

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOZCAADA'DA ÜRETİLEN KIRMIZI
ŞARAPLARDA ÜRETİM AŞAMALARININ
ANTIOKSİDAN YAPILARI ÜZERİNE ETKİSİ

Gülşah ATAOL

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 10.02.2012

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. N. Barış TUNCEL

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GÜLŞAH ATAOL tarafından **YRD. DOÇ. DR. N. BARIŞ TUNCEL** danışmanlığında hazırlanan “**BOZCAADA’DA ÜRETİLEN KIRMIZI ŞARAPLARDA ÜRETİM AŞAMALARININ ANTIOKSİDAN YAPILARI ÜZERİNE ETKİLERİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Yrd. Doç. Dr. N. Barış TUNCEL

Danışman

.....
Doç. Dr. Ayşegül KIRCA TOKLUCU

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Mehmet AY

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 10/02/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Gülşah ATAOL

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın konusundan başlayarak, analiz ve yazımına kadar her aşamasında bilgi ve yardımını esirgemeyen sevgili danışmanım Yrd. Doç. Dr. N. Barış TUNCEL'e,

Analizlerim sırasında bilgilerini ve deneyimini benimle paylaşıp, hesaplama, yazım ve her türlü sorumda cevabını esirgemeyen sevgili hocam ve arkadaşım Arş. Gör. Neşe YILMAZ'a

Şarap numunelerinin temin etmemde, şarap yapımını daha iyi anlamamda hiçbir yardımını esirgemeyen ATAOL Bağcılık ve Şarapçılık Kolektif Şti. ailesine, başta Ali NANTU olmak üzere çalışanlarına,

Bu araştırmanın istatistiksel analiz bölümünü yazmamda dersinden ve tavsiyelerinden faydalandığım hocam Prof Dr. Mehmet MENDEŞ'e ve istatistiksel analizdeki bilgilerini benimle paylaşan, sorularıma sıklımadan cevap veren sevgili arkadaşım Soner YİĞİT'e,

Bozcaada İlçe Gıda ve Hayvancılık Müdürlüğünde halen müdürlük görevini sürdüren Bozcaada'da bağcılık ve şarapçılığın durumuyla ilgili bilgileri benimle paylaşan Tuncay SARI'ya,

Öğrencilik hayatımın sonuna geldiğimi düşündüğüm bu güne gelene kadar bana emek veren saygı değer öğretmenlerime, okulu sevilen bir yer haline getiren sevgili arkadaşlarıma ve bu zamana kadar maddi manevi desteğiyle hep yanımda olan canım aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Gülşah ATAOL

SİMGE VE KISALTMALAR

A _{DPPH}	Kör DPPH çözeltisinin soğurması
A _{ekstrakt}	Belirli miktar ekstrakt ilave edilmiş DPPH çözeltisinin soğurması
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ABTS	2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonik asit
ark.	Arkadaşları
Alicante B.	Alicante Bouschet
ANOVA	Varyans Analizi (Analysis of Variance)
A420	420 nm'de ölçülen soğurma değeri
A520	520 nm'de ölçülen soğurma değeri
A620	620 nm'de ölçülen soğurma değeri
Akt.	Aktarma
CA	Kafeik asit
Cabernet S.	Cabernet Sauvignon
ChA	Klorojenik asit
C. May.	Cibre Mayalanması
C ₂ H ₅ OH	Etil alkol
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glikoz
CO ₂	Karbon dioksit
DBA	Dihidroksibenzoik asit
DNA	Deoksiribonükleik asit
dk	Dakika
DMPD	N, N'- dimetil-p-fenilendiamin
DPPH	1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
EC ₅₀	% 50'lik DPPH inhibisyonun gerçekleştiği değer
g	Gram
GA	Gallik asit
GAE	Gallik asit eşdeğeri
F	NaOH çözeltisinin faktörü
FA	Ferülik asit
FRAP	Demir indirgeyen antioksidan güç
ha	Hektar
HDL	Yüksek yoğunluklu lipid

HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek basınç sıvı kromatografisi)
kDa	Kilodalton
kg	Kilogram
Kkal	Kilokalori
l	Optik küvetin kalınlığı
L	Litre
LDL	Düşük yoğunluklu lipid
M	Molar
May.	Mayalanma
me	Tartarik asit miliekivalent ağırlığı olmadan hesaplanan asitlik birimi
meg	Tartarik asidin miliekivalent ağırlığı
mg	Miligram
mm	Milimetre
mM	Milimolar
mmol	Milimol
MS	Kütle spektrometrisi
MW	Temel alınan antosiyaninin molekül ağırlığı
N _{NaOH}	NaOH çözeltisinin normalitesi
NAD	Nikotinamid adenin dinükleotid
nm	Nanometre
O ₂	Oksijen
o-COU	o-Kumarik asit
ORAC	Oksijen radikal absorblama kapasitesi
Ort.	Ortalama
p-COU	p-Kumarik asit
pH	Asitlik
p-hydBA	p-hidroksibenzoik asit
ppm	Milyonda kısım (part per million)
PPO	Polifenoloksidaz
protoCA	Protokateşik asit
RA	Rozmarinik asit
RP-HPLC	Ters fazlı-yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
S	NaOH çözeltisinin sarfiyatı (mL)
s	Saniye

SA	Sirinjik asit
Sf	Seyreltme faktörü
Soğ.	Soğurma değeri
SO ₂	Kükürt dioksit
SSA	Salisilik asit
T	Analiz edilen örnek sayısı
TAK	Toplam antioksidan kapasite
TEAC	Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite
TFM	Toplam fenolik madde
tr-CIN	Transsinamik asit
VA	Vanilik asit
ver.	Versiyon
V _{ŞARAP}	Şaraptan alınan miktar (mL)
ε	Molar soğurganlık
μg	Mikrogram
μm	Mikrometre
μL	Mikrolitre
% v/v	% hacim/hacim

ÖZET

BOZCAADA'DA ÜRETİLEN KIRMIZI ŞARAPLARDA ÜRETİM AŞAMALARININ ANTIOKSİDAN YAPILARI ÜZERİNE ETKİLERİ

Gülşah ATAOL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. N. Barış Tuncel

10.02.2012, 64

Çalışma Bozcaada bağlarında yetiştirilen kırmızı üzüm çeşitlerinin, şaraba işlenmesinin geleneksel yöntem ile yapıldığı örnekler üzerinde yapılmıştır. 2010 yılı bağbozumu döneminde, şarap üretiminin belirli aşamalarında (cibre mayalanması bitimi, mayalanma bitimi ve 1. aktarma) alınan örneklerde fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasitesi araştırılmıştır. Kullanılan üzüm çeşitleri Bozcaada'ya özgü olan Karasakız, Karalahna ile dışarıdan getirilip Ada'da yetiştirilmeye başlanan Cabernet Sauvignon, Şiraz, Merlot ve Alicante Bouschet'tir.

Çalışmada şarapları tanıtıcı olarak pH, titrasyon asitliği, briks, renk tonu ve yoğunluğu analizleri ile fenolik madde içeriğini belirlemeye yönelik toplam tanen, toplam antosiyanin, toplam fenolik madde (Folin-Ciocalteu yöntemi ile), toplam antioksidan kapasite (TEAC ve DPPH yöntemleri ile) analizleri yapılmış ve fenolik asit bileşimi HPLC analizi ile belirlenmiştir. Veriler istatistiksel olarak analiz edilmiştir.

Toplam fenol analizi sonucunda en yüksek değere her üç aşamada Karalahna şarabının (2,713 mg/mL ort.) ulaştığı görülmektedir. Mayalanma en yüksek fenol içeriğine ulaşılan aşamadır. Antioksidan kapasitesi bakımından yine en üstün şarap, hem DPPH hem TEAC analizi sonucunda Karalahna, en üstün aşama ise mayalanmadır. HPLC analizi sonucunda fenolik asitler açısından en zengin şarabın Karalahna olduğu belirlenmiştir.

Sonuçta fenol içeriği bakımından en zengin olan şarabın Bozcaada'nın yerel üzümü olan Karalahna'dan üretilmekte olduğu anlaşılmıştır. Aşamalardan ise mayalanma bitimi en yüksek antioksidan kapasite ve toplam fenol miktarının bulunduğu işlem olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bozcaada, kırmızı şarap, antioksidan kapasite, fenolik madde, şarap üretim aşamaları, HPLC.

ABSTRACT

THE EFFECT OF WINE PRODUCTION STAGES TO ANTIOXIDANT STRUCTURES OF RED WINES THAT PRODUCED IN BOZCAADA

Gülşah ATAOL

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair of Food Engineering Division, Thesis of Master of Science

Advisor: Yrd. Doç. Dr. N. Barış Tuncel

10.02.2012, 64

The study was carried on the red grape samples grown in Bozcaada and processed into wine with traditional methods. Samples of 2010 vintage season which were taken at determined stages of winemaking process (maceration, fermentation and 1st transfer) were studied to find their phenolic content and antioxidant capacity. The used grape varieties were Bozcaada originated Karalahna, Karasakız and came from abroad and started to grown in Bozcaada: Cabernet Sauvignon, Şiraz, Merlot, and Alicante Bouschet.

In the study descriptive wine analyses: pH, titration acidity, brix, color hue and intensity, also the analyses to determine phenolic content: total tannin, total anthocyanin, total phenolic content (with Folin-Ciocalteu method), total antioxidant capacity (with TEAC and DPPH methods) were done and phenolic acid composition was determined by HPLC analysis. The data were evaluated statistically.

At total phenolic content analysis, Karalahna wine has reached highest value at both three stages of 2,713 mg/mL at average. Fermentation was the stage that highest phenol content has been reached. The prevailing wine for antioxidant capacity was again Karalahna in both DPPH and TEAC analysis and the prevailing stage was fermentation. HPLC analysis has shown that Karalahna had the richest content of phenolic acids.

In conclusion from the wines that were produced in Bozcaada, Karalahna grapes had the richest phenolic content of all. From the stages of wine making end of fermentation was the one that had the highest antioxidant capacity and phenolic content.

Keywords: Bozcaada, red wine, antioxidant capacity, phenolic content, winemaking stages, HPLC.

İÇERİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGE VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
1.1. Ülkemizde Bağcılık ve Şarapçılık.....	1
1.1.1. Çanakkale’de bağcılık ve şarapçılık.....	2
1.1.2. Bozcaada’da bağcılık ve şarapçılık.....	3
1.2. Üzüm ve Şarapta Bulunan Fenolik Maddeler ve Antioksidanlar.....	5
1.2.1. Antioksidanlar.....	6
1.2.1.2. Fenoliklerin antioksidan etkileri.....	7
1.2.1.3. Etanolün antioksidan etkisi.....	7
1.2.1.5. Salisilik asit ve dihidroksibenzoik asitler.....	8
1.2.2. Üzüm ve şaraplarda fenol bileşikleri.....	8
1.2.2.1. Üzüm ve şarap fenol bileşiklerinin sınıflandırılması.....	9
1.2.2.1.1. Non-Flavonoidler (fenolik asitler).....	10
1.2.2.1.2. Flavonoidler.....	10
1.2.2.1.2.5. Kompleks fenoller (tanenler).....	11
1.2.2.1.2.6. Antosiyanidinler/Antosiyaninler.....	11
1.3. Şarap Yapım Aşamaları.....	12
BÖLÜM 2 - ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	16
2.1. Kırmızı ve beyaz şarapların fenol içerikleri.....	16
2.2. Şaraplarda fenol miktarını etkileyen faktörler.....	18
2.3. Şarap üzerine yapılmış ilgili çalışmalar.....	20
BÖLÜM 3 - MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Karasakız (Kuntra).....	29

3.1.2. Karalahna.....	29
3.1.3. Cabernet Sauvignon.....	30
3.1.4. Şiraz.....	30
3.1.5. Merlot.....	31
3.1.6. Alicante Bouschet.....	31
3.1.7. Şarap üretim aşamalarının koşulları.....	31
3.2. Yöntemler.....	32
3.2.1. pH.....	32
3.2.2. Titrasyon asitliği.....	32
3.2.3. Briks derecesi.....	32
3.2.4. Renk tonu ve yoğunluğu.....	33
3.2.5. Toplam tanen tayini.....	33
3.2.6. Toplam antosiyanin tayini	33
3.2.7. Toplam fenol tayini	34
3.2.8. Toplam antioksidan kapasite.....	35
3.2.8.1. TEAC (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite).....	35
3.2.8.1. DPPH.....	37
3.2.9. Fenolik asit bileşimi.....	38
3.3. İstatistiksel Analiz.....	39
BÖLÜM 4 - ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	40
4.1. Kimyasal ve Fiziksel Bulgular.....	40
4.1.1. pH değeri.....	40
4.1.2. Titrasyon asitliği.....	41
4.1.3. Briks derecesi.....	43
4.1.4. Renk tonu ve renk yoğunluğu.....	45
4.1.5. Toplam tanen.....	47
4.1.6. Toplam antosiyanin.....	49
4.1.7. Toplam fenolik madde.....	51
4.1.8. Troloks eşdeğeri antioksidan aktivite (TEAC).....	53
4.1.9. DPPH.....	56
4.1.10. Fenolik asit bileşimi.....	58
4.2. İstatistiksel Bulgular.....	60

BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....61

KAYNAKLAR.....I

Çizelgeler.....V

Şekiller.....VII

Özgeçmiş.....VIII

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Ülkemizde Bağcılık ve Şarapçılık

Bağcılık Türkiye’de önemli tarımsal faaliyetlerin başında gelmektedir. Hem üreticinin hem de ülkemizin ekonomisine yadsınamaz katkılar sağlamaktadır (Aktas ve Tan, 2007).

Kuzey yarımkürede 10° ve 52° kuzey paralelleri arasında bağcılık yapılmaktadır. Türkiye ise 36° ve 42° paralelleri arasında olup doğal olarak en uygun şartlardadır. Türkiye 567.000 hektar bağ alanı ve 3.450.000 ton yaş üzüm üretimine sahiptir. Buna bağlı olarak bağcı ülkeler arasında yer almaktadır. Ancak Türkiye’de üretilen yaş üzümün yalnızca % 2-3’ü şaraba işlenmektedir. Şarabın az üretilmesine bağlı olarak ihracatı da düşüktür (Deryaoğlu ve Canbaş, 2003; Aktas ve Tan, 2007). Bazı bağcı ülkeler ürettikleri üzümün tamamına yakını şaraba işlerken, Türkiye bağcı ülkeler sıralamasında 5. sırada olmasına karşın potansiyelini değerlendirememektedir (Canbaş ve ark., 2001). Çizelge 1.1’de dünyada üzüm üretim yapan başlıca ülkeler, ürettikleri üzüm miktarları ve üretim yüzdeleri gösterilmektedir. Türkiye’nin üzüm üretiminde 1990 yılından bu yana bir düşme görülmektedir. Çin ise, üretimini % 1,9’dan % 11,4’e ilerleterek 2005 yılı itibariyle Türkiye’nin önüne geçmiştir (Aktas ve Tan, 2007).

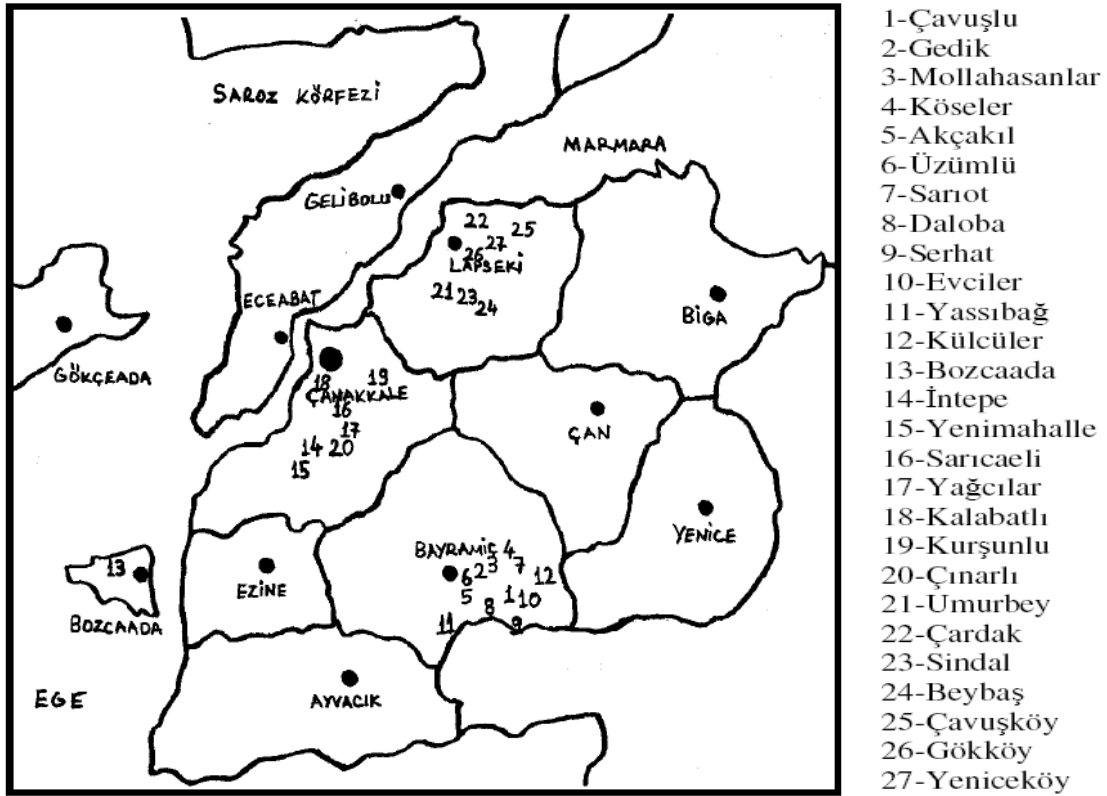
Çizelge 1.1. Çeşitli yıllarda dünyada üzüm üretimi yapan başlıca ülkeler, ürettikleri miktarlar (ton) ve yüzdeleri (Aktas ve Tan, 2007)

Ülkeler	1990	%	2000	%	2005	%
İtalya	8.438.000	16,4	8.869.500	15,9	8.553.576	14,7
ABD	5.135.600	10,0	6.973.801	12,5	7.099.176	12,2
Fransa	8.205.280	16,0	7.762.582	13,9	6.793.249	11,7
Çin	961.217	1,9	3.373.214	6,0	6.616.000	11,4
İspanya	6.473.800	12,6	6.539.812	11,7	6.066.800	10,4
Türkiye	3.500.000	6,8	3.600.000	6,4	3.650.000	6,3
İran	1.423.766	2,8	2.505.160	4,5	2.800.000	4,8
Arjantin	2.342.350	4,6	2.459.860	4,4	2.708.182	4,6
Şili	1.170.800	2,3	1.899.943	3,4	2.250.000	3,9
Avustralya	824.261	1,6	1.311.382	2,3	2.026.500	3,5
Dünya	47.452.897	100	53.255.514	100	49.088.921	100

1.1.1. Çanakkale’de bağcılık ve şarapçılık

Çanakkale şaraplık bağ alanları ve şaraplık üzüm çeşitleri ile Türkiye’nin önemli illerindedir. 1995 yılında Türkiye’nin toplam bağ alanlarının % 1,28 Çanakkale’deyken 2004 itibariyle bu oran % 1,24’e düşmüştür. Çanakkale ilinde üretilen başlıca üzüm çeşitleri Karasakız, Çavuş, Hafızali, Amasya, Kardinal, Erenköy Beyazı, Beyaz Kozak, Yalova İncisi, Mandagözü, Ata sarısı, Alphonse, Lavallee, Sıdalan, Vasilaki ve Karalahna’dır. Burada üzüm üretiminin % 50’lik kısmını şaraplık üzümler oluşturmaktadır (Aktas ve Tan, 2007).

Çanakkale ili bağcılık açısından dört bölüme ayrılabilir; Merkez - İntepe, Bayramiç, Lapseki - Umurbey ve Bozcaada (Aktas ve Tan, 2007). Aşağıda verilen Şekil 1.1’de Çanakkale’de bağcılık yapılan başlıca yerleşimler görülmektedir. Görüldüğü gibi Çanakkale’nin hemen hemen her yerinde bağcılık ekonomik bir faaliyettir (Dardeniz ve ark., 2001).



Şekil 1.1. Çanakkale ilinde bağcılık yapılan başlıca bölgeler (Dardeniz ve ark., 2001).

Çanakkale ilçelerinin üzüm alan, üretim ve verimlerinin verildiği Çizelge 1.2 incelendiğinde Çanakkale’de en büyük üretim alanına Bayramiç, Bozcaada ve Lapseki’nin sahip olduğu görülmektedir. 1997’den 2006’ya kadarki yıllarda Bayramiç ve Bozcaada’da üretim alanlarında artış görülürken Çanakkale’nin toplam bağ alanları 5.280 hektara (ha) kadar düşmüştür. 2006 yılının verilerine bakıldığında Bozcaada’nın bağ alanı Bayramiç’in yarısı kadar olmasına rağmen iki ilçenin de üzüm üretimi hemen hemen aynı olup Bozcaada’nın üzüm üretim veriminin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 1.2. Çanakkale ilçelerinde çeşitli yıllarda bağ alanı, üzüm üretimi ve verimi (Aktas ve Tan, 2007)

İLÇELER	1997			2001			2006		
	Alan (ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/ha)	Alan (ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/ha)	Alan (ha)	Üretim (ton)	Verim (kg/ha)
Merkez	715	6.850	9.580	715	4.550	6.364	400	3.830	9.575
Ayvacık	110	525	4.772	110	560	5.091	70	550	7.857
Bayramiç	2.020	12.065	5.973	2.120	13.760	6.491	2140	13.920	8.000
Biga	250	1.722	6.888	254	1.875	7.382	267	1.840	7.216
Bozcaada	1.085	12.780	11.778	1.127	2.156	1.913	1168	13.670	11.9
Çan	56	332	5.928	56	494	8.821	58	514	9.519
Gökçeada	55	400	7.272	46	360	7.826	90	415	8.830
Eceabat	50	400	8.000	135	494	3.659	260	2.350	14.688
Ezine	360	2.662	7.394	305	2.250	7.377	190	1.800	10.000
Gelibolu	340	2.700	7.941	340	2.240	6.588	145	1.060	8.154
Lapseki	1.300	21.505	16.542	960	8.000	8.333	412	3.240	8.020
Yenice	172	1.680	9.767	175	0	0	80	800	10.000
Toplam	6.513	63.261	9.713	6.343	36.739	5.792	5.280	43.989	8.332

1.1.2. Bozcaada’da bağcılık ve şarapçılık

Bozcaada, Çanakkale Boğazının Ege ağzında 42 km²’lik yüzölçümüne sahip, aynı zamanda Türkiye’nin köyü olmayan tek ilçesi olan, Çanakkale’ye bağlı bir adadır (Dardeniz ve ark., 2001).

Bağcılık ve şarapçılık, Bozcaada için sadece ekonomik bir faaliyet olmanın ötesinde, bir yaşam biçimidir. Bozcaada’da bağcılık ve buna bağlı gelişen şarapçılık, ada tarihi kadar eskidir. Derler ki: Adaya eski ismini veren Tenes, bugünkü Poyraz Limanı çevresinde yabancı asmayı bulmuş, onu geliştirerek kuntra asma denilen şimdiki durumuna getirmiştir. Üzüm, Bozcaada’da hayatın ayrılmaz bir parçası olmuştur. Milattan önceki Tenedos paralarında da üzüm salkımı görülmektedir (Anonim, 2010).

Bozcaada'da 1925 yılına kadar sadece üzüm yetiştirip şarap üretiminden uzak duran Türkler, bu yıldan sonra şarapçılık işiyle ilgilenmeye başlamışlardır. 1956 yılında makineli üretime geçilmesi ile birlikte şarapçılık gelişmeye başlamıştır. 1960–1980 yılları arasında Bozcaada'da irili ufaklı 13 şarap fabrikası bulunmaktaydı. 1980 sonrası dönemde şarapçılığın gerilediği ve birçok şarap fabrikasının kapanmaya başladığı görülmektedir. 1998 yılı şarapçılıkta bir atılım yılı olmuştur. Şarapçılık sektörünün sürdürülmesi amacıyla 1998 yılında mevcut 3 şarap fabrikasına yapılan devlet yardımı ile şarap fabrikalarının yenilenmeleri gerçekleştirilerek daha kaliteli şarap üretmeye başlamaları sağlanmıştır. Yeni şaraplık üzüm çeşitlerinin de yetiştirilmeye başlanması ile Ada'da şarapçılık son yıllarda bir gelişim sürecine girmiştir. Ada'da bugün 5 şarap fabrikası bulunmaktadır: Ataol, Corvus, Çamlıbağ, Gülerada, Talay (Anonim, 2010).

Günümüzde Bozcaada ekonomisi başlıca bağcılık, şarapçılık, balıkçılık ve turizm alanlarında gelişim göstermiştir. Bağcılık Bozcaada'da pazara yönelik tek tarım faaliyetidir (Bozcaada Belediyesi, 2010b). Adanın toplam alanının 1/3'ünü, tarım arazilerinin ise % 80'ini üzüm bağları oluşturmaktadır (Bozcaada Belediyesi, 2010a). Toplam 5 milyon bağ kütüğünden 1600 ton sofralık, 3900 ton şaraplık üzüm alınmaktadır. Sofralık üzüm çeşitlerinden Bozcaada Çavuşu, Cardinal, Atasarısı, Uslu, Yalova İncisi, Alphonse, Lavallee ve Amasya şaraplık üzüm çeşitlerinden Karasakız (Kuntra), Altınbaş (Vasilaki) ve Karalahna yetiştirilmektedir. Son yıllarda özellikle kaliteli şarap elde edilen ve getirisi yüksek olan Cabernet Sauvignon (Cabernet S.), Shardone, Şiraz, Merlot ve Gamei gibi dış menşeli şaraplık üzüm çeşitlerine yönelme vardır (Anonim, 2010). Bozcaada'nın bağ alanları kuzey, kuzeybatı tarafındaki Ova, Karaağaç, Çayır, Ortakale, Deliliman, Aterindamı, Hacı Musa, Kapusuz Bayırı, Sulubahçe ve Boyalık bölgelerinde toplanmıştır (Dardeniz ve ark., 2001).

Çizelge 1.3'te Bozcaada'daki işlenebilir arazinin yetişen ürünlere göre dağılımı ve ürünlerin yetiştirilme yüzdeleri verilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere bağ arazisi Ada'daki toplam işlenebilir alanın % 54,8 gibi büyük bir bölümünü oluşturmaktadır (Anonim, 2010).

Çizelge 1.3. İlçede işlenebilir arazinin ürünlere göre dağılımı (Anonim, 2010)

<i>İşlenebilir Arazi Dağılımı</i>	<i>Alanı (ha)</i>	<i>Payı (%)</i>
Tarla Arazisi (Nadas dâhil)	769,7	38,2
Sebze Arazisi (Örtü Altı dâhil)	12,6	0,07
Meyve Arazisi	6,1	0,03
Bağ Arazisi	1130	54,8
Zeytin Arazisi	142,6	6,9
TOPLAM	2061	100

Ada'da geçmişten gelen zengin bağcılık kültürü, farklı üzüm çeşitlerinin Ada'da yaygınlaşmasını sağlamıştır. Ada bağcılığının ve şarapçılığının bu denli gelişmiş olmasının iki temel nedeni vardır. Birincisi Ada'nın bağcılığa son derece uygun olan, andezit ağırlıklı, kumlu, killi, taşlı tabakalardan oluşan farklı tipte toprak yapılarıdır ki, bu topraklar belli bölgelerde birbirleriyle iç içe geçerler. Diğeri ise, iklim yapısının (Akdeniz iklimi, yılın tüm ayları rüzgârlı) ve özellikle kuzeyden gelen hâkim rüzgârlarla adanın, gündüz ve gece sıcaklık farklılıklarının şarap üretimi için bağcılığa son derece uygun olmasıdır (Anonim, 2010).

Çizelge 1.4'te Bozcaada, Çanakkale ve Türkiye'deki üzümlerin şaraplık ve sofralık olarak miktarları verilmiştir. Burada Bozcaada ve Çanakkale'de üretimin yarıdan fazla bir kısmını şaraplık üzümün oluşturduğu, ancak Türkiye genelinde şaraplık üzüm üretiminin sofralık üzümün hemen hemen sekizde birine denk geldiği anlaşılmaktadır (Anonim, 2010).

Çizelge 1.4. Türkiye, Çanakkale ve Bozcaada'da üzüm üretim miktarları (ton) (Anonim, 2010)

<i>Ürün Adı</i>	<i>Bozcaada</i>	<i>Çanakkale</i>	<i>Türkiye</i>
Üzüm(Şaraplık)	5.625	24.113	475.888
Üzüm (Sofralık)	5.050	15.641	3.788.832

1.2. Üzüm ve Şarapta Bulunan Fenolik Maddeler ve Antioksidanlar

Üzüm şirasının mayalanmasıyla meydana gelen şarap; içeriğinde olan antioksidanlar, fenolik bileşikler, vitaminler, mineraller, organik asitler ve azotlu maddeler ile doğru tüketildiğinde insan beslenmesinde önemli yer edinebilmektedir (Uylaşer ve İnce, 2008). Şarap içerdiği etanol dolayısıyla belirli seviyelerde tüketilmesi gereken bir içecektir. Amerikan Kalp Birliği (*American Heart Association*) ölçülü şarap içim miktarı olarak

erkeklere günde iki bardak, kadınlara ise bir bardak şarap önermektedir (Das, 2009). Fenolik ve antioksidan özellikli bileşiklerin beslenmemizdeki yeri son yıllarda birçok araştırmanın konusu olmuştur (Uylaşer ve İnce, 2008). Şaraptaki fenoliklerin bağları sürekli kırılıp yeni bağlar olduğundan bu zamana kadar bu bileşiklerin ancak % 50'lik bir kısmı tanımlanabilmiştir (Lee ve Tarara, 2010).

Şarap kalitesi öncelikle şaraba işlenen üzümün bileşimine bağlıdır. Şarapların kalitesini etkileyen en önemli içeriklerinden biri fenol bileşikleridir. Kırmızı şaraplardaki renk verici, burukluk oluşturan maddeler fenolik bileşiklerdir. Kırmızı üzümün kabuk ve çekirdeğinde bulunan değerli fenol maddelerinin şaraba geçmesi için geleneksel yöntemlerde cibre mayalanması gerçekleştirilir. Üzümün katı kısmıyla birlikte gerçekleşen cibre mayalanması sırasında şaraba renkli antosiyaninlerin yanında renksiz tanenler ve fenolik asitler de geçer ve şarabın dinlendirilmesi süresince birçok değişim geçirirler (Kelebek, 2009).

Üzüm, şarap ve üzüm yan ürünleri yüksek miktarda (1000–1800 mg/L) ve çoğu flavonoid olan fenol bileşikleri içerirler. Fenol bileşiklerinin birçoğu ise antioksidan özellik göstermektedir (Kanner ve ark., 1994).

1.2.1. Antioksidanlar

Antioksidanlar serbest radikallerin meydana getirebileceği zararlara karşı vücudun savunma sistemini oluştururlar. Şarap içeriğinde de bulunan antioksidanlar ya aktif oksijen oluşumunu engeller ya da oluşan aktif oksijeni etkisizleştirirler. Vücutta aktif oksijen birikmesi durumunda ise DNA, protein, karbonhidrat ve lipidlerde bozulmalar oluşmaktadır (Uylaşer ve İnce, 2008).

Oksijen yaşamsal olayların devamı için gerekli olmasına rağmen birçok hastalık ve bozulmaya yol açabilmektedir. İnsanlarda oksijen kullanımına bağlı metabolik olaylar sonunda süperoksit (O_2^-), hidroksil (OH^-), peroksil (ROO^-), alkoksil (RO^-), semikinon (Q^-), nitrik oksit (NO^-) kökleri ile hidrojen peroksit (H_2O_2), peroksinitrit ($ONOO^-$) ve singlet oksijen (O_2) gibi aktif oksijen biçimleri meydana gelir. Radyasyon, ağır metaller, bazı gazlar, herbisitler, pestisitler ve birçok ilaç da oksidatif stresi arttırmaktadır. Oksidatif stres metabolizmanın normal işleyişi için gereken aktif O_2 -antioksidan dengesini aktif O_2 yönünde bozar. Yaşlanma, katarakt, kanser, iskemi (zayıf kan akışı), arteroskleroz gibi birçok hastalığın sebebi olarak aktif O_2 gösterilmektedir (Uylaşer ve İnce, 2008).

Üzüm ve şaraplardaki önemli antioksidanlar; fenol bileşikleri, salisilik asit, glutatyon, etanol ve dihidroksibenzoik asittir (DBA). Jackson (2008)'ın belirttiğine göre

şarapta bulunan, insan diyetinde önemli olan diğer antioksidanlar vitamin E ve C (tokoferol ve askorbik asit), β karoten ve selenyumdur. Bu vitaminler metabolik olaylar sonunda meydana gelen aktif oksijenlerin temizlenmesini sağlarlar (Uylaşer ve İnce, 2008).

1.2.1.1. Fenoliklerin antioksidan etkileri

Şarap fenolikleri yalnızca şarabın korunmasında değil, ayrıca insan vücudunda da antioksidan olarak çalışırlar (Jackson, 2008). Şaraplarda toplam fenolik madde miktarı *in-vivo* antioksidan aktivitesiyle örtüşme (korelasyon) içindedir ancak bu yalnızca tek bir fenolik maddeye atfedilemez (Walzem, 2008).

Fenolik maddeler düşük yoğunluklu lipid (LDL) peroksidasyonunu sınırlayarak arterosklerozu (damar sertliği) başlangıç aşamasında engellerler. Bu etki lipoksijenazın inhibisyonu ve serbest oksijen radikallerinin etkisizleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Tanen alt birimleri olan kateşin ve epikateşinin diğer hücre bileşenlerini yükseltgenmeden korudukları bilinmektedir (Jackson, 2008).

Resveratrol neredeyse şaraba özgü bir antioksidandır. Fenolik bir bileşen olan resveratrol şarapta mantara karşı koruma ya da diğer streslere karşı üretilir. Diğer resveratrol kaynakları yaban mersini, yerfıstığı, bezelye, dut gibi bitkilerdir. Vitamin E ve askorbik asit gibi antioksidanlardan çok daha güçlü bir etkiye sahiptir. Resveratrol kan sistemine girerek 5-lipoksijenaz ve siklooksijenazın oluşum yollarını engelleyebilmektedir. Ayrıca sinirsel iletim, sinir hücrelerinin farklılaşması ve sinaptik elastiklik (kolay öğrenme) için gerekli proteinleri aktifleştirmektedir (Jackson, 2008).

Şaraptaki bir diğer güçlü antioksidanlar quersetin gibi flavonoller ve flavonoid tanen alt birimleridir. Flavonoidlerin serbest radikalleri doyurmak veya glutation gibi endojen antioksidanların miktarını arttırmak gibi birçok hareket yolu olduğunu görmekteyiz. Daha yüksek derişimlerde bulduklarından resveratrol'den daha etkili olabilmeleri mümkündür. Miktarları kabuk ile şıranın temas süresine bağlıdır (Jackson, 2008).

1.2.1.2. Etanolün antioksidan etkisi

Şarap hem alkol hem de antioksidanları bulundurması açısından içkiler arasında tektir. Çoğu sistemin aksine şarap antioksidanları, etanolü zehirsizleştirmek için vücut tarafından kullanılan bir yöntemle, vücuda girdiklerinde korunurlar. Karaciğerde etanol asetaldehite ve sonra asetata dönüştürülürken 2 adet NAD^+ (nikotinamid adenin dinükleotid), NADH 'a dönüşür. Bu NADH 'lar daha sonra kullanılan antioksidanları

indirgeyerek geri dönüşümlerine yardımcı olurlar ve NAD⁺'ya dönüşürler. Oluşan bu NAD⁺'lar ise tekrar etanolü zehirsizleştirmede kullanılırlar (Zoecklein ve ark., 1999).

Etanolün vücut metabolizmasını etkileyip hidrotirosol sentezini arttırdığı düşünülmektedir. Hidrotirosol zeytinyağında bilinen bir antioksidan fenoliktir. 0,35 mg hidrotirosol içeren bir kırmızı şarap tüketimi vücutta 1,7 mg hidrotirosol içeren zeytinyağını tüketmekten daha fazla hidrotirosol artışına neden olmaktadır (Jackson, 2008).

1.2.1.3. Salisilik asit ve Dihidroksibenzoik asitler

Salisilik asit (SSA) ve Dihidroksibenzoik asit (DBA) gibi şarap antioksidanları ateş düşürücü ve ağrı kesici etkilere sahiptir. Fitoaleksin resveratrol, düşük yoğunluklu protein yükseltgenmesini engelleyebilen, yeni tanımlanmış bir şarap bileşenidir. Benzer bir etkiye bir yüzyılı aşkın bir süredir bilinen, şarap ve üzümde resveratrol'den daha büyük miktarlarda bulunan, SSA ile onun metabolitleri gentisik asit ve 2,3DBA'nin de sahip oldukları bilinmektedir. Ancak yalnızca miktarın biyolojik aktiviteyi açıklamada yeterli olmadığı da belirtilmelidir (Zoecklein ve ark., 1999).

SSA'nın ağrı düşürücü ve ateş kesici özelliklerinin yanı sıra pıhtı eritebilme özelliğinden de ilaçlarda yararlanılmaktadır. SSA insandaki viral ve bakteriyel bulaşmalara karşı koruma sağlamaktadır. Aspirin vücuda alındığında kısa sürede asetilini kaybeder ve salisilik aside dönüşür. Salisilik asit kan plazmasında aspirinden daha uzun süre kalır. Bu sebeple aspirine atfedilen birçok özelliği salisilik asit oluşturmaktadır denilebilir (Zoecklein ve ark., 1999).

Beyaz ve kırmızı şaraplarda SSA miktarları sırasıyla 11,0 ve 18,5 mg/L'dir; 2,5DBA miktarları 22,0 ve 28,5 mg/L; 2,3DBA 21,0 ve 26,5 mg/L olarak bulunmuştur. SSA'nın şaraplardaki miktarını üzümün cinsi, asmanın sağlığı, işlem sürecinde uygulanan yöntemler (sıcaklık, kabukla temas süresi, tahta fıçıda eskitme gibi) etkilemektedir (Zoecklein ve ark., 1999).

1.2.2. Üzüm ve şaraplarda fenol bileşikleri

Fenolik bileşikler benzen halkası içeren organik maddelerdir. Yaygın olarak polifenol ismi de kullanılmaktadır (Sincar, 2010). Bitkilerin ikincil metabolizma ürünleri olarak tanımlanan fenol bileşiklerinin bitkileri çeşitli zararlılardan koruma görevlerinin olduğu düşünülmektedir (Nizamhoğlu ve Nas, 2010). Fenol (hidroksibenzen) molekülü temelli bileşikler, başlıca pigmentler ve tanen yapıları olmak üzere, şarap yapımında

önemli görevler üstlenirler. Üzüm ve şaraplarda yüzlerce fenol bileşiği tanımlanmıştır. Bu bileşikler fenolikler olarak da adlandırılmakla birlikte eski literatürde tanenler diye geçmekteydiler (Hornsey, 2007).

Fenolik maddeler üzüm ve şarapların kalite ve karakteristikleri bakımından önemlidir. Bu maddeler üzüm ve şaraplardaki kırmızı pigmentleri, kahverengilik oluşturan maddeleri, buruk aroma ve bilinen acı tat maddelerini içerir. Bazıları çok kolay oksidasyona uğrar ve tepkimeye girer (Boulton ve ark., 1999). Proteinlerle birleşerek tortu oluşumuna neden olurlar ve berraklığı olumsuz etkilerler. Gıdalardaki miktarları değişiklik gösterdiğinden saflık kontrolünde kullanılırlar (Uylaşer ve İnce, 2008). Fenollerin üzümlerdeki nitelikleri genetik olarak belirlenir. Üzüm çeşitleri fenollerin nitelik ve nicelikleri bakımından farklılıklar gösterir. Bağ bozumu zamanı ve yer farklılıkları da nicelik olarak önemli farklara sebep olur. Bir şarap üreticisini üzümdeki fenolik maddelerden; fenolik asitler, flavonoidler ve tanen polimerleri ilgilendirir (Boulton ve ark., 1999).

Üzüm ve şaraplardaki fenol bileşenleri dört ana grup altında toplanmaktadır: fenolik asitler, flavonoidler, antosiyaninler ve tanenler. Üzümlerde 1610–10850 mg/kg, şaraplarda ise 748–1200 mg/L civarlarında olan fenol bileşiklerinin miktarları pek çok araştırmanın konusu olmuştur ve olmaktadır (Kelebek, 2009). Şaraplardaki toplam fenol miktarı meyvedekinden düşüktür. Geleneksel mayalanma yöntemleri ile en fazla % 60'lık bir ekstraksiyon sağlanabilmektedir. Ancak mikrobiyel aktivite bazı fenollerin miktarının artmasına yardımcı olabilir. Ayrıca tahta fiçilerde mayalanma ya da olgunlaştırma şarap için yeni fenol kaynakları oluşturmaktadır (Zoecklein ve ark., 1999).

1.2.2.1. Üzüm ve şarap fenol bileşiklerinin sınıflandırılması

Fenol bileşikleri kimyasal açıdan gruplandırıldıklarında ikiye ayrılırlar: flavonoidler (antosiyaninler, flavan-3-ol monomeri ve polimerleri, flavan-3,4-dioller ve flavonoller) ve non-flavonoidler (hidroksisinamik asit, hidroksibenzoik asit ve türevleri).

Vitis vinifera'dan elde edilen bir nektarda bulunan başlıca flavonoidler: antosiyaninler, flavan-3-oller; non-flavonoidler ise stilbenler (resveratrol) ve gallik asittir. Flavan-3-oller, oligomerik ve polimerik prosiyanidinlerle (yoğunlaşmış tanenler) birlikte şarapta toplam fenolik maddelerin % 25-50'si kadar bulunurlar. Flavan-3-oller ve non-flavonoller renksizken antosiyaninler şaraba rengini kazandırır. Ancak şarabın yıllanması boyunca antosiyaninler ile non-flavonoidler ve flavan-3-oller arasında oluşan kimyasal etkileşimler şarap renginin kararlı olmasını sağlayan yan pigmentleri oluşturur.

Yıllanma boyunca şarabın tadını, aromasını kaybetmemesi için yan pigmentlerin oluşumu önemlidir (Walzem, 2008).

1.2.2.1.1. Non-Flavonoidler (fenolik asitler)

Non-flavonoidler düşük molekül ağırlıklı fenolik asitlerdir. Üzümde çoğunlukla esterler ya da glukoasitler halinde yer alırlar. Bu bileşikler meyve hücrelerinin kofullarında bulunur (Hornsey, 2007). Meyve suyunun bileşimi çoğunlukla non-flavonoidlerden oluşmaktadır (Zoecklein ve ark., 1999).

Fenolik asitler hidroksisinamatlar ve hidroksibenzoatlar olmak üzere iki ana alt gruba ayrılır. Üzümde bulunan önemli hidroksisinamatlar; kafeik, kumarik ve ferülik asitlerin türevleridir. Başlıca üzümün kolayca sıkılan suyunda bulunurlar. Kırmızı ve beyaz şarapta hemen hemen aynı miktarlardadırlar. Üzümdeki esas halleri tartarik asit esterleridir: kaftarik, kutarik ve fertarik asit. Tüm oksidatif ve hidrolitik kayıplar göz ardı edildiğinde üzümde sırasıyla 150, 20, 1 mg/L miktarlarında bulunurlar. Hidroksisinamatlar indirgenemez en küçük fenoller olmaları ve özellikle beyaz şaraba, polifenoloksidaz (PPO) için substrat olarak, istenilen altın rengini kazandırmaları ile önemlidir (Boulton ve ark., 1999).

Hidroksibenzoik asitler ve diğer küçük fenoller başlıca indirgenme ürünleridir (Boulton ve ark., 1999). Hidroksibenzoik asitlerin en önemlileri protokateşinik asit (3,4-dihidroksibenzoik asit), sirinjik asit (3,4,5-trihidroksibenzoik asit), salisilik asit (2-hidroksibenzoik asit) ve gentisik (2,5-dihidroksibenzoik asit) asitlerdir (Hornsey, 2007). Boulton ve arkadaşları (1999), gallik asidin de önemli bir hidroksibenzoik asit olduğunu belirtmiştir. Lee ve Tarara (2010)'da belirtildiği üzere hidroksibenzoik asitler grubuna dahil diğer önemli bileşikler stilbenlerdir (resveratrol, piseid). Benzoik asitlerin miktarları kırmızı şaraplarda 50-100 mg/L, beyaz şaraplarda 1-5 mg/L'dir (Zoecklein ve ark., 1999).

1.2.2.1.2. Flavonoidler

Flavonoidler şaraptaki birçok yapıyı oluştururlar ve şarabın renginden sorumludurlar. Üzümün çekirdek, kabuk ve meyve etinde bulunurlar. Flavonoidlerin taban yapısı (aglikon), piran halkasıyla bağlı iki aromatik halka içerir. Flavonoidler serbest ya da diğer flavonoidler, non-flavonoidler ve şekerlerle polimerize halde bulunurlar. Non-flavonoid ve şeker esterleri sırasıyla açıl ve glikositler olarak tanımlanır (Zoecklein ve ark., 1999).

Polimerik flavonoidler şarap yapımının tüm aşamalarında toplam fenolik miktarın en büyük bölümünü oluştururlar. Kateşin ve lökoantosiyanın flavonoidlerinin

polimerizasyonundan prosiyanidinler oluşur. Prosiyanidinlerin en tanınmış fonksiyonel bölümü yoğun tanenlerdir. Oksidatif ya da non-oksidatif polimerizasyondan sırasıyla tanenler ve yoğun tanenler oluşmaktadır. Daha yüksek polimerizasyon aşamalarında ise çökmeler gözlenir (Zoecklein ve ark., 1999).

Flavonoidler üzümdeki toplam fenol miktarının % 85 gibi büyük bir kısmını oluştururlar. Çeşide göre değişmekle birlikte nektarda çok düşük, çekirdekte biraz daha yüksek ve kabuk kısmında en yüksek miktarda bulunurlar (Boulton ve ark 1999).

1.2.2.1.2.1. Kompleks fenoller (tanenler)

Tanenler fenollerin polimerleşmesiyle meydana gelirler ve pek çok farklı yapılanma gösterirler. Tanenler fito-proteinler ve diğer bitkisel polimerler ile kararlı yapılar oluşturabilirler. Ancak bunun için yeterince büyük olmaları gerekmektedir. Monomerik birimlerinin doğasına göre hidrolizlenebilir ya da gallik tanenler; yoğun ya da kateşin tanenler olarak ayrılırlar (Hornsey, 2007).

Hidrolizlenebilir tanenler non-flavonoidlerden oluşur. Esterler halinde ve hidrolizlenebilirlerdir (Zoecklein ve ark., 1999). Gallotanenler ve ellajitanenler glikoz grupları içeren, hidrolizlenebilir tanenlerdendir, hidrolize halleri sırasıyla gallik asit ve ellajik asit olarak adlandırılır. Üzüm tarafından sentezlenmezler (Hornsey, 2007).

Yoğun tanenler prosiyanidinler olarak da bilinirler. Kolaylıkla hidrolize olmaz ya da bozulmazlar. Şarap taneni çoğunlukla lökosiyanidin ve kateşin polimerlerini içerir (Zoecklein ve ark., 1999). Yoğun tanenler üzüm tarafından üretilir ve kateşin polimerleridir (Hornsey, 2007).

Yıllandırma sırasında oksidasyonları ve proteinler ile çökmeleri nedeniyle tanen miktarı düşer. Tanenler fiziksel kararlılık üzerinde rol oynar. Yüksek pH ve yüksek tanen derişiminin olduğu durumlarda, havayla temas halinde, demir tanenle birleşerek koloidal kararsızlık yaratan ferrik tannatı oluşturur. Yüksek miktarda protein olduğu durumda ise tanenler proteinlerle birleşip çökerek kararsızlığa neden olurlar (Zoecklein ve ark., 1999).

1.2.2.1.2.2. Antosiyanidinler/Antosiyaninler

Antosiyaninler; flavonoid antosiyanidinlerin glikositleri ya da 2-fenilbenzopirilyum'un (flavilyum katyonu) polihidroksi ve polimetoksi türevleri olarak tanımlanırlar (Hornsey, 2007).

Kırmızı üzümlerin rengi bitki pigmentlerinden geniş bir grup olan antosiyaninlere atfedilmiştir (Zoecklein ve ark., 1999). Hemen tüm koyu kırmızı şarap türlerinde malvidin-

3-glukosit % 40 ya da daha fazla bir miktarda bulunan bir antosiyanindir. *Vitis rupestris* soyundan gelen ve renk verici olarak kullanılan Alicante Boushet (Alicante B.) ile Rubiret 3,5-diglukosit pigmentleri içerirler (Boulton ve ark., 1999).

Asit hidrolizi ile antosiyaninlerin bir veya daha fazla şeker ve bir antosiyanidinden (aglikon, flavilyum katyonu da denir) oluştukları görülmüştür (Zoecklein ve ark., 1999). Antosiyanidinler çok kararsızdır. Bu yüzden şekerlerle birleşerek daha kararlı, çözünebilir ve renk verici hale gelirler (Hornsey, 2007). Bu pigmentlerin renkleri ve renklerinin kararlılığı; pH, metalik katyonların varlığı, sıcaklık, polimerizasyon ve SO₂ derişimine bağlıdır. Antosiyanidinler tanenlerle birleşerek kırmızı renkli ikililer oluştururlar. Renk kararlılığı için en uygun antosiyanin/tanen oranı 1:10 civarındadır. Serbest antosiyaninlerin miktarı fazla olduğunda renk kırmızıdan sarıya kadar değişim gösterir. Oran düşük olduğunda ise kırmızı renk pembeden turuncumsu kahverengine kadar değişecektir. SO₂ ise antosiyanidinin tanenle bağ yapan konumunu zapt ederek polimerizasyonu engeller ve renk açılmasına neden olur (Zoecklein ve ark., 1999).

Antosiyaninler mayalanmanın 4-5'inci günlerinde şıraya geçerler. Mayalanmanın ilerleyen günlerinde antosiyanin miktarı ve renk yoğunluğunda düşme gözlemlenirken şıraya geçen fenolik miktarda artış oluşur. Bunun nedeniyle ilgili birçok kuram ortaya atılmıştır. Somers ve Evans antosiyaninlerdeki düşüşe artan etanol miktarının sebep olduğunu öne sürmüştür. Ayrıca mayalanmada oluşan güçlü indirgen ortam da serbest antosiyaninlerin renksiz flavenlere dönüşmesine neden olmaktadır (Zoecklein ve ark., 1999).

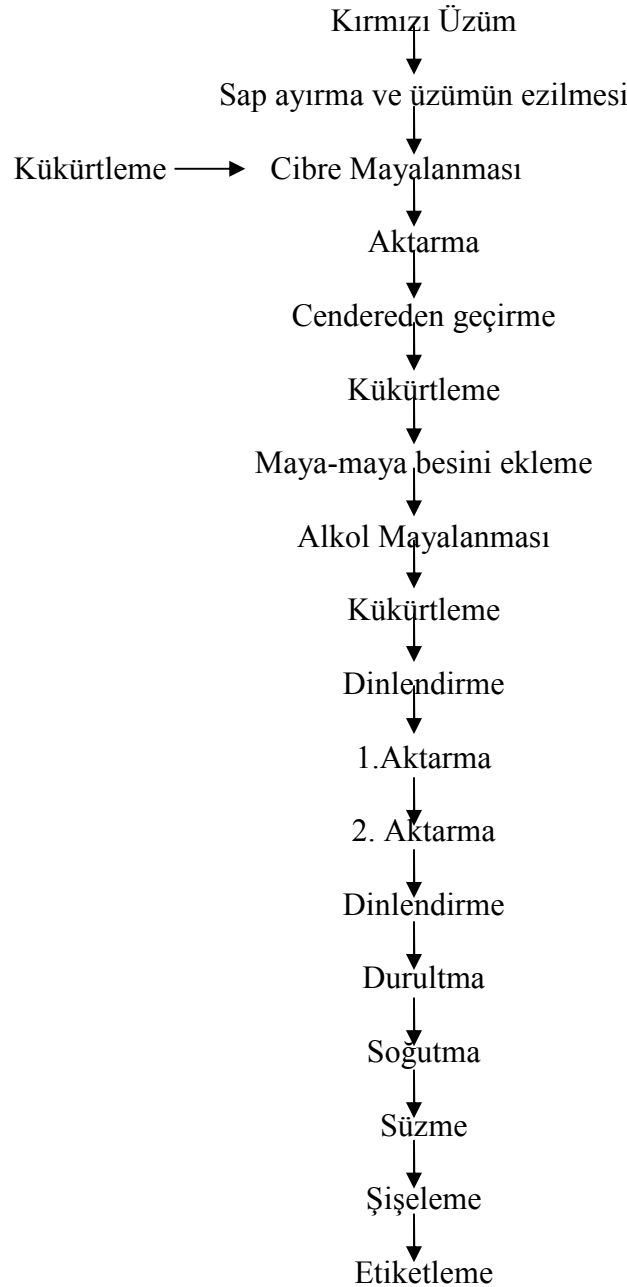
1.3. Şarap Yapım Aşamaları

Alkollü içkiler arasında tarihi en eski olan ve önceleri yalnızca tanrılara sunulan şarabın üretimi Mezopotamya Medeniyetleri döneminde başlamıştır. Daha sonra Eski Mısır, Anadolu ve Yunan Medeniyetlerinde geliştirilmiştir (Gürbüz, 2003).

Şaraplar renklerine göre beyaz, pembe ve kırmızı olmak üzere üçe ayrılır (Güven, 2008). Bu çalışmada altı farklı kırmızı üzüm çeşidi ve bunlardan yapılan şaraplar incelendiği için burada yalnızca sek kırmızı şarap yapım aşamaları incelenmiştir. Şekil 1.2'de kırmızı şarap yapım aşamaları bir şema halinde özetlenmiştir (Canbaş, 1992; Ergönül, 2006; Güven, 2008).

Üzümler şarap fabrikasına geldiklerinde sap-çöp ayırma makinesinden geçirilerek sap ve çöplerinden ayrılırlar ve elde edilen cibre, pompalarla cibre mayalanmasının gerçekleşeceği tanklara aktarılır (Şahin ve ark., 1995). Üzümlerdeki sap-çöp aşırı miktarda

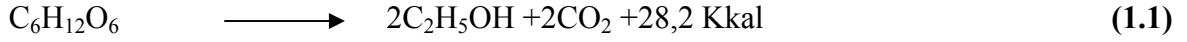
fenolik madde içermekte şarabı acı ve buruk bir hale getirmektedir ayrıca bunlardan şaraba yeşil ot kokusu da geçebilmektedir. Bu sebeplerle ayrılmaları şarttır. Daha sonra makinenin valsleri arasında üzüm taneleri parçalanır (Güven, 2008). Böylece şıra üzümün tanen, renk maddeleri ve azotlu maddelerce zengin kabuk kısmı ile temas halinde kalıp, bunların şıraya geçmesi mümkün olur (Canbaş, 1992).



Şekil 1.2. Kırmızı şarap üretim aşamaları (Canbaş, 1992; Ergönül, 2006; Güven, 2008).

Kırmızı şarap üretiminde beyaz şaraptan farklı olarak, sıkma işleminden önce gerçekleştirilen, kabuklar ile temas halindeki mayalanmaya cibre mayalanması denir

(Canbaş, 1992). Mayalanma sırasında üzümdeki şeker, şarap mayalarının kullanımı sonucunda alkole dönüşür. Alkol mayalanması sonucunda etil alkol ve CO₂ dışında gliserin, asetaldehit, asetik asit, yüksek alkoller gibi yan ürünler de ortaya çıkmaktadır. Mayalanmanın denklemi aşağıdaki gibidir (Güven, 2008).



Teorik olarak 100 g glikozdan 51,1 g etil alkol 48,9 g CO₂ oluşmaktadır. Pratikte oluşan yan ürünler ve mayanın besin olarak kullandığı kısım çıkarıldığında üretilen etil alkol miktarı 46,5–47,0 g civarlarındadır (Güven, 2008).

Cibre mayalanması genellikle ağzı açık tanklarda gerçekleştirilir. Mayalanma sırasında oluşan CO₂ üzüm kabuklarını sıranın üst kısmına kaydırır. Bu cibre şapkası olarak adlandırılır (Şahin ve ark., 1995). Şapka hava ile temas ettiğinden asetik asit bakterileri gelişebilir ayrıca mayalar daha çok şapkada olduğundan mayalanma düzenli gerçekleşmeyebilir. Bu sebeplerle maya sıra alttan üste aktararak ya da sık sık üstten şıraya daldırılarak kırılmalıdır. Burada yapılan aktarma ile sıvı katı kısımlar arasındaki madde değişimi hızlanır ve mayaların ihtiyaç duyduğu O₂ ortama sağlanıp SO₂'nin H₂S'e dönüşmesi engellenir (Canbaş, 1992).

Cibre mayalanmasında litreye 50 mg SO₂ ve gerek görülürse maya ilave edilir (Şahin ve ark., 1995). Cibre mayalanması 4–7 gün sürmektedir (Güven, 2008). Canbaş (1992)'ın belirttiğine göre cibre mayalanması süresi çabuk tüketilecek şaraplarda 2-3 gün, dinlendirilecek kalite şaraplar için 6-8 gün, uzun süre dinlendirilecek şaraplar için 14-21 gündür. Cibre mayalanmasının yürütülmesi için gereken en uygun sıcaklık aralığı ise 28–30 °C'lerdir (Canbaş, 1992).

Yoğunluk değeri 1,010-1,015 veya üzerinde iken cibre ile sıranın ayrılması gerçekleştirilir. Önce kendi halindeki sıra alınır, daha sonra bol miktarda şarap içeren sıra cendereden (pres) geçirilerek sıkılır (Canbaş, 1992). Cendereden geçirildikten sonra şarabı kükürtleme işlemi tekrarlanır. Cibre mayalanmasından sonra farklı bir tanka alınan şarap burada mayalanmaya devam eder. Gerek görüldüğünde maya ya da maya besini ilavesi yapılabilir. Mayalanmanın tamamen bitmesi ise 20 günü bulmaktadır.

Mayalanma sonrasında maya ve diğer tortu maddeleri dibe çöker. Şarabın uzun süre bu maddelerle beklemesi koku ve tadını olumsuz etkiler. Bunlardan kurtulmak için şaraba aktarma uygulanır. Sek şaraplarda genellikle 2 aktarma uygulanmaktadır. Genç şaraba uygulanan birinci aktarmada şarap havalandırılarak çözünür durumdaki bazı maddeler

oksijen ile temas ederek çözünmez hale geçerler ve çökelti oluştururlar. Bundan sonraki aktarmada bu tortudan kurtulmak amaçlanmaktadır. Birinci aktarma mayalanma bitiminden 1-2 ay sonra, ikinci aktarma ise birinci aktarmadan 1-2 ay sonra yapılmaktadır (Güven 2008).

Aktarmalar sonrasında şarap dinlenmeye bırakılır. Şaraba şişeleme öncesinde soğutma, durultma ve süzme işlemleri uygulanır.

Bu araştırmada şarap yapım aşamalarından; cibre mayalanması bitişi, mayalanma bitişi ve birinci aktarmada sonrasında, belirlenen üzüm çeşitlerinin şarapları üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

BÖLÜM 2**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

Canlı organizmalarda etanolün HDL (yüksek yoğunluklu lipoprotein) kolesterol seviyesini yükselttiği, trombosit pıhtılaşmasını engellediği ve sistemik iltihabı azalttığı Walzem (2008)'in araştırmasında yer almaktadır. Aynı şekilde şarap fenoliklerinin de etanolden bağımsız olarak antioksidan koruyucu, trombosit pıhtılaşmasını, sistemik iltihabı engelleyici ve damar genişletici roller üstlendiği de bu çalışmada belirtilmiştir.

Şarabın kalp sağlığına olan faydaları deneysel olmaktan çok epidemiyolojiktir. Düzenli alkol tüketimiyle kalp hastalıkları riskinin % 30 düştüğü görülmüştür. Muhtelif çalışmalarda şarabın diyabete karşı olumlu etkileri saptanmıştır (Das, 2009). Das (2009) tarafından yapılan araştırma sonucunda, şarabın sağladığı kardiyovasküler korumanın yalnızca alkolden kaynaklanmadığı, fenolik maddelerden kırmızı şarapta bulunan resveratrol ve beyaz şarapta bulunan tirosol/hidroksitirosolün de bunda önemli bir rolü olduğu belirtilmiştir.

2.1. Kırmızı ve beyaz şarapların fenol içerikleri

Şaraplar alkol ve fitokimyasal içerikleri ve bileşimleri bakımından farklılıklar gösterirler (Walzem, 2008). Yukarıda da belirtildiği gibi bunda özellikle üretildiği üzümün cinsi önemli rol oynamaktadır.

Kırmızı ve beyaz üzümlerden yapılan şaraplar gerek işleme teknikleri gerekse içerikleri bakımından farklılaşırlar. Kırmızı şarap, beyaz şaraba nazaran daha çok polifenol içerir. Beyaz şarapta kırmızı ve mavi bitkisel pigmentler olan antosiyaninler bulunmaz (Walzem, 2008).

Aşağıda Çizelge 2.1'de taze ve yıllanmış, kırmızı ve beyaz şaraplarda fenol bileşenlerinin miktarları verilmiştir. Kırmızı şarap toplam fenol miktarları taze ve yıllanmış şarap için beyaz şarabın 6–8 katı kadar fazladır. Beyaz şarapta flavonollere rastlanmamaktadır. Hidrolizlenebilen tanenlerin ortaya çıkıp çıkmamasına göre ise yıllanmış şaraplarda fenolik madde miktarı taze şaraba göre çok ya da azdır denilebilir (Jackson, 2008).

Çizelge 2.1. *Vitis vinifera*'dan yapılan tipik sofr şarabında tüm fenol bileşimi GAE mg/L cinsinden (Jackson, 2008)

Fenol sınıfı	Beyaz Şarap		Kırmızı Şarap	
	Taze	Yıllanmış	Taze	Yıllanmış
Toplam non-flavonoidler	175	160-260	235	240-500
Sinamatlar,türevleri	154	130	165	150
Az uçucu benzen, türevleri	10	15	50	60
Tirosol	10	10	15	15
Uçucu fenoller	1	5	5	15
Hidrolizlenebilen tanenler	0	0-100	0	0-260
Makromoleküler kompleksler				
Protein-tanen	10	5	5	10
Toplam flavonoidler	30	25	1060	705
Kateşinler	25	15	200	150
Flavonoller	tr.	tr.	50	10
Antosiyaninler	0	0	200	20
Çözünür tanenler, türevleri	5	10	550	450
Diğer flavonoidler, türevleri	?	?	60?	75?
Toplam fenol	215	190-290	1300	955-1215

Fenol bileşikleri üzümün kabuk, çekirdek ve meyve etinde yer almaktadır. Kırmızı üzümde toplam fenol bileşiklerinin % 33'ü kabuklarda, % 4,1'i meyve etinde ve % 62,6'sı çekirdekte bulunmaktadır (Kelebek, 2009). Çizelge 2.2'de *Vitis vinifera* türünün kırmızı ve beyaz çeşitlerinde üzümün farklı bölümlerindeki fenolik bileşiklerin miktarları verilmiştir. Her iki renk üzümde de toplam fenolik maddenin en büyük kısmı çekirdekte toplanmıştır. Bunu sırasıyla kabuk ve meyve suyu ve meyve eti takip etmektedir (Zoecklein ve ark., 1999).

Çizelge 2.2. *Vitis vinifera*'da toplam fenol miktarları GAE mg/kg cinsinden (Zoecklein ve ark., 1999)

Bileşen	Kırmızı Üzümler	Beyaz Üzümler
Kabuk	1.859	904
Meyve eti	41	35
Meyve suyu	206	176
Çekirdek	3.525	2.778
Toplam	5.631	3.893

2.2. Şaraplarda fenol miktarını etkileyen faktörler

Üzümelerde fenol bileşikleri miktarını etkileyen faktörler; üzüm çeşidi, üzümün olgunluk durumu, yetiştiği yörenin iklim koşulları olarak sıralanabilir. Tane iriliği, kabuk kalınlığı, çekirdek sayısı gibi üzüm özelliklerinin de fenol bileşenlerinin miktarını etkilediği bilinmektedir. Üzümün kalitesi ile şarap kalitesi arasında güçlü bir ilişki bulunmaktadır. Belli yöre ve iklim koşullarında yetişen bir üzüm türünden ne kalitede şarap elde edileceği üzüm özellikleri analiz edilerek saptanabilir. Ancak işleme yönteminin de şarap kalitesi üzerinde etkisi vardır (Sincar, 2010).

Şaraplarda bulunan fenol bileşiklerinin miktarını ise; bu bileşiklerin üzümdeki derişimi, uygulanan şarap yapım yöntemleri, kabuk ve çekirdek temas süresi ve sıcaklığı, mayalanma sıcaklığı, etanol derişimi, cendere basıncı, olgunlaşma süresince oluşan değişimler etkilemektedir (Uylaşer ve İnce, 2008). Şarapta renk değişim hızını; fenol bileşim ve derişimi, oksijen ve SO₂ seviyeleri, mayalanma ve saklama sıcaklıkları, pH ve metal derişimi gibi faktörler etkilemektedir. Aşağıdaki Çizelge 2.3'te çeşitli üzümlerden üretilen şaraplarda bulunan fenolik bileşen miktarları GAE mg/L cinsinden belirtilmiştir. Çizelgede üzüm çeşitlerindeki farklılığın fenol miktarını nasıl değiştirdiği görülmektedir. Refosko cinsinden üretilen şaraplarda fenol miktarı 2.300 mg/L olarak bulunurken, Pinot Noir cinsinden üretilen şaraplarla arasında 1.000 mg/L'lik bir fark oluşmaktadır (Zoecklein ve ark., 1999).

Çizelge 2.3. Çeşitli üzümlerden üretilen şarapların ortalama fenol içerikleri GAE mg/L cinsinden (Zoecklein ve ark., 1999)

Çeşit	Fenol miktarı
<i>Refosko</i>	2.300
<i>Cabernet Sauvignon</i>	1.520
<i>Petite Sirah</i>	2.120
<i>Zinfandel</i>	1.380
<i>Pinot Noir</i>	1.300

Üzümler *Botrytis*, *Aspergillus* ve *Penicillium* gibi oksidatif enzimleri çok olan küfler tarafından bozulurlar. Bu küflü üzümler ayrılmadığında fenolik maddelerin yükseltgenmelerine sebep olurlar. Sonuçta kırmızı şarapta esmerleşme ya da kahverengilik; beyaz şaraplarda ise sarı renk oluşumu gözlenir (Zoecklein ve ark., 1999).

Sülfür dioksit şaraptaki renk değişimini fenoloksidaz enziminin etkisini durdurarak önemli bir şekilde etkiler. Küflerden zarar gören üzümlerde meydana gelen oksidatif enzimler için sınırlı bir engelleyici etkiye sahiptir (Zoecklein ve ark., 1999).

Aşağıda Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'te sırasıyla bir Pinot Noir ve tipik bir *Vitis Vinifera* kırmızı şaraplarındaki fenolik miktarlara yer verilmiştir. Çizelge 2.4'e göre şarapta litrede en fazla monomerik antosiyaninler, malvidin-3-glikositler bulunmakta ve bunları prosiyanidinler takip etmektedir. Çizelge 2.5'te ise litrede toplam 200 mg non-flavonoid ve bunun 6 katı yani 1200 mg flavonoid saptanmıştır (Hornsey, 2007; Zoecklein ve ark., 1999).

Çizelge 2.4. Şarap yapımı sonunda bir Pinot Noir şarabındaki fenolik içerikler (Hornsey, 2007)

Fenolik Bileşik	Miktar (mg/L)
Gallik asit (3,4,5-trihidroksi-benzoik asit)	6,6 21,8
Kateşin (trans-flavan-3-ol)	13,0
Epi-kateşin (cis-flavan-3-ol)	36,4
Prosiyanidinler	8,8
Kaftarik asit (kaffeoil-tartaric asit)	<2,0
Kuersetin-3- glikosit	0,4
Kuersetin(flavonol)	52,8
Malvidin-3-glikosit	61,5
Monomerik antosiyaninler	0,0
Polimerik antosiyaninler	

Çizelge 2.5. Tipik bir *Vitis vinifera* kırmızı şarabındaki fenolik miktarlar (Zoecklein ve ark., 1999)

Fenol Tipi	Derişim (mg/L)
Non-flavonoidler	200
Flavonoidler	1200
Antosiyaninler	150
Yoğun tanenler	750
Diğer flavonoidler	250
Flavonoller	50

Kırmızı üzüm türleri farklı antosiyanin çeşitleri ve bunların birbirlerine olan oranları ile birbirinden ayrılabilir ve gruplandırılabilirler. Bu bileşiklerin kimyasal yapıları oldukça karmaşıktır ve ortam pH'sinin renk yoğunluğu üzerinde büyük etkisi vardır. Reaktiflikleri, konsantrasyona ve diğer renksiz bileşiklerle ilişkilerine bağlı renk değişimleri ve polimerizasyon, analiz sonuçlarını etkilemesine karşın toplam pigment miktarı; malvidin-3-glukosit cinsinden

Cabernet S. için 1000 mg/kg, Alicante B. için 5000 mg/kg, pembe türler için 10 mg/kg ve beyaz türler için sıfır bulunmuştur (Boulton ve ark., 1999).

2.3. Şarap üzerine yapılmış ilgili çalışmalar

Bazı çok tüketilen gıdalarda toplam antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde miktarları sırasıyla ABTS* (2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonik asit) radikal yakalama ve Folin-Ciocalteu yöntemleriyle saptanmış ve sonuçlar Çizelge 2.6'da verilmiştir. Çizelgede sıvı gıdalar incelendiğinde kırmızı şarap 5,30 mM (mmol/L) antioksidan aktivitesi ile pekmezden (6,78 mM) hemen sonra gelmektedir. Kırmızı şarabın toplam fenol miktarı 2003 mg/L ile pekmez ve Türk kahvesinden düşük, siyah çay ve mor havuç suyundan yüksektir. Katı gıda maddelerinde ise, kırmızı üzüm toplam fenol ve antioksidan aktivitesi bakımından kuru siyah erik ve kuru üzümün gerisindedir. Çizelgede ayrıca TAK/TFM (toplam antioksidan kapasite/toplam fenolik madde) oranları da verilmiştir. Burada mor havuç suyunu kırmızı üzüm takip etmektedir. Buradan kırmızı üzümün daha çok fenol olmayan antioksidan maddeler içerdiği anlaşılmaktadır (Karakaya ve ark., 2010).

Çizelge 2.6. Sık tüketilen bazı gıdalarda TAK ve TFM miktarları (Karakaya ve ark., 2010)

<i>Gıdalar</i>	<i>TAK (mM)</i>	<i>TFM^{ab} mg/L, mg/kg</i>	<i>TAK/TFM *10³</i>
Kırmızı Şarap	5,30	2003 ± 66	2,6
Türk Kahvesi	4,88	2389 ± 350	2,0
Siyah Çay	4,44	1492 ± 191	3,0
Mor Havuç Suyu	2,67	777 ± 119	3,5
Pekmez	6,78	4162 ± 490	1,6
Kırmızı Üzüm	6,84	2206 ± 612	3,1
Üzüm	2,75	1580 ± 371	1,7
Kuru Üzüm	8,62	3994 ± 576	1,2
Kiraz	1,65	1054 ± 270	1,6
Kırmızıbiber salçası	2,19	1476 ± 408	1,5
Taze siyah erik	2,67	1435 ± 406	1,9
Kuru siyah erik	8,08	3679 ± 566	2,2

^a: ortalama ±standart sapma

^b: toplam fenoller kateşin eşdeğeri olarak hesaplanmıştır

Holt ve ark. (2008) yaptığı araştırmada üzümün içerdiği toplam fenolik madde, tanen ve toplam antosiyanin miktarı ile şarabın bu maddeler bakımından içeriğinin arasında güçlü, değişmez bir bağlantı saptanamamıştır. Ayrıca bu maddelerin miktarı ile şarap kalitesi arasında

bir ilişki bulunamadığı belirtilmektedir. Şarap bileşenleri ve şarabın duyuşsal özellikleri arasındaki ilişki tek bir şarap bileşenine değil, birçok değişik bileşen ile bunlar arasındaki denge ve etkileşimlere bağlıdır.

13 farklı meyvenin kullanıldığı bir araştırma kırmızı ve beyaz şaraplar arasındaki farkların görülmesi açısından iyi bir örnektir. Sonuçlarına bakıldığında, Riesling üzümünden yapılan şaraplar 250 gallik asit eşdeğeri (GAE)/L ile en düşük fenol içeriğine sahipken Cabernet S. üzümünden üretilen şaraplar 2005 GAE/L ile Riesling şarabından 10 kat fazla fenol içeriğine ulaşmıştır. Bu çalışmada ayrıca koyu mavi meyvelerden (yaban mersini, kara kuşüzümü ort. 1646 GAE/L) üretilen şaraplarda daha açık renkli meyvelere (Chardoney üzümü, şeftali ort. 338 GAE/L) göre fenolik madde miktarlarında önemli derecede fark saptanmıştır (Walzem, 2008).

Negro ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada üzümün posa, çekirdek ve kabuk kısımlarındaki antioksidan kapasitesini ve toplam fenolik madde miktarlarını incelemiştir. Fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu yöntemiyle, antioksidan kapasitesi ise spektrofotometrik olarak β -karoten ağartma testi ile tayin edilmiştir. TFM çekirdek, posa ve kabukta sırasıyla 2,86; 1,40; 1,11 mg/mL olarak bulunmuştur. Çekirdek, posa ve kabuktan elde edilen 10 ppm'lik fenolik madde özütünde antioksidan aktivite sırasıyla % 25,12; % 20,21; % 11,75 olup kabuk ve çekirdeğin arasında % 14 gibi bir fark saptanmıştır. 160 ppm'lik çözeltilerde çekirdekte % 89,97; posada % 89,47; kabukta % 86,33 gibi yüksek antioksidan aktivite değerlerine ulaşılmıştır.

Kelebek ve ark. (2010) yaptıkları bir çalışmada Öküzgözü şarabının üretimine soğuk cibre mayalanması uygulamasının etkisini araştırmışlardır. Şarap yapımında 2008 yılının Elazığ yöresinin Öküzgözü üzümleri kullanılmıştır. Şaraplar geleneksel yöntemde 25 °C'de 12 gün, soğuk cibre mayalanması için 7 °C'de 5 gün cibre mayalanmasına bırakılmışlardır. Şıra, geleneksel şarap ve soğuk cibre mayalanması uygulamaları için pH, toplam asitlik, tanen, yoğunluk, alkol, kurumadde, indirgen şeker, renk tonu, renk yoğunluğu, toplam antosiyanin (HPLC analizi ile) analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 2.7'de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde soğuk cibre mayalanmasının tanen, toplam fenol indisi ve toplam antosiyanin miktarlarında artmaya sebep olduğu anlaşılmaktadır (Kelebek ve ark., 2010).

Çizelge 2.7. Şıra, geleneksel şarap ve soğuk cibre mayalanması uygulamalarına yapılan analizler (Kelebek ve ark., 2010)

Analizler	Şıra	Geleneksel	Soğuk C. May.
pH	3,20±0,02	3,42±0,07	3,56±0,05
Toplam asitlik me/L	86,3±1,20	61,6±1,23	59,1±0,85
Kurumadde g/L	-	24,9±0,50	25,5±0,37
Yoğunluk 20/20 °C	-	0,9921±0,01	0,9922±0,01
Alkol % v/v	-	12,7±0,25	12,9±0,19
İndirgen şeker g/L	220,9±5,72	2,6±0,05	2,8±0,04
Renk yoğunluğu (A420+A520+A620)	0,9±0,12	1,2±0,02	1,3±0,02
Renk tonu (A420/A520)	0,96±0,02	0,60±0,01	0,50±0,01
Tanen g/L	-	3,6±0,07	4,2±0,06
Toplam antosiyanin mg/L	78,70±2,46	243,62±4,87	284,15±4,10

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.

Ankara’da yetiştirilen, 2003 hasat dönemlerine ait Kalecik karası üzümünden mikrovinifikasyon ile 5 farklı yöntemle (klasik c.may. 26 °C - 5 gün; soğuk c.may. 15 °C - 1 gün, 26 °C - 4 gün; enzim uygulamalı c.may. 26 °C - 5 gün 3 g/L pektolitik enzim; uzun süreli c.may. 26 °C - 14 gün; sıcak c.may. 80 °C - 8 saat, 26 °C - 5 gün) ürettiği şaraplarda Anlı (2004) antioksidan kapasitesini (radoks kiti ile) belirlemeye çalışmıştır. Şaraplarda ayrıca alkol, toplam asitlik, pH, kuru özüt, toplam antosiyanin, renk yoğunluğu ve tonu ve tanen analizleri de yapılmıştır. Çizelge 2.8’deki sonuçlarda görüldüğü üzere toplam antosiyanin miktarı ve renk yoğunluğu değerleri en yüksek sıcak cibre mayalanması uygulamasındadır. Kuru özüt ve renk tonunun en yüksek olduğu uygulama soğuk cibre mayalanmasıdır. Ancak soğuk cibre mayalanması aynı zamanda antioksidan kapasitenin de en düşük olduğu uygulamadır (Anlı, 2004).

Çizelge 2.8. 5 farklı cibre mayalanması uygulaması ile üretilen Kalecik karası şaraplarına uygulanan analizlerin sonuçları (Anlı, 2004)

Analiz	Klasik c. may.	Soğuk c. may.	Enzim uygulamalı	Uzun süreli c. may.	Sıcak c. may.
Alkol % v/v	13,6	13,6	13,7	13,9	13,7
Kuru özüt	31,4	37,9	32,9	30,5	32,99
pH	3,62	3,64	3,65	3,62	3,61
Toplam asit g/L	3,7	3,8	3,7	3,8	3,7
Toplam antosiyenin mg/L	109	96	112	110	126
Renk yoğunluğu	1,13	1,08	1,19	1,10	1,39
Renk tonu	15,7	16,9	16,2	15,4	14,9
Tanen g/L	1,1	1,0	1,2	1,3	1,3
Antioksidan kapasite mmol/L	12,5	12,3	13,7	13,9	13,7

Aksoy (2010) Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde üretilmiş olan 2007 ve 2008 hasat dönemine ait Cabernet S., Merot, Şiraz, Kalecik karası Öküzgözü, Boğazkere, Kuntra, Karalahna, Papazkarası üzümlerinin şaraplarında bazı analizler yürütmüştür. pH analizi sonuçları 3,54 (Kuntra)-4,34 (Kalecik karası) arasında; toplam asitlik 3,6 (Kalecik karası)-8,1 (Şiraz) g/L arasında; toplam antosiyenin miktarı 15,30 (Kuntra)-170,07 (Cabernet S.) mg/L arasında; toplam fenol miktarı 1199 (Kalecik karası)-4285 (Karahahna) mg GAE/L arasında; tanen analizi sonuçları 1,3 (Kalecik karası)-4,23 (Cabernet S.) g/L arasında değerler almaktadır.

Üç farklı üzüm (Thomson, Flame ve Siyah çekirdeksiz) ve iki farklı şarap çeşidi (sülfite eklenmemiş Cabernet S. ve Petite Şiraz) ile çalışan Kanner ve ark. (1994) yüksek miktarda fenolik madde içeriği saptamışlardır. Şaraplarda TFM tayini için Folin-Ciocalteu prensibi uygulanmıştır. TFM içerikleri üzümlerde taze meyve ağırlığı üzerinden 260-930 mg/kg arasında değişmektedir; şaraplardan Cabernet S.de fenol içeriği 1800 mg/L, Petite Sirah'ta ise 3200 mg/L olarak bulunmuştur.

Yerel ve İtalyan marketlerinden temin edilen Romanya'nın Dobrogea, İtalya'nın Sicilya ve Compania bölgelerinde üretilen 9 kırmızı (1993-1996), 8 beyaz (1996-1998) şarap çeşidi üzerinde araştırma yapan Busuricu ve ark. (2008) TFM miktarını saptamak için Folin-Ciocalteu, antioksidan aktiviteyi saptamak için DMPD (N, N'- dimetil-p-fenilendiamin) yöntemlerini kullanmışlardır. Beyaz şaraplarda toplam fenol miktarı 240-445 ppm tannik asit; antioksidan aktivite 1,8-3,1 µg troloks eşdeğeri aralığında bulunmuştur. Kırmızı şaraplarda ise bu değerler sırasıyla 935-1920 ppm tannik asit; 5,8-10,2 µg troloks eşdeğeri aralığındadır.

Deryaoğlu ve ark. (1997) cibre mayalanması süresinin şaraplardaki fenol bileşikleri üzerine etkisini incelemek için Elazığ yöresinin Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerini kullanarak bir çalışma gerçekleştirmişlerdir (1997). Aşağıdaki Çizelge 2.9’da görüldüğü üzere fenol bileşiği miktarları her iki şarapta da cibre mayalanması süresinin artmasıyla artmaktadır. Boğazkere için 1 günde ulaşılan fenol bileşiği miktarına Öküzgözü üzümünde ancak 7. günde ulaşılabilmektedir. Antosiyanin miktarının da cibre mayalanması süresi uzadıkça arttığı görülmektedir.

Çizelge 2.9. Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarının bileşimine cibre mayalanması süresinin etkisi (Deryaoğlu ve ark., 1997)

Şarap çeşidi	Öküzgözü					Boğazkere				
	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
C. May. süresi (gün)	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
Şıranın öksele derecesi	32	10	3	0	0	76	48	33	16	8
Alkol % v/v	12,8	13,0	13,0	12,6	12,7	12,4	12,2	12,0	12,0	12,2
Toplam asit me/L	72	73	70	69	67	93	92	92	90	89
pH	3,60	3,62	3,65	3,68	3,7	3,38	3,38	3,38	3,35	3,40
Antosiyanin mg/L	268	303	324	382	397	247	291	336	355	342
Toplam fenol bileşiği	1,65	1,85	2,00	2,37	2,59	2,69	3,29	3,71	4,21	4,56
Renk yoğunluğu A420+A520	0,500	0,509	0,551	0,562	0,583	0,630	0,886	0,994	1,120	1,250
Renk tonu A420/A520	0,562	0,581	0,565	0,570	0,571	0,544	0,525	0,515	0,501	0,521

Fernandez-Pachon ve ark. (2004) güney İspanya’da çok tüketilen şaraplardan seçtikleri 16 kırmızı, 17 beyaz ve 9 pembe şarap çeşidi üzerinde yürüttükleri çalışmada antioksidan aktiviteyi belirlemek için ORAC (Oksijen Radikal Absorblama Kapasitesi) , ABTS, DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) ve DMPD yöntemlerini kullanmışlardır. Kırmızı şaraplarda ORAC ile 4181-12760 μ M, ABTS ile (15 dakika) 3,06-11,15 mM TEAC (Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite), DPPH ile 5,22-17,41 mM TEAC, DMPD ile 6,97-20,72 mM TEAC aralıklarında sonuçlar elde edilmiştir. Toplam fenolik madde ile yukarıdaki yöntemlerin örtüşmelerine (korelasyonlarına) bakıldığında yalnızca kırmızı şaraplar ve tüm şaraplar dikkate alındığında en yüksek örtüşme katsayısını (korelasyon katsayısı) sırasıyla 0,8237 ve 0,9769 ile DPPH yöntemi vermiştir.

Kondrashov ve ark. (2009) Çek Cumhuriyetinde çok tüketilen yabancı üretimi Merlot ve Cabernet S. kırmızı şaraplarındaki toplam fenolik madde (Folin-Ciocalteu ile) ve antioksidan kapasiteyi (TEAC ile) belirlemek için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. TAK ve TFM miktarları

Cabernet S. şaraplarında daha yüksek değerler almıştır. Merlot şaraplarında TAK ve TFM için en düşük-en yüksek değerler sırasıyla 7,5-11,2 troloks eşdeğeri mmol/L; 1447-2100 GAE mg/L iken Cabernet S. için en düşük-en yüksek değerler 7,7-16,6 troloks eşdeğeri mmol/L; 1453-2912 GAE mg/L olarak saptanmıştır. Yürütülen deneylerin sonucunda TAK ve TFM arasında yüksek bir olumlu örtüşme bulunmuştur.

Burns ve ark. (2000) 16 kırmızı şarap çeşidinin fenolik madde ve antioksidan kapasitesini saptamaya çalıştıkları deneylerde antioksidan kapasitesinin saptanmasında, Fremy'nin tuz radikallerinin indirgenmesine dayalı, ESR (Elektron Spin Rezonans) - bazlı antioksidan tayinini kullanmışlardır. Deneysel sonuçlarına göre antioksidan kapasitesi $4,13 \cdot 10^{21}$ – $9,29 \cdot 10^{21}$ indirgenen radikal/L aralığında değişmektedir. Ayrıca HPLC analiz yöntemi kullanılarak fenolik madde içeriği belirlenmiştir. Gallik asit miktarı Bulgar Cabernet S.sinde 416,6 µM ile Şili Merlot'unun (45,9 µM) hemen hemen on katıdır. HPLC ile toplam fenolik madde tayininde bulunan değerler 0,87–2,03 mM arasında değişmektedir. Toplam fenolik madde tayininde Folin-Ciocalteu kolorimetrik yöntemi kullanıldığında sonuçlar 6,47–18,6 mM GAE olarak bulunmuştur.

Kelebek (2009)'in, Denizli ve Elazığ illerinden alınan, Boğazkere ve Öküzgözü üzümlerinden üretilen şaraplardaki renkli ve renksiz fenol bileşiklerinin tayininde HPLC, tanımlanmasında ise HPLC-MS yöntemlerinden yararlanılmıştır. Çalışmanın sonucunda Denizli'den alınan Boğazkere şarabında fenol bileşikleri miktarı 2005–2006 yıllarına bağlı olarak 206,31–348,70 mg/L arasında değişirken fenolik bileşiklerin 62,09-100,9 mg/L'sini flavanoller, 137,05-236,10 mg/L'sini fenol asitleri ve 7,18-11,70 mg/L'sini flavonoller oluşturmaktadır. Elazığ'dan alınan Öküzgözü şaraplarında fenol bileşikleri miktarı 191,38–257,5 mg/L arasında değişirken fenolik bileşiklerin 54,0-71,40 mg/L'sini flavanoller, 132,90-179,50 mg/L'sini fenol asitleri ve 4,53-6,60 mg/L'sini flavonoller oluşturmaktadır. Denizli bölgesinin fenolik içerikleri daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca Kelebek'in çalışmasında 2006 yılındaki şarapların fenolik içeriklerinin 2005 yılına göre daha düşük olduğu da saptanmıştır.

Bartalome ve ark. (2004) 2000 yılı üzümlerinden 14 günlük cibre mayalanması sonucunda ürettikleri şaraplarda antioksidan kapasite ve toplam fenol ve antosiyanin miktarlarını incelemişlerdir. Üzüm çeşidi olarak Navara Enology Merkezinde (Pamplona, İspanya) yetiştirilen Graciano, Cabernet S. ve Tempranillo kullanılmıştır. Şaraplar şişede (9 ve 12 ay) ve tahta fiçilerde (Amerikan ve Fransız tahtasında; 7 ve 12 ay) yıllandırılmıştır. Toplam antioksidan kapasitenin belirlenmesinde DPPH yönteminden yararlanılmıştır. Şişede bekletme sonucunda antioksidan aktivite sıralaması Tempranillo ($EC_{50}=79,6$ ort.) > Cabernet S. ($EC_{50}=83,9$ ort.) > Graciano ($EC_{50}=85,1$ ort.)'dur. Tempranillo ($EC_{50}=51,3$ ort.) ve Cabernet S. ($EC_{50}=57,2$ ort.) fiçide bekletildiklerine antioksidan aktivite değeri yine Tempranillo'da yüksek bulunmuştur

(düşük EC₅₀ (µL şarap/mg DPPH) değeri). Bu iki çeşidin sonuçlarına göre tahta fiçıda bekletme ile daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip şaraplar elde edilmektedir. Toplam fenolik madde miktarı ortalama 1.648 mg gallik asit eşdeğeri/L şarap, antosiyanin miktarı ise ortalama olarak 431 mg malvidin-3-glikosid eşdeğeri/L şarap olarak bulunmuştur.

Bartalome ve ark. (2004) ayrıca TFM ve TAK arasında 0,942 (0,01 önemlilik derecesinde) gibi yüksek bir örtüşme saptamışlardır. Antosiyaninler ve antioksidan kapasitesi arasında 0,572 (0,05 önemlilik derecesinde) gibi bir örtüşme katsayısı bulunmuştur.

Türkiye’de üretilen dört farklı üzümün şarabında (Öküzgözü, Boğazkere, Papaz karası ve Kalecik karası) fenolik asit bileşimini bulmaya çalışan Özkan ve Baydar (2006) analiz için Diyet Array Dedektör eşliğinde Ters Fazlı-Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (RP-HPLC) kullanmışlardır. Şaraplar arasındaki karakter farklılıklarının belirlenmesi için sekiz fenolik asit (ferulik, *o*-kumarik, *p*-kumarik, kafeik, sirinjik, *trans*-sinamik, klorojenik ve gallik asitler) ile beş flavonoid ((+)-kateşin, (-)-epikateşin, kuersetin, vanillin ve rutin) standardı kullanılmıştır. Şaraplar cihaza işleminden geçirilmeden verilmiştir. Aşağıdaki Çizelge 2.10’da analizin sonucunda tespit edilen fenolik asitlerin miktarları görülmektedir. GA miktarları sırasıyla 14,93; 13,25; 16,93; 14,69 mg/L, p-COU miktarları sırasıyla 2,11, 2,03; 7,38; 0,54 mg/L, CA miktarları 11,55; 9,05; 23,58; 5,92 mg/L, SA miktarları 1,55; 1,68; 1,86, 0,00 mg/L, FA miktarları 0,00; 0,14; 0,23; 0,00 mg/L, o-COU miktarları 0,64, 0,00; 0,56; 0,27 mg/L, tr-CIN miktarları ise 0,30; 0,42, 0,38, 0,00 mg/L olarak analiz edilmiştir. En baskın fenolik asit olarak gallik asit ve ardından kafeik asit gelmektedir (Özkan ve Baydar, 2006).

Çizelge 2.10 Analiz sonucunda bulunan fenolik asit miktarları (mg/L) (Özkan ve Baydar, 2006)

Fenolik Asitler	Şarabın Üretildiği Üzüm Çeşidi			
	Öküzgözü	Boğazkere	Papaz karası	Kalecik karası
Gallik Asit	14,93±1,23	13,25±1,24	16,39±1,23	14,69±1,23
Klorojenik Asit	-	-	-	-
Ferulik Asit	-	0,14±0,00	0,23±0,00	-
<i>o</i> -Kumarik asit	0,64±0,01	-	0,56±0,01	0,27±0,01
<i>p</i> -Kumarik Asit	2,11±0,20	2,03±0,20	7,38±0,00	0,54±0,01
Sirinjik Asit	1,55±0,03	1,68±0,03	1,86±0,03	-
Kafeik Asit	11,55±1,38	9,05±0,13	23,58±1,35	5,92±0,12
Tran-sinamik A.	0,30±0,01	0,42±0,00	0,38±0,01	-

Sonuçlar üç bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir

Hırvatistan'ın üç farklı şarap üretim bölgesinden, farklı çeşit üzümlemlerden üretilen, ticari 11 kırmızı şarap üzerinde Seruga ve ark. (2011) bir dizi deney yürütmüşlerdir. Şaraplar antioksidan aktiviteleri (ABTS ve DPPH yöntemleri ile), TFM miktarları (Folin-Ciocalteu, HPLC, Diferensiyal Darbe Voltametri yöntemleri ile) ve serbest polifenollerinin (HPLC) tespiti için analiz edilmişlerdir. Toplam fenol miktarları Folin-Ciocalteu yöntemiyle bulunan sonuçlarda 1012–3264 mg GAE/L, HPLC ile bulunan sonuçlarda 1002-2760 mg GAE/L arasında değişmektedir. En güçlü antioksidan aktivite Dalmatia bölgesinden Ivan Dolac şarabında saptanmıştır (ABTS ile 24,2 mmol troloks eşdeğeri/L; DPPH ile 2,4 µL) onu Dinac ve Plavac Hvar takip etmiştir (sırasıyla ABTS ile 22,9; 22,2 mmol troloks eşdeğeri/L ve DPPH ile 2,5 µL). Hırvatistan'ın karasal kısmında ise değerler daha düşük (örneğin Zweigelt ABTS ile 16,1 mmol troloks eşdeğeri/L, DPPH ile 4,3 µL) ya da çok daha düşük (örneğin Frankovka ABTS ile 7,9 mmol troloks eşdeğeri/L, DPPH ile 8,9 µL) bulunmuştur. HPLC ile serbest polifenollerin tespiti ile bulunan fenolik asitler ve miktarları Çizelge 2.11'de verilmiştir (Seruga ve ark., 2011).

Çizelge 2.11. HPLC analizi sonucunda bulunan fenolik asitler ve miktarları (mg/L) (Seruga ve ark., 2011)

Şarap Çeşidi	GA	CA	p-COU
Ivan Dolac	179,4 ± 7,6	18,1 ± 0,6	2,9 ± 0,7
Dinac	143,8 ± 3,9	18,6 ± 0,8	2,5 ± 0,4
Plavac Hvar	128,8 ± 3,1	12,4 ± 0,4	2,5 ± 0,5
Zweigelt	100,1 ± 3,4	4,3 ± 0,2	2,2 ± 0,2
Pinot Noir	97,6 ± 2,8	5,1 ± 0,5	1,8 ± 0,2
Babić	94,8 ± 2,2	4,2 ± 0,3	3,3 ± 0,3
Kaštelet	92,5 ± 1,7	3,2 ± 0,2	2,3 ± 0,3
Teran	86,2 ± 1,3	5,6 ± 0,4	1,8 ± 0,2
Klikun Noir	77,2 ± 1,5	8,2 ± 0,6	2,9 ± 0,4
Merlot	55,5 ± 1,4	5,0 ± 0,2	4,2 ± 0,9
Frankovka	51,2 ± 2,2	5,2 ± 0,4	4,4 ± 0,7

Sonuçlar üç bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.

Stratil ve ark. (2008) Çek Cumhuriyetinde 2006 yılında üretilmiş, 8 beyaz ve 29 kırmızı şarap üzerinde yaptıkları çalışmada toplam fenol tayini için Folin-Ciocalteu ile Price ve Butler yöntemlerini kullanmışlardır. Folin-Ciocalteu yöntemi ile analiz sonucunda beyaz şaraplarda ort. 108 (90–118), kırmızı şaraplarda ort. 1545 (874–2262) mg/L GAE fenol bileşiği bulunmuştur.

Price ve Butler yöntemi ile ise beyaz şaraplarda ort. 105 (90–129), kırmızı şaraplarda ort. 547 (306–816) mg/L GAE fenol bileşiği bulunmuştur. Price ve Butler yönteminde kullanılan ayracı fenolik bileşiklerle özellikle gallik asitle Folin-Ciocalteu ayracından daha fazla tepkime verir. Bu yüzden kırmızı şarapta bulunan toplam fenol miktarı daha düşük bulunmuştur. Toplam antioksidan kapasitenin bulunmasında ise TEAC, DPPH ve FRAP (Demir indirgeyen antioksidan güç) yöntemleri kullanılmıştır. Beyaz ve kırmızı şaraplarda sırasıyla ortalama olarak TEAC yöntemi ile 5,14 (4,30–6,14), 26,44 (13,9–34,4); FRAP yöntemi ile 1,43 (0,86–2,14), 9,43 (4,92–13,9); DPPH yöntemi ile 0,71 (0,61–0,81), 5,52 (2,91–8,62) mmol/L troloks eşdeğeri antioksidan aktivite saptanmıştır. TEAC’da bulunan değerlerin diğer yöntemlere göre yüksek olması yöntemde kullanılan ABTS⁺ radikalinin içlerinden en reaktif ve fenolik maddelerin hidroksil gruplarından en fazlasıyla etkileşime giren olmasına bağlanmıştır.

İspanya Kanarya Adaları’nda yetiştirilen üzümler kullanılarak üretilen 55 farklı şarap üzerinde HPLC analizi yapan Rodriguez-Delgado ve ark. (2002) 15 polifenol belirlemiştir. Sonuçlarda bildirildiği üzere bu 55 şarap için galik asit miktarı 15,11-27,21 mg/L; protokateşik asit miktarı 0,44-0,85 mg/L; vanilik asit miktarı 1,71-2,99 mg/L; sirinjik asit miktarı 1,64-2,77 mg/L; kafeik asit miktarı 3,74-7,74 mg/L; p-kumarik asit miktarı 0,22-2,77 mg/L; ferülik asit miktarı 0,47-0,81 mg/L arasında değerler almaktadırlar.

Roussis ve ark. (2005) yılında yaptıkları bir araştırmada 4 Yunan şarabı (Mavrodaphne, tatlı kırmızı; Xinomavro, sek kırmızı; Muscat, tatlı beyaz, Moschofilero, sek beyaz) incelenmiştir. Folin-Ciocalteu analizi sonucunda toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 1710; 2825; 450; 267 mg/L GAE olarak bulunmuştur. 520 nm’de spektrofotometrik olarak yapılan antosiyanin analizi sonucunda yine sırasıyla 66; 130; 4; 0 mg/L malvidin-3-glukosit eşdeğerleri bulunmuştur.

BÖLÜM 3**MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Materyal**

Araştırmada materyal olarak Bozcaada'da üretimine 1927 yılından beri devam etmekte olan ATAOL Bağcılık ve Şarapçılık Kollektif Şirketinden temin edilen numuneler kullanılmıştır. Tez çalışmasının konusu gereği üretim aşamalarında alınan numuneler Bozcaada bağlarında yetiştirilen kırmızı üzümlerden üretilen şaraplardır. Araştırmada her bir çeşit için iki tekerrürlü çalışılmış olup, örnekler fabrikadaki sarnıçlardan rastgele seçim yapılarak alınmıştır. Kırmızı üzüm çeşitleri olarak Bozcaada'da çok eskiden beri üretilmekte olan Karalahna ve Karasakız üzümlerinin yanı sıra son yıllarda üretimi artmaya başlayan Fransa menşeli Cabernet Sauvignon, Merlot; İran menşeli Şiraz ve İspanya menşeli Alicante üzümleri kullanılmıştır. Aşağıda Bozcaada'da şarap yapımında ve tez çalışmasında kullanılan kırmızı üzüm çeşitlerinin özelliklerine yer verilmiştir.

3.1.1. Karasakız (Kuntra)

Karasakız çok eski bir yerel üzümdür. Batı Marmara ve Kuzeybatı Ege'de yetiştirilmektedir. Çanakkale, Bayramiç, Lapseki ve özellikle Bozcaada'da yaygındır. Karasakız üzümünün eski adı olan Kuntra üzümüne eskiden Bozcaada'da yaşayan Rumlar tarafından konulmuş bir isimdir (Anonim, 2011a).

Taneleri yuvarlak ve orta irilikte, kabuğu kalın, hafif yeşile çalan kırmızı renklidir. Harman şarabı olmaya uygundur, Karalahna üzümleriyle karıştırılarak açık rengi koyulaştırılabilir (Anlı, 2006).

**3.1.2. Karalahna**

Karalahna üzümü aslında Bozcaada'ya ait bir çeşittir, ancak Çanakkale ilinde, Ege, Trakya ve Marmara adalarında da yetiştirilmektedir. Üzüm salkımının sapı pembe, taneleri çok sık olup koyu siyah renklidirler. Üzümler ince kabuklu, tatlı ve kokusuzdurlar (Ömür, 2011). Karalahna'dan üretilen şaraplar çok koyu yakut kırmızısı bir renge sahiptirler. Önceleri renk verici özellikleri ile açık renk şarapları ıslah için kullanılırken son



zamanlarda tek çeşit denemeleri de yapılmaktadır. Bozcaada'da bazı bağlarda Karasakız türü ile birlikte bulunurlar (Anlı, 2006).

Karalahna'dan üretilen şaraplar genellikle sofrası olarak değerlendirilmelerine karşın birkaç yıl bekletildiklerinde hoş bir buke kazanmakta, dolgun ve kadifemsi bir içime sahip şaraplar meydana gelmektedir (Anlı, 2006).

3.1.3. Cabernet Sauvignon

Fransa'nın Bordeaux şehrinden tüm dünyaya yayıldığı bilinen Cabernet Sauvignon üzümlerin kralı olarak tanımlanır. Koyu renkli, kalın kabuklu tanelere sahiptir. Bu üzümden elde edilen şaraplar yüksek tanenli, gövdeli ve yıllandırmaya uygundur (Anonim, 2011b).

Cabernet S. Fransa ve dünya şarapçılığının en gözde kırmızı üzüm çeşitlerindedir. Avrupa, Amerika, Avustralya ve Yeni Zelanda'da yetiştiriciliği yaygındır. Bordeaux bölgesinde üretilen şarapların içeriğinde en fazla Cabernet S. kullanılmaktadır. Türkiye'de son beş yılda dikilen şaraplık üzümlerin büyük kısmını Cabernet S. oluşturmaktadır. Ege, Trakya ve son yıllarda Orta Anadolu'da da yetiştirilmektedir (Anlı, 2006).



3.1.4. Şiraz

Şiraz adını İran'ın tarihi bir kentinden almaktadır. Bilirkişilere göre Şiraz anavatanı olan İran'dan Avrupa'ya oradan da Avustralya'ya taşınmıştır. En kaliteli Şiraz üzümlerinin yetiştirildiği bölge de Avustralya olarak bilinmektedir. Avustralya dışında Güney Afrika ve Fransa'da üretilen Şirazlar gastronomik açıdan ün kazanmışlardır. Türkiye'de ise yeni ortaya çıkmaya başlayan bir üzüm çeşididir (Sevinç, 2007).

Şiraz'dan elde edilen şaraplar tanence zengin, gövdeli, ağızda menekşe, tütün, meyan kökü gibi aromalar bırakır. (Anlı, 2006).



3.1.5. Merlot

Fransa Bordeaux şarap bölgesinin Cabernet Sauvignon dışında bir dünya üzümü haline gelmiş diğer çeşidi Merlot'tur. Fransa dışında Kaliforniya, Arjantin, Şili, Yeni Zelanda ve Avustralya'da üstün nitelikli şaraplarda kullanılır. Tek çeşit Merlot ve Cabernet S. ile harmanlanarak oluşturdukları şaraplar kaliteleriyle ün kazanmıştır.

Son yıllarda Türkiye'de Cabernet S.den sonra en fazla yaygınlaşan kırmızı üzüm çeşidi olmuştur (Anlı, 2006).



3.1.6. Alicante Bouschet



Fransa'nın güneyinde ve İspanya'da yaygın olarak yetiştirilen bir üzüm türüdür. Sıcak iklimli bölgelerde yetiştirilmeye uygundur. Ege'nin yumuşak iklimi, killi-kumlu, çakıllı toprakları bu çeşit için uygundur. Alicante Bouschet'in meyve eti de kabuğu gibi kırmızıdır. Bu sebeple boyacı olarak bilinir (Anonim, 2011c).

Salkımları orta irilikte, sık; taneleri orta irilikte, siyah ve üzerleri pusuludur. Tek başına üretilen şarapların alkol ve asitliği düşüktür. Çoğunlukla az renkli şarapları renklendirmek için paçal şarabı olarak kullanılırlar (Anlı, 2006).

3.1.7. Şarap üretim aşamalarının koşulları

Numuneler 2010 yılının bağbozumu döneminde, sek şarap üretiminin başlıca üç aşaması olan cibre mayalanması, alkol mayalanması ve birinci aktarma işlemlerinin bitimlerinde alınmıştır. Cibre mayalanması 28-30 °C'lik hava sıcaklığında, 5 gün sürdürülmüştür. Mayalanmanın tamamen bitmesi için cibre mayalanmasının bitiminden sonra 20 gün beklenmiş ve ikinci numuneler alınmıştır. Birinci Aktarma ise mayalanmanın bitiminden 45 gün sonra yapılarak aynı üzüm çeşidinin üçüncü örnekleri elde edilmiştir.

3.2. Yöntemler

Çalışmada örneklere uygulanan fiziksel ve kimyasal analizler pH, titrasyon asitliği, briks derecesi, renk tonu ve renk yoğunluğu tayinleri ile toplam tanen, toplam antosiyanin, toplam fenol, toplam antioksidan kapasite ve fenolik asit bileşimi tayinlerinden oluşmaktadır. Son olarak elde edilen veriler istatistiksel olarak analiz edilmiştir.

3.2.1. pH

Çözelti içindeki serbest hidrojen iyonları derişiminin (-) logaritma olarak ölçülmesi pH değerini bildirmektedir. 0-14 arasında olan pH değerlerinin 0-7 aralığı asit; 7-14 aralığı alkali ve 7 değeri nötr çözeltiyi belirtir (Güven, 2008).

Şıra ve şaraplardaki pH ölçümleri için Sartorius pB-11 marka pH metre kullanılmıştır.

3.2.2. Titrasyon asitliği

Titrasyon asitliği organik asitlerin toplam miktarını belirtir. Üzümdeki organik asitler çoğunlukla tartarik asit ve malik asitten oluşmaktadır. Malik asit miktarı üzümün olgunlaşmasıyla azalırken tartarik asit baskın hale gelmektedir (Güven, 2008).

Titrasyon asitliği tayininde bir beherin içine 25 mL şarap örneklerinden alınmıştır. N/3'lük NaOH ile titrasyon yapılmıştır. Beher içindeki pH metre 7.0 değerini gösterdiğinde titrasyona son verilmiştir. NaOH sarfiyatı ölçülerek titrasyon asitliği tartarik asit cinsinden hesaplanmıştır.

$$\% \text{TA} = (S * F * N_{\text{NaOH}} * \text{meg}) / V_{\text{ŞARAP}} * 100 \quad (3.1)$$

$$\text{meg} = 0,075$$

$$N_{\text{NaOH}} = 1/3$$

$$F = 1$$

3.2.3. Briks derecesi

Gıda maddelerinde suda çözünür kuru madde briks ya da refraktometre değeri olarak adlandırılır. Briks derecesinin tespit edilmesi ile üzümlerin hasat zamanına karar verilebilmektedir. Tayin için Abbe Refraktometresi (ABBE 5 model) kullanılmıştır. Bulunan briks dereceleri daha sonra sıcaklığa göre düzeltilme değerleri eklenerek kaydedilmiştir.

3.2.4. Renk tonu ve yoğunluğu

Renk tonu ve yoğunluğu analizi için spektrofotometre (Agilent 8453) kullanılmıştır. Şarapların 420 ve 520 nm’lerde ölçülen soğurma (absorbans) değerleri kullanılarak renk tonu ve renk yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır (Aksoy, 2010).

$$\text{Renk tonu} = A_{420} / A_{520} \quad (3.2)$$

$$\text{Renk yoğunluğu} = A_{420} + A_{520} \quad (3.3)$$

3.2.5. Toplam tanen tayini

Toplam tanen tayini Ribereau-Gayon (2006)’un belirttiği yönteme göre yapılmıştır. Tayinde iki paralel deney tüpü ile çalışılmıştır. Numuneler 1/50 oranında seyreltildikten sonra her iki tüpün içine 4 mL seyreltik numune, 2 mL saf su ve 6 mL derişik (% 36,5’lik) HCl konulmuştur. Tüplerin biri 100 °C’lik su banyosuna konup yarım saat bekletilmiştir. Su banyosundan çıkarıldıktan sonra her iki tüpe de renk güçlendirici olarak % 95’lik etil alkolden 1 mL eklenmiştir. Soğurma değerleri spektrofotometrede (Shimadzu 1240 UV-VIS) 550 nm dalga boyunda 1 cm’lik optik küvetlerde ölçülmüştür (Ribereau-Gayon, 2006). Elde edilen değerlerin farkı alınarak 19,33 faktörüyle çarpılmıştır. Bulunan sonuç g/L cinsinden toplam tanen miktarını belirtmektedir (Aksoy, 2010).

3.2.6. Toplam antosiyanin tayini

Toplam monomerik antosiyaninlerin miktarı pH-diferansiyel yöntemiyle belirlenmiştir. pH 1.0’de monomerik antosiyaninlerin renkli oksanium yapısında, pH 4.5’de ise renksiz hemiketel yapısında oldukları bilinmektedir. Bundan hareketle pH 1.0 ve pH 4.5’de ölçülen soğurma değerleri farkından elde edilen değer antosiyanin derişimiyle orantılıdır (Cemeroğlu, 2007).

pH 1.0 için 0,025 M potasyum klorür tamponu, pH 4.5 için ise 0,4 M sodyum asetat tamponu hazırlanmıştır. Örnekler 1/12,5; 1/25; 1/50 oranlarından en uygunu ile 25 mL’lik balonlarda tampon çözeltiler ile seyreltilmiştir. Örneklerden belirlenen miktarları iki adet 25 mL’lik balona alınmış ve balonlardan biri 0,025 M potasyum klorür tampon çözeltisi (pH 1.0), diğeri ise 0,4 M sodyum asetat tampon çözeltisi ile (pH 4.5) çizgisine tamamlanmıştır. Seyreltme her iki balonda da aynı oranda yapılmıştır. Yarım saat beklendikten sonra her iki balondaki örneğin spektrofotometrede (Shimadzu 1240 UV-VIS) 523 nm ve 700 nm dalga boylarında damıtık su şahitliğinde soğurma değerleri ölçümleri yapıldıktan sonra aşağıdaki denkleme göre hesaplama yapılmıştır. Okumalarda

1 cm'lik optik küvet kullanılmıştır. 523 nm seyreltilmiş örneğin 450-600 nm dalga boyları arasındaki maksimum soğurma gösterdiği değer olup, 700 nm ise koloidal süspansiyon unsurlarından kaynaklanmaktadır. Hesaplama temel alınan antosiyanin şarapta yüksek miktarda bulunan Malvidin-3-glukosittir.

$$\text{Monomerik antosiyaninler, mg L} = \frac{(A) (MW) (St) 1000}{(\epsilon) (l)} \quad (3.4)$$

$$A = (\text{pH } 1.0 \text{ 'deki soğurma farkı}) - (\text{pH } 4.5 \text{ 'deki soğurma farkı}) \quad (3.4a)$$

$$MW = 493,5$$

$$\epsilon = 28.000 \text{ (molar soğurganlık)}$$

$$l = 1 \text{ cm (optik küvet kalınlığı)}$$

3.2.7. Toplam fenol tayini

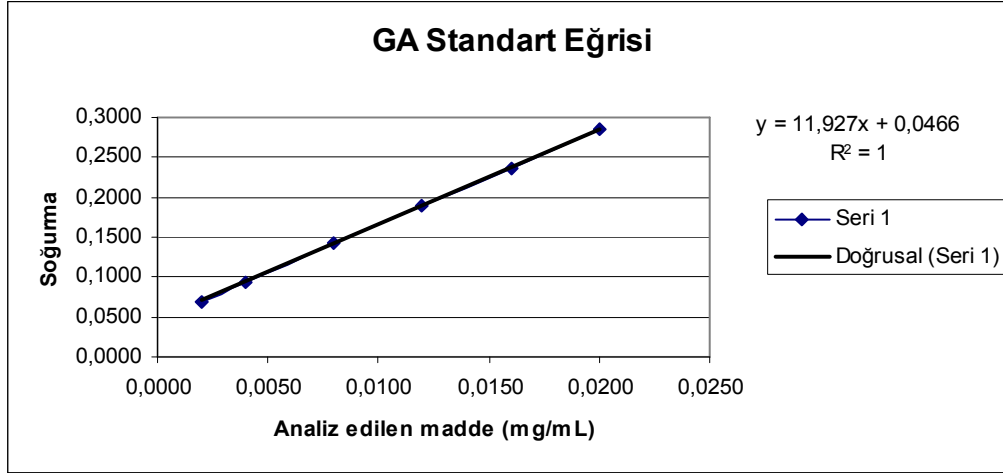
Toplam fenol tayini için Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılmıştır. Yöntem bazik ortamda fenolik bileşiklerin Folin-Ciocalteu ayırıcını indirgeyerek kendilerinin oksitlendiği bir redoks tepkimesidir. Reaksiyon sonucunda oluşan indirgenen ayırıcının mavi rengi spektrofotometrede okunarak, elde edilen soğurma değerinden örnekteki toplam fenolik madde miktarı hesaplanabilmektedir (Cemeroğlu, 2007).

Analiz öncesinde soğurma değerlerinin 0,2 ve 1,2 arasında kalmasını sağlamak için örnekler 1/5 (Karasakız), 1/10 (Cabernet S.) ve 1/15 (Karalahna, Merlot, Alicante B., Şiraz) oranlarında seyreltilmiştir. Uzun cam tüplere 100 µL seyreltilmiş numuneden, 900 µL ultra saf su, 5 mL 0,2 N Folin ajanı, 4 mL Na₂CO₃ (75 g/L olacak şekilde) sırasıyla eklenmiştir. Her örnek için bir paralel ile çalışılmıştır. Her bir tüp 40 s vortexlendikten sonra 2 saat karanlık bir ortamda Folin ayırıcının indirgenmesinin tamamlanması için bekletilmişlerdir. Spektrofotometrede (Agilent 8453) 765 nm'de soğurma ölçümleri yapılmıştır.

Hesaplamalarda kullanılacak olan standart eğrinin hazırlanmasında gallik asit standardı kullanılmıştır. 6 farklı seyreltme (saf su ile) oranında hazırlanan stok çözeltilere örneklerle uygulanan işlemler aynen tekrarlanarak analiz edilen madde miktarına karşı soğurma değerleri bir grafik haline getirilmiştir. Grafik aşağıda Şekil 3.1'de görülmektedir. Örneklerden elde edilen soğurma değerlerinin ortalamalarından standart eğrinin kayımı

çıkartılıp, eğimine bölünerek bulunan sayı seyreltme faktörüyle çarpılmış ve toplam fenolik madde mg/mL olarak hesaplanmıştır.

$$\text{TFM} = (\text{Soğ.} - 0,0466)/11,927 * \text{Sf} \quad (3.5)$$



Şekil 3.1. Hesaplamalarda kullanılan gallik asit standart eğrisi.

3.2.8. Toplam antioksidan kapasite

Toplam antioksidan kapasitenin bulunmasında TEAC ve DPPH olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır.

3.2.8.1. TEAC (Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite)

TEAC yöntemi 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin)-6-sülfonik asit (ABTS)'nin oksidasyonundan oluşan ABTS^{•+} radikalinin üzerine antioksidan madde içeren bir örneğin eklenmesiyle radikalın indirgenmesi ilkesine dayanır. Kuvvetli mavi bir renge sahip ABTS^{•+} radikali antioksidan ile indirgendiğinde renksizleşir. Bu renk değişimi spektrofotometrede ölçülerek ne kadar ABTS^{•+} radikalinin harcandığı bulunur. Sonuç sentetik bir antioksidan olan troloks eşdeğeri olarak hesaplanmaktadır. Yöntemin adı TEAC "Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite" anlamına gelmektedir (Cemeroğlu, 2007).

Analizde kullanılacak şarap örnekleri çeşidine uygun olarak 1/100 (Karasakız) 1/120 (Cabernet S.), 1/160 (Karalahna, Merlot, Alicante B., Şiraz) oranlarında seyreltilmiştir. Mikro küvet içine PBS (tuzlu fosfat tampon) çözeltisi ile 0,68 ile 0,72 arasında soğurma değeri verecek şekilde seyreltilmiş olan ABTS^{•+} radikal çözeltisinden 1 mL konur. Seyreltik şarap örneklerinden 30, 50, 70, 90 µL değerlerinden uygun olan üçü seçilerek

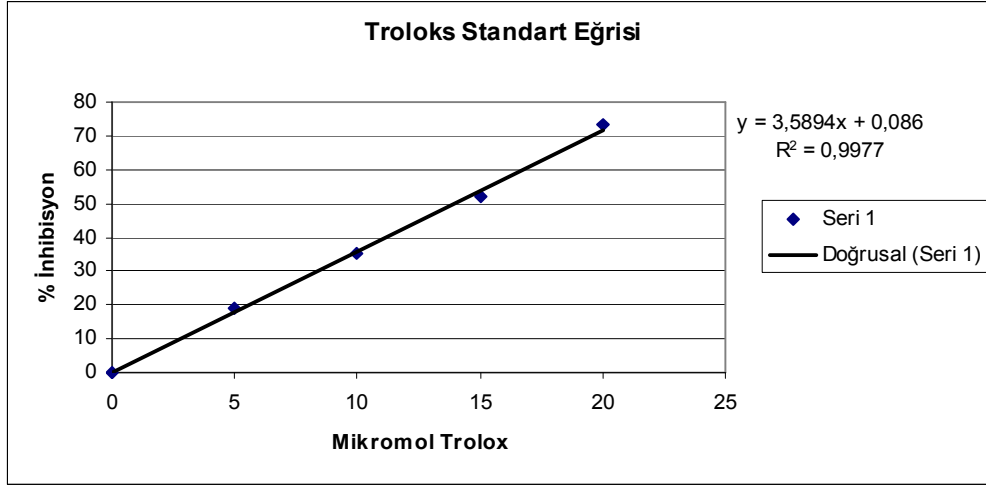
radikal çözeltisinin üzerine eklendiği anda ölçüm başlatılır. Ölçüm spektrofotometrede (Agilent 8453) 734 nm dalga boyunda yapılmaktadır. 6 dk sonunda ve başlangıçta yapılan ölçümdeki soğurma değeri alınarak % inhibisyon değeri hesaplanır. Hesaplanan soğurma değerleri % 20 ile % 90 aralığında kalmalıdır. Aksi takdirde % inhibisyona karşı numune miktarı ile çizilen grafiklerde doğrusallıktan sapmalar oluşabilmektedir.

$$\% \text{ inhibisyon} = \frac{(\text{6. dakikada ölçülen absorbens} - \text{1. dakikada ölçülen absorbens}) * 100}{\text{6. dakikada ölçülen absorbens}} \quad (3.6)$$

Troloks standart eğrisinin hazırlanmasında 62,57 mg troloks tartılıp 100 mL'lik ölçü balonunda PBS (tuzlu fosfat tampon çözeltisi) içinde çözündürülmüştür. Böylece 2,5 mM'lık stok çözelti hazırlanmış olur. Daha sonra bu çözeltiden 10 mL'lik ölçü balonlarına 2, 4, 6, 8 mL stok çözeltiden alınıp yine PBS ile çizgisine kadar tamamlanır ve standart çözeltiler elde edilir (sırasıyla 0,5; 1; 1,5; 2 mM). Mikro küvet içine 1 mL radikal çözeltisi konduktan sonra 10 µL standart çözeltiden alındığında mikro küvet içinde 5, 10, 15 ve 20 µM derişimlerinde troloks olmuştur. Yukarıda anlatıldığı gibi spektrofotometre ile ölçüm yapılmış ve troloks çözeltilerinin % inhibisyonları hesaplanmıştır. Aşağıda Şekil 3.2'deki grafikte % inhibisyon oranlarına karşı troloks derişimlerinden (Çizelge 3.1'deki değerlerden) oluşturulan “troloks standart eğrisi” görülmektedir.

Çizelge 3.1. Belirli derişimlerdeki standart troloks çözeltilerinin % inhibisyon değerleri

<i>Mikromol Troloks</i>	<i>% İnhibisyon</i>
0	0
5	19,23
10	35,27
15	52,1
20	73,3



Şekil 3.2. Hesaplamalarda kullanılan troloks standart eğrisi.

Hesaplamanın son aşamasında örnekler ile oluşturulan % inhibisyon grafiklerinin eğimi, troloks standart eğrisinin eğimine bölünüp seyreltme faktörüyle çarpılarak mM troloks eşdeğeri/mL şarap cinsinden bir sonuç elde edilir.

3.2.8.1. DPPH

Yöntemin ilkesi mor renkli bir bileşik olan DPPH* (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikalinin antioksidan içerikli bileşik tarafından indirgenme miktarının ölçümüne dayanır. DPPH* radikali 517 nm dalga boyunda yüksek soğurma değerine sahiptir. Metanol veya etanolde hazırlanan DPPH* radikal çözeltisi üzerine antioksidan bileşik ilave edilerek radikal çözeltinin renginde meydana gelen değişimin spektrofotometrik olarak ölçümü ile antioksidan aktivite hesaplanmaktadır. DPPH* radikali antioksidan madde ile karşılaştığında H atomunu ortama vererek kararlı DPPH formunu alır (Cemeroğlu, 2007).

Deney için öncelikle 1 mM metanolik DPPH hazırlanmıştır. Burada 50 mL'lik balon içine 0,0197 g DPPH tartılıp balon çizgisine metanol ile tamamlanmıştır. Her numune için üç paralel ile çalışılmıştır. Üç test tüpünün içine 600 µL DPPH radikal çözeltisinden konur. Şarap örneklerinden seyreltme yapılmadan 20-30-40 µL alınıp DPPH çözeltisinin üzerine aktarılır. Daha sonra üzerlerine 6 mL'ye tamamlanacak şekilde MeOH ilave edilir. Ayrıca kör olarak üç paralelli bir dizi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 15 dk karanlıkta bekletildikten sonra 517 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Shimadzu 1240 UV-VIS) okumaları yapılmıştır.

Bulunan değerlerden öncelikle her bir örnek hacmi için % inhibisyon miktarları hesaplanmıştır.

$$\% \text{ inhibisyon} = \frac{A_{\text{DPPH}} - A_{\text{ekstrakt}}}{A_{\text{DPPH}}} \times 100 \quad (3.7)$$

Bulunan değerler örnek hacimlerine karşı grafiğe aktarılmış ve % 50'lik DPPH inhibisyonunun gerçekleştiği değer yani EC₅₀ değerine karşılık gelen örnek hacimleri grafikler yardımıyla bulunmuştur.

3.2.9. Fenolik asit bileşimi

Serbest fenolik asit bileşiminin bulunmasında HPLC analiz cihazı kullanılmıştır. Öztürk ve ark. (2007) analiz yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır. Metanol ile 25 kat seyreltilen örnekler derişik (% 36,5'lik) HCl'nin birkaç damlası ile asitlendirilmiştir. Asitlerin ayrılmasında Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 kolonu kullanılmıştır. Analizde iki çözelti gradyen bir yöntem kullanılmıştır (A çözeltisi (metanol/su/formik asit; 10/88/2 v/v), B çözeltisi (metanol/su/formik asit; 90/8/2 v/v)). 0-20 dakikaları arasında % 100 A çözeltisiyle başlanan analiz, 25-50 dakikaları arasında % 80 A; 50-54 dakikaları arasında % 50 A; 54-63 dakikaları arasında % 0 A ve 63-70 dakikaları arasında % 100 A kolondan geçirilerek bitirilmiştir.

Enjeksiyon hacmi 10 µL ve akış hızı 1 mL/dk olarak belirlenmiştir. Kromatogramlar 280 nm'de kaydedilmiştir. Gallik asit (GA), protokateşik asit (protoCA), p-hidroksibenzoik asit (p-hydBA), vanilik asit (VA), kafeik asit (CA), klorojenik asit (ChA), sirinjik asit (SA), p-kumarik asit (p-COU), ferülik asit (FA), o-kumarik asit(o-COU), rozmarinik asit (RA) ve transsinamik asit (tr-CIN) HPLC analizinde aranan fenolik asitlerdir. Ayrıca Propilparaben bir iç standart olarak kullanılmıştır. Analizde kullanılan kolonun özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

- Kolon özellikleri: 150 mm uzunluk*4,6 mm çap*5 µm parçacık boyutu
- Akış hızı: 1 mL/dk
- Kolon sıcaklığı: 23 °C
- Enjeksiyon hacmi: 10 µL

3.3. İstatistiksel Analiz

Bulunan sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilirken iki faktörlü (işlem basamağı ve şarap çeşidi) olan deneme için çift yönlü ANOVA (varyans analizi) kullanılmıştır. Grup ortalamalarının karşılaştırılması için ise Tukey analizi yönteminden yararlanılmıştır. Tüm deneylerde iki tekerrür (aynı şarap çeşidi için örneğin Karalahna için iki farklı şarap sarnıcından alınan numuneler) ve bir paralel (şarap sarnıcından alınan her numune için aynı analiz iki kere yapılmıştır) ile çalışılmıştır. Tüm analizlerin yapılmasında Minitab (ver. 16) programından faydalanılmıştır.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

Bu bölümde, Bozcaada’da yetiştirilen 6 farklı kırmızı üzüm çeşidinden (Karalahna, Karasakız, Merlot, Şiraz, Cabernet S. ve Alicante B.) üretilen şarapların üretimin belirlenen 3 aşamasındaki (cibre mayalanması, mayalanma ve 1. aktarma bitimleri) fiziksel ve kimyasal özellikleri, bu özelliklerin literatürdeki verilerle kıyaslamaları ve istatistiksel değerlendirilmeleri yer almaktadır.

4.1. Kimyasal ve Fiziksel Bulgular

Çalışmada kırmızı şarap örneklerine fiziksel ve kimyasal analizlerden pH, titrasyon asitliği, briks derecesi, renk tonu ve renk yoğunluğu tayinleri gibi tanımlayıcı analizlerin yanı sıra, toplam tanen, toplam antosiyanin, toplam fenol, toplam antioksidan kapasite ve fenolik asit bileşimi gibi fenolik ve antioksidan madde içeriğini belirlemeye yönelik analizler yer almaktadır. Sonuçlar üretim aşaması ve şarap çeşidi açısından istatistiksel olarak değerlendirilerek, aralarında farklılıkların olup olmadığı açıklanmıştır.

4.1.1. pH değeri

Hidrojen iyonlarının (-) logaritmasını ifade eden pH değeri şarabın lezzeti ve dayanıklılığı açısından önemlidir. Şaraplarda pH; 2,7-3,8 aralığında değerler almaktadır (Aksoy, 2010; Güven, 2008; Sincar, 2010).

Çizelge 4.1’deki analiz sonuçları incelendiğinde Karalahna (3,175; 3,315; 3,2) ve Karasakız (3,27; 3,365; 3,325) çeşitlerinin diğer şarap çeşitlerine göre düşük pH değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Kelebek ve ark. (2010) Elazığ Öküzgözü şarabının geleneksel yöntemle üretiminde Bozcaada Şiraz’ına, Anlı (2004) çalışmasında klasik cibre mayalanması ile ürettiği Kalecik karası’nda Bozcaada Merlot’una yakın değerler bulmuştur.

Çizelge 4.1. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarındaki pH değerleri

Şarap Çeşidi	Üretim Aşaması		
	Cibre mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karacakız	3,270±0,014 ^{Ba}	3,365±0,163 ^{Ca}	3,325±0,064 ^{CDa}
Karalahna	3,175±0,007 ^{Ba}	3,315±0,021 ^{Ca}	3,200±0,028 ^{Da}
Cabernet S.	3,530±0,113 ^{Ab}	3,840±0,057 ^{Aa}	3,725±0,035 ^{Aab}
Şiraz	3,690±0,028 ^{Aa}	3,535±0,035 ^{BCa}	3,475±0,007 ^{BCa}
Merlot	3,660±0,014 ^{Ab}	3,870±0,042 ^{Aa}	3,560±0,028 ^{ABab}
Alicante B.	3,610±0,014 ^{Aa}	3,680±0,014 ^{ABa}	3,755±0,049 ^{Aa}

^{a-b}: Aynı şarap çeşidindeki farklı küçük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

^{A-D}: Aynı üretim aşamasındaki farklı büyük harflerle gösterilen üzüm çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.

Yapılan istatistiksel analiz sonucunda şarap çeşidi*üretim aşaması etkileşimi (interaksiyon) önemli (P = 0,000) bulunmuştur. Çizelge 4.1’de ayrıca Tukey analizi sonuçları harflendirme yapılarak belirtilmiştir. Sonuçlardan Karacakız, Karalahna, Şiraz, Alicante B. çeşitlerinde üretim aşamalarında pH ortalaması açısından fark olmadığı, üretim aşamasının pH ortalamalarını etkilediği Cabernet S. ve Merlot için en yüksek değer mayalanma sonunda ve en düşük değer cibre mayalanması sonunda bulunduğu anlaşılmaktadır. İşlem basamakları açısından bakıldığında tüm aşamalar için Karalahna ve Karacakız çeşitlerinin bir grupta; Cabernet S., Alicante B. ve Merlot’un başka bir grupta buldukları göze çarpmaktadır.

4.1.2. Titrasyon asitliği

Titrasyon asitliği organik asitlerin toplam miktarını belirtir. Şaraptaki asitlik istenmeyen mikroorganizmaların etkisini azaltır, tanenin burukluk hissini artırır. Renk tonu üzerinde etkilidir. Sek şaraplarda titrasyon asitliği değeri 4,5-9 g/L arasında değişmektedir (Canbaş, 1992, Güven, 2008; Sincar, 2010).

Çizelge 4.2’de titrasyon asitliği analizi sonucunda bulunan veriler özetlenmiştir. Tartarik asit cinsinden verilen sonuçlar 4,7-7,05 g/L aralığında değişmektedir. Anlı (2004) yaptığı araştırmada Kalecik karasında değişik cibre mayalanması uygulamalarında ve Aksoy (2010) yaptığı çalışmada 2008 Karalahna şarabı için 6,9 g/L; 2007 Cabernet S. için 5,3 g/L; 2007 Şiraz’ı için 5,1 g/L; 2008 Karasakız’ı için 5,4g/L ve 2008 Merlot’u için 4,6 g/L olarak yaptığı ölçümler ile bu araştırmadaki birinci aktarma sonrası bulunan değerlere yakın sonuçlar elde etmiştir.

Çizelge 4.2. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında titrasyon asitliği miktarlarındaki değişim (g/L)

<i>Şarap Çeşidi</i>	<i>Üretim Aşaması</i>		
	Cibre mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karasakız	5,75±0,35	6,10±0,14	5,45±0,35
Karalahna	7,05±0,07	7,05±0,07	6,40±0,71
Cabernet S.	5,15±0,21	5,90±0,00	5,30±0,14
Şiraz	6,35±0,07	6,45±0,07	5,20±0,85
Merlot	5,80±0,99	6,40±0,14	4,80±0,28
Alicante B.	6,35±0,07	5,80±0,14	4,70±0,00

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’te Tukey analizi sonuçları verilmiştir. Titrasyon asitliği analizi sonucunda şarap çeşidi*üretim aşaması etkileşimi (P=0,137) önemsiz bulunurken, üzüm çeşidi (P=0,000) ve üretim aşamasının (P= 0,000) tek başlarına etkileri önemli bulunmuştur. Karalahna titrasyon asitliği ortalamasıyla diğer şarap çeşitlerinin tümünden farklı ve en yüksek toplam asitlik ortalamasına sahiptir. İşlem basamaklarından cibre mayalanması ve mayalanma arasında ortalamalar açısından bir fark gözlenmezken her ikisi de birinci aktarmadan istatistiksel açıdan önemli derecede farklıdır.

Çizelge 4.3. Şarap çeşitlerinin toplam asitlik ortalamaları açısından gruplandırılması

Şarap Çeşidi	T	Ort.
Karalahna	6	6,8 ^A
Şiraz	6	6,0 ^B
Karasakız	6	5,8 ^B
Merlot	6	5,7 ^B
Alicante B.	6	5,6 ^B
Cabernet S.	6	5,5 ^B

^{A-B}: Farklı büyük harflerle gösterilen şarap çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

Çizelge 4.4. İşlem basamaklarının toplam asitlik ortalamaları açısından gruplandırılması

Üretim Aşaması	T	Ort.
Mayalanma	12	6,3 ^A
Cibre mayalanması	12	6,1 ^A
1. Aktarma	12	5,3 ^B

^{A-B}: Farklı büyük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

4.1.3. Briks derecesi

Gıda maddelerinde suda çözünür kurumadde briks ya da refraktometre değeri olarak adlandırılır. Üzüm şirasındaki suda çözünür kuru maddenin büyük bir kısmını şeker oluşturmaktadır. Alkol mayalanmasında kullanılan temel madde şeker olduğundan briks derecesinden faydalanılmaktadır.

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.1'deki analiz sonuçlarına göre cibre mayalanması bitiminde suda çözünür kuru madde (11,748; 13,502; 12,748; 13,166; 13,540; 9,657) diğer aşamalardan yüksek değerlere sahiptir. Mayalanma sonunda şeker tükendiğinden aktarma aşamasıyla aralarında hemen hemen hiç fark yoktur.

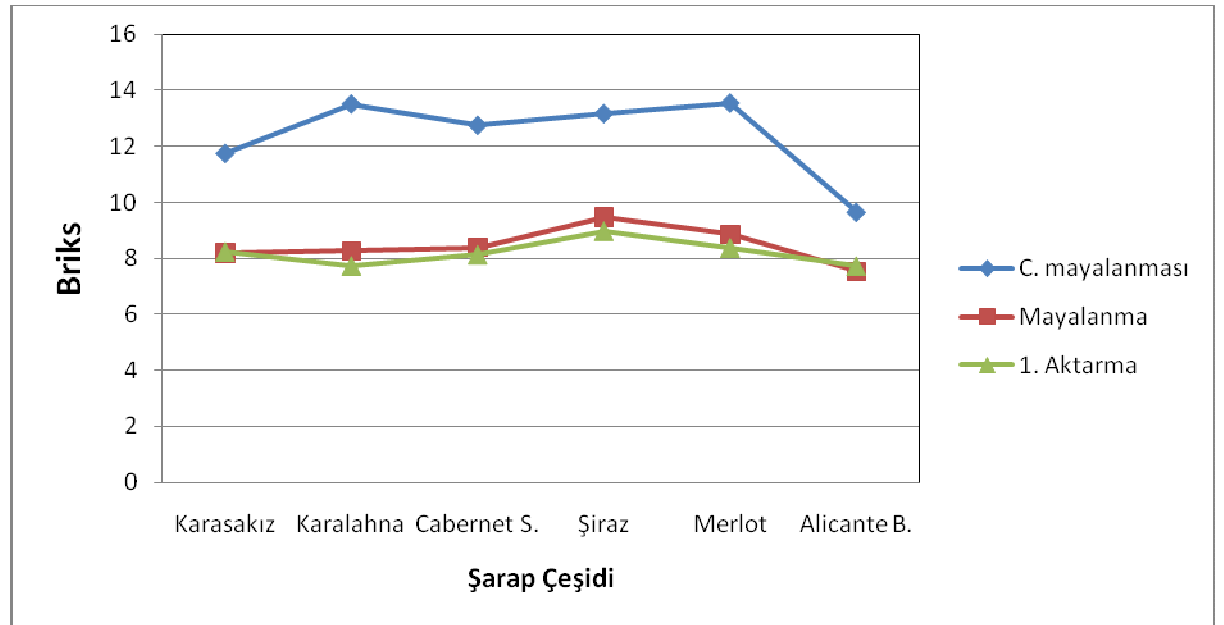
Çizelge 4.5. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarındaki briks değerleri

Şarap Çeşidi	Üretim Aşaması		
	Cibre mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karasakız	11,750±0,707 ^{ABa}	8,190±0,070 ^{Ab}	8,240±0,707 ^{Ab}
Karalahna	13,505±1,068 ^{Aa}	8,265±0,318 ^{Ab}	7,741±0,707 ^{Ab}
Cabernet S.	12,750±1,061 ^{Aa}	8,388±0,212 ^{Ab}	8,14±0,566 ^{Ab}
Şiraz	13,165±0,120 ^{Aa}	9,480±0,339 ^{Ab}	8,980±0,339 ^{Ab}
Merlot	13,540±0,764 ^{Aa}	8,855±0,163 ^{Ab}	8,380±0,226 ^{Ab}
Alicante B.	9,655±0,092 ^{Ba}	7,530±0,764 ^{Aa}	7,730±0,014 ^{Aa}

^{a-b}: Aynı şarap çeşidindeki farklı küçük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

^{A-B}: Aynı üretim aşamasındaki farklı büyük harflerle gösterilen üzüm çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve \pm standart sapmaları göstermektedir.



Şekil 4.1. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında briks değerlerindeki değişimin grafiksel gösterimi.

İstatistiksel analiz sonucunda üretim aşaması*şarap çeşidi etkileşimi P değeri 0,014 olup etkileşimin etkisi önemli bulunmuştur. Çizelge 4.5'te Tukey analizi sonuçları belirtilmiştir. Alicante B. hariç tüm şaraplar cibre mayalanması aşamasında yüksek briks ortalamasına sahiptir. Alicante B.de ise aşamalar arasında istatistiksel bir farklılık yoktur. Mayalanma ve aktarma aşamalarında şarap çeşitleri bakımından bir farklılık gözlemlenmezken, cibre mayalanmasında Karalahna, Şiraz, Cabernet S. ve Merlot diğer şaraplara nazaran yüksek briks ortalamasına sahiptir. Alicante B. düşük briks ortalaması ile ayrı bir gruptadır. Karasakız ise her iki ayırt edilememektedir.

4.1.4. Renk tonu ve renk yoğunluğu

Renk tonu ve yoğunluğu analizinde şarapların 420 ve 520 nm'lerde spektrofotometrede ölçülen soğurma değerleri kullanılmıştır. 420 nm'de antosiyaninlerin parçalanma ürünleri ve diğer kahverengi pigmentler, 520 nm'de antosiyaninlerden meydana gelen soğurma değerleri ölçülmektedir (Deryaoğlu ve ark., 1997).

Çizelge 4.6 ölçülen soğurma değerlerini vermektedir. Yalnızca Karasakız şarabı diğerlerine kıyasla düşük değerler (0,758; 0,836; 0,837) almıştır. Kelebek ve ark. (2010) ve Aksoy (2010)'un çalışmalarında Bozcaada Cabernet S. ve Karasakız'ına yakın değerler tespit edilmiştir. Bozcaada şarabından Karalahna, Alicante B., Şiraz ve Merlot literatüre göre yüksek renk tonu değerlerine sahiptir.

Çizelge 4.6. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında renk tonu değerleri

<i>Şarap Çeşidi</i>	<i>Üretim Aşaması</i>		
	Cibre Mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karasakız	0,758±0,148	0,836±0,066	0,837±0,006
Karalahna	1,013±0,009	1,016±0,008	1,015±0,004
Cabernet S.	1,016±0,002	1,018±0,005	0,984±0,012
Şiraz	1,024±0,015	1,024±0,009	1,019±0,009
Merlot	1,025±0,011	1,023±0,011	1,021±0,013
Alicante B.	1,027±0,000	1,019±0,001	1,029±0,003

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.

Üzüm renk tonu için yapılan istatistiksel analiz sonucunda hem etkileşimin (P=0,802) hem de üretim aşamasının (P=0,739) renk tonu ortalamaları üzerinde istatistiksel açıdan önemli bir etkiye sahip olmadıkları görülmektedir. Şarap çeşidinin etkisi (P=0,000) ise renk tonu açısından önemlidir. Çizelge 4.7’de Karasakız şarabı düşük renk tonu ortalamasına sahip olup diğer şarap çeşitlerinden ayrılmaktadır.

Çizelge 4.7. Şarap çeşitlerinin renk tonu ortalamaları açısından gruplandırılması

Şarap çeşidi	T	Ort.
Alicante B.	6	1,0 ^A
Merlot	6	1,0 ^A
Şiraz	6	1,0 ^A
Karalahna	6	1,0 ^A
Cabernet S.	6	1,0 ^A
Karasakız	6	0,8 ^B

^{A-B}: Farklı büyük harflerle gösterilen şarap çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

Çizelge 4.8’de renk yoğunluğu miktarlarındaki değişim görülmekte olup burada da renk tonunda olduğu gibi Karasakız şarabı düşük değerler (2,143; 2,097; 2,010) almıştır. Diğer şaraplar arasındaki farklar çok düşük olmakla birlikte Şiraz ve Merlot renk yoğunluğu değerleri her aşamada yüksek kalmışlardır.

Çizelge 4.8. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında renk yoğunluğu değerleri

Şarap Çeşidi	Üretim Aşaması		
	Cibre Mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karasakız	2,143±0,137	2,097±0,097	2,010±0,204
Karalahna	2,576±0,177	2,593±0,165	2,448±0,013
Cabernet S.	2,450±0,009	2,456±0,006	2,653±0,021
Şiraz	2,645±0,092	2,648±0,124	2,745±0,065
Merlot	2,636±0,109	2,645±0,122	2,628±0,103
Alicante B.	2,634±0,235	2,764±0,058	2,511±0,076

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.

Üzüm yoğunluğu için yapılan istatistiksel analiz sonucunda etkileşimin ($P=0,375$) ve üretim aşamasının ($P=0,781$) renk yoğunluğu ortalamaları üzerinde istatistiksel açıdan önemli bir etkiye sahip olmadıkları görülmektedir. Şarap çeşidinin etkisi ($P=0,000$) ise renk yoğunluğu açısından önemli bir etkiye sahiptir. Çizelge 4.9’da renk tonunda olduğu gibi yalnızca Karasakız şarabı düşük renk yoğunluğu ile diğerlerinden ayrılmaktadır.

Çizelge 4.9. Şarap çeşitlerinin renk yoğunluğu ortalamaları açısından gruplandırılması

Şarap çeşidi	T	Ort.
Şiraz	6	2,7 ^A
Alicante B.	6	2,6 ^A
Merlot	6	2,6 ^A
Karalahna	6	2,5 ^A
Cabernet S.	6	2,5 ^A
Karasakız	6	2,1 ^B

^{A-B}: Farklı büyük harflerle gösterilen şarap çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

4.1.5. Toplam tanen

Tanenler fenollerin polimerleşmesiyle meydana gelirler ve pek çok farklı yapılanma gösterirler. Fiziksel kararlılık üzerinde rol oynar. Kolay oksitlendiklerinden, şaraptaki diğer maddelerin yükseltgenmesini önlerler. Yüksek pH ve yüksek tanen derişiminin olduğu durumlarda, havayla temas halinde, demir tanenle birleşerek koloidal kararsızlık yaratan ferrik tannatı oluşturur. Yüksek miktarda protein olduğu durumda ise tanenler proteinlerle birleşip çökerek kararsızlığa neden olurlar. Antosiyanidinler tanenlerle birleşerek kırmızı renkli ikililer oluştururlar (Canbaş, 1992; Hornsey, 2007; Zoecklein ve ark., 1999)

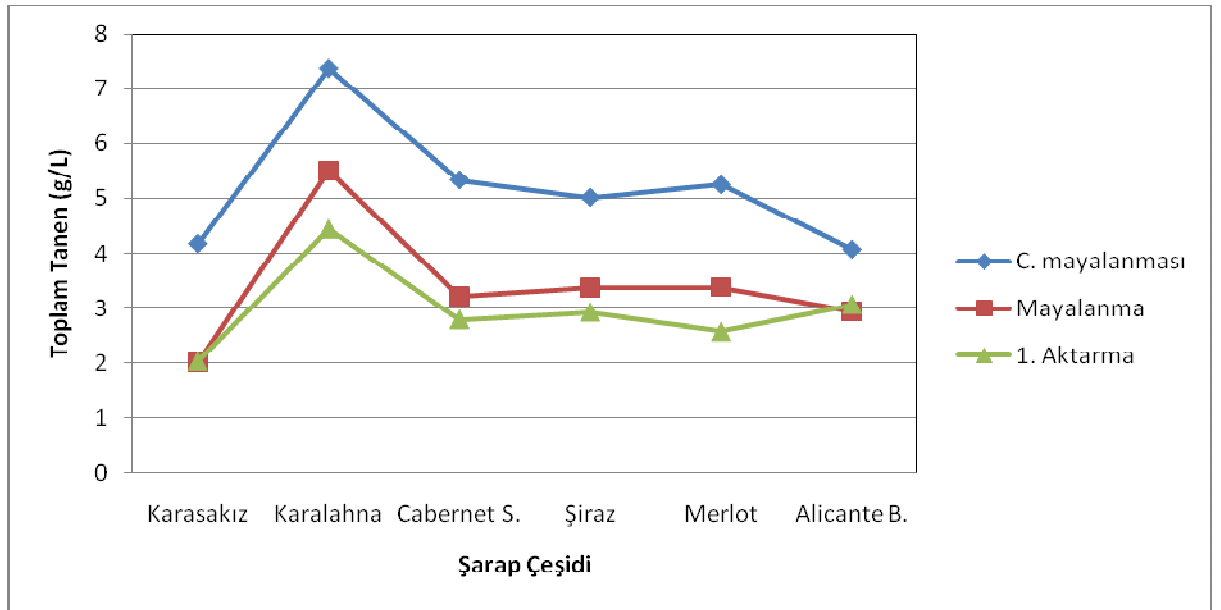
Çizelge 4.10 ve Şekil 4.2’de verilen deney sonuçlarına göre cibre mayalanması aşamasında tüm şarap çeşitlerinin daha yüksek tanen içeriğinde oldukları görülmektedir. Ayrıca Karalahna şarabının yüksek tanen içeriği (7,365; 5,509; 4,436) de göze çarpmaktadır.

Kelebek ve ark. (2010)’nın geleneksel ve soğuk cibre mayalanması uygulamalarında analiz ettikleri Öküzgözü şarabının, Bozcaada Karalahna şarabı ile yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Anlı (2004)’nın çalışmasında kullandığı Kalecik karası şarabının tanen içeriği bu araştırmadaki şaraplara göre düşük kalmaktadır. Aksoy (2010)’un 2008 yılının aynı çeşit şaraplarında yaptığı tanen analizinde bulduğu sonuçlar bu çalışma ile uyumludur.

Çizelge 4.10. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında tanen miktarlarındaki değişim (g/L)

Şarap Çeşidi	Üretim Aşaması		
	Cibre Mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karasakız	4,175±0,523	2,010±0,492	2,030±0,192
Karalahna	7,365±0,656	5,509±0,902	4,436±0,861
Cabernet S.	5,335±0,547	3,209±0,137	2,793±0,096
Şiraz	5,016±0,342	3,373±0,014	2,928±0,177
Merlot	5,248±0,260	3,383±0,110	2,571±0,164
Alicante B.	4,069±0,205	2,938±0,218	3,064±0,123

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.



Şekil 4.2. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında tanen miktarlarındaki değişimin grafik üzerinde gösterimi.

Tanen için yapılan Tukey testinde etkileşim P değeri 0,209 olarak hesaplanmıştır. Etkileşim önemsiz olup üretim aşaması (P=0,000) ve şarap çeşidi (P=0,000) tek başına tanen miktarı üzerinde önemli istatistiksel etkiye sahiptir. Çizelge 4.11’de Karalahna yüksek tanen ortalamasıyla diğerlerinden ayrılırken Karasakız hariç diğer şarap çeşitleri

aynı grupta yer almaktadır. Karasakız düşük tanen içeriğine sahiptir. Çizelge 4.12 incelendiğinde cibre mayalanması bitiminin yüksek tanen içeriği ile mayalanma ve aktarma işlemlerinden ayrı bir grupta olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.11. Şarap çeşitlerinin tanen ortalamaları açısından gruplandırılması

Şarap çeşidi	T	Ort.
Karalahna	6	5,8 ^A
Cabernet S.	6	3,8 ^B
Şiraz	6	3,8 ^B
Merlot	6	3,7 ^B
Alicante B.	6	3,4 ^{BC}
Karasakız	6	2,7 ^C

^{A-C}: Farklı büyük harflerle gösterilen şarap çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

Çizelge 4.12. İşlem basamaklarının tanen ortalamaları açısından gruplandırılması

Üretim aşaması	T	Ort.
Cibre mayalanması	12	5,2 ^A
Mayalanma	12	3,4 ^B
1. Aktarma	12	3,0 ^B

^{A-B}: Farklı büyük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

4.1.6. Toplam antosiyanin

Antosiyaninler şaraba rengini veren bileşiklerdir. Cibre mayalanması sırasında fenoliklerle birlikte şıraya geçerler. Ortam pH'si antosiyaninlerin çözünürlüğü üzerinde etkilidir. Tanen miktarının antosiyanin miktarına oranı da renk kararlılığını etkilemektedir. Antosiyanin miktarının üzüm çeşidine, olgunluğuna, yetiştiği bölgeye, iklime, cibre mayalanması süresine bağlı olduğu bilinmektedir.

Çizelge 4.13'de ve Şekil 4.3'de tez çalışmasında bulunan değerler özetlenmiştir. Aşamalardan en yüksek antosiyanin miktarına cibre mayalanması bitiminde ulaşıldığı şekilde görülmektedir. Şarap çeşitlerinden Alicante B. en yüksek antosiyanin miktarına sahipken en düşük miktar Karasakız çeşidinde saptanmıştır.

Alını (2004) Kalecik karası şarabında Karalahna ve Merlot aktarma sonrasına yakın antosiyanin miktarı bulmuştur. Roussis ve ark. (2005) Yunan şaraplarında, Karasakız ve Karalahna şaraplarıyla benzer miktarda antosiyanin tespit etmişlerdir. Deryaoğlu ve ark. (1997) Öküzgözü şarabında cibre mayalanmasının 7. Gününde, Bartolome ve ark. (2004)

14 gün cibre mayalanması sonucunda ürettikleri şaraplarda Alicante B. ve Şiraz şaraplarının cibre mayalanması aşamalarında benzer değerler yakalamışlardır.

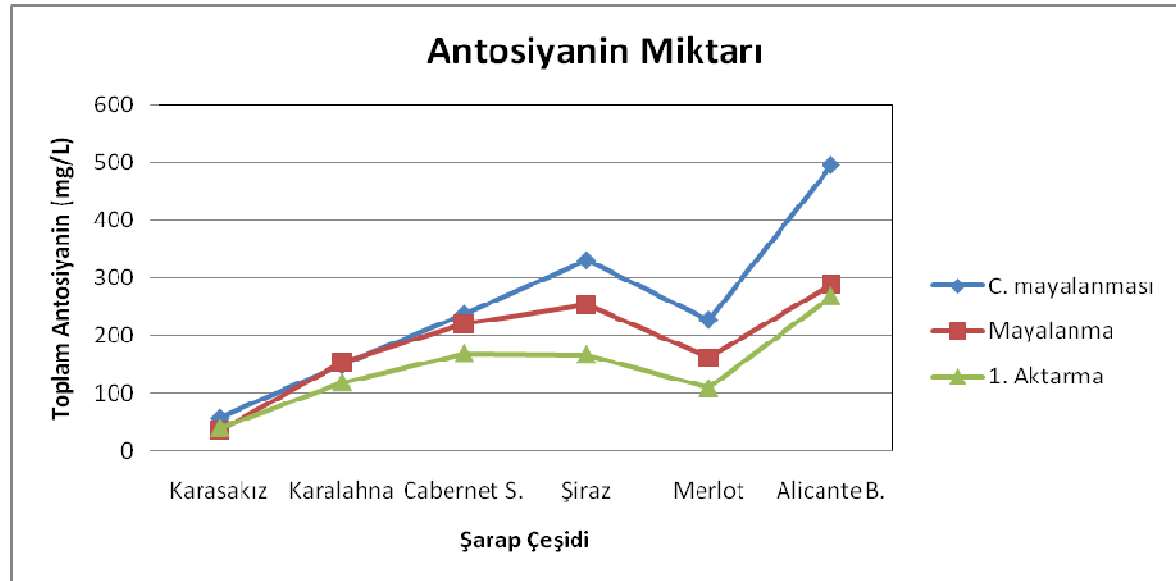
Çizelge 4.13. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında antosiyanin miktarlarındaki değişim (mg/L)

Şarap Çeşidi	Üretim Aşaması		
	Cibre mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karacakız	58,127±3,970 ^{Fa}	34,898±1,800 ^{Ea}	40,183±3,650 ^{Da}
Karalahna	149,391±12,880 ^{Eab}	153,905±14,500 ^{Da}	119,117±2,180 ^{Cb}
Cabernet S.	237,353±3,110 ^{Da}	220,619±4,060 ^{Cab}	169,097±5,160 ^{Bb}
Şiraz	330,268±13,080 ^{Ba}	254,306±5,920 ^{Bb}	167,116±4,850 ^{Bc}
Merlot	277,645±7,480 ^{Ca}	161,281±4,200 ^{Db}	109,429±3,830 ^{Cc}
Alicante B.	495,402±15,100 ^{Aa}	289,535±6,720 ^{Ab}	268,838±8,370 ^{Ab}

^{a-c}: Aynı çeşitte farklı küçük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

^{A-F}: Aynı üretim aşamasında farklı büyük harflerle gösterilen üzüm çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.



Şekil 4.3. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında antosiyanin miktarlarındaki değişimin grafik üzerinde gösterimi.

İstatistiksel analiz verileri çizelge 4.13’de harflerle belirtilmiştir. Etkileşim P değeri 0,000 olup antosiyanin miktarı üzerinde etkileşimin etkisi önemlidir. Şiraz, Merlot ve Alicante B. çeşitleri en yüksek antosiyanine cibre mayalanması bitiminde sahiptirler. Şiraz ve Merlot için üç aşama da antosiyanin miktarı bakımından birbirlerinden önemli derecede farklıdır. Karasakız için ise herhangi bir aşamada farklılık gözlemlenmemiştir. Cibre mayalanması aşamasında tüm şarapların, mayalanma aşamasında ise Merlot ve Karalahna dışında tüm şarapların antosiyanin ortalamaları birbirinden farklıdır. Tüm aşamalarda en yüksek değeri Alicante B. en düşük değeri ise Karasakız çeşidi almaktadır.

4.1.7. Toplam fenolik madde

Şarap kalitesinin en önemli bileşenlerinden biri fenolik maddelerdir. Kırmızı şaraplarda bulunan fenol bileşiklerinin nicelik ve niteliği üzüm çeşidi ve şarap üretim yöntemleri başta birçok etkene göre değişim göstermektedir. Fenol bileşiklerinin şarabın tadı ve rengi üzerinde etkisi vardır. Fenolik maddeler antioksidan özellikleriyle hem şarabın hem de insan vücudunun korunmasında faydalar sağlarlar (Deryaoğlu ve ark., 1997; Jakson, 2008; Kelebek, 2009).

Bu çalışmada toplam fenolik madde miktarını saptamada Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılarak Çizelge 1.14’de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Karalahna mayalanma sonunda 3,077 mg/mL gibi yüksek bir bileşime sahiptir. Karasakız şarabı her aşamada düşük fenolik madde içeriğine sahiptir.

Konrashov ve ark. (2009) Bozcaada Merlot ve Cabernet S.sine göre yüksek fenolik madde miktarı saptamışlardır. Roussis ve ark. (2005)’nin sek bir Yunan kırmızı şarabında Folin-Ciocalteu yöntemini kullanarak; Stratil ve ark. (2010)’nin Çek Cumhuriyeti menşeli 16 kırmızı şarap üzerinde; Seruga ve ark. (2011)’nin 11 ticari kırmızı Hırvatistan şarabında Folin-Ciocalteu yöntemi ile yaptıkları çalışmalar incelendiğinde Bozcaada şarabının ortalama ve çoğunlukla ortalamadan yüksek fenol içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında Folin-Ciocalteu analizi sonucunda bulunan toplam fenolik madde miktarları (mg/mL)

<i>Şarap Çeşidi</i>	<i>Üretim Aşaması</i>		
	Cibre mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karacakız	1,327±0,069 ^{Ca}	1,414±0,078 ^{Ca}	1,340±0,111 ^{Da}
Karalahna	2,262±0,086 ^{Ab}	3,077±0,087 ^{Aa}	2,799±0,062 ^{Aa}
Cabernet S.	1,724±0,105 ^{BCb}	2,160±0,006 ^{Ba}	1,970±0,148 ^{Bab}
Şiraz	2,030±0,141 ^{ABab}	2,131±0,044 ^{Ba}	1,652±0,073 ^{CDb}
Merlot	1,681±0,114 ^{BCb}	2,146±0,065 ^{Ba}	1,476±0,107 ^{CDb}
Alicante B.	1,945±0,064 ^{ABa}	2,144±0,204 ^{Ba}	1,815±0,021 ^{BCa}

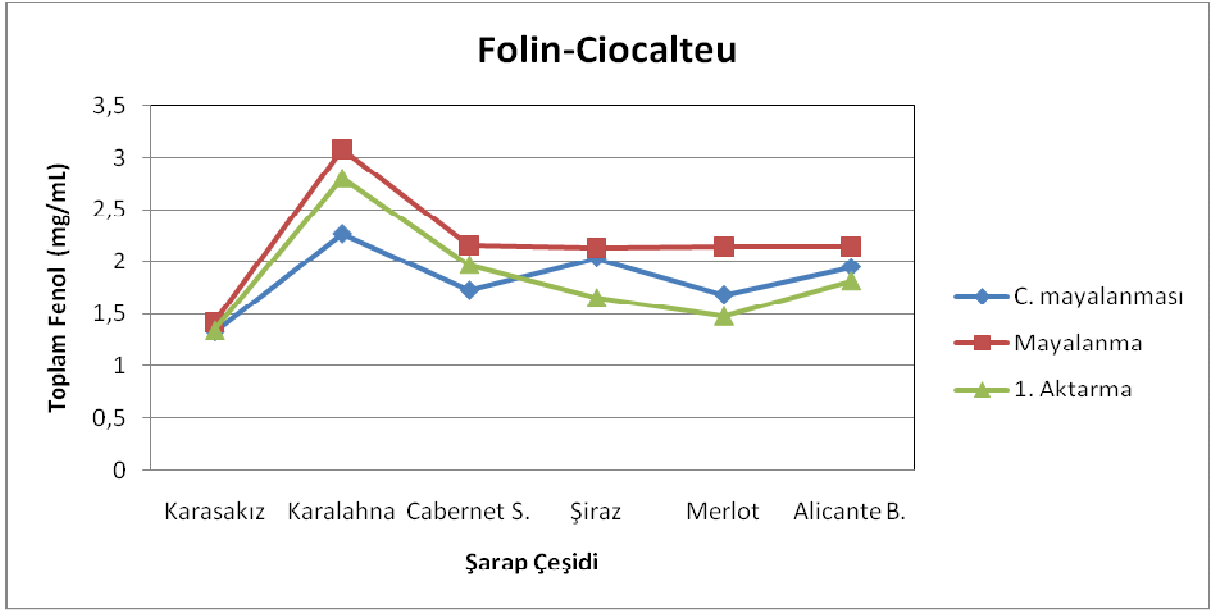
^{a-b}: Aynı çeşitte farklı küçük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

^{A-D}: Aynı üretim aşamasında farklı büyük harflerle gösterilen üzüm çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.

Şekil 4.4'te farklı üzüm çeşitlerinin toplam fenol bileşiği miktarlarının kıyaslaması daha kolay bir şekilde yapılabilmektedir. Görüldüğü gibi Karalahna her aşamada en yüksek, Karacakız ise en düşük değerlere sahiptir. Diğer yabancı menşeli üzümlerin şarapları ise birbirlerine yakın ve ortalama değerler almışlardır. Mayalanma bitiminin ise en yüksek fenol bileşiği miktarını veren aşama olduğu anlaşılmaktadır.

Mayalanma bitiminde yüksek seviyede bulunan fenolik madde miktarı, mikroorganizmaların etkisi ile bazı fenolik maddelerin miktarında gözlemlenebilen artışa bağlanabilmektedir. Ayrıca şarapta flavonoidler serbest ya da diğer flavonoidler, non-flavonoidler ve şekerlerle polimerize halde bulunurlar, mayalanma bitimine kadar şeker tüketilip flavonoidler serbest hale geçtiklerinden, mayalanma sonucunda saptanan fenolik madde miktarlarında artış gözlemlenmektedir.



Şekil 4.4. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında bulunan toplam fenolik madde miktarlarındaki değişimin grafiksel gösterimi.

Yapılan istatistiksel analiz sonucunda etkileşimin P değeri 0,000 olup etkileşim önemli bulunmuştur. Çizelge 4.14'te gruplar belirtilmektedir. Buna göre her şarap çeşidi için mayalanma bitimi en yüksek fenolik madde bileşimine sahiptir. Mayalanma aşaması, Karalahna ve Cabernet S.de cibre mayalanmasından, Şiraz'da 1. aktarmadan, Merlot'ta ise her iki aşamadan istatistiksel açıdan önemli derecede farklıdır. Cibre mayalanması ve mayalanma işlemlerinde yabancı menşeli üzümler fenolik madde ortalamaları ile aynı grupta yer alırken Karalahna en yüksek miktarla, Karasakız ise en düşük miktarla farklı gruplardadır.

4.1.8. Troloks eşdeğeri antioksidan aktivite (TEAC)

Toplam antioksidan kapasiteyi ölçmekte kullanılan bir yöntem olan TEAC antioksidan maddenin ABTS⁺ radikalini indirgemesi ilkesine dayanır. Şarap önemli bir antioksidan kaynağı olarak bilinmektedir. Başta fenol bileşikleri, salisilik asit, glutatyon ve DBA şaraptaki antioksidan özellikli maddelerdir (Cemeroğlu, 2007; Jackson, 2008).

Folin-Ciocalteu analizinde olduğu gibi burada da en yüksek miktara mayalanma bitimi Karalahna'da (34,767 mM troloks eşdeğeri), en düşük miktara cibre mayalanması bitimi Karasakız'da (14,291) rastlanmıştır. Çizelge 4.15 ve Şekil 4.5 incelendiğinde en yüksek antioksidan aktivitelerin her şarap çeşidi için mayalanma bitiminde saptandığı, en

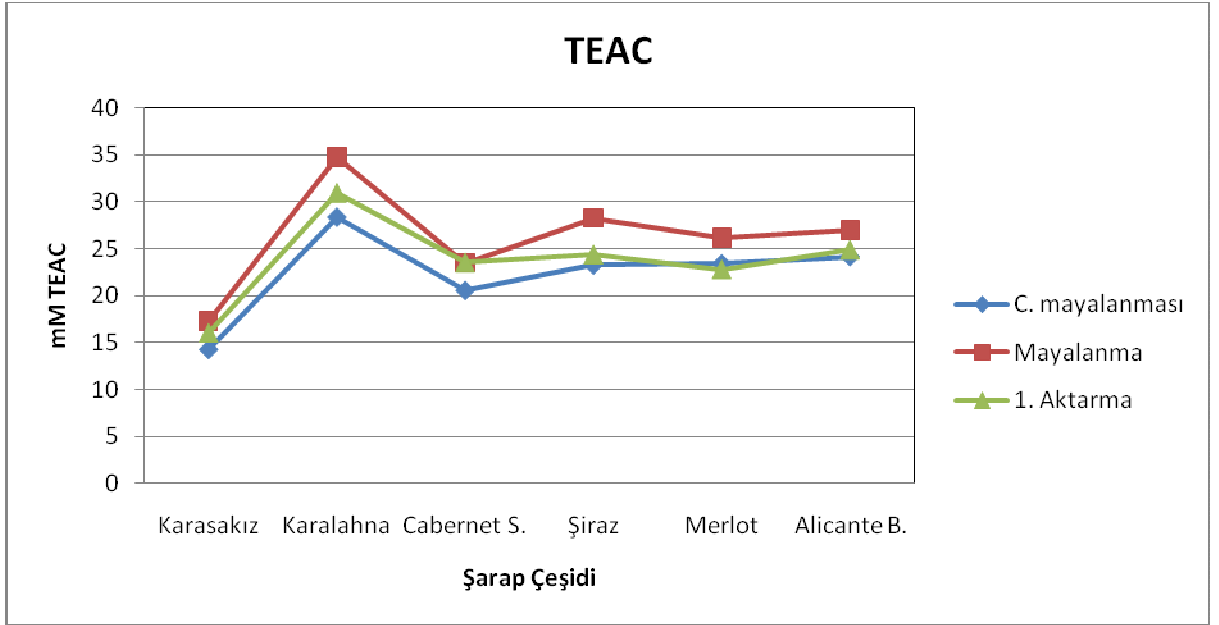
yüksek TAK'ye Karalahna'nın, en düşük TAK'ye ise Karasakız şarabının sahip olduğu görülmektedir.

Anlı (2004)'nin radoks kiti ile Ankara Kalecik karası şarabında; Fernandez-Pachon ve ark. (2004)'nin ABTS yöntemi ile 16 güney İspanya şarabında; Kondrashov ve ark. (2009)'nin Çek Cumhuriyetinde tüketilen yabancı Merlot ve Cabernet S.lerinde; Seruga ve ark. (2011) Hırvatistan şarapları üzerinde ABTS yöntemiyle yaptıkları araştırmalar ile kıyaslandığında Bozcaada'da üretilen şaraplar özellikle ada menşeli olan Karalahna (30,958 mM troloks eşdeğeri) yüksek miktarda antioksidan özellikli madde içermektedir. Şiraz (24,381 mM troloks eşdeğeri) ve Alicante B. (24,884 mM troloks eşdeğeri)'de yüksek antioksidan aktiviteleriyle Karalahna şarabını takip etmektedirler.

Çizelge 4.15. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında TEAC analizi sonuçları (mM troloks eşdeğeri)

<i>Şarap Çeşidi</i>	<i>Üretim Aşamaları</i>		
	Cibre mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karasakız	14,291±0,753	17,298±1,700	16,022±0,450
Karalahna	28,306±0,340	34,767±1,450	30,958±0,177
Cabernet S.	20,540±1,600	23,477±1,530	23,529±0,718
Şiraz	23,242±1,430	28,252±1,352	24,381±1,347
Merlot	23,362±1,810	26,193±0,781	22,792±0,760
Alicante B.	24,133±0,731	26,986±1,710	24,884±1,710

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.



Şekil 4.5. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında TEAC analizi sonuçlarının grafik üzerinde gösterimi.

İstatistiksel açıdan incelendiğinde üretim aşamaları*şarap çeşidi etkileşiminin etkisi ($P=0,276$) önemsiz bulunmuştur. Ancak şarap çeşidi ($P=0,000$) ve üretim aşamasının ($P=0,000$) tek başına etkileri istatistiksel açıdan önemlidir. Çizelge 4.16 ve 4.17’de analiz sonuçları verilmiştir. Çizelge 4.16’da Karalahna’nın en yüksek ortalama ile diğer gruplardan ayrıldığı Alicante B., Şiraz ve Merlot’un onu takip ettiği ve Karasakız’ın en düşük ortalama ile diğer gruptan ayrıldığı görülmektedir. Çizelge 4.17’de ise tüm üretim aşamalarının birbirinden önemli derecede farklı olmakla birlikte en yüksek ortalama mayalanma bitiminin, en düşük ortalama cibre mayalanması bitiminin sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.16. Şarap çeşitlerinin TEAC ortalamaları açısından gruplandırılması

Şarap çeşidi	T	Ort.
Karalahna	6	31,3 ^A
Alicante B.	6	25,3 ^B
Şiraz	6	25,3 ^B
Merlot	6	24,1 ^{BC}
Cabernet S.	6	22,5 ^C
Karasakız	6	15,9 ^D

^{A-D}: Farklı büyük harflerle gösterilen şarap çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

Çizelge 4.17. İşlem basamaklarının TEAC ortalamaları açısından gruplandırılması

Üretim aşaması	T	Ort.
Mayalanma	12	26,2 ^A
1. Aktarma	12	23,8 ^B
Cibre mayalanması	12	22,3 ^C

^{A-C}: Farklı büyük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P \leq 0,05$).

4.1.9. DPPH

DPPH de yine toplam antioksidan aktiviteyi bulmak için kullanılan bir diğer yöntemdir. Burada ilke DPPH* radikalinin antioksidan içerikli madde tarafından indirgenmesidir.

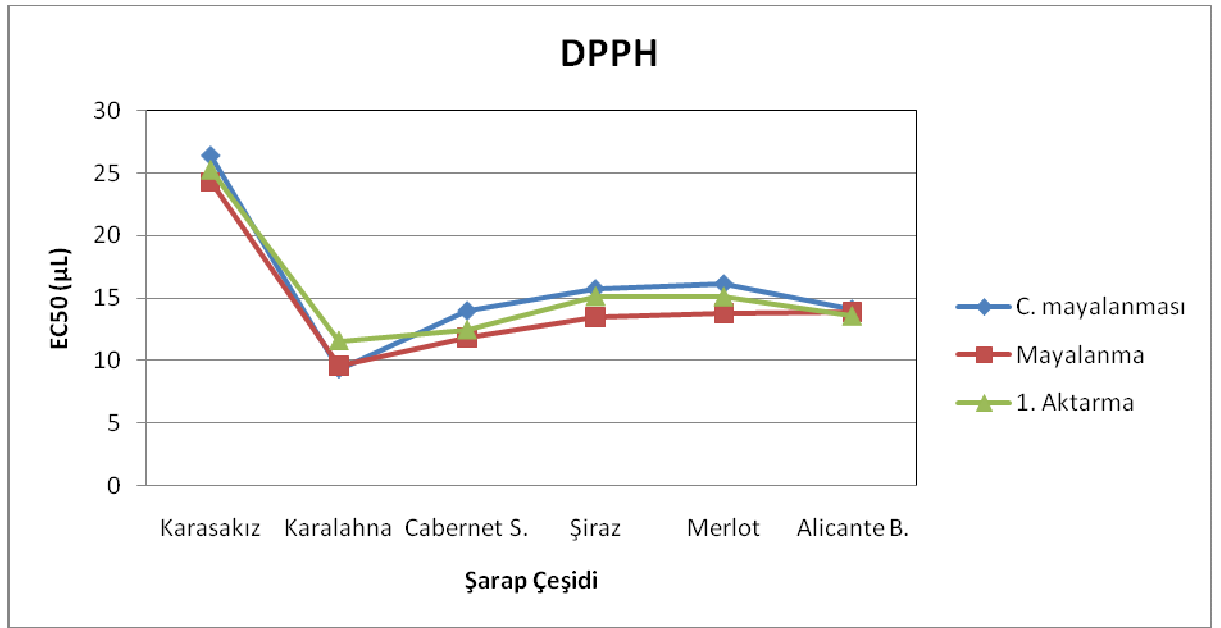
Çizelge 4.18 ve Şekil 4.6’da deneyler sonucunda bulunan veriler özetlenmektedir. % 50’lik DPPH inhibisyonunu sağlayan madde miktarlarının (EC_{50}) değişimine bakıldığında en düşük değerlere Karalahna şarabının (9,314; 9,579; 11,581) sahip olduğu görülür. Bu da en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu anlamını taşımaktadır. En düşük değerler ise Karasakız şarabında (26,350; 24,284; 25,286) gözlemlenmektedir. Birbirlerinden çok farklı olmamalarına karşın mayalanma bitimi en düşük EC_{50} değerlerinin görüldüğü üretim aşamasıdır.

Bartalome ve ark. (2004)’nın 14 günlük cibre mayalanması sonucu ürettikleri şaraplarla kıyaslandığında Bozcaada şarabı oldukça yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Seruga ve ark. (2011)’nin yaptığı çalışma ve bu çalışmanın TEAC değerlerine bakıldığında hemen hemen aynı değerler bulunmasına rağmen DPPH verilerine bakıldığında Hırvatistan şaraplarının oldukça yüksek antioksidan aktivite gösterdiği söylenebilir. Ancak bu farklılık spektrofotometrenin ölçüm farkından, kullanılan DPPH yönteminin farklılığından ileri geliyor olabilir. Bartolome ve ark. (2004)’nin çalışmasında buluna EC değerleri bu çalışmadakilerden oldukça yüksektir. Buna göre ada şarabının yüksek miktarda antioksidan içeriğe sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.18. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında DPPH analizi sonucunda bulunan EC₅₀ değerleri (µL şarap)

Şarap Çeşidi	Üretim Aşaması		
	Cibre mayalanması	Mayalanma	1. Aktarma
Karacakız	26,350±0,911	24,284±1,690	25,286±0,574
Karalahna	9,314±0,486	9,579±0,468	11,581±0,547
Cabernet S.	13,945±1,148	11,820±0,784	12,462±0,858
Şiraz	15,696±0,507	13,461±0,991	15,136±0,982
Merlot	16,089±0,984	13,793±0,483	15,113±0,451
Alicante B.	14,062±0,818	13,892±0,524	13,563±1,129

Sonuçlar üç bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.



Şekil 4.6. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında DPPH analizi sonucunda bulunan EC₅₀ değerlerindeki değişimin grafik üzerinde gösterimi.

İstatistiksel analiz sonucunda etkileşim (P=0,146) önemsiz bulunurken faktörlerin tek başlarına etkileri (şarap çeşidi, P=0,000; üretim aşaması, P=0,002) önemlidir. Çizelge 4.19 incelendiğinde Tukey analizi sonuçlarına göre en yüksek antioksidan aktiviteye en düşük EC₅₀ ortalamasıyla Karalahna sahiptir. Onu Cabernet S. ve Alicante B. takip

etmektedir. En yüksek EC₅₀ ortalaması ile Karasakız diğer şaraplardan istatistiksel açıdan önemli derecede farklıdır. Çizelge 4.20 mayalanmanın diğer üretim aşamalarından en düşük EC₅₀ ortalamasıyla ayrıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.19. Şarap çeşitlerinin DPPH ortalamaları açısından gruplandırılması

Şarap çeşidi	T	Ort.
Karasakız	6	25,3 ^A
Merlot	6	15,0 ^B
Şiraz	6	14,8 ^B
Alicante B.	6	13,8 ^{BC}
Cabernet S.	6	12,7 ^C
Karalahna	6	10,2 ^D

^{A-D}: Farklı büyük harflerle gösterilen şarap çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

Çizelge 4.20. İşlem basamaklarının DPPH ortalamaları açısından gruplandırılması

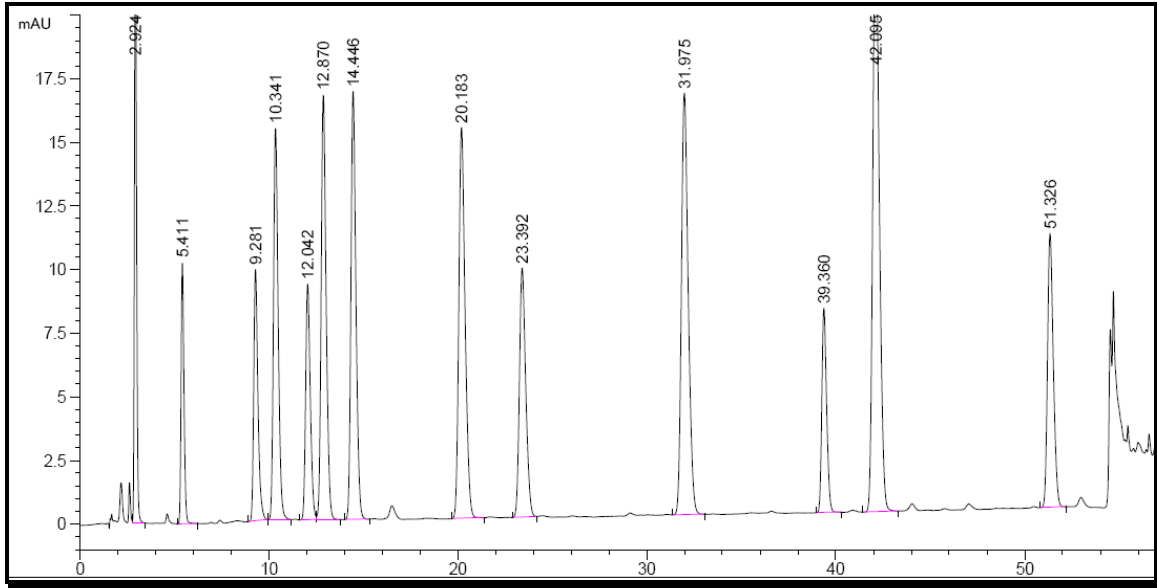
Üretim aşaması	T	Ort.
Cibre mayalanması	12	15,9 ^A
1. Aktarma	12	15,5 ^A
Mayalanma	12	14,5 ^B

^{A-B}: Farklı büyük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir (P≤0,05).

DPPH, TEAC ve Folin-Ciocalteu yöntemlerinin örtüşmelerine bakarak aralarındaki ilişki saptanmaya çalışılmıştır. Folin-Ciocalteu ve TEAC için $r = 0,910$ (P=0,000) gibi yüksek bir değerdedir. Bu da fenolik madde miktarı ile antioksidan kapasitenin yüksek oranda birbirlerine bağlı olduklarını gösterir. Folin-Ciocalteu ve DPPH için $r = - 0,754$ (P=0,000) bulunmuştur. DPPH ve TEAC arasındaki örtüşme katsayısı ise $- 0,845$ 'dir (P=0,000). Bu iki antioksidan kapasite tayin yöntemi birbirleriyle yüksek bir ters örtüşme içindedir. Böylece sonuçların güvenilirliği de test edilebilmektedir.

4.1.10. Fenolik asit bileşimi

Bozcaada üzümünden üretilen şarapların fenolik asit bileşimleri HPLC ile Öztürk ve ark. (2007) modifiye ettikleri metoda göre analiz edilmiştir. Tespit edilen fenolik asitler şekil 4.7'de görülen standart eğrisinde geldikleri sırayla GA, protoCA, p-hydBA, VA, CA, ChA, SA, p-COU, FA, o-COU, RA, tr-CIN şeklindedir. Şaraplarda bu fenolik asitlerden GA, p-hydBA, CA, ChA, SA, FA, o-COU ve RA bulunabilmiştir.



Şekil 4.7. Fenolik asit bileşimini belirlemede kullanılan fenolik standart piki.

Çizelge 4.21 ve 4.22'ye göre bu çalışmadaki GA sonuçları 20,54-84,53 mg/L arasındadır. Özellikle Karalahna'nın zengin GA içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Seruga ve ark. (2011) çalışmalarına göre yalnızca Karalahna ortalamaya yakın değerler almış diğer şaraplar ortalama altında kalmıştır. Özkan ve Baydar (2006) ve Rodriguez-Delgado ve ark. (2002)'nin çalışmalarına kıyaslanacak olursa Bozcaada üzümünden üretilen şaraplar yüksek GA içeriğine sahiptir denilebilir. CA, Karasakız ve Karalahna'nın cibre mayalanması bitimi hariç tüm şaraplarda 6,53-12-71 mg/L aralığındadır. Yukarıda bahsi geçen üç çalışma ile bu değerlerin uyum içinde olduğu söylenebilir. Bu çalışmada oldukça yüksek miktarlarda ChA (35,62-88,8 mg/L) ve p-hydBA (47,8-78,14 mg/L) bulunmasına rağmen yukarıdaki çalışmalarda bu fenolikler bulunamamıştır. Karasakız cibre mayalanması aşaması dışında tüm çeşit ve aşamalarda FA miktarları sırasıyla 12,34-44,8 mg/L, Karasakız C. May. ve Alicante B. akt. aşamaları dışında tüm çeşit ve aşamalarda bulunan RA miktarları ise 10,44-28,06 mg/L aralığında değerler almışlardır. Literatürdeki çalışmalarda düşük miktarlarda FA'ya rastlanırken RA tespit edilememiştir.

Çizelge 4.21. HPLC analizi sonucunda bulunan fenolik asitler ve miktarları a (mg/L)

Şarap -İşlem	GA	p-hydBA	SA	o-COU	FA	RA
Karasakız C. May.	22,25±0,86	47,81±0,22	14,70±0,91	5,00±0,02	-	-
Karalahna C. May.	58,64±1,52	78,93±1,48	20,82±0,14	-	17,53±0,34	19,60±0,67

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve ± standart sapmaları göstermektedir.

Çizelge 4.22. HPLC analizi sonucunda bulunan fenolik asitler ve miktarları b (mg/L)

Şarap -İşlem	GA	CA	ChA	FA	RA
Cabernet S. C. May.	23,01±0,89	10,41±0,90	47,92±0,63	26,1±0,93	18,49±0,22
Şiraz C. May.	37,98±0,67	12,69±0,84	44,76±0,96	21,66±0,29	28,06±1,05
Merlot C. May.	37,67±0,19	10,22±0,38	46,00±1,80	20,63±0,15	18,76±1,49
Alicante B. C. May.	20,54±0,14	11,44±0,53	55,10±2,42	34,63±0,06	20,29±0,94
Karacakız May.	33,22±0,42	7,40±0,68	46,18±1,44	31,40±0,51	18,25±0,46
Karalahna May.	75,25±1,11	8,82±0,36	88,84±2,47	44,81±0,40	18,64±1,58
Cabernet S. May.	30,47±1,05	12,71±0,54	53,42±1,92	33,32±0,36	14,00±0,51
Şiraz May.	41,92±1,70	12,19±0,49	42,28±0,12	31,11±0,10	16,03±0,62
Merlot May.	48,28±1,13	10,76±0,18	49,10±1,72	26,38±1,06	14,43±0,47
Alicante B. May.	24,64±1,99	10,09±0,08	55,40±0,33	42,12±1,55	15,91±0,02
Karacakız Akt.	27,39±0,37	6,53±0,48	35,62±0,68	29,00±1,74	17,98±0,73
Karalahna Akt.	84,53±1,64	9,29±0,10	80,12±2,70	44,60±2,91	16,90±1,26
Cabernet S. Akt.	34,01±0,96	10,72±0,92	50,32±1,72	27,84±1,28	14,66±0,66
Şiraz Akt.	44,19±1,40	11,31±0,07	42,24±1,09	24,71±1,10	11,60±0,75
Merlot Akt.	36,62±1,45	9,87±0,37	37,30±1,40	20,07±0,48	10,44±0,07
Alicante B. Akt.	32,95±0,04	9,25±0,054	76,86±2,30	12,34±0,72	-

Sonuçlar iki bağımsız deney ortalamalarını ve \pm standart sapmaları göstermektedir.

4.2. İstatistiksel Bulgular

Fiziksel kimyasal analizlerin istatistiksel değerlendirilmesinde ANOVA, grup ortalamalarının karşılaştırılması için ise Tukey analizi yapılmıştır. pH ($P=0,000$), briks ($P=0,014$), toplam antosiyanin ($P=0,000$), toplam fenolik madde ($P=0,000$) analizlerinde üretim aşaması*şarap çeşidi etkileşimi önemli bulunmuştur. Bu analizler için yapılan açıklamalarda grup farklılıkları için etkileşimin etkisi dikkate alınmıştır. Gruplar arasındaki farklılıklar harflendirme yapılarak belirtilmiştir. Harflendirmelerin anlamları şöyle belirtilmiştir: Aynı şarap çeşidindeki farklı küçük harflerle gösterilen üretim aşamalarının ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P\leq 0,05$). Aynı üretim aşamasındaki farklı büyük harflerle gösterilen üzüm çeşitlerinin ortalamaları arasındaki farklar önemlidir ($P\leq 0,05$).

Titrasyon asitliği, renk tonu ve yoğunluğu (yalnızca şarap çeşidi etkili), tanen, TEAC ve DPPH analizlerinde ise etkileşim önemsiz bulunurken faktörlerin tek başlarına bu değerler üzerindeki etkileri istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Bu analizler için değerlendirmelerde faktörlerin tek başlarına etkileri dikkate alınarak yorumlanmış ve her faktörün grup farklılıklarını belirtmek için tablolar oluşturulmuştur.

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada Bozcaada'da yetiştirilen ve şaraba işlenmesi de Bozcaada'da yapılan kırmızı üzüm çeşitlerinden Karalahna, Karasakız, Cabernet S., Şiraz Alicante B., Merlot kullanılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi bu üzümlerden Karalahna ve Karasakız yerel olup diğer çeşitler dışarıdan getirilip Ada'da yetiştirilmeye başlanmıştır. Bu üzüm çeşitleri kullanılarak üretilen şaraplardan üretimin üç aşamasında (cibre mayalanması, mayalanma ve 1. aktarma bitimleri) numune toplanmıştır. Toplanan numunelere şarap için tanımlayıcı olan pH, titrasyon asitliği, briks, renk tonu ve yoğunluğu analizleri ile fenolik madde içeriğini açığa çıkarmaya yönelik tanen, antosiyanin, toplam fenolik madde, toplam antioksidan kapasite için TEAC ve DPPH analizleri ile fenolik asit kompozisyonunu belirlemek için HPLC analizi yapılmıştır. Bulgular şarap çeşidi ve üretim aşamalarının veriler üzerinde etkili olup olmadığını anlamak için istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

pH değerleri sonuçlarına bakıldığında cibre mayalanması aşamasında 3,175-3,690; mayalanma aşamasında 3,315-3,870; 1. aktarma aşamasında 3,2-3,755 aralıklarında değiştikleri görülmektedir. Verilerde göze çarpan Karalahna (3,175; 3,315; 3,2) ve Karasakız (3,27; 3,365; 3,325) çeşitlerinin diğerlerine göre düşük pH değerlerine sahip olduğudur. pH değeri için etkileşim etkisi istatistiksel açıdan anlamlıdır (P=0,000).

Titrasyon analizi sonuçları cibre mayalanması aşamasında 5,15-7,05 g/L; mayalanma aşamasında 5,80-7,05 g/L; 1. aktarma aşamasında 4,7-6,4 g/L aralıklarında değişmektedir. Etkileşim etkisi titrasyon asitliği için etkili değildir ancak şarap çeşidi (P=0,000) ve üretim aşamalarının (P=0,000) tek başlarına etkileri önemlidir. Karalahna şarabı 6,8 g/L'lik yüksek bir ortalama ile diğer çeşitlerden ayrılmaktadır. Aşamalarda ise aktarma sonunda toplam asitliğin düştüğü saptanmıştır.

Suda çözünen kuru madde miktarının ölçüsü olan briks tahmin edilebileceği gibi cibre mayalanması aşamasında diğer aşamalara oranla yüksek değerlere sahiptir. Cibre mayalanması sonunda kalan şeker mayalanmada tamamen tüketildiği için aktarma ve mayalanma aşamalarında bir farklılık gözlemlenmemiştir. Burada şarap çeşidi*üretim aşaması etkileşimi önemli bulunmuştur (P=0,014). Şaraplar arasında yalnızca cibre mayalanması aşamasında Alicante B. çeşidinin briks değeri (9,657) diğerlerinden düşük olduğu için farklı gruptadır. Diğer aşamalarda ise şaraplar arasında herhangi bir fark yoktur.

Renk tonu ve yoğunluğu analizlerinde yalnızca şarap çeşidi faktörünün etkisi önemli bulunmuştur (P=0,000). Renk tonu analizinde Karasakız 0,8 ortalama ile en düşük renk tonuna sahip olan şaraptır. Yine renk yoğunluğu analizinde 2,1 ortalama ile Karasakız diğer şaraplardan ayrı bir grupta en düşük değeri almıştır.

Tanen miktarları cibre mayalanmasından 1. aktarmaya kadar her aşamada düşüş göstermektedir. Kolay yükseltgenmeye uğramaları ve proteinlerle birleşerek çökmeleri sebebiyle her aktarmada miktarlarının düşmesi beklenen bir durumdur. Tanen ortalamalarını etkileşim etkisi değil üretim aşamasının (P=0,000) ve şarap çeşidinin (P=0,000) tek başına etkileri daha çok ilgilendirmektedir. Şarap çeşitlerinden Karalahna yüksek tanen ortalamasına sahiptir (5,8 g/L) ve diğerlerinden ayrı bir gruptadır. Onu 3,8 g/L ile Cabernet S. ve Şiraz takip eder. Karasakız ise 2,7 g/L'lik ortalamasıyla düşük tanen diğerlerine göre düşük tanen içeriğine sahiptir. Aşamalara bakıldığında ise cibre mayalanması bitimi diğer aşamalardan yüksek tanen ortalamasına (5,2 g/L) sahiptir. Onu 3,4 g/L ile mayalanma ve 3,0 g/L ile 1. aktarma izlemektedir.

Şaraba rengini veren antosiyaninlerin miktarları incelendiğinde Karasakız şarabının diğer şaraplara göre düşük miktarlarda (58,127; 34,898; 40,183 mg/L) olan içeriğidir. Renk tonu ve yoğunluğu analizlerinde bu şarap çeşidinde düşük değerler bulunmuş olması antosiyanin miktarının eksiliğinin etkisi büyüktür. Analizin istatistiksel değerlendirmesinde şarap çeşidi ve üretim aşaması faktörlerinin birlikte etkisinin (etkileşim P değeri 0,000'dır) bulunduğu ortaya çıkmıştır. Şiraz, Merlot ve Alicante B. çeşitleri için en yüksek antosiyanin cibre mayalanması bitimindedir. Karasakız şarabı için herhangi bir aşamada farklılık yokken, Merlot ve Şiraz için her aşama birbirinden farklı bulunmuştur (cibre mayalanması>mayalanma>1. aktarma). Cibre mayalanması aşamasında tüm şarapların, mayalanma aşamasında ise Merlot ve Karalahna dışında tüm şarapların antosiyanin ortalamaları birbirinden farklıdır. Tüm aşamalarda en yüksek değeri Alicante B. (495,402; 289,535; 268,838 mg/L) en düşük değeri ise Karasakız çeşidi almaktadır. Alicante B. renk tonu ortalamasında birinci renk yoğunluğu ortalamasında ise ikinci olan şarap çeşididir.

Toplam fenol bileşiklerinin miktarını bulmak için kullanılan Folin-Ciocalteu analizinde mayalanma bitimi en yüksek değerlerin görüldüğü aşamadır. Karalahna (2,262; 3,077; 2,799 mg/mL) şarabı her aşamada en yüksek Karasakız şarabı ise en düşük (1,327; 1,414; 1,340 mg/mL) fenolik madde içeriğine sahiptir. Tukey analizinin sonunda etkileşim önemli olup P değeri 0,000 olarak hesaplanmıştır. En yüksek değerlerin görüldüğü mayalanma aşaması Karalahna ve Cabernet S. çeşitlerinde cibre mayalanmasından, Şiraz'da 1. aktarmadan, Merlot'ta ise her iki aşamadan istatistiksel açıdan önemli derecede

farklıdır. Alicante B. çeşidinde ise üç aşama birbirinden önemli bir farklılık göstermemiştir. Yüksek fenolik bileşik miktarıyla Karalahna, düşük miktarlarıyla Karasakız her aşamada farklı gruplarda yer almaktadırlar. Cibre mayalanması aşamasında Karalahna'nın bulunduğu grupta Şiraz ve Alicante B.de yer alır. Mayalanma aşamasında yabancı menşeli üzümler bir grupta toplanmıştır. 1. aktarmada Şiraz ve Merlot Karasakız'la aynı gruba girmektedir.

Folin-Ciocalteu analizi ile yüksek bir örtüşmeye ($r=0,910$) sahip olan TEAC analizinin sonuçlarına bakıldığında bu ilişki açıkça görülmektedir. Bu yüksek örtüşme antioksidan aktivitesi ile fenolik madde miktarının birbirleriyle ilişkili olduklarını ortaya koymaktadır. TEAC analizinde de mayalanma basamağı ve Karalahna çeşidi (28,306; 34,767; 30,958 mM troluks eşdeğeri) yüksek antioksidan aktiviteye sahipken Karasakız çeşidi (14,291; 17,298; 16,022 mM troluks eşdeğeri) oldukça düşük değerlerdedir. Analizin etkileşim P değeri 0,276 olup etkisi önemsizdir. Şarap çeşidi ($P=0,000$) ve üretim aşamasının ($P=0,000$) antioksidan kapasite üzerinde tek başlarına etkileri bulunmaktadır. Şarap çeşitlerinde Karasakız yüksek, Karalahna düşük ortalamasıyla diğerlerinden ayrılırken, aşamalardan üçü de birbirinden farklı (mayalanma>1. aktarma>cibre mayalanması) çıkmıştır.

DPPH analizinde yine antioksidan aktivite hesaplanmıştır. TEAC ve DPPH yöntemlerinin arasındaki örtüşme katsayısı -0,845 gibi yüksek bir sayıdır. Aralarındaki ters örtüşme DPPH analizinde hesaplanan EC_{50} değerinin ne kadar düşük olursa o kadar yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu anlamı taşımasından ileri gelmektedir. DPPH analizinde de faktörlerin tekli etkileri (şarap çeşidi, $P=0,000$; üretim aşaması, $P=0,002$) önemlidir. Karasakız 25,5 EC_{50} değeriyle en yüksek, Karasakız 10,2 EC_{50} değeriyle en düşük yüzdeyi alıp diğer gruplardan yüksek antioksidan miktarıyla ayrılır. En düşük EC_{50} değeri ortalamasına sahip olan mayalanma ise TEAC analizinde olduğu gibi yüksek antioksidan içeriğiyle diğer üretim aşamalarından farklıdır.

HPLC analizi ile fenolik asit kompozisyonu elde edilen Bozcaada şaraplarında GA, p-hydBA, CA, ChA, SA, FA, o-COU ve RA bulunabilmiştir. GA miktarı tüm aşama ve şaraplarda 20,54-84,53 mg/L aralığında değişirken en yüksek miktarı Karalahna çeşidi (58,64; 75,25; 84,53 mg/L) almaktadır. Karasakız ve Karalahna'nın cibre mayalanması bitimlerinde CA ve ChA'ya rastlanmamış bunlar yerine SA ve p-hydBA bulunmuştur. ChA (35,62-88,8 mg/L) ve p-hydBA (47,8-78,14 mg/L) Bozcaada şarabında yüksek miktarlarda bulunmaktadır. CA 6,53-12-71 mg/L aralığında, yalnızca Karasakız ve Karalahna cibre mayalanması aşamasında bulunan SA ise sırasıyla 14,70; 20,82 mg/L

değerinde saptanmıştır. Karasakız cibre mayalanması aşaması hariç tüm çeşit ve aşamalarda FA miktarları sırasıyla 12,34-44,8 mg/L, Karasakız c. may. ve Alicante B. akt. aşamaları dışında tüm çeşit ve aşamalarda bulunan RA ise 10,44-28,06 mg/L aralığında değerler almışlardır.

Sonuçlara genel olarak bakıldığında Bozcaada'nın yerel üzümü olan Karalahna'nın tanen, fenolik madde, antioksidan kapasite, fenolik asitler bakımından analiz edilen kırmızı şaraplar içinde en zengin olan çeşit olduğu belirlenmiştir. Yine Bozcaada'nın yerel üzüm çeşidi olan Karasakız üzümünden üretilen şaraplar ise saydığımız özelliklere ek olarak antosiyanin bakımından da en zayıf şarap çeşididir. Dışarıdan getirilip Ada'da yetiştirilen şarap çeşitleri ise genellikle bu iki çeşidin arasında değerler almaktadır. Alicante B. antosiyanin bakımından en zengin şarap olmuştur. Alicante B.nin genel olarak açık renkli şaraplara renk verici olarak kullanıldığı daha önce de belirtilmiştir.

Bu bilgilerden yola çıkarak özellikle Bozcaada'da yetiştirilen üzümlerden üretilen Karalahna şarabının antioksidan ve fenolik madde miktarı ile literatürdeki pek çok çeşide göre yüksek değerlere sahip olduğu söylenebilir.

Mayalanma aşaması bitimi ise antioksidan ve fenolik maddeler bakımından şarabın en yüksek değerlere sahip olduğu aşamadır. Buradan çıkacak sonuç ise şarabın tüketimi için en uygun aşamanın, en taze olduğu mayalanmanın hemen sonrası olduğu kanısına varılabilir. Aktarmalar sırasında çöken ve yükseltgenmeye uğrayan maddeler sebebiyle fenolik madde kaybının olduğu düşünülmektedir.

Kırmızı şarap içerdiği yüksek fenolik madde miktarı ve dolayısıyla antioksidan özelliğiyle insan sağlığı açısından faydalı olabilecek bir içecektir. İçindeki alkol ile birlikte günde kadınlar için bir erkekler için iki bardak tüketildiğinde kalp sağlığına olan faydaları üzerine birçok bilimsel araştırma bulunmaktadır. Özellikle yemeklerin yanında şarap tüketimini düzenli yapan Fransız toplumunun kalp hastalıklarına daha az yakalandığı hususunda bazı araştırmalar bulunmaktadır. İçerdiği antioksidan maddelerden ötürü kırmızı şarabın kansere karşı koruyucu etkilerinin olduğu da bilinmektedir.

Bozcaada üzüm yetiştiriciliği ve şarapçılık açısından oldukça uygun şartlara sahiptir. Bozcaada'da yetiştirilen Karalahna ve dış menşeli üzüm çeşitlerinden üretilen şaraplarının oldukça yüksek fenolik bileşen içeriğine sahip oldukları tespit edilmiştir. Karasakız şarabı ise üzümün cinsi dolayısıyla araştırılan diğer çeşitlere göre hemen tüm analizlerde düşük değerlerdedir. Bozcaada bağlarının turizme yenik düşmemesi, özellikle yukarıda bahsi geçen araştırmanın sonuçları ışığında Karalahna çeşidinin korunması ve Ada'da tarımının yaygınlaştırılması gerektiği bu çalışmanın bir önerisi olarak söylenebilmektedir.

KAYNAKÇA

- Aktas E. ve Tan S., 2007. Tarım Politikasındaki Değişiklikler ve Bağcılık: Çanakkale İli Örneği. *Munich Personal RePEc Archive*, 28832: 199-211.
- Aksoy M., 2010. Bazı Kırmızı Şarapların Fenolik Madde Profilleri Üzerine Araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye.
- Anlı R. E., 2004. Farklı Şarap İşleme Yöntemlerinin Kalecik Karası Şarabının Fenol Bileşimi ve Antioksidan Kapasitesi Üzerine Etkisi. *Gıda*, 29 (6): 451-455.
- Anlı R. E., 2006. *Bağlar Güzeli Üzüm ve Üzüm Kültürü*. Yapı Kredi Kültür Sanat Yayıncılık Ticaret ve Sanayi A.Ş., İstanbul. 155-187.
- Anonim, 2010. Bozcaada Master Planı. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Bozcaada, Çanakkale.
- Anonim, 2011a. *Üzüm Çeşitleri – Karasakız (Kuntra)*. 12 Aralık 2011, <http://www.gurmerahberi.com/sarap-rehberi/uzum-cesitleri/karasakiz-kuntra/>.
- Anonim, 2011b. *Üzüm Çeşitleri – Cabernet Sauvignon*. 12 Aralık 2011, <http://www.gurmerahberi.com/sarap-rehberi/uzum-cesitleri/cabernet-sauvignon-2/>
- Anonim, 2011c. *Alicante Bouschet*. 12 Aralık 2011, <http://www.kavaklidere.com/bagcilik/Uzum/Alicante.htm>.
- Bartalome B., Nunez V., Monagaz M. ve Cordoves C. G., 2004. In Vitro Antioxidant Activity of Red Grape Skins. *European Food Research and Technology*, (2004) 218: 173-177.
- Boulton R. B., Singleton V.L., Bisson L.F. ve Kunkee R.E., 1999. *Principles and Practice of Winemaking*. Springer Science + Business Media, Inc., New York. 41-46.
- Bozcaada Belediyesi, (b.t.). Bağcılık ve Şarapçılık. 8 Nisan 2010a, <http://www.bozcaada.bel.tr/index.php/bozcaada/tarihi-mekanlar.html>.
- Bozcaada Belediyesi, (b.t.). Ekonomisi. 8 Nisan 2010b, <http://www.bozcaada.bel.tr/index.php/bozcaada/ekonomisi.html>.
- Burns J., Gardner P.T., O'Neil J., Crawford J., Morecroft I. ve ark., 2000. Relationship Among Antioxidant Activity, Vasodilation Capacity and Phenolic Content of Red Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 220-230.

- Busuricu F., Negranu-Parjol T., Balaban T. P., Popescu A. ve Anghel A., 2008. The Evaluation of the Wines Antioxidant Activity. *Innovative Romanian Food Biotechnology*, 2 (2): 10-18.
- Canbaş A., Erten H., şanlı B. ve Selli S., 2001. Tarsus Yöresinde Yetiştirilen Misket Üzümünün Tatlı şaraba Elverişliliği Üzerinde Bir Araştırma. *Gıda* (27) 3: 219–223.
- Canbaş A., 1992. *şarap Teknolojisi Ders Notları*. Çukurova Üniversitesi, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü. 164 p.
- Cemeroğlu B., 2007. *Gıda Analizleri*. Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara. 535 p.
- Dardeniz A., Kaynaş K. Ve Ateş F., 2001. Çanakkale İli Bağcılığının Mevcut Durumu, Sorunları ve Çözüm Önerileri. *Bahçe* 30 (1-2): 25-35.
- Das D. K., 2009. Wine and Heart Health. *Cardiology* 28 (1): 1-5.
- Deryaoğlu A., Colin J. L. ve Canbaş A., 1997. Öküzgözü ve Boğazkere Üzümlerinden Elde Edilen şaraplardaki Fenol Bileşikleri Üzerine Cibre Fermentasyonu Süresinin Etkisi. *Gıda* 22 (5): 337-343.
- Deryaoğlu A. ve Canbaş A., 2003. Elazığ Yöresi Öküzgözü Üzümlerinde Olgunlaşma Sırasında Meydana Gelen Fiziksel ve Kimyasal Değişmeler. *Gıda* (28) 2: 131–140.
- Ergönül B., şarap Üretiminde Haccp Sisteminin Uygulanması. *Akademik Gıda* 20 (4): 36-37.
- Fernandez-Pachon M. S., Villano D., Garcia-Parrilla M. C. ve Troncoso A. M., 2004. Antioksidant Activity of Wines and Relation with Their Polyphenolic Composition. *Analytica Chimica Acta*, 513 (2004): 113-118.
- Gürbüz O., 2003. şarabın Kalp ve Damar Hastalıklarına Etkisi. *Gıda* 28 (4): 363–368.
- Güven S., 2008. *şarap Üretimi ve Kalite Kontrolü*. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Yayın No:003, Çanakkale. 316 p.
- Holt H. E., Francis I. L., Field J., Herderich M. J., Iland P. G., 2008. Relationships Between Wine Phenolic Composition and Wine Sensory for Cabernet Sauvignon (*Vitis Vinifera* L.). *Australian Journal of Grape and Wine Search*, 14: 162-176.
- Hornsey I., 2007. Grape-Derived Phenolic Substances. *The Chemistry and Biology of Winemaking*. The Royal Society of Chemistry, UK. 101–113.

- Jackson R. S., 2008. *Wine Science: Principles and Applications* (third edition). Academic Pres, Canada. 281-301.
- Kanner J., Frankel E., Granit R., German B., Kinsella J. E., 1994. Natural Antioxidants in Grapes and Wines. *Journal of Agricultural Food and Chemistry.*, 42: 64-69.
- Karakaya S., El S. N., Taş A. A., (b.t.). Fenollü Bileşikler İçeren Yiyeceklerin Antioksidan Etkisi. 10 Aralık 2010, http://www.nescafe.com.tr/pdf/antiok/15_antioxidant_activity_TR.pdf.
- Kelebek H., 2009. Değişik Bölgelerde Yetiştirilen Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik Karası Üzümlerinin ve Bu Üzümlerden Elde Edilen Şarapların Fenol Bileşikleri Profili Üzerine Araştırmalar. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- Kelebek H., Selli S. ve Canbaş A., 2010. Öküzgözü Üzümlerinden Kırmızı Şarap Üretiminde Soğuk Maserasyon Uygulamasının Antosiyaninler Üzerine Etkisi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 16 (2010): 287–294.
- Kondrashov A., Sevcık R., Banakova H., Kostirova M., Stipek S., (2009). The Key Role of Grape Variety for Antioxidant Capacity of Red Wines. *The European e-Journal of Clinical Nutrition and Metabolism*, 4:41-46. 5 Ocak 2011, [http://www.espenjournal.org/article/S1751-4991\(08\)00095-4/pdf](http://www.espenjournal.org/article/S1751-4991(08)00095-4/pdf).
- Lee J., Tarara J. M., (b.t.). Grape and Wine Phenolics: A Refresher. 24 Aralık 2010, http://www.ars.usda.gov/SP2UserFiles/ad_hoc/53581000FoodChemistry/PDF/Jungmin_Lee_Presentationwawgg.pdf.
- Negro C., Tommasi L., Miceli A., 2003. Phenolic Compounds and Antioxidant Activity from Red Grape Marc Extracts. *Bioresource Technology*, 87: 41-44.
- Nizamlıoğlu N. M., Nas S., 2010. Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapıları ve Önemleri. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5(1): 20-35.
- Ömür M., (5 Mayıs 2011) *Karalahna: Bozcaada'nın Gizemli Üzümü ile Özel Şarabı ve Adanın Sırları*. 12 Aralık 2011, <http://www.euractiv.com.tr/92/interview/karalahna-bozcaadann-gizemli-zm-ile-zel-arab-ve-adann-srlar-017833>.
- Özkan G. Ve Baydar N. G., 2006. A Direct Rp-HPLC Determination of Phenolic Compounds in Turkish Red Wines. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19 (2): 229-234.
- Öztürk N., Tunçel M., Tunçel N. B., 2007. Determination of Phenolic Acids by a Modified HPLC: Its Application to Various Plant Materials. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 30: 587-596.

- Ribereau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. ve Duourdieau D., 2006. *Phenolic Compounds. In: Handbook of Enology. The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments* (2nd ed. Vol. 2). John Wiley and Sons Ltd. 141-199.
- Rodriguez-Delgado M. A., Gonzalez-Hernandez G., Conde-Gonzalez J. E. ve Perez Turujillo J. P., 2002. Principal Component Analysis of the Polyphenol Content in Young Red Wines. *Food Chemistry* 78 (2002): 523–532.
- Roussis I. G., Lambropoulos I. ve Soulti K., 2005. Scavenging Capacities of Some Wines and Wine Phenolic Extracts. *Food Technology and Biotechnology*, 43 (4): 351-358.
- Seruga M., Novak I. ve Jakobek L., 2011. Determination of Polyphenols Content and Antioxidant Activity of Some Red Wines by Differential Pulse Voltammetry, HPLC and Spectrophotometric Methods. *Food Chemistry*, 124 (2011): 1208–1216.
- Sevinç A., (12 Mayıs 2007) *Şiraz, Shiraz, Syrah*. 12 Aralık 2011, <http://blog.milliyet.com.tr/siraz--shiraz--syrah/Blog/?BlogNo=40139>.
- Sincar Ö., 2010. Kalecik Karası Üzümlerinden Kırmızı Şarap Üretiminde Soğuk Maserasyon Uygulamasının Aroma ve Antosiyanin Bileşikleri Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- Stratil P., Kuban V. ve Fojtova J., 2008. Comparisan of the Phenolic Content and Total Antioxidant Activity in Wines as Determined by Spectrophotometric Methods. *Czech Journal of Food Sciences*, 26 (4): 242–253.
- Şahin İ., Kılıç O., Kurdal E., Başoğlu F., Çopur Ö. U., Ünal S., Kundakçı A. ve Yücel A., 1995. Şarap Teknolojisi. *Gıda Teknolojisi*. Anadolu Üniversitesi Yayın No: 909. 50-57.
- Uylaşer V., İnce K., 2008. Şaraptaki Antioksidanlar ve Fenolik Bileşenler. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*, 1151-1154.
- Walzem R. L., 2008. Wine and Health: State of Proofs and Research Needs. *Inflammopharmacology*, 16 (2008): 265–271.
- Zoecklein B. W., Fugelsang K. C., Gump P. H. ve Fred S. N., 1999. Wine and Health It is more than Alcohol. In: Muller, C. J., *Phenolic Compounds and Wine Colour. Wine Analysis and Production*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 14–29, 115–151.

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1. Çeşitli yıllarda dünyada üzüm üretimi yapan başlıca ülkeler, ürettikleri miktarlar (ton) ve yüzdeleri.....	1
Çizelge 1.2. Çanakkale ilçelerinde çeşitli yıllarda bağ alanı, üzüm üretimi ve verimi.....	3
Çizelge 1.3. İlçede işlenebilir arazinin ürünlere göre dağılımı.....	5
Çizelge 1.4. Türkiye, Çanakkale ve Bozcaada'da üzüm üretim miktarları (ton).....	5
Çizelge 2.1. <i>Vitis vinifera</i> 'dan yapılan tipik sofr şarabında tüm fenol bileşimi GAE mg/L cinsinden.....	17
Çizelge 2.2. <i>Vitis vinifera</i> 'da toplam fenol miktarları GAE mg/kg cinsinden.....	17
Çizelge 2.3. Çeşitli üzümlerden üretilen şarapların ortalama fenol içerikleri GAE mg/L cinsinden.....	18
Çizelge 2.4. Şarap yapımı sonunda bir Pinot Noir şarabındaki fenolik içerikler.....	19
Çizelge 2.5. Tipik bir <i>Vitis vinifera</i> kırmızı şarabındaki fenolik miktarlar.....	19
Çizelge 2.6. Sık tüketilen bazı gıdalarda TAK ve TFM miktarları.....	20
Çizelge 2.7. Şıra, geleneksel şarap ve soğuk cibre mayalanması uygulamalarına yapılan analizler.....	22
Çizelge 2.8. 5 farklı cibre mayalanması uygulaması ile üretilen Kalecik karası şaraplarına uygulanan analizlerin sonuçları.....	23
Çizelge 2.9. Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarının bileşimine cibre mayalanması süresinin etkisi.....	24
Çizelge 2.10. Analiz sonucunda bulunan fenolik asit miktarları (mg/L).....	26
Çizelge 2.11. HPLC analizi sonucunda bulunan fenolik asitler ve miktarları (mg/L).....	27
Çizelge 3.1. Belirli derişimlerdeki standart troloks çözeltilerinin % inhibisyon değerleri.....	36
Çizelge 4.1. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarındaki pH değerleri.....	41
Çizelge 4.2. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında titrasyon asitliği miktarlarındaki değişim (g/L).....	42
Çizelge 4.3. Şarap çeşitlerinin toplam asitlik ortalamaları açısından gruplandırılması.....	43
Çizelge 4.4. İşlem basamaklarının toplam asitlik ortalamaları açısından gruplandırılması.....	43
Çizelge 4.5. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarındaki briks değerleri.....	44
Çizelge 4.6. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında renk tonu değerleri...	45
Çizelge 4.7. Şarap çeşitlerinin renk tonu ortalamaları açısından gruplandırılması.....	46

Çizelge 4.8. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında renk yoğunluğu değerleri.....	46
Çizelge 4.9. Şarap çeşitlerinin renk yoğunluğu ortalamaları açısından gruplandırılması.....	47
Çizelge 4.10. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında tanen miktarlarındaki değişim (g/L).....	48
Çizelge 4.11. Şarap çeşitlerinin tanen ortalamaları açısından gruplandırılması.....	49
Çizelge 4.12. İşlem basamaklarının tanen ortalamaları açısından gruplandırılması.....	49
Çizelge 4.13. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında antosiyanin miktarlarındaki değişim (mg/L).....	50
Çizelge 4.14. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında Folin-Ciocalteu analizi sonucunda bulunan toplan fenolik madde miktarları (mg/mL).....	52
Çizelge 4.15. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında TEAC analizi sonuçları (mM troloks eşdeğeri).....	54
Çizelge 4.16. Şarap çeşitlerinin TEAC ortalamaları açısından gruplandırılması.....	55
Çizelge 4.17. İşlem basamaklarının TEAC ortalamaları açısından gruplandırılması.....	56
Çizelge 4.18. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında DPPH analizi sonucunda bulunan EC ₅₀ değerleri (µL şarap).....	57
Çizelge 4.19. Şarap çeşitlerinin DPPH ortalamaları açısından gruplandırılması.....	58
Çizelge 4.20. İşlem basamaklarının DPPH ortalamaları açısından gruplandırılması.....	58
Çizelge 4.21. HPLC analizi sonucunda bulunan fenolik asitler ve miktarları a (mg/L)....	59
Çizelge 4.22. HPLC analizi sonucunda bulunan fenolik asitler ve miktarları b (mg/L)....	60

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Çanakkale ilinde bağcılık yapılan başlıca bölgeler.....	2
Şekil 1.2. Kırmızı şarap üretim aşamaları.....	13
Şekil 3.1. Hesaplamalarda kullanılan gallik asit standart eğrisi.....	35
Şekil 3.2. Hesaplamalarda kullanılan troloks standart eğrisi.....	37
Şekil 4.1. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında briks değerlerindeki değişimin grafiksel gösterimi.....	44
Şekil 4.2. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında tanen miktarlarındaki değişimin grafik üzerinde gösterimi.....	48
Şekil 4.3. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında antosiyanin miktarlarındaki değişimin grafik üzerinde gösterimi.....	50
Şekil 4.4. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında bulunan toplam fenolik madde miktarlarındaki değişimin grafiksel gösterimi.....	53
Şekil 4.5. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında TEAC analizi sonuçlarının grafik üzerinde gösterimi.....	55
Şekil 4.6. Kırmızı şarap çeşitlerinin belirli üretim aşamalarında DPPH analizi sonucunda bulunan EC ₅₀ değerlerindeki değişimin grafik üzerinde gösterimi.....	57
Şekil 4.7. Fenolik asit kompozisyonunu belirlemede kullanılan fenolik standart piki.....	59

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Gülşah ATAOL

Doğum Yeri: Bozcaada/Çanakkale

Doğum Tarihi: 15.09.1986

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce (ileri seviye), Almanca (başlangıç seviyesi)

BİLİMSEL FAALİYETLER

Lisans Tezi: Fındık Yağından Konjuge Linolenik Asit ile Yapılandırılmış Yağ Üretimi (2009)

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurum ve Yıl: ATAOL Bağcılık ve Şarapçılık Kolektif Şti (2011-)

İLETİŞİM

e-posta: ataolg_@hotmail.com