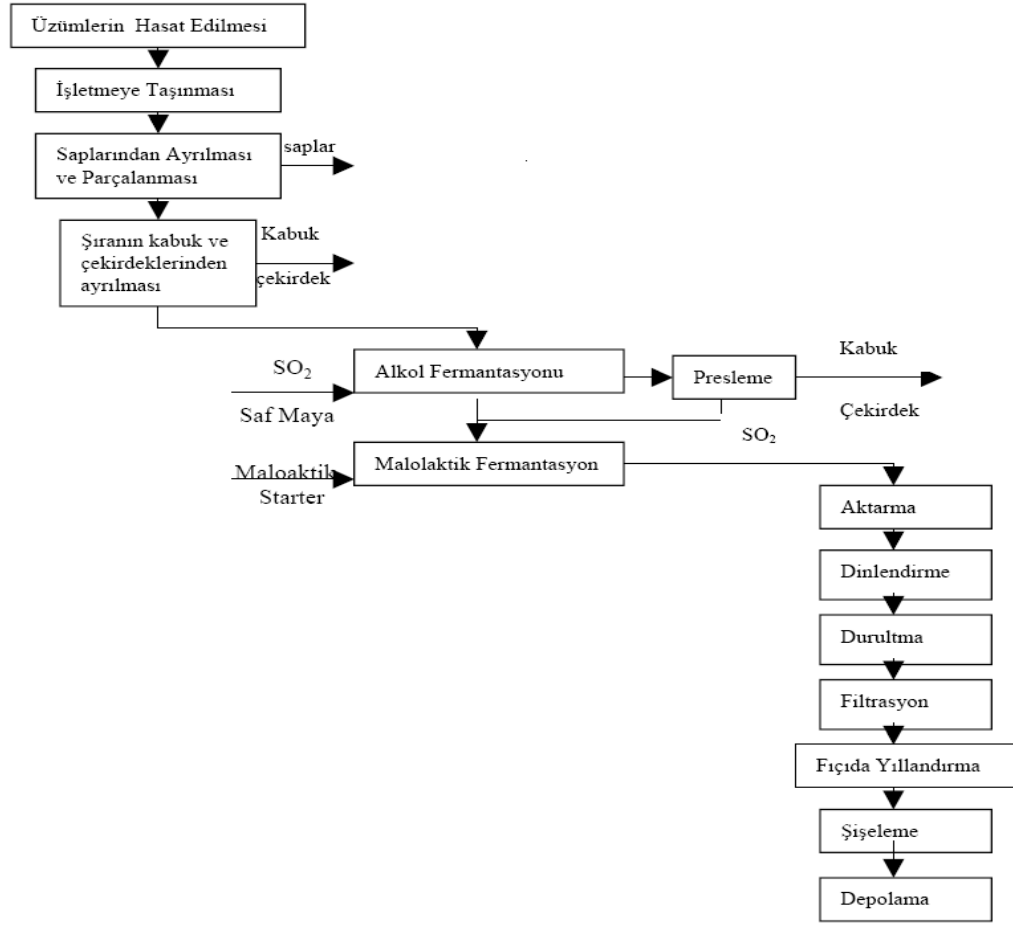
Üzüm çeşiti:	Yetiştirme bölgesi:	Öksele:	Şaraba işleme tarihi:
Narince	İzmir/Menemen	1086	09.09.2005
Öküzgözü	İzmir/Menemen	1080	09.09.2005
Boğazkere	İzmir/Menemen	1076	10.09.2005
Cabernet sauvignon	İzmir/Urla	1092	13.09.2005

3.1.2 Şarap üretimi

Şarap üretim şeması Şekil 3.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1’de belirtilen tarihlerde, Ege bölgesine ait bağlardan hasat edilen üzümler, 25 kg’lık kasalarla fabrikaya getirilmişlerdir. Üzümler içerisindeki bozuk, çürük taneler ve yabancı maddeler ayrıldıktan sonra, üzümler otomatik sap ayırma makinesinden (Aybaş/Türkiye) geçirilmişlerdir.

Kabuk ve çekirdeklerinden ayrılmış olan şıra, 25000L’lik ısı kontrollü, karıştırma düzenekli, paslanmaz çelik tanklara alınmıştır. Boğazkere, Öküzgözü ve Cabernet sauvignon üzümlerinin şıralarının maserasyonunda, siyah üzümün kabuğundaki renk maddelerinin şıraya daha fazla miktarda geçmesi amacıyla, ortama *Rapidise ex-color* (D.S.M. Food Specialties Ltd.Şti./Fransa) enzimi eklenmiştir. Narince üzümüne enzim uygulaması ve maserasyon işlemi uygulanmamıştır. Elde edilen şıralar, 4 gün boyunca, 28°C’de maserasyona bırakılmışlardır. Maserasyonunu tamamlamış olan şıralar; mayşelerinden ayrıldıktan sonra, pnömatik preslerde preslenmiş ve 1.pres şıraları 25000L’lik ısı kontrollü, karıştırma düzenekli, paslanmaz çelikten, maserasyon tanklarına pompalanmıştır. Fermentasyona başlamadan önce; şıralar 30 mg/L düzeyinde SO₂ ile kükürtlenmişlerdir. Kırmızı şarap üretiminde *S. cerevisiae Fermi rouge* (D.S.M. Food Specialties Ltd.Şti./Fransa) mayası; beyaz şarap üretiminde ise; *S. cerevisiae Fermivin* (D.S.M. Food Specialties Ltd.Şti./Fransa) mayası kullanılmıştır. Fermentasyon 28-30°C sıcaklık aralığında, 5 gün boyunca kontrollü şartlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Şarap üretim şeması (Anlı ve Geredeli 2005)

Fermentasyonun sonunda şaraplara, 30 mg/L düzeyinde tekrar SO_2 ile kükürtleme yapılmıştır. Fermentasyonunu tamamlamış olan şaraplar temiz tanklara aktarılmışlardır. Şaraplar tortuların çökmesi için; 4 gün boyunca tanklarda dinlenmeye bırakılmışlardır. Dinlendirme işlemini takiben, şarapların berraklıkları kontrol edilmiştir. Daha sonra şaraplar, filtre edilmişler (Sipleme filtration/İtalya) ve serbest SO_2 analizleri yapılmıştır. Serbest SO_2 seviyesi 20-25 mg/L olacak şekilde; gerek duyulan şaraplara 30 mg/L düzeyinde tekrar kükürtleme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra; olgunlaştırma için meşe fıçılara aktarılmışlardır. 3. ayın sonunda şarapların berraklıkları tekrar kontrol edilmiş ve

ŐiŐelemeye g3nderilmiŐlerdir. ŐiŐelemede; kırmızı Şaraplar için kahverengi; beyaz Şaraplar için yeşil renkli, 75cl'lik ŐiŐeler kullanılmıştır.

3.2 Y3ntem

Şırada genel asit ve dansite 3zerinden toplam Şeker tayinleri, Şaraplarda ise organik asit dağlımı dışında; pH, uçucu asit, toplam asit, alkol(%v/v), indirgen Şeker, serbest ve toplam SO₂, kuru madde ve k3l tayinleri yapılmıştır (Anonymous 1998).

3.2.1 pH tayini

pH değerleri, pHmetre (Consort P407, Schott Gerate, Belgium) ile belirlenmiştir.

3.2.2 Uçucu asitlik

10 mL Şarap 3rneği N/49'luk NaOH ile titre edilmiştir (Ribereau-Gayon *et al.* 1982). Sonuç; s3lf3rik asit cinsinden belirlenmiştir.

3.2.3 Toplam asitlik

5 mL Şarap 3rneği N/9.8'lik NaOH ile titre edilmiştir (Ribereau-Gayon *et al.* 1982). Sonuç; s3lf3rik asit cinsinden belirlenmiştir.

3.2.4 Alkol tayini

Distilasyon y3ntemi ile alkol tayini yapılmıştır (Ribereau-Gayon *et al.* 1982).

3.2.5 İndirgen şeker miktarı

2 mL şarap örneği Ribereau-Gayon *et al.* 'un (1982) önerdikleri metotla, N/64'lük iyot ile titre edilmiştir. Elde edilen sonuç; g/L olarak şaraptaki indirgen şeker miktarını vermektedir.

3.2.6 SO₂ analizi

Serbest ve toplam SO₂ analizlerinde 25 mL şarap örneği, N/64'lük iyot çözeltisi ile titre edilmiştir. Büretten okunan sonuç 20 ile çarpılmıştır. Elde edilen değer şaraptaki serbest SO₂ (mg/L) ve toplam SO₂ (mg/L) miktarını vermiştir (Aktan ve Kalkan 2000).

3.2.7 Kül analizi

25 mL şarap örneği alınmış ve hassas terazide tartılmıştır. Örnek; 525°C'deki kül fırınında 6-8 saat yakıldıktan sonra tekrar hassas terazide tartılmıştır. Sonuç; %(m/m) kül miktarı olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan 2000).

3.2.8 Kuru madde analizi

Atago marka, RX-5000α refraktometre ile 20°C'de, % çözünür kuru madde, briks cinsinden belirlenmiştir (Aktan ve Kalkan 2000).

3.2.9 Organik asitlerin HPLC ile analizi

Organik asitlerin kantitatif analizlerinde, Castellari *et al.* (2000) tarafından uygulanan yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC) metodu modifiye edilerek kullanılmıştır.

3.2.9.1 Örneklerin analize hazırlanması

Şarap örneği, 1:20 oranında mobil faz ile seyreltilmiş ve 0,22 µm selüloz-asetat membrandan süzölmüş, HPLC'ye 20 µL enjekte edilmiştir.

3.2.9.2 HPLC aygıtı

Analiz için kullanılan HPLC aygıtı, Shimadzu LC-10AD pompa izokratik sistemle çalışan, CTO-10A kolon fırını, 7725i Rheodyne enjeksiyon ünitesinden ve Shimadzu RID 10AL refraktif indeks dedektöründen, SCL-10AVP sistem kontrolünden ve LC-10 yazılım programından oluşmaktadır. Analizler, izokratik yöntem ile yapılmıştır. Çalışmada, Alltech OA2000 (100mm*6.5mm), partikül çapı 5µ olan organik asit kolonu kullanılmıştır.

3.2.9.3 Solvent sistemi

Organik asitlerin kromatografik ayrımında, mobil faz olarak 0.01N H₂SO₄ kullanılmıştır. Mobil fazın akış hızı 0,6 mL/dk'dır.

3.2.9.4 Bileşiklerin tanımlanması ve hesaplanması

Organik asitlerin analizinde kullanılan standartlar Sigma (St.Louis, MO) adlı firmadan temin edilmişlerdir. Organik asitlerin tanımlanmasında, Çizelge 3.2'de görölen dedeksiyon aralıkları kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Organik asitleri tanımlamada kullanılan dedeksiyon aralıkları (mg/mL)

Dedeksiyon aralığı	R ² :	a	b
Sitrik asit: 0.05-7.5		0,999	-466131±5751 13340±
654			
Tartarik asit: 0.5-25	0,998	28983 ±1348	9872± 1014
Malik asit: 0.4-20	0,995	-56829±3340	1624±218
Süksinik asit: 0.01-20	0,998	21751±175	1296± 11

R² : Regresyon katsayısı
Y=ax+b

Organik asitlerin belirlenme limitleri aşağıdaki Çizelge 3.3’de gösterilmiştir:

Çizelge 3.3 Organik asitlerin belirlenme limitleri (mg/mL)

Asit	Kırmızı şarap	Beyaz şarap
Sitrik asit:	0.52- 0,25	0,56- 0,16
Tartarik asit:	5,19- 4,57	5,14- 4,31
Malik asit:	1.97-2.67	1.3-1.5
Süksinik asit:	0.33- 0.50	0,52- 0,38

3.2.9.5 İstatistiksel analiz

Veriler arasındaki farklılıkların çeşitlere göre önemli olup olmadığı; %5 ve %1 seviyelerinde, Tukey Çoklu Karşılaştırma Yöntemi ile belirlenmiştir (Kesici ve Kocabaş 1998).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Şıraların Sıcaklık ve Dansite Değişimleri

Şarapların üretim aşamasında, fermentasyon başlangıcından, fermentasyon sonuna kadar şıraların sıcaklık ve dansite değişimleri dansimetre ile okunmuştur. Bu değerler Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 Fermentasyon süresince şıraların sıcaklık ve dansite değişimleri

Boğazkere		Narince		Cabernet		Öküzgözü	
T(°C)	Dansite:	T(°C)	Dansite:	T(°C)	Dansite:	T(°C)	Dansite:
28	1080	28	1086	28	1076	28	1092
28.7	1067	28	1084	28.3	1054	28.4	1080
28.8	1022	28.3	1081	28.4	1034,8	28.4	1047
29	1004	29	1049	28.7	1023,9	28.5	1023
29.6	998	30	1004	29	1002	28.8	1000

Çizelge 4.1’deki ilk sıcaklık ve dansite değerleri alınarak, EK 1’de verilen hidrometre-olası alkol derecesi-briks çevrimi tablosu kullanılarak, şıranın fermentasyon sonunda vereceği olası alkol derecesi ve şırada bulunan şeker miktarı bulunmuştur. Okuma yapılırken kalibrasyon sıcaklığının 15.6°C olduğu kabul edilmiş ve okuma yapılan sıcaklıktaki dansite değeri 15.6°C referans sıcaklığına göre düzeltilmiştir (Margalit 2004, www.honeycreek.us/conversion.htm#Measurement 2006).

Çizelge 4.1’deki dansite ve sıcaklık değerlerinden yararlanılarak elde edilen şıraların verebileceği olası alkol ve briks dereceleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir:

Çizelge 4.2 Şıralara ait olası alkol ve briks dereceleri

Üzüm çeşiti:	İlk T(°C):	Genel asit(g/L):	İlk dansite:	Düzeltilmiş dansite:	Olası alkol(v/v):	Briks(m/v):
Narince	23	3.87	1086	1087.5	12.3	21.45
Cabernet	24	3.04	1076	1077.8	10.7	19.25
Öküzgözü	24	4.08	1092	1093.8	13	22.83
Boğazkere	24.5	3.10	1080	1081.9	11.5	20.35

Çizelge 4.2'e bakıldığında, en yüksek briks derecesine sahip olan üzüm şirasının vereceği olası alkol derecesinin de en yüksek değerde olduğu görülmektedir.

Maya tarafından gerçekleştirilen alkol fermentasyonlarında, mayanın fermentasyon aktivitesi; ortamdaki şeker konsantrasyonu, sıcaklık, pH, alkol konsantrasyonu, oksijen miktarı vb. faktörlerden etkilenir. Fermentasyon sırasında gözlenen temel değişikliklerden birisi de; ortamdaki şeker konsantrasyonunun azalmasıdır. Şeker konsantrasyonundaki azalma, briks ölçümleri ile takip edilebilir. Çünkü; briks suda çözünür kuru madde miktarını ifade eder ve şıradaki toplam çözünen maddenin %95'ini şeker oluşturmaktadır (Boulton *et al.* 1996).

4.2 Şıra ve Şarap Örneklerinde Bulunan Başlıca Organik Asitler

Şaraplarda; organik asit miktarları dışında; pH, uçucu asit, toplam asit, alkol (%v/v), indirgen şeker, serbest ve toplam SO₂, kuru madde ve kül miktarları belirlenmiş ve sonuçlar, Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Şarap örneklerinin analiz sonuçları

Şarabın adı	Toplam asit (g/L)	Uçar asit (mg/L)	Serbest SO ₂ (mg/L)	Toplam SO ₂ (mg/L)	%Alkol derecesi (v/v)	%Kuru madde (m/v)	%Kül (m/m)	pH	Şeker miktarı (g/L)
Narince	3,3	0.20	6	100	11.8	6,74	0,052	3,98	0.37
Narince filtre	3,3	0.24	7	110	11.7	6,7	0,0527	3,98	0.30
Cabernet sauvignon	3,6	0.34	30	120	10	7,38	0,0829	4,08	0.28
Cabernet s. filtre	3,5	0.32	28	116	10	7,35	0,0864	4,1	0.28
Öküzgözü	4,3	0.24	14	102	12	7,59	0,0422	3,51	0.34
Öküzgözü filtre	4,5	0.34	11	107	12,1	7,66	0,0438	3,45	0.34
Boğazkere	3,7	0.18	14	128	10	6,95	0,0486	3,57	0.28
Boğazkere filtre	3,8	0.23	10	123	10,2	6,91	0,0454	3,55	0.29

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi; şarapların pH değerleri 3.5-4 arasında (ortalama 3.7); % kuru madde miktarları 6.7-7.66 arasında (ortalama 7.18); genel asitlik 3.3-4.5 g/L arasında (ortalama 3.9 g/L); uçar asit değerleri 0.18-0.34 mg/L arasında (ortalama 0.26 mg/L); serbest SO₂ 6-30 mg/L arasında (ortalama 18 mg/L); toplam SO₂ 102-128 mg/L arasında (ortalama 115 mg/L); alkol dereceleri 10-12.1 arasında; % kül miktarları 0.0422-0.0864 arasında (ortalama 0.0643) ve şeker miktarları <2 g/L olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.2'de, Öküzgözü üzümünün şirasının briks derecesinin 22.83 ile diğer şıralardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Öküzgözü şarabının genel asitliği de; diğer şarap örneklerine göre çok daha yüksektir. Bu nedenlerden dolayı; Öküzgözü şarabının kuru madde miktarının, diğer şaraplara göre daha yüksek olması çok doğaldır.

Çizelge 4.3'de şarapların toplam asitlik değerlerine bakıldığında en yüksek toplam asitliğe sahip olan Öküzgözü şarabının pH'sının, diğer şarap örneklerinin pH değerleriyle karşılaştırıldığında en düşük pH'ya sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4 Şıra ve şarap örneklerinin organik asit dağılımı (g/L)

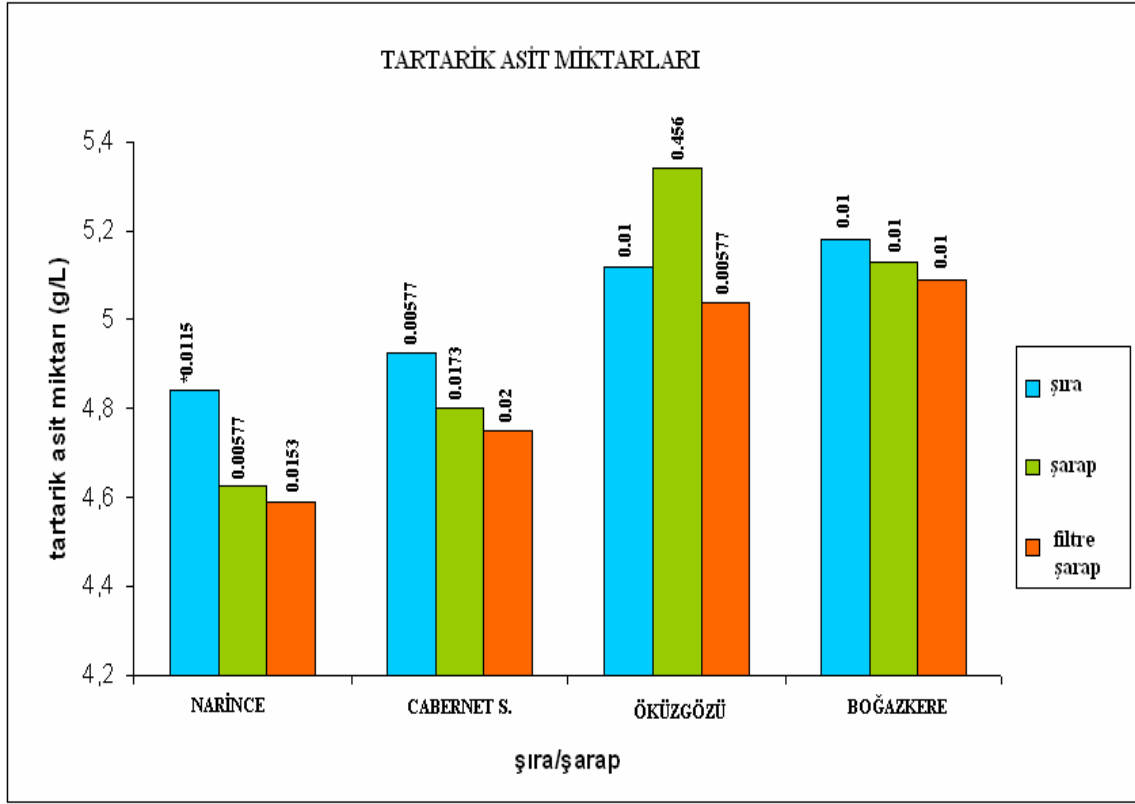
ŞIRA						
Asitin adı	*Şarap	N	Ortalama	St.sapma	Min.	Maks.
Tartarik	1	3	4,8433	0,0115	4,8300	4,8500
a.	2	3	4,9233	0,00577	4,9200	4,9300
	3	3	5,1200	0,0100	5,1100	5,1300
	4	3	5,1800	0,0100	5,1700	5,1900
Malik	1	3	1,4767	0,0115	1,4700	1,4900
a.	2	3	2,6433	0,0153	2,6300	2,6600
	3	3	2,5200	0,0100	2,5100	2,5300
	4	3	2,6167	0,00577	2,6100	2,6200
Sitrik	1	3	0,5100	0,0173	0,5000	0,5300
a.	2	3	0,47000	0,01000	0,46000	0,48000
	3	3	0,52000	0,01000	0,51000	0,53000
	4	3	0,25000	0,01000	0,24000	0,26000
Suksinik	1	3	0,5200	0,0520	0,4900	0,5800
a.	2	3	0,49333	0,00577	0,49000	0,50000
	3	3	0,4800	0,0608	0,4400	0,5500
	4	3	0,32667	0,00577	0,32000	0,33000
ŞARAP Filtrasyon Öncesi						
Asitin adı	*Şarap	N	Ortalama	St.sapma	Min.	Maks.
Tartarik	1	3	4,6267	0,00577	4,6200	4,6300
a.	2	3	4,8000	0,0173	4,7800	4,8100
	3	3	5,343	0,456	5,070	5,870
	4	3	5,1300	0,0100	5,1200	5,1400
Malik	1	3	1,4000	0,000	1,4000	1,4000
a.	2	3	2,5967	0,00577	2,5900	2,6000
	3	3	2,4933	0,00577	2,4900	2,5000
	4	3	2,5933	0,00577	2,5900	2,6000
Sitrik	1	3	0,45000	0,000	0,45000	0,45000
a.	2	3	0,43667	0,00577	0,43000	0,44000
	3	3	0,49667	0,00577	0,49000	0,50000
	4	3	0,20333	0,00577	0,20000	0,21000
Suksinik	1	3	0,45000	0,01000	0,44000	0,46000
a.	2	3	0,45000	0,01000	0,44000	0,46000
	3	3	0,42667	0,00577	0,42000	0,43000
	4	3	0,29667	0,00577	0,29000	0,30000

Çizelge 4.4 Şıra ve şarap örneklerinin organik asit dağılımı (g/L) (devam)

Filtrasyon Sonrası						
Asitin adı	*Şarap	N	Ortalama	St. sapma	Min.	Maks.
Tartarik	1	3	4,5867	0,0153	4,5700	4,6000
	a.	2	4,7500	0,0200	4,7300	4,7700
		3	5,0367	0,00577	5,0300	5,0400
		4	5,0900	0,0100	5,0800	5,1000
Malik	1	3	1,3567	0,00577	1,3500	1,3600
	a.	2	2,5600	0,0100	2,5500	2,5700
		3	2,4567	0,00577	2,4500	2,4600
		4	2,5533	0,00577	2,5500	2,5600
Sitrik	1	3	0,42667	0,00577	0,42000	0,43000
	a.	2	0,41333	0,00577	0,41000	0,42000
		3	0,48333	0,00577	0,48000	0,49000
		4	0,17333	0,01528	0,16000	0,19000
Süksinik	1	3	0,42667	0,00577	0,42000	0,43000
	a.	2	0,42333	0,00577	0,42000	0,43000
		3	0,40333	0,00577	0,40000	0,41000
		4	0,26667	0,00577	0,26000	0,27000

*Şarap: 1 Narince 2 Cabernet sauvignon 3 Öküzgözü 4 Boğazkere

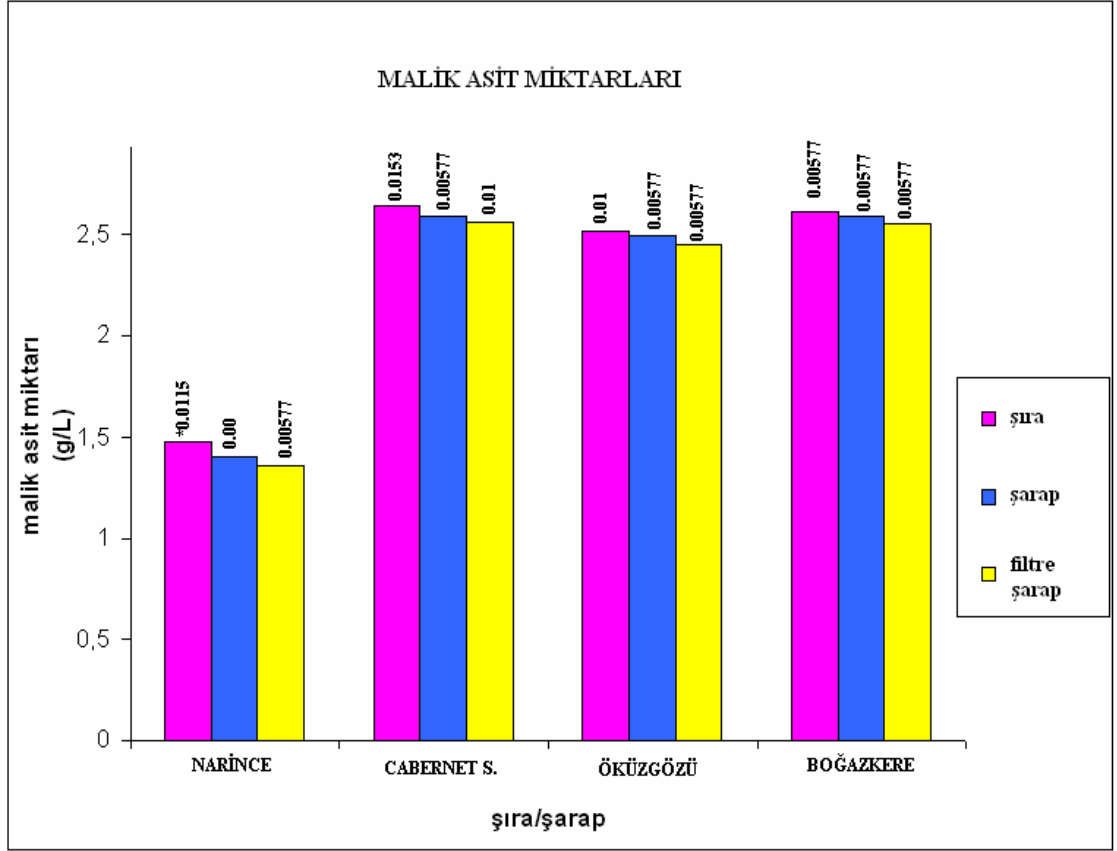
Çizelge 4.4 incelendiğinde; şarap örneklerinde en fazla miktarda bulunan organik asitin tartarik asit olduğu görülmektedir. Karadeniz ve Soyer'in (2001) "Beyaz üzüm çeşitlerinde organik asit analizi" konulu tez çalışmasında da, üzümlerde en yüksek miktarda bulunan asitin tartarik asit olduğu bulunmuştur. Şekil 4.1' de görüldüğü üzere; şarap örnekleri arasında, tartarik asit miktarları açısından karşılaştırma yapıldığında; en yüksek tartarik asit miktarına 5.18 g/L değeriyle Boğazkere şırası sahiptir. En düşük tartarik asit miktarına sahip olan şıra ve şarap örnekleri ise; sırasıyla 4.84 g/L ve 4.59 g/L değerleriyle Narince üzümünden elde edilen şıra ve şarap örnekleridir.



*Standart sapma değerleri, (p<0.05).

Şekil 4.1 Şıra ve şarap örneklerinin tartarik asit dağılımı

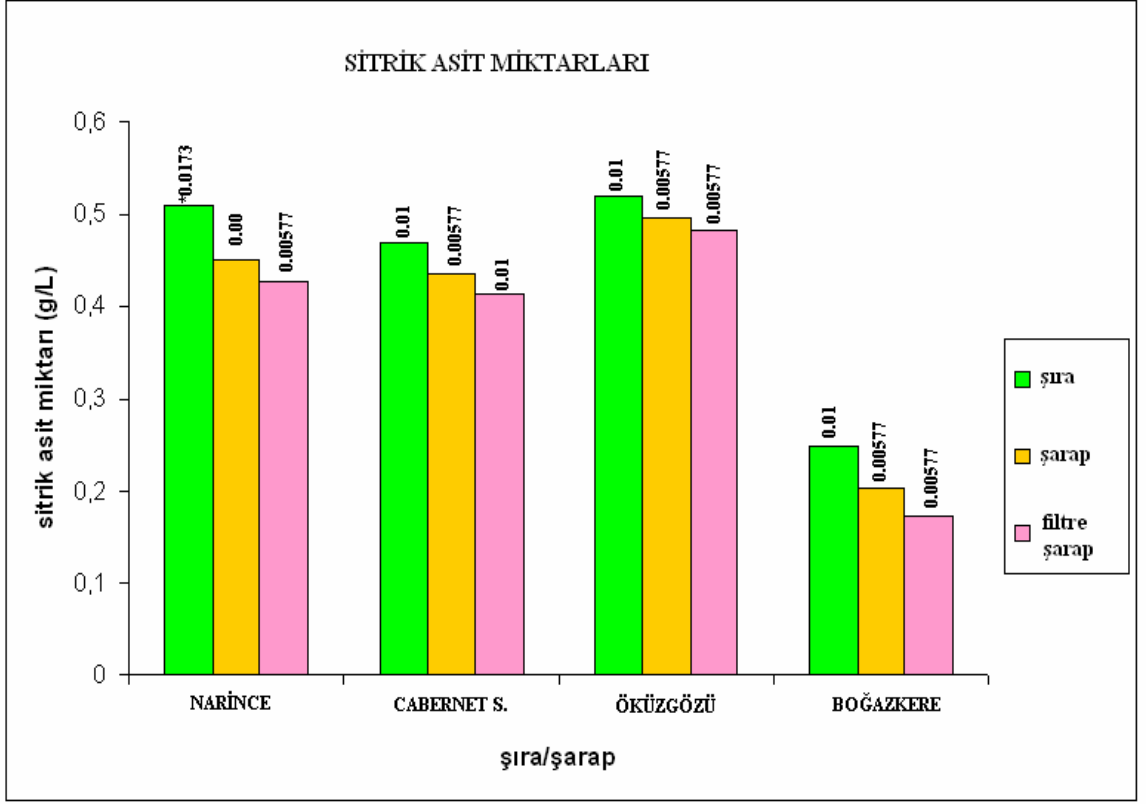
Şekil 4.1'de; Öküzgözü şarabında tartarik asit miktarının, şıradaki tartarik asit miktarına göre arttığı görülmektedir. Diğer şarap örneklerinin tartarik asit miktarlarına bakıldığında; şıradaki tartarik asit miktarının en yüksek; filtre edilmiş şarap örneklerindeki tartarik asit miktarının en düşük olduğu görülmektedir.



* Standart sapma değerleri, ($p < 0.05$).

Şekil 4.2 Şıra ve şarap örneklerinin malik asit dağılımı

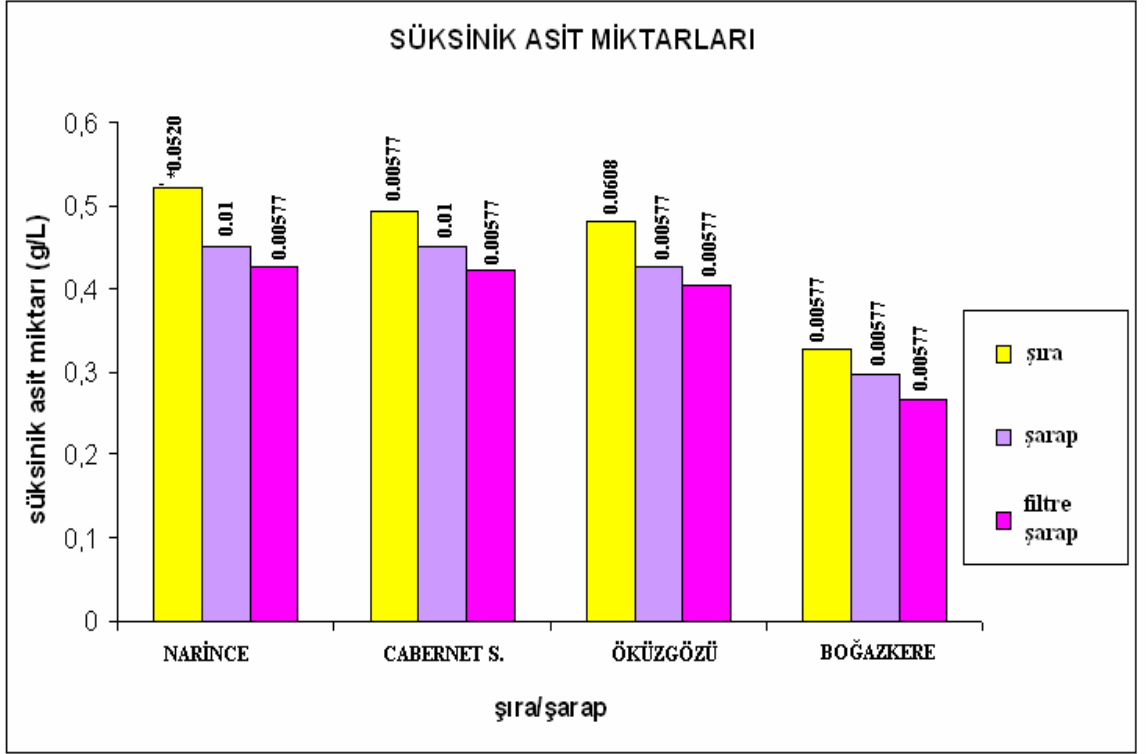
Çizelge 4.4'te; şıra ve şarap örneklerinde en yüksek miktarda bulunan ikinci organik asitin, malik asit olduğu görülmektedir. Malik asit; en fazla 2.64 g/L değeriyle Cabernet sauvignon üzümünün şirasında bulunmaktadır. Şekil 4.2'de, şıra ve şarap örnekleri, malik asit miktarı açısından karşılaştırılmıştır. En düşük malik asit değerlerine sahip şıra ve şarap örneklerinin; Narince üzümüne ait olanlar olduğu görülmektedir. Şırada en yüksek değerde bulunan malik asit; tartarik asitte de olduğu gibi filtrasyon sonunda azalmıştır.



*Standart sapma değerleri, ($p < 0.05$).

Şekil 4.3 Şıra ve şarap örneklerinin sitrik asit dağılımı

Şekil 4.3 ve Çizelge 4.4 incelendiği zaman; en yüksek sitrik asit miktarına sahip olan şıra 0.52 g/L ve şarap örnekleri (0.49 g/L ve 0.48 g/L) Öküzgözü üzümüne aittir. En düşük sitrik asit miktarına sahip olan şıra (0.25 g/L) ve şarap örnekleri (0.20 g/L ve 0.17 g/L) ise; Boğazkere üzümünden elde edilen şıra ve şarap örneklerinde görülmektedir.



* Standart sapma değerleri, ($p < 0.05$).

Şekil 4.4 Şıra ve şarap örneklerinin süksinik asit dağılımı

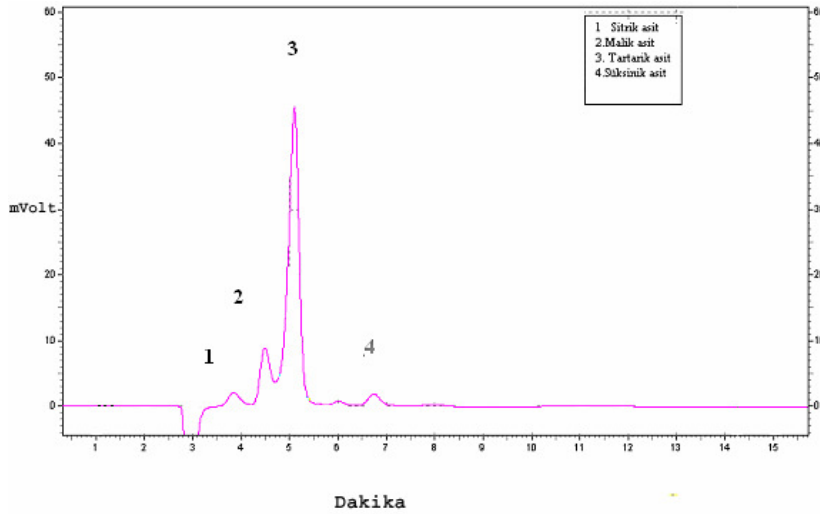
Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'teki değerlere bakıldığında; en yüksek süksinik asit miktarına sahip olan şıra Narince üzümünden elde edilmiştir. En düşük süksinik asit miktarına sahip olan şıra ise; Boğazkere üzümüne aittir. Filtre edilmemiş şaraplarda en yüksek süksinik asit miktarına sahip olan şarap Cabernet sauvignon iken; en düşük süksinik asit miktarına sahip olan şarap Boğazkere'dir. Filtre edilmiş şarap örneklerinde ise; en yüksek süksinik asit miktarına Cabernet sauvignon şarabı sahip iken; en düşük süksinik asit miktarına yine Boğazkere şarabı sahiptir.

Çizelge 4.5 Üzüm çeşitlerinin tartarik asit/malik asit oranları

ÜZÜM ÇEŞİTİ:	Tartarik asit/malik asit oranı:
Narince	3.28
Cabernet s.	1.86
Öküzgözü	2.03
Boğazkere	1.98

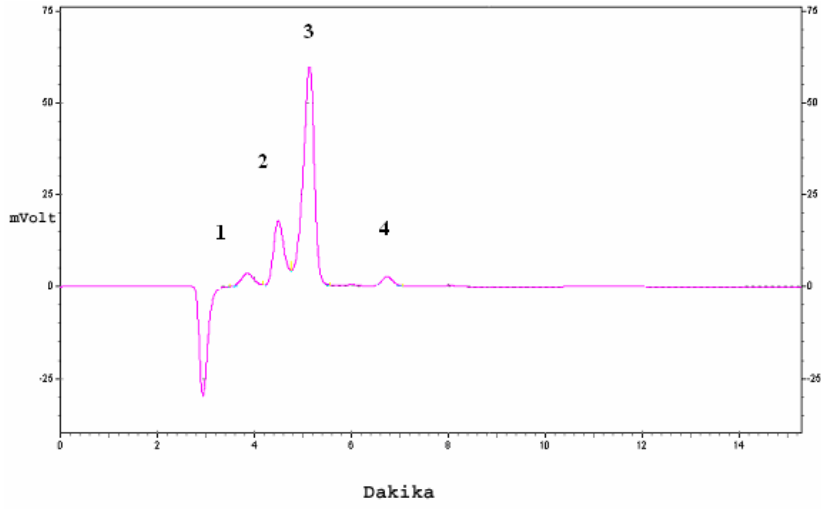
Şaraplık üzümler için önemli bir kriter olarak kabul edilen tartarik asit/malik asit oranının (Kanellis and Roubelakis-Angelakis 1992); sadece Narince ve Öküzgözü üzümleri için; 2.00 ve üstüne olduğu belirlenmiştir. Bu değerin, Boğazkere üzümü için; 1.98 değeri ile 2'ye çok yakın olduğu Çizelge 4.5'te görülmektedir.

Şekil 4.5'te, organik asitlerinin analizinden elde edilen standart HPLC kromatogramı görülmektedir. Elde edilen kromatogramdaki başlıca pikler 1, 2, 3, 4 sırasıyla; sitrik asit, malik asit, tartarik asit ve süksinik asit olarak tanımlanmıştır.

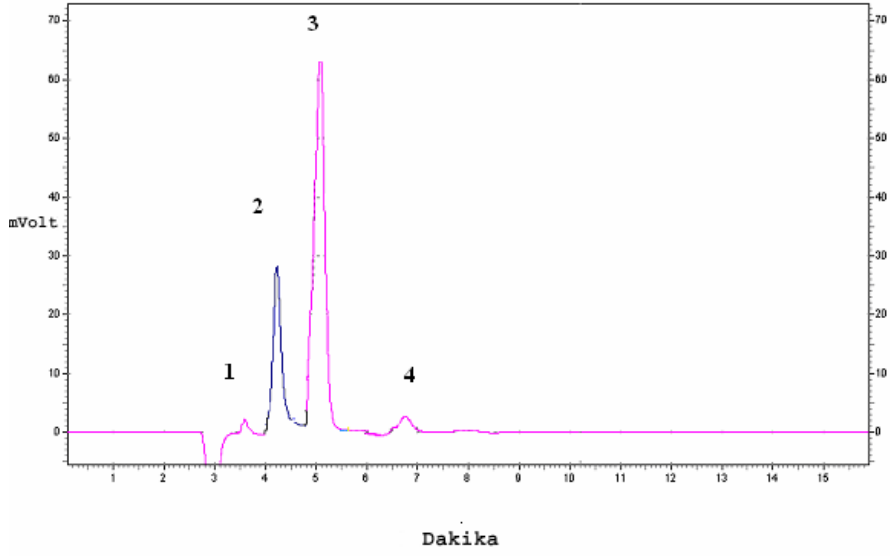


Şekil 4.5 Organik asitlere ait standart HPLC kromatogramı

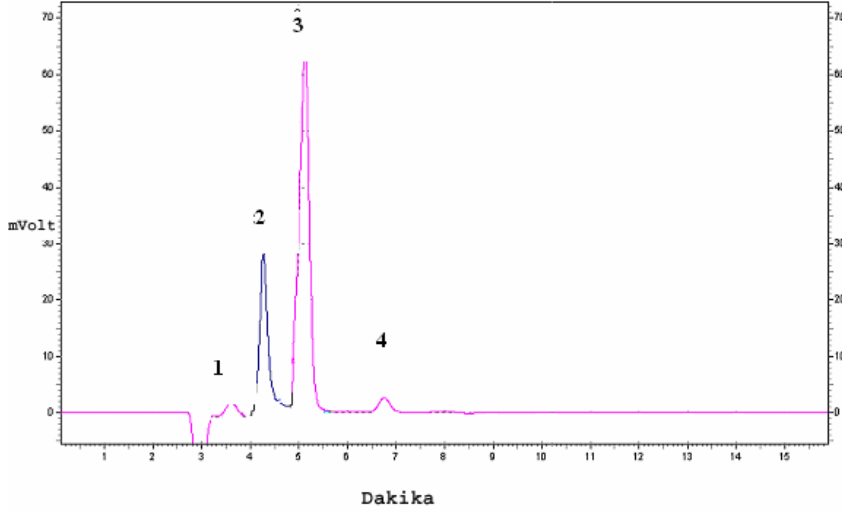
Şıra ve şaraplar arasındaki organik asit dağılımındaki farklılıklar aşağıda verilen kromatogram örneklerinde de görülmektedir:



Şekil 4.6 Narince şarabına ait HPLC kromatogramı



Şekil 4.7 Öküzgözü şarabına ait HPLC kromatogramı



Şekil 4.8 Filtre edilmiş Öküzgözü şarabına ait HPLC kromatogramı

Şıra örneklerinde bulunan organik asit miktarları istatistiksel olarak “Tukey Çoklu Karşılaştırma Yöntemi” ile incelenmiştir. Bu karşılaştırmaların sonucunda; şıra örneklerinde bulunan tartarik asit miktarlarının ortalamaları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Malik asit miktarlarının ortalamaları arasındaki farklılık incelendiğinde ise; sadece Cabernet sauvignon ve Boğazkere çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklılığın tesadüfi olup, istatistiksel olarak önemli olmadığı, diğer çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

Sitrik asit miktarlarının ortalamaları arasındaki farklılık belirlendiğinde; Narince ve Öküzgözü çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklılığın tesadüfi olup, istatistiksel olarak önemli olmadığı, diğer çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Son olarak şıra örneklerinde; süksinik asit miktarlarının ortalamaları arasındaki farklılık da incelenmiştir. Sonuç olarak; sadece Boğazkere çeşitinin ortalaması ile diğer çeşitlerin süksinik asit ortalamaları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

Filtre edilmemiş şarap örneklerinde de; aynı yöntem ile organik asit miktarlarının ortalamaları arasındaki farklılıklar incelenmiştir. Buna göre; şarap örneklerindeki tartarik asit miktarlarının ortalamaları arasındaki farklılığın Narince ve Öküzgözü çeşitlerinde istatistiksel olarak önemli olduğu ($p<0.05$), diğer çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise tesadüften ileri geldiği belirlenmiştir. Malik asit için; Cabernet sauvignon ve Boğazkere çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklılığın tesadüften ileri gelmiş olup; istatistiksel olarak önemli olmadığı, diğer çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Sitrik asit için yapılan karşılaştırmada; tüm çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Süksinik asit için ise; sadece Narince ve Cabernet sauvignon çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklılığın tesadüfi olup; istatistiksel olarak önemli olmadığı, diğer çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

Filtre edilmiş şarap örneklerinin organik asit miktarlarının ortalamaları arasındaki farklılık incelendiğinde; tartarik asit için; tüm çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Malik asit için; sadece Cabernet sauvignon ve Boğazkere çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklılığın tesadüfi olup; istatistiksel olarak önemli olmadığı, diğer çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Sitrik asit için yapılan karşılaştırmada; sadece Narince ve Cabernet sauvignon çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklılığın tesadüfi olup; istatistiksel olarak önemli olmadığı, diğer çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Süksinik asit için ise; sadece Narince ve Cabernet sauvignon çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklılığın tesadüfi olup; istatistiksel olarak önemli olmadığı, diğer çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmada incelenen üzüm şıralarındaki ortalama tartarik, malik, sitrik ve süksinik asit miktarları sırasıyla; 4.84-5.18 g/L; 1.48-2.64 g/L; 0.25-0.52 g/L ve 0.33-0.52 g/L; filtre edilmemiş şarapların ortalama tartarik asit miktarları 4.63-5.34 g/L; malik asit miktarları 1.4-2.60 g/L; sitrik asit miktarları 0.20-0.50 g/L ve süksinik asit miktarları 0.30-0.45 g/L ve aynı şaraplara filtrasyon işlemi uygulandıktan sonra organik asit miktarları; tartarik asit için 4.59-5.09 g/L; malik asit için 1.46-2.56 g/L; sitrik asit için 0.17-0.48 g/L ve süksinik asit için 0.27-0.43 g/L arasındaki değerlerde elde edilmiştir.

Şıra ve şaraplardan elde edilen organik asit miktarları literatür değerleri ile karşılaştırıldığında; bazı çalışmalarla uyum gösterirken, bazıları ile kısmi farklılıklar gösterdiği bulunmuştur. Romero *et al.*'un (1993) beyaz üzüm şirasında yaptığı organik asit analizleri sonucunda; tartarik asit miktarı 3.94-6.47 g/L; malik asit miktarı 1.3-2.04 g/L; sitrik asit miktarı 0.2-1.3 g/L olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar; Narince üzümünün şirasındaki, tartarik asit (4.84 g/L); malik asit (1.48 g/L) ve sitrik asit (0.51 g/L) miktarları ile uyum göstermektedir. Romero *et al.* (1993) organik asit analizini, kırmızı üzüm şıralarında da gerçekleştirmiştir. Kırmızı üzüm şıralarında elde ettikleri organik asit miktarlarını tartarik asit 4.07-7.65 g/L; malik asit 1.99-2.9 g/L; sitrik asit 0.25-0.35g/L olarak belirlemişlerdir. Bu analiz sonuçlarıyla; kendi sonuçlarımız karşılaştırıldığında; kırmızı üzüm şıralarındaki malik asit miktarının (1.48-2.64 g/L) aralığı ile daha düşük olduğu ve ortalama sitrik asit miktarının (0.25-0.52 g/L) aralığı ile daha yüksek olduğu görülmektedir. Tartarik asit miktarı (4.84-5.18 g/L) ise; Romero *et al.*'un (1993) kırmızı üzüm şirasındaki tartarik asit miktarı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Kuşkusuz, farklı üzüm çeşitlerinin ve farklı iklim koşullarının, şıralardaki organik asit dağılımında farklılıklar yaratması doğaldır.

Şaraplardaki organik asit miktarı, diğer araştırmalarla karşılaştırıldığında; genellikle literatürle uyumlu sonuçlar görülmektedir. Zatou *et al.*'un (2004) beyaz Yunan şaraplarında yaptıkları organik asit sonuçlarını şu şekilde saptamışlardır: Tartarik asit miktarı 3.77-0.872

g/L; malik asit miktarı 1.39-0.686 g/L; sitrik asit miktarı 0.409-0.230 g/L ve süksinik asit miktarı 0.333-0.161 g/L. Bu sonuçlar Narince şarabına ait sonuçlarla karşılaştırıldığında; Narince şarabına ait tartarik asit (4.59-4.63 g/L), sitrik asit (0.45-0.43 g/L) ve süksinik asit (0.45-0.43 g/L) miktarlarının, bu değerlerden daha yüksek olduğu; malik asit (1.4-1.36 g/L) miktarının ise Zatou *et al.*'un sonuçları ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Perez-Rui *et al.*'un (2004) kırmızı şaraplarda yaptıkları organik asit analizleri sonucunda; tartarik asit 3.2-2.2 g/L; sitrik asit 0.066-0.054 g/L olarak bulunmuştur. Kırmızı şarap örneklerimizde; tartarik asit miktarı 4.75-5.34 g/L; ortalama sitrik asit miktarı ise; 0.17-0.50 g/L'dir. Buna göre; kırmızı şaraplarımıza ait tartarik ve sitrik asit miktarlarımız Perez-Rui *et al.*'un analiz sonuçları ile benzerlik göstermemektedir. Castineira *et al.* (2002); kırmızı şarap örneklerinde malik asit miktarını en yüksek 2.84-1.51 g/L arasında bulmuştur. Kırmızı şarap örneklerindeki malik asit miktarı (2.46-2.60 g/L) ile bu araştırmanın sonucu ile yakın değerler göstermektedir. Romero *et al.*'un (1993) kırmızı şaraplarda bulunan sukkinik asit miktarları ortalama 0.48-1.22 g/L'dir. Kırmızı şarap örneklerimizdeki süksinik asit miktarları ise; 0.45-0.27 g/L arasında değişmekte ve Romero *et al.*'un sonuçlarıyla büyük ölçüde uyum göstermemektedir.

Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar incelenirse; şarap örneklerinin pH'larının 3.5-4.1 arasında olduğu görülmektedir. Fermentasyon sırasında organik asitler, tuzları ile birlikte şarapta dengeli olarak kalır ve şarabın pH'sı 2.9-4 aralığında sabit tutularak, fermentasyonun sağlıklı olarak yürütülmesi sağlanır (Torija *et al.* 2003). Şarabın pH'sının 3.5'dan yüksek olması tercih edilmez. Bunun nedeni; şarabın pH'sı yükseldikçe şarap; oksidasyon reaksiyonlarına, istenmeyen renk değişimlerine, protein kararsızlığına ve bakteriyel fermentasyona daha yatkın hale gelir. Aynı zamanda şaraptaki SO₂'nin etkinliği de azalır (Ruffner 1982, Esteman *et al.* 1999). Şarabın asiditesini belirleyen ve şarabın pH'sının 3.0-3.5 arasında olmasını sağlayan temel asit; tartarik asittir (Lamikanra 1997). Çizelge 4.3'ye bakıldığında ; Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarının pH değerlerinin, 3.45-3.57 arasında değiştiği görülmektedir. Çizelge 4.4'te; bu şaraplara ait olan tartarik asit miktarlarına bakıldığında; tartarik asit miktarının Boğazkere şarabında 5.09-5.18 g/L

arasında değiştiği; Öküzgözü şarabında ise; 5.03-5.12 g/L arasında değiştiği görölmektedir. Sonuç olarak; Öküzgözü ve Boğazkere şarapları; diğer şarap örneğine göre daha yüksek tartarik asit miktarlarına sahiptirler. Bu nedenle; pH'ları da 3.5 civarındadır. En düşük tartarik asit konsantrasyonuna (4.59-4.84 g/L) sahip olan şarap çeşiti Narince'dir. Bu nedenle; Narince şarabının pH'sı (3.98) 4'e yaklaşmıştır. Narince ve Cabernet sauvignon şaraplarının pH'larının 3.5'dan yüksek olması nedeniyle; mikrobiyolojik ve kimyasal açıdan, Boğazkere ve Öküzgözü şaraplarına göre daha az kararlı oldukları sonucuna varılabilir.

Malik asit ise; özellikle kırmızı şaraplarda gerçekleştirilen malolaktik fermentasyon ile önem kazanmaktadır. Ancak, şaraptaki malik asit malolaktik fermentasyon sonucunda laktik asite dönüştüğçe şarabın pH'sı yükselir ve şarap mikrobiyolojik açıdan daha az kararlı hale gelir. Malik asitin laktik asit bakterileri tarafından parçalanarak laktik asite dönüşümü ile oluşan asit azalmasına "biyolojik asit azalması" adı verilir (Bartowsky *et al.* 2003). Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'e bakılırsa; şıra örneklerinin ilk genel asitlikleri ile şarap örneklerinin toplam asitlikleri karşılaştırıldığında bir artış gözlenirken; sadece Narince şarasının asitliğinin şarap yapım süresince azaldığı gözlenmektedir. Narince üzümüne ait şıranın ilk genel asitliğinin 3.87 g/L olduğu görölmektedir. Ancak; Narince şarabının asitlik değeri 3.3 g/L civarındadır. Bu asitliğin azalmasının nedeni; şarabın malolaktik fermentasyona uğraması ve kısmi asit tuzlarının oluşmasıyla açıklanabilir. Aynı zamanda, şaraplar arasında en düşük malik asit miktarına (1.36-1.40 g/L) sahip olan şarap da; Narince üzümüne aittir.

Şaraplarda önemli olan organik asitlerden bir tanesi de asetik asittir. Asetik asit şarabın mikrobiyolojik kararlılığı hakkında bilgi verir. Uçar asit 1 g/L (asetik asit cinsinden) sınırını aştığında, şarap pazarlanamaz hale gelir (Anlı 2005). Şaraptaki asetik asit miktarı arttıkça, şarabın uçucu asitliği yükselecek ve şarapta keskin ve rahatsız edici bir aroma oluşmaya başlayacaktır. Şarap örneklerinde yapılan uçucu asit tayini sonucunda; uçucu asitliğin 0.18-0.34 g/L (sülfürik asit cinsinden) arasında olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla; şaraplarımızın mikrobiyolojik açıdan risk altında bulunmadıkları sonucuna varılabilir.

Analiz sonuçlarına göre; şıra ve şaraplarımızdaki tartarik asit ve malik asit miktarlarının diğer çalışmalarla genel olarak, uyum içinde olduğu ya da kısmen daha yüksek olduğu görülmektedir. Süksinik ve sitrik asit miktarlarımız ise; diğer araştırmalarla karşılaştırıldığında genellikle daha yüksek görülmektedir.

Organik asit miktarları istatistiksel olarak “Tukey Çoklu Karşılaştırma Yöntemi” ile incelenmiştir. Şıra, şarap ve filtre şarap örneklerinin ortalamaları arasındaki farklılıkların bazılarının tesadüfi olup, istatistiksel olarak önemli olmadığı, bazı çeşitlerin ortalamaları arasındaki farklılığın ise; istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 incelendiğinde; organik asit miktarlarının; şarap üretim sürecinde ve filtrasyondan sonra azaldığı görülmektedir. Organik asitler, şarap oluşurken potasyum, kalsiyum ve magnezyum tuzlarını oluştururlar veya mikroorganizmalar tarafından kullanılırlar. Böylece asit miktarlarında azalma gözlenebilir (Torija *et al.* 2003). Örneğin; tartarat tuzlarının oluşumu ile tartarik asit nötralize olur ve ekşi tadın algılanması da azalır (Mato *et al.* 2005). Bu duruma şarap biliminde “kimyasal asit azalması” adı verilir (Bartowsky *et al.* 2003). Tartarik asit, mikroorganizmalar tarafından kullanılamaz; bu nedenle şaraplardaki tartarik asit miktarlarındaki azalmanın nedeni; sadece kimyasal asit azalmasına bağlanabilir. Öküzgözü şarabı dışındaki diğer şarap örneklerinde; düşük miktarda tartarik asit azalması saptanmıştır. Öküzgözü şarabındaki tartarik asit miktarı ise; şıradakinden fazladır. Bunun nedeni olarak; şıra örneklerin -18°C 'de muhafaza edilmesi sonucunda bitartarat kristallerinin oluşup, şarapta çökmesiyle açıklanabilir. Dolayısıyla; Öküzgözü üzümüne ait olan şıradaki tartarik asit miktarı, Öküzgözü şarabındakine göre daha düşük değer göstermiştir. Malik asit ve sitrik asit miktarlarının şaraplarda, şıralardakinden daha düşük çıkmalarının nedenleri; hem mikroorganizmalar tarafından kullanılmaları hem de tuz oluşturup, bağlanmalarıdır.

Tartarik, malik ve sitrik asitler üzümde sentezlenmektedirler (Romero and Munoz 1993). Bu nedenle; genotipi aynı olsa da farklı bölgelerde yetişmiş üzümlerin organik asit içeriğinin farklı olduğu bildirilmektedir (Fuleki *et al.* 1993). Şarapların asit miktarı; üzüm

çeşitine, bölgeye, yıla göre değişiklik gösterir. Bu da hasatın kalitesi üzerinde önemli farklılıklar getirir. Süksinik asit ise; fermentasyon kaynaklı bir asit olduğu için; şarap üretim sürecinde uygulanan fermentasyon tipinin farklılığından ve maya suşundan etkilenmektedir. Dolayısıyla; genel olarak şaraplarımızda görülen süksinik asit miktarındaki oransal olarak küçük farklılıklar, kısmen üzüm çeşiti farklılığı, kısmen de fermentasyon koşullarının farklı olması ile açıklanabilir.

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde; Türkiye’de yetiştirilen kaliteli şaraplık üzüm çeşitlerimizden elde edilen şarapların, organik asit dağılımlarının Avrupa’nın kaliteli şarap örnekleriyle yakın değerler gösterdiği görülmektedir. Çeşitlerin, organik asit dağılımları arasındaki farklılıklar da iklim özellikleri ve toprak yapısındaki farklılıklar ile açıklanabilir. Şaraplara uygulanan durultma ve filtrasyon işlemlerinin, toplam organik asit miktarında kısmi bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu azalmanın nedeni, filtrasyon öncesinde şarapta oluşmuş olan organik asit tuzlarının, filtrasyon işlemi ile şaraptan ayrılması olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Aktan, N. ve Kalkan, H. 2000. Şarap Teknolojisi, 614 p., Ankara.
- Anlı, R.E. 2005. Ansiklopedik Şarap Sözlüğü, Kavaklıdere Eğitim Yayınları, 256s., Ankara.
- Anlı, R.E. ve Geredeli, S. 2005. Şaraptaki laktik asit bakterilerinin malolaktik fermentasyondaki önemi. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 1, 1-14.
- Anonymous. 1998. *Cahiers des Travaux Pratiques, Faculté d'Oenologie, Université Victor Ségalen Bordeaux2*, pp.18, 31, 37, Bourdeaux.
- Asada, K. 1992. Ascorbate peroxidase-hydrogen peroxide-scavenging enzyme in plants. *Physiologia Plantarum*, 85, 235-241.
- Australian vineyards: Influence of vine cultivar, berry maturity and tissue type. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6, 150-158.
- Bartowsky, E.J., Xia, D., Gibson, R.L., Fleet, G.H. and Henschke, P.A. 2003. Spoilage of bottled red wine by acetic acid bacteria. *Letters in Applied Microbiology*, 36, 307.
- 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, 628 p., A.B.D.
- Butzke, C.E. and Boulton, B.E. 1997. Acidity, pH and potassium for grapegrowers. *Practical Winery and Vineyard*, 18, 10-16.
- Castellari, M., Versari, A., Spinabelli, U., Galassi, A. and Amati, A. 2000. An improved HPLC method for the analysis of organic acids, carbohydrates and alcohols in grape musts and wines. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 23(13), 2047-2056.
- Castineira, A., Pena, R.M., Herrero, C. and Garcia-Martin, S. 2002. Analysis of organic acids in wine by capillary electrophoresis with direct UV detection. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15, 319-331.
- Çelik, H., Marasalı, B., Söylemezoğlu, G., Tangolar, S. ve Gündüz, M. 2000. Bağcılıkta üretim hedefleri. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası V. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi. 17-21 Ocak, s. 645-678, Ankara.
- Coulter, A.D., Godden, P.W. and Pretorius, I.S. 2004. Succinic acid. *Wine Industry Journal*, 19(6), 16 - 25.
- Dartiguenave, C., Jeandet, P. and Maujean, A. 2000. Study of contribution of major organic acids of wine to the buffering capacity of wine in model solution. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51, 352-356.
- Davis, C., Silveria, N.F.A and 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*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, 321-324.
- 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. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 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. Australian Journal of Grape and Wine Research, 1, 11-18.
- Ekşi, A. 1989. Gıdalarda kimyasal bileşim değişimleri ve kontrolü. Birinci Uluslar Arası Gıda Sempozyumu, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, s. 89-96, Bursa.
- Fidan, I. ve Anlı, R.E. 2000. Özel Şaraplar. Kavaklıdere Eğitim Yayınları, 206s., Ankara.
- Esteman, M.A., Villanueva, M.J. and Lissarrague, J.R. 1999. Effect of Irrigation on changes in berry composition. American Journal of Enology and Viticulture, 50, No:4.
- Fuleki, T., Pelayo, E. and Palabay, R. 1993. Carboxylic acid composition of authentic varietal and commercial grape juices. Journal of AOAC International, 76(3), 591-600.
- 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 and Environment, 17, 811-820.
- Harris, J.M., Kriedemann, P.E. and Possingham, J.V. 1968. Anatomical aspects of grape berry development. Vitis, 7, 106-109.
- Practical Winery, 2006. Web sitesi. <http://www.practicalwinery.com>, Erişim Tarihi: 18.04.2006.
- Jackson, D.I. and Lombard, P.B. 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality-a review quality. American Journal of Enology and Viticulture, 44, 409-430.
- Kennedy, J.A., Hayasaka, Y., Vidal, S., Waters, E.J. and Jones, G.P. 2001a. Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, 5348-5355.
- Kennedy, J.A., Troup, G.J., Pilbrow, J.R., Hutton, D.R., Hewitt, D., Hunter, C.A., Ristic, R., Iland, P.G. and Jones, G.P. 2000b. Development of seed polyphenols in berries from *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. Australian Journal of Grape and Wine Research, 6, 244-254.
- Kesici, T. ve Kocabaş, Z. 1998. Biyoistatistik. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayın No: 79, 332s., Ankara.
- Kliewer, W.M. and Dokoozlian, N.K. 2000. Leaf area/crop weight ratios of grapevines: Influence on fruit composition and wine quality. Proceedings of the American Society for Enology and Viticulture 50th Anniversary Annual Meeting, pp. 285-295.
- Kanellis, A.K. and Roubelakis-Angelakis, K.A. 1993. Grape in "Biochemistry of Fruit Ripening". G.B. Seymour, J.E. Taylor, G.A. Tucker (Eds.). Chapman and Hall, pp. 189-220, London.
- Karadeniz, F. ve Soyer, Y. 2001. Beyaz Üzümlerde ve Üzüm Sularında Organik Asit Dağılımı, Ankara Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 41s.
- Lamikanra, O. 1997. Changes in organic acid composition during fermentation and aging of noble muscadine wine. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 935-937.

- Lamikanra, O., Inyang, I.D. and Leong, S. 1995. Distribution and effect of grape maturity on organic acid content of red muscadine grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43(12); 3026-3028.
- Loewus, F. A. 1999. Biosynthesis and metabolism of ascorbic acid in plants and of analogs of ascorbic acid in fungi. *Phytochemistry*, 52, 193–210.
- Loewus, F.A. 1988. Ascorbic acid and its metabolic products in the biochemistry of plants, Vol. 14. Preiss, J. (ed), Academic Press, pp. 85-107, New York.
- Lonvaud-Funel, A. and Joyeux, A. 1993. Antagonisms between lactic acid bacteria of wines inhibition of *Leuconostoc oenos* by *Lactobacillus plantarum* and *Pediococcus pentasaceus*. *Food Microbiology*, 10, 411-419.
- Margalit, Y. 2004. Concepts in Wine Technology. 1st edition, The wine appreciation guild Ltd., pp.53-60, pp.179-185, San Francisco.
- Mato, I., Suarez-Luque, S. and Huidobro, J.F. 2005. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines. *Food Research International*, 38, 1175-1188.
- Moreno-Arribas, M. V. and Lonvaud-Funel, A. 2000. The involvement of lactic acid bacteria in wine making. *Recent Research and Developments in Microbiology*, 4, 481-504.
- Nielsen, J.C., Prael, C. and Lonvaud-Funel, A. 1996. Malolactic fermentation in wine by direct inoculation with freeze dried *Leuconostoc oenos* cultures. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47, 42-48.
- Ough, C. S. 1992. *Wine Making Basics*. Haworth Press, Binghamton, 361p., New York.
- Patil, V.K., Chakrawar, V.R., Narwadkar, P.R. and Schinde, G.S. 1995. Grape in "Handbook of Fruit Science and Technology". D.K. Salunkhe and S.S. Kadam (Eds.). Marcel Dekker, pp.7-38, New York.
- Perez-Rui, T., Martinez-Lozano, C., Tomas, V. and Martin, J. 2004. High performance liquid chromatography separation of citric, lactic, malic, oxalic and tartaric acids using a post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1026, 57-64.
- Possner, D.R.E. and Kliewer, W.M. 1985. The localization of acids, sugars, potassium and calcium in developing grape berries. *Vitis*, 24, 229-240.
- Redzepovic, S., Orlic, S., Majdak, A., Kozina, B., Volschenk, H. and Viljoen-Bloom, M. 2003. Differential malic acid degradation by selected strains of *Saccharomyces* during alcoholic fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, 83, 49–61.
- Ribereau-Gayon, J., Peynaud, E., Sudraud, P. and Ribereau-Gayon, P. 1982. *Sciences et Techniques du Vin, Vol. I: Analyse et Controle du Vin*, 2nd edition, Dubon, 423 p., Paris.
- Ribereau-Gayon, P., Maujean, A. and Dubourdieu, D. 2006. *The Handbook of Enology Vol.2*. Johns and Wiley, 406p., New York.
- Romero, E.G. and Munoz, G.S. 1993. Determination of organic acids in grape musts, wines and vinegars by HPLC. *Journal of Chromatography A*, 655, 11-17.
- Ruffner, H.P. 1982. Metabolism of tartaric and malic acids in *Vitis*: A Review-Part B. *Vitis*, 21, 346-358.
- Saito, K., Ohmoto, J., and Kuriha, N. 1997. Incorporation of ¹⁸O into oxalic, L-threonic

- and L-tartaric acids during cleavage of L-ascorbic and 5-keto-D-gluconic acids in plants. *Phytochemistry*, 44, 805–809.
- Stines, A.P., Grubb, J., Gockowiak, H., Henschke, P.A., Høj, P.B. and Van Heeswijck, R. 2000. Proline and arginine accumulation in developing berries of *Vitis vinifera* L. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6, 150-158.
- 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. *The Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 139-173.
- 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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 916-922.
- Usseglio-Tomasset, L. 1995. *Chimica Enologica*, AEB, p. 431, Bressia.
- 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.

EK1 Hidrometre-Olası Alkol Derecesi-Briks Çevrimi Tablosu
(www.honeycreek.us/conversion.htm#Measurement 2006)

Hidrometre Çevrim Tablosu			
Özgül Ağırlık	Balling	Briks	Olası Alkol(%v/v)
1.000	0	0	0.0
1.004	1	1	0.6
1.008	2	2	1.1
1.012	3	3	1.7
1.016	4	4	2.2
1.019	5	5	2.6
1.023	6	6	3.2
1.027	7	7	3.7
1.031	8	8	4.3
1.035	9	9	4.8
1.039	10	10	5.4
1.043	11	11	5.9
1.047	12	12	6.5
1.050	13	13	6.9
1.054	14	14	7.4
1.058	15	15	8.0
1.062	16	16	8.6
1.066	17	17	9.1
1.070	18	18	9.7
1.074	19	19	10.2
1.078	20	20	10.8
1.081	21	21	11.2
1.085	22	22	11.7
1.089	23	23	12.3
1.093	24	24	12.8

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Simge DEMİRAY

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Tarihi: 24.07.1981

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce/ Fransızca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Çankaya Atatürk Anadolu Lisesi

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği (2000-2004)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (2004-2006).