

# Kuru Üzüm Sirkesi Üretiminde Öğütme ve Çeşitli Katkı Maddelerinin Fermantasyon Süresi ve Verime Etkileri

Doç. Dr. İsmet ŞAHİN,

Dr. İsmail YAVAŞ,

Dr. Oğuz KILIÇ

A.Ü. ZİRAAT FAKÜLTESİ FERMANTASYON TEKNOLOJİSİ KÜRSÜSÜ, ANKARA

## 1. GİRİŞ

Sırke ülkemizde öteden beri ev ekonomisi çerçevesinde hemen her bölgede üretilen ve tüketilen bir gıda maddesidir. Ancak, son yıllarda bazı büyük kentlerimizde artan nüfusun gereksinimini karşılamak amacıyla endüstriyel ölçüde sırke üretimine geçilmiştir. Sırke üretimindeki bu teknolojik gelişim çabalarına karşın, verim ve fermantasyona çeşitli katkı maddeleriyle etki ederek sürenin kısaltılıp kısaltılmayacağı konularında yayınlanmış bir araştırma yok gibidir. Ülkemizde sırke üzerinde yapılan araştırmalar daha çok üretilen sirkelerin «Gıda Maddeleri Tüzüğü»ne uygun olup olmadığı veya bazı sirkelerin bileşimini konu alan analizlere dayanmaktadır.

Öteyandan son yıllarda büyük kentleri -mizde kuruluşundan yukarıda söz ettigimiz bazı sırke işletmelerinde hemen daima sirkede asitin % 4'e ulaştırılmadığı, fermantasyonda güçlüklerle karşılaşıldığı gibi yakınmalarla karşılaşmaktadır. Yapılan incelemelerde bu işletmelerin bir bölümünde uygulanan yönetimlerin bilimsel olmaktan öteye, bu işi yapan kimse-lerin sırke üretimi hakkında hiç bilgileri olmadığı, sırke yapımında kuru üzüme aşırı derecede su ilâve edildiği, çoğu kez alkol ve asit fermantasyonlarının birbirinden ayırt edilemeksızın aynı kap ve zamanda yapıldığı görülmüşdür. Kullanılan yöntemin bu kadar ilkel, ugu-layıcıların ise bu kadar bilgisiz oluşu, elde edilen ürünün «Gıda Maddeleri Tüzüğü»ne uy-gunsuz ve kalitenin de düşük oluşunda önemli bir etken olarak ortaya çıkmaktadır.

İste bu konuya yardımcı olmak amacıyla sırke üretiminde kullanılan kuru üzümün öğüt-

tülmesinin ve alkol fermantasyonundan sonra sirkileştirilecek şaraba katılacak bazı madde-lerin basit (yavaş) yöntemle sırke üretiminde fermantasyon süresinin kısaltılması ve verim yönünden etkili olup olmayacağı araştırılmıştır.

## 2. MATERİYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Materyal

Denemede materyal olarak ülkemizde daha çok rakı ve içki ispiratosu üretiminin hamad-desi olan çekirdekli kuru üzüm kullanılmıştır.

### 2.2 Yöntem

#### 2.2.1. Kuru üzümün şaraba işlenmesi

Sırke üretiminde kuru üzümün öğütülmesi-nin özellikle alkol fermantasyonunu kısaltıcı et-kisi olacağı düşünülverek sirkelik şarap üretimi için öğütülmüş ve öğütülmemiş üzümler aynı koşullarda ayrı ayrı alkol ferma-tasyona uğratılmıştır. Bu amaçla 10 kg. kuru üzüm laboratuvar dejermeninde çekirdek-ler kırılmayacak şekilde öğütülmüş, üzerine 30 litre musluk suyu ilâve edilmiştir. Diğer taraf-tan yine 10 kg kuru üzüm alınmış, öğütülmeli-den 30 litre musluk suyu ile karıştırılmıştır. Her iki mayşede bir gün bekletildikten sonra % 3 oranında şarap mayası katılarak ferma-tasyona bırakılmış ve fermantasyonun gidişi öksele, sıcaklık ve asitlik kontrolü yapılarak izlenmiştir.

#### 2.2.2. Şaraplarda yapılan analizler

Sırkeleştirilecek şaraplarda özgül ağırlık ve genel kurumadde tayini dansimetrik olarak, alkol tayini ise damıtma yöntemiyle AKMAN

yini uluslararası yöntemlerle (ANONYMOUS, 1962,) genel asit tayini turnusal kâğıdı indikatörü yöntemiyle volümetrik olarak (VOGT, 1968), uçar asit buharlı damıtma yöntemiyle (VOGT, 1958), pH tayini «Alman L Pusi» cam elektrotlu pH aygıtı ile, tartarik asit HALENKE-MÖSLINGER yöntemiyle (BENVEGNİN et al., 1951), tanen ve laktik asit tayini VOGT (1958)'a göre, fosforik asit (AKMAN, 1962), azot tayini KJELDHAL yöntemiyle FİDAN (1975)'a göre (1962)'a göre indirgen maddeler G. BERTRAND yönetiminin değiştirilmiş şekli olan uluslararası permanganometrik titrasyon yöntemiyle (ANONYMOUS, 1965), kül kaleviliği ve kül tayılmış; şekersiz kurumadde, şekersiz kurumadde/kül oranı kalevilik sayısı ve uçmayan asit miktarları hesapla bulunmuştur.

### 2.2.3 Asetik asit (sırke) fermantasyonu

Elde olunan kuru üzüm şarapları (Öğütülmüş üzüm şarabı: Ö ve öğütülmemiş üzüm şarabı: C) altı eşit kısma bölünmüş ve bunlarda katkı maddelerine göre 1'den 6'ya kadar: Ö<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> katkısız; Ö<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> 1 g/1 glikoz; Ö<sub>3</sub>, C<sub>3</sub> değişik besin tuzu karışımı; Ö<sub>4</sub>, C<sub>4</sub> % 3 malt çimi şırası; Ö<sub>5</sub>, C<sub>5</sub> % 3 malt şırası ve Ö<sub>6</sub>, C<sub>6</sub> % 3 maya suyu katkılı olarak numaralanmıştır. 10'ar litrelük damacanalara 4.5'er litre olarak alınan bu şaraplardan 700 ml analiz için ayrıldıktan sonra % 5 oranında, önceden hazırlanmış keskin bir sırke ile aşılınmış ve oda sıcaklığında fermantasyona terkedilmiştir. Fermantasyonun gidişi 3 günde bir yapılan asit kontrolü ve maksimum-minimum sıcaklığın ölçülmesi ile izlenmiştir.

#### 2.2.3.1 Katkı maddelerinin hazırlanması

İlk katkı maddesi olarak REHM (1967)'in belirttiği gibi 1 g/1 glikoz kullanılmıştır.

Yine REHM (1967)'in ifadesi ve sırkeleşecek şarapta yaklaşık % 10 alkol olduğu dikkate alınarak 4.5 litre şarap için :

- 0.27 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub>
- 0.05 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>
- 0.18 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- 0.07 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- 0.10 g MgSO<sub>4</sub>

İkinci parti katkı maddesi olarak kullanılmıştır:

Üçüncü katkı maddesi olarak kullanılan malt çimi şırası: 250 g öğütülmüş malt çiminin 2 litre su ile, 3 saat 45°C ve 1 saat 63°C'de mayşelenmesi ile elde olunmuştur.

Dördüncü katkı maddesi olarak 15 Balling derecesindeki bir malt şırası kullanılmıştır.

Nihayet sonuncu katkı maddesi olarak HENNEBERG (1909)in tarifine göre kuru ekmek mayasından elde olunarı maya suyu kullanılmıştır. Bu amaçla 50 g kuru ekmek mayası 1 litre suda bulamaç haline getirilmiş ve 1 saat 50°C'de tutulduktan sonra 1/2 saat kaynamayı takiben çapı dar, uzun silindire alınarak olnaklar ölçüünde soğuk bir yerde 24 saat bekletilmiş ve üstteki nisbetten berraklaşmış, sarımsı renkteki sıvı süzülerek maya suyu elde edilmiştir.

#### 2.2.3.2 Sirkelerde uygulanan analizler

Sırke fermantasyonunda asit % 8'i bulanca fermantasyona son verilmiş, asit miktarı % 4'ün altına düşmeyecek şekilde su ile seyreltildikten sonra süzülüp şişelenmiş ve şu analizler yapılmıştır:

Özgül ağırlık dansimetrik, genel asit titrimetri; uçmayan asit, alkol ve genel kuru madde tayinleri (KILIÇ, 1976), kül ve kül kaleviliği (ANONYMOUS, 1950), azot KJELDHAL yönetimi ile (FİDAN, 1975), indirgen maddeler (ANONYMOUS, 1965), fosforik asit (AKMAN, 1962), oksidasyon ve iyod sayıları (WINTON-WINTON, 1947), aseltilmetyl karbinol testi (TÜRKER, 1975), yapılmış; uçar asit, kalevilik sayısı; şekersiz kurumadde hesapla bulunmuştur.

## 3. SONUÇ ve TARTIŞMA

### 3.1 Şarap ve fermantasyonu ve tartışması

Tablo 1'de görüleceği gibi alkol fermantasyonu sırasında oda sıcaklığı 19 - 22°C'ler arasında iken, öğütülmüş üzüm fermantasyonunda maya sıcaklığı 20 - 24°C, öğütülmemişte ise 20 - 23°C arasında değişmiştir.

Üzüme su ilâvesinden sonra bir gün bekletmeyi takiben öğütülmüşte ökseli 34 iken fermantasyonun birinci gününde 74 ile maksimuma ulaşmış ve nihayet 7'nci gününde sıfır'a

düşmüştür. Öğütülmemiş kuru üzüm ferman tasyonunda ise bir gün bekletme sonunda öksele 5 iken fermantasyonun birinci günü sonunda 51 ile maksimuma ulaşmış ve 8'inci günden sıfıra düşmüştür. Buna göre hem fermantasyon sıcaklığındaki farklılık, hem de ökseledeki maksimum değerler ve farklı düşüşler ögütmenin alkol fermantasyonunu hızlandırdığını ve ögütülmüş üzümün fermantasyonunu bir gün önce bitirdiğini göstermektedir. Yine şaraptaki asit miktarının da ögütmeyle doğru yönde arttığı görülmüştür.

### 3.1.1 Şarap analizlerinin sonuçları ve tartışması

**Özgül ağırlık :** Araştırmada elde edilen ögütülmemiş kuru üzüm şaraplarında özgül ağırlık 0.9940-0.9965; ögütülmüş olanlarda ise

0.9951-0.9974 arasında değişmiştir. Ögütülme ögütülmüşlerde ise 33.0 - 37.0 g/l arasında. Her iki yöntemde de en yüksek genel kuru madde miktarları malt sırası katılan örneklerde saptanmıştır. Ayrıca kuru üzümler aynı oranda su ile muamele edildiği halde ögütülmüşlerde kurumaddenin yüksek oluşu da dikkat çekmektedir.

**İndirgen maddeler (Şekerler) :** İndirgen madde miktarları ögütülmemiş kuru üzümünden elde edilen şaraplarda 2.5-4.9 g/l; ögütülmerek yapılanlarda ise 3.3-5.3 g/l arasında değişmiştir. Genel kurumadde olduğu gibi indirgen madde miktarları ögütülmüş olan kuru üzüm şaraplarında ögütülmemişlere oranla daha fazla indirgen madde bulunmakta olup her ikisinde de en fazla miktarlar malt sırası katılan örneklerde saptanmıştır.

Tablo : 1  
Şirke Denemesinde Şarap Fermantasyonu

GÜNLER	Oda Sıcaklığı °C	ÖĞÜTÜLMÜŞ ÜZÜM			ÖĞÜTÜLMEMİŞ ÜZÜM		
		Sıcaklığı °C	Öksele	Asit(*) g/l	Sıcaklığı °C	Öksele	Asit(*) g/l
Aşılama dan önce	20.0	20	34	—	20	5	—
1.	22.0	23	74	3.75	20	51	—
2.	21.5	23	50	—	22	45	—
3.	19.5	24	36	—	22	37	2.25
4.	20.0	21.5	23	4.8	23	27	3.97
5.	20.5	22	12	4.95	21	19	3.82
6.	20.5	22	4	5.2	21	10	3.97
7	21.5	21	0	5.32	21	2	4.05
8.	19.0	20	0	5.4	21.5	0	4.27

(\*) Tartarik asit olarak hesaplanmıştır.

nedeni ile sıraya daha fazla kurumadde geçisi gayet normal olup her iki grupta da en az değerler katısız fermantasyon sonucu elde edilen şaraplarda, en fazla değerler ise malt sırası katılan örneklerde bulunmuştur. Bu durum tüm şarap analiz sonuçlarını içeren Tablo 2'de görülmektedir.

**Alkol :** Şarapların alkol miktarları ögütülmemiş kuru üzümülerden elde edilenlerde hemen % 8.75 - 10.00; ögütülmüşlerde ise % 9.52 - 10.22 arasında değişmiştir.

**Genel kurumadde :** Araştırmada elde edilen kuru üzüm şaraplarında genel kurumadde miktarları ögütülmemişlerde 29.5 - 35.0 g/l;

**Şekersiz kurumadde :** Araştırmaya alınan kuru üzüm şaraplarında şekerler kuru madde miktarları ögütülmüşlerde 30.5 - 33.7 g/l; ögütülmeyenlerde ise 27.9 - 31.1 g/l arasında değişmiş ve her ikisinde de en yüksek değerler malt sırası katılanlarda saptanmıştır. Genel kurumadde ve indirgen maddelere bağlı olarak ögütülmüş kuru üzüm şaraplarında şekerler kuru madde miktarları aynı üzümden ögütülmeksiz elde edilenlere oranla daha yüksek tır.

**Genel asit :** Araştırmada ögütülmerek elde edilen kuru üzüm şaraplarında genel asit miktarları tartarik asit cinsinden 4.1 - 4.8 g/l ara-

sında değişmiş buna karşın öğütülmeksızın yapılanlarda ise 4.1 g/l olarak kalmıştır.

**Uçar asit :** Denemeye aldığımız kuru üzüm şaraplarında uçar asit miktarları  $\text{SO}_2$  katılmadığı halde asetik asit cinsinden öğütülmeyenlerde 0.3 g/l; öğütülerek elde edilenlerde ise 0.2 g/l olarak saptanmıştır. Aradaki 0.1 g/l lik fark cibre fermantasyonunda asetik asidin daha fazla olduğunu kanıtlamaktadır. Bu da parçalanmamış üzüm tanelerinin asetik asit bakterilerine daha fazla gelişme yüzeyi sağlamaş ile açıklanabilir.

**Uçmayan asit :** Araştırma sonucu elde edilen şarplardan öğütülmeksızın elde olunanlarda uçmayan asit miktarları tartarik asit cinsinden 3.7 g/l olmasına karşın, öğütme yöntemi uygulananlarda 3.9 - 4.6 g/l arasında değişmiştir.

**pH :** Araştırmada kuru üzümden öğütülerek yapılan şarplarda pH 4.08 - 4.14; öğütülmeksızın elde edilenlerde ise 3.96 - 4.11 olarak saptanmıştır. Öğütülmüş kuru üzüm şarplarında pH genel olarak daha yüksektir.

**Tartarik asit :** Araştırmaya aldığımız kuru üzüm şarplarından öğütülerek elde edilenlerde 2.7 - 2.9 g/l; öğütülmeden yapılanlarda ise 2.5 - 2.8 g/l arasında değişmiştir.

**Laktik asit :** Araştırmada kuru üzümden yapılan şarplarda laktik asit miktarları öğütme yöntemi uygulananlarda 0.5 - 0.8 g/l öğütülmeksızın elde edilenlerde ise 1.3 - 1.6 g/l olarak saptanmıştır.

**Kül :** Sirke için kuru üzümden yapılan şarap denemelerinde öğütülmüş olan üzümle şarplarında kül miktarı 3.626 - 3.734 g/l; öğütülmeksızın elde edilenlerde ise 3.450 - 3.586 g/l arasında bulunmuştur. En az kül miktarları her iki yöntemin şarplarında katkısız örneklerde, en fazla değerler ise besin tuzları ilâve edilen örneklerde saptanmıştır.

**Kül kaleviliği :** Kuru üzüm şarplarından öğütülerek yapılanlarda 26.4 - 27.8 mél; öğütülmeden elde edilenlerde ise 25.5 - 27.1 mél arasında bulunmuştur.

**Kalevilik sayısı :** Analiz edilen kuru üzüm şarplarından öğütme yöntemi uygulananlarda

kalevilik sayısı 7.1 - 7.6; öğütülmeksızın elde edilenlerde ise 7.1 - 7.8 olarak saptanmıştır.

**«Şekersiz kurumadde/kül» oranı :** Şarplarda kül miktarı şekersiz kuru maddenin % 10'u kadardır (ARTHOLD, 1950; RIBEREAGAYON et PEYNAUD, 1958). Bu oran araştırmada öğütülmeden elde edilen kuru üzüm şarplarında % 7.81 - 8.91; öğütülerek yapılanlarda ise % 8.22 - 9.18 arasında değişmiştir. Uygulanan iki yöntemin ortak yanı, en az değerler besin tuzları katılanlarda, en yüksek değerler ise malt sırası katılan örneklerde görülmüştür.

**Fosforik asit :** Analiz sonuçlarına göre öğütülerek elde edilen kuru üzüm şarplarında fosforik asit miktarları 0.520 - 0.800 g/l; öğütülmeden yapılanlarda ise 0.540 - 0.845 g/l arasında değişmiştir. En az değerler katkısız ve glikoz katkılı örneklerde en yüksek değerler ise besin tuzları katılanlarda bulunmuştur.

**Tanen :** Araştırmada elde edilen kuru üzüm şarplarında tanen miktarları öğütme yöntemi ile yapılanlarda 0.921 - 1.352 g/l; öğütülmeden elde edilenlerde ise 0.392 - 0.647 g/l arasındadır. Üzümle öğütülerek işlenmesi sonucu şiraya ve dolayısıyla şaraba kabuk ve çekirdekler kırılmasa bile - özellikle çekirdeklerden daha fazla tanen geçtiği açıkça ortadadır.

**Azotlu maddeler :** Analiz ettiğimiz kuru üzüm şarplarından öğütülerek elde edilenlerde azot miktarları 0.113 - 0.165 g/l; öğütülmeksızın yapılanlarda ise 0.90 - 0.157 g/l arasındadır. Malt çimi katılan örneklerde azot miktarları yüksek, katkısız olan ve glikoz katkı maddesi kullanılanlarda düşüktür. Bununla birlikte öğütme yöntemi şarplarında diğerlerine oranla az da olsa azotlu madde miktarı yönünden yüksek değerler saptanmıştır.

Genel olarak bu analiz sonuçları, sirke üretimi için kuru üzümden elde ettiğimiz şarpların normal şaraplara yakın bir özellik gösterdiğini ortaya koymuştur.

### 3.2 Asetik asit fermantasyonu sonuçları ve tartışması

Yavaş yöntemle ve oda sıcaklığında yapılan sirke denemesinde, kuru üzüm şarabı katkısız ve çeşitli katkı maddeleri ile birlikte ase-

tik asit fermantasyonuna uğratılmıştır. Mevsimin kiş olması nedeniyle oda sıcaklığı kaloriferin yanıp yanmayışına göre çok değişmiş bu da asit oluşumunda etkin olmuştur. Deneme süresince maksimum oda sıcaklığı 15.5 - 30.5 °C, minimum oda sıcaklığı ise 16 - 24 °C'ler değişmiş, özellikle ilkbaharda kaloriferin yanmayışına nedeniyle sıcaklık oldukça düşmüştür. Bu devredeki sıcaklık düşüşü, henüz şirke fermantasyonunu tamamlamamış olan örneklerin asit oluşumu üzerinde oldukça etkin olmuş ve mevcut alkolin asite dönüşmesi uzun zaman almıştır (Şekil 1 - 2).

Katkı maddeleriyle yapılan asetik asit fermantasyonu katkısız şaraba oranla zar oluşumu bakımından oldukça farklılık göstermiştir. Aynı fark öğütülmüş ve öğütülmemiş kuru üzüm şaraplarında da ortaya çıkmıştır. Asetik asit fermantasyonunun 4 ncü gününde öğütülmemiş kuru üzümden elde olunan şaraplarda öğütülmüş kuru üzüm şaraplarına nazaran daha kuvvetli bir zar oluşumu görülmüştür. Her iki deneme şaraplarında en zayıf zar oluşumu katkısız şaraplarda olup, glikoz katkılı şaraplarda zar biraz daha kuvvetli ve diğer dört katkı maddesinde zar oluşumu aynı kuvvette görünmekle beraber malt şırası katılmış şarpta en kalın ve kuvvetli zar dikkati çekmiştir.

Asit fermantasyonunun 7 ncı gününde tüm örneklerin yüzeyinde zar olduğu, fakat katkısız ve glikoz katkılılarda zarın zayıf kaldığı saptanmıştır. Zarda kendiliğinden parçalanma saptanmıştır. Zarda kendiliğinden parçalanma ve çökme ilk olarak fermantasyonun 11 ncı gününde  $O_3$ 'te, 12'nci gününde  $C_3$ 'te görülmüş ve bunları 24'ncü günden itibaren  $O_6$  ve  $C_6$  izlemiş, diğer örneklerde zar çökmesi daha sonra meydana gelmiştir. Yine asit fermantasyonunun 18'nci gününden itibaren öğütülmüş kuru üzüm şaraplarında renk koyulasma başlamış, bu da öncelikle  $O_1$  ve  $C_3$ 'te ortaya çıkmıştır. Rengin esmerleşmesiyle birlikte kabın dibinde ve çevresinde çamurumsu bir tortu oluşmuştur.

Öğütülmüş ve öğütülmemiş kuru üzüm şaraplarının sirkeleşmesi sırasında zar oluşumu yönünde ortaya çıkan fark, asit oluşumunda da saptanmış ve öğütülmüş kuru üzüm şaraplarının sirkeye dönüşmesi daha uzun zamanı gerektirmiştir (Şekil 1 - 2). Buna etken olarak bir husus dikkat çekicidir :

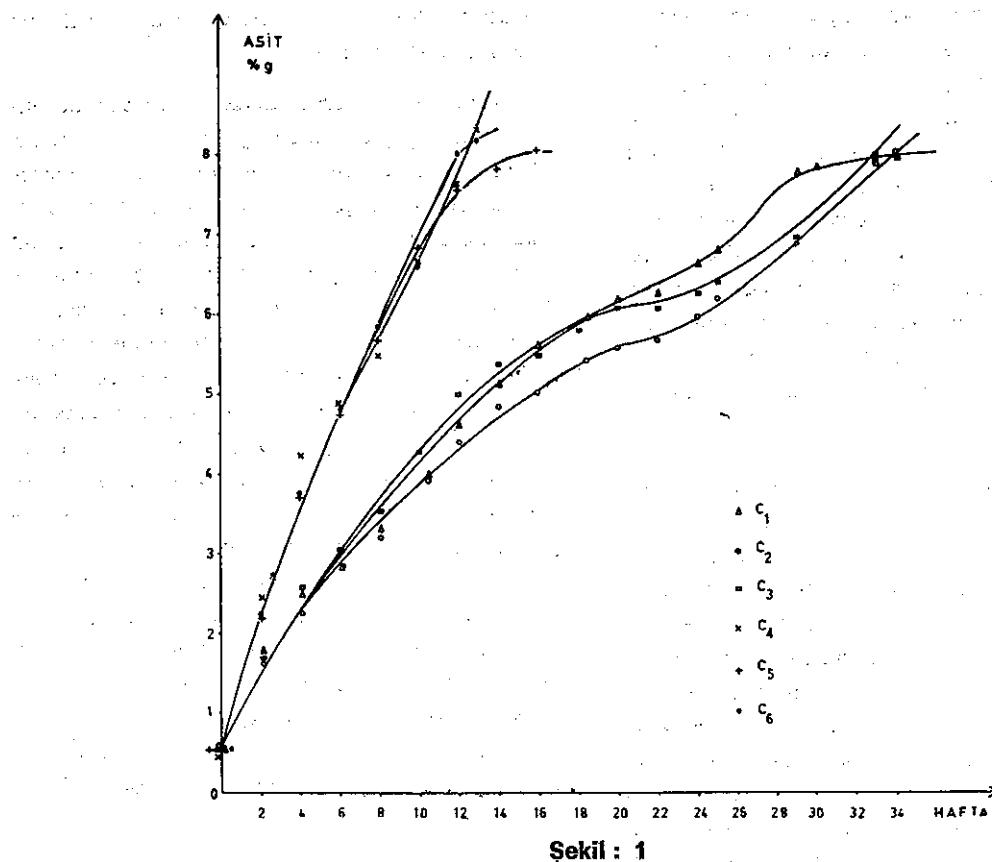
Alkol fermantasyonundan sonra berrak olarak süzülmüş şaraplara değişik katkı maddeleri ilâvesi sırasında öğütülerek elde edilen şarplarda, özellikle organik katkı maddelerinin katılımasında aşırı bir bulanma olduğu ve kaba bir tortu oluşturduğu görülmüştür. Bu bulanma ve tortulanmaya öğütülmüş üzümlerden şaraba daha fazla teneen ve benzeri maddelerin geçmesi ve bu maddelerin, özellikle katkı maddelerinin, bileşiminde bulunan azotlu maddelerle kompleksler oluşturmaları neden gösterebilir. Bu durumda ortama asetik asit bakterilerinin gereksinimlerini karşılamak için verilen bu azotlu maddeler ortamdan ayrılarak bakteriler için yarışsız duruma geçmekte, bu ise zar ve asit oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Asit oluşumu ile pH'nın düşmesi de öğütülmüş kuru üzüm şaraplarında çökmeyi artıracı etki göstermektedir. Rengin giderek koyulaşması da bu şarapların oksidasyona meyilli olduklarını, yani öğütme ile daha fazla polifenollerin şaraba geçtiğini kanıtlar.

Her iki şarap grubunda asit fermantasyona, hızlandırıcı yönde en olumlu olarak malt çimi şarasının etki ettiği, maya suyu ve malt şarasının ise onu izlediği görülmüştür. Daha sonra sırasıyla besin tuzları karışımı ve glikoz gelmektedir (Şekil 1 - 2 ).

Asetik asit fermantasyonunu bitirmiş sirkelerin süzülmesi sırasında öğütülmüş üzüm sirkelerinin daha güç süzüldüğü ve berrak olarak şışelenmiş sirkelerden yine bu grubun zamanla şışede bulandığı ve tortulandığı saptanmıştır. Bu da öğütme ile elde olunan sirkelerin öğütülmemişlere göre daha az stabil olduğunu kanıtlıdır.

### 3.2.1 Şirke analizlerinin sonuçları ve tartışması

Sirke örneklerinin özgül ağırlık, alkol, genel ve şekersiz kurumadde, indirgen madde, genel, uçar ve uçmayan asitler, kül ve kül kaleviklik sayısı, fosforik asit, azotlu maddeler, oksidasyon sayısı, iyod sayısı ve asetilmetyl karbinol testi analiz sonuçları Tablo 3 te görülmektedir.



Şekil : 1

Analiz sonuçları ve tartışma kısmı sunulurken kuru üzüm şaraplarındaki sisteme uyulmuş, ancak bu kısımda tekrardan kaçınmak için yalnız sirke analiz sonuçlarının tartışmasına yer verilmiştir.

**Duyusal kontrol :** Duyusal yönden incelenen örneklerin koku ve tat özellikleri bakımından gayet iyi durumda oldukları, renk bakımından ise öğütülmeksızın elde edilen sirke örneklerinin gayet berrak ve güzel bir reng sahip oldukları, öğütülmüş kuru üzümden yapılan sirke örneklerinin ise filtrasyondan sonra berrak bir renge sahip olmalarına karşın, bir süre sonra, sisli ve hafif bulanık bir görünüş kazandıkları saptanmıştır. Bunun nedeni de öğütülen kuru üzümlede çekirdekten şıra ya daha fazla geçen tanen ve benzeri maddelerin sirkelerde sürekli bir tortulasmaya sebep olmalarıdır.

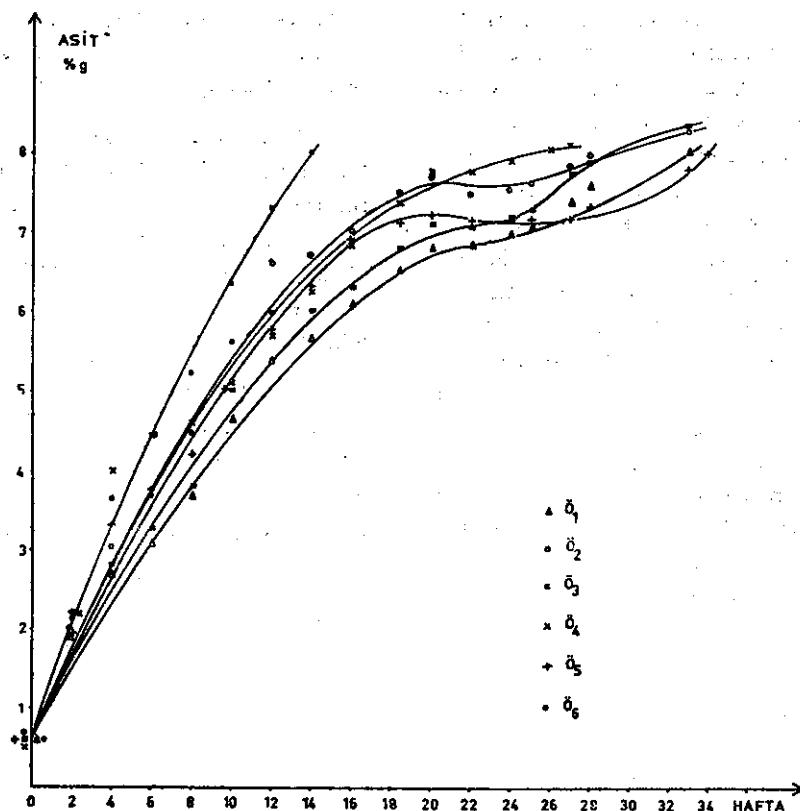
**Özgül ağırlık :** Sirke örneklerinin özgül ağırlıkları 1:0100 - 1:0119 arasında değişmiş, kuru üzümden öğütülperek veya öğütülmeksızın cibre fermantasyonu ile elde edilen örneklerde

özgül ağırlık yönünden çok az dahi olsa öüğü - tümlüler lehine bir fazlalık görülmüştür.

**Alkol :** Aaraştırmada elde edilen sirke örneklerinin alkol miktarları hacmen % 0.10 - 0.70 arasında değişmiştir. «Gıda Maddeleri Tüzüğü (ANONYMOUS, 1952)»ne göre sirke örneklerin % 1 den fazla alkol içermemesi gereklidir. Bu yönden sirke örneklerinin «Gıda Maddeleri Tüzüğü»ne uygun oldukları saptanmıştır. Bunun yanı sıra alkol miktarları yönünden öğütülperek ve öğütülmeden elde edilen örneklerde önemli farklilik göze çarpmamıştır.

**Genel kurumadde :** Analiz edilen araştırma örneklerinde genel kurumadde miktarı öğütülmüş olanlarda 10.4 - 11.9 g/l; öğütülmemişlerde ise 9.9 - 13.4 g/l arasında bulunmuştur. En az değerler her iki yöntem ürününde besin tuzları katılanlarda, en yüksek değerler ise katkı maddesi olarak malt şırası kullanılanlarda saptanmıştır.

**İndirgen maddeler (Şekerler) :** Sirke örneklerinde indirgen madde miktarları öğütülperek



Şekil : 2

elde edilenlerde 1.9 - 3.2 g/l; öğütülmenden yapılanlarda ise 2.0 - 3.0 g/l arasında değişmektedir. Sırke örneklerinde bulunan şeker miktarlarından anlaşıldığına göre hammaddedeki şekerin tamamına yakın kısmı sarfolunmuştur.

JACOBS (1958)'un belirttiğine göre BAL-COM tarafından yapılan bir çalışmada sırke lerde bulunan şeker miktarları 0.7 - 20 g/l arasında değişmiş, ortalama 5 g/l saptanmıştır. Yine KILIÇ (1976) tarafından yapılan çalışmada normal ve normale yakın olarak bildirilen memleketimiz sirkelerinde şeker miktarları 0.87 - 4.46 g/l arasında bulunmuştur. Bu sonuçlarla karşılaştırıldığında denemeye aldığımız sırke örneklerindeki şeker miktarlarının normal sınırlar içinde olduğu anlaşılmaktadır.

**Sekersiz kurumadde :** Gıda Maddeleri Tüzüğün'ce (ANONYMOUS, 1952) sirkelerde sekersiz kurumadde miktarı 10 g/l'den az olmamalıdır. Buna karşın analiz sonucu sekersiz kurumadde miktarları öğütülmüş kuru üzüm şaraplarının sirkelerinde 8.3 - 9.3 g/l; öğütül-

meden elde edilenlerde ise 7.8 - 10.4 g/l arasında bulunmuştur. Bu durumda toplam 12 sırke örneklerinin yalnız birisi Tüzük'te verilen norma uymuş, diğerleri limit sınırın altında kalmıştır. Böylece kendi yapımı olup, tamamen safliği şüphe götürmeyen sirkeler Tüzüğe aykırı duruma düşmüştür. Yaptığımız araştırmada asetik asit fermentasyonu denemeleri sırke örneklerinde % 8 asetik oluşuncaya kadar devam etmiştir. Bu da sırkenin asit miktarını «Gıda Maddeleri Tüzüğü'nün ilgili maddesine göre % 4'e düşürmek için yaklaşık 2 defa sulandırılmasını gerektirmektedir. İşte bu sulandırma nedeniyle sirkedeki şekersiz kurumadde aşırı derecede azaltılmakta ve Tüzüğün öngördüğü 10 g/l'nin altına düşmektedir. Bu durum % 8 ve daha fazla asit oluşacak kadar alkol bulunan tüm kuru ve taze üzüm şaraplarından üretilen sirkelerde ortaya çıkabilecektir. «Gıda Maddesi Tüzüğü'nün ilgili maddesi aynı kalıldığı sürece, elde edilen sirkelerin adı geçen maddeye uygunluğunu sağlamak için ya şarpta bulunan alkolün tamamı aside dönüştelen fermentasyona son verilmeli veya sır-

kenin sekersiz kurumadde yönünden aşırı sulandırılmaması için asit miktarının yüksek tutulması gerekecektir. Birinci seçenek kabul edilirse, şirkede az asit oluşması sonucu katılacak su miktarı da az olacak ve sekersiz kurumadde belirtilen sınırın üzerinde kalacaktır. Fakat bu durumda pazarlanacak şirkede % 1-den fazla alkol kalacağı için, «Gıda Maddeleri Tüzüğü»nün alkolle ilgili maddesine uyumaya caktır. İkinci seçenek dikkate alınırsa, şirkeye az miktarda su verilmesi nedeniyle sekersiz kurumadde normalara uyacak, fakat pazarlanan şirkede asit % 4'ün çok üzerinde, örneğin % 6 olarak kalacak ve bu da maliyeti artırarak üreticinin zararına, ekonomik olmayan bir durum yaratacaktır. Gerçekten de bu araştırmada % 8 olan asit, % 4 yerine % 6'ya sulandırılmış olsaydı sekersiz kurumadde 1/4 oranında daha az seyreltilecek ve ön görülen 10 g/l'in üzerinde kalmış olacaktı.

Bu durum JACOBS (1958)'un belirttiğine göre HARTMAN ve TOLMAN'ın elma sirkeleri için verdikleri bileşim tablosunda da görülmektedir. Adı geçen araştırmacıların elma şirkesi için bildirdikleri sekersiz kurumadde miktarı 11.9 g/l iken toplam asitlik asetik asit olarak 6.47 g/100 ml'dir. Bu asit miktarı % 4'e ayarlandığında, yapılacak sulandırma nedeniyle sekersiz kurumadde miktarının 10 g/l nin altına düşeceği şüphesizdir. Bu da bize elma sirkeleri için yine 10 g/l'lik sekersiz kurumadde limit sınırının yüksek olduğunu göstermektedir.

Buna göre «Gıda Maddeleri Tüzüğü»nde sekersiz kurumadde için konan en az 10 g/l koşulu amaca ters düşmektedir. Tüzüğün asıl amacı üretilen gıda maddesinin sağlığa uygun; Tüzük deyişimle taşış ve taklitten uzak olmasını sağlamaktır. Buna karşın bu araştırmada ortaya çıkan durum, üreticiyi şirkedeki sekersiz kurumadde miktarını Tüzüğe uygun duruma getirmek için hile sayılacak bazı önlemleri almak zorunluluğunda bırakacaktır. Bu nedenle «Gıda Maddeleri Tüzüğü»nün ilgili maddesi, çeşitli araştırma kuruluşlarında kendi üretecekleri şirketlerin sekersiz kurumadde miktarı üzerinde yapacakları araştırmalarla yeniden saptanmalı veya şirkede sekersiz kurumadde için öngörülen 10 g/l sınırı genel ku-

rumadde için kabul edilmeli ve ayrıca şirkede bulunacak toplam indirgen madde (şeker) için maksimum değer konmalıdır.

**Genel asit :** Örneklerin genel asit miktarları % 4.00 - 4.35 g arasında bulunmuştur. Bu değerler şirkete fermentasyonu sonunda % 8'in üzerinde asetik asit içeren örneklerin, «Gıda Maddeleri Tüzüğü (ANONYMOUS, 1952) nün» öngördüğü % 4 asit miktarını sağlamak için sulandırılmasıyla elde edilmiştir.

**Uçar asit :** Şirkete örneklerinin uçar asit miktarları % 3.97 - 4.32 g arasında değişmiştir. Şirkede bulunan uçar asit, şirkete aside dediğimiz asetik asit olup, genel asit ile uçmayan asit miktarlarının farkına eşittir.

**Uçucu olmayan asit :** Araştırmada elde ettiğimiz şirkete örneklerinde uçmayan asit miktarları % 0.2 - 0.4 arasında bulunmuştur. Şirkelere madensel bir asitin katılıp katılmadığı hakkında fikir veren bu değerler Tablo 3'te de görüldüğü gibi oldukça düşüktür.

Öte yandan uçmayan asitin aşırı derecede düşmesi şirketen su ve teknik asetik asit ilavesi ile «taşış» edilmiş olabileceğini gösteren bir kanıt olabilir. Özellikle piyasaya verilecek şişe şaraplarında uçmayan asit için bir alt sınır konulmuş olması (ANONYMOUS, 1954), üzüm sirkelerilarındaki bu görüşümüzü doğrular niteliktedir. WINTON ve WINTON (1947) şarap ve elma sirkelerinde uçmayan asit miktarını asetik asit cinsinden % 0.1 olarak saptamışlar, KILIÇ (1976) ise memleketimiz piyasasından aldığı şirkete örneklerinde bu değerleri % 0.02 - 0.46 arasında bulmuştur. Özellikle son araştırmacının saptadığı çok düşük değerler, sözü edilen araştırmadaki bazı örneklerin «taşış» edilmiş olabileceği kanısını doğrulamaktadır. Bu nedenle bu tür araştırmaların sayılarının arttırılıp, uçmayan asit miktarının kesin sınırlarının saptanarak, «Gıda Maddeleri Tüzüğü»nde şirkelere bu yönde bir sınırlama getirilmesinin, bu analizin kolay ve hemen her türlü laboratuvara yapılabilir olması bakımından şirketlerin kontrolünde yararlı olacağı görüşündeyiz.

**Kül :** Öğütülmüş kuru üzüm şirkelerinde kül miktarları 1.820 - 2.138 g/l iken, öğütülmeksızın elde edilenlerde de 1.575 - 2.158 g/l ola-

rak saptanmıştır. Her iki yöntemle elde edilen sirke örneklerinde kül miktarları yönünden büyük bir farklılık görülmemekte ve «Gıda Maddeleri Tüzüğü (ANONYMOUS, 1952) nün» öngördüğü 1 g/l'lik limit sınırın oldukça üzerrindedir.

**Kül kaleviliği :** Analiz edilen sirke örneklerinde kül kaleviliği öğütülmüşlerde 29.5 - 38.0 mé/l; öğütülmemişlerde 25.5 - 37.1 mé/l arasında olup çoğunlukla sirke üretiminde ara ürün olan şaraplara oranla daha yüksek değerler göstermiştir.

**Kalevilik sayısı :** Sirke örneklerinde kalevilik sayıları 13.7 - 17.8 arasında değişmiştir.

**Fosforik asit :** Öğütülen kuru üzüm sirkelerinde fosforik asit miktarları 0.118 - 0.188 g/l; öğütülmeyenlerde ise 0.106 - 0.235 g/l arasında bulunmuştur. Bu değerler ara ürün olan şarap örneklerindeki fosforik asit miktarlarının 1/3 - 1/4'ü oranındadır. Bu durum, asetik asit bakterilerinin şaraptaki fosforik asitini bir bölümünü sarfetmeleri ve ayrıca sirkenin sulandırılması ile açıklanabilir.

**Azotlu maddeler :** Analiz edilen sirke örneklerinde azotlu madde miktarları öğütme yöntemi uygulananlarda 0.032 - 0.077 g/l; öğütülmeksızın yapılanlarda ise 0.033 - 0.071 g/l arasında saptanmıştır.

Sirke örneklerinde bulunan azot miktarları, sirke fermantasyonunun başında, ilâve edilen katkı maddelerine bağlı olarak farklılık göstermiştir. Öğütme ve cibre yöntemi ile elde olunan sirke gruplarının, katkı kullanılmayan 1 No. lu örneklerinde azot miktarı sırasıyla 0.060 g/l ve 0.071 g/l bulunmuştur. Halbuki Tablo 2'de görüldüğü gibi, bu örneklerin elde edildiği şarap örneklerinden öğütme tekniği ile yapılanlarda azot miktarı daha fazladır. Bu durum bize öğütme ile şaraba daha fazla azotlu maddelerin geçtiğini fakat şaraba geçmiş olan bu azotlu maddelerin farklı yapınlarda olduğunu ve asetik asit fermantasyonu sırasında bakteriler tarafından değişik oranlarda özümlendiğini göstermektedir.

Öğütme ve öğütülmeksızın elde edilen sirke örneklerinden glikoz katkı maddesi kullanılanların her ikisinde de azot miktarları 0.049

g/l; besin tuzları ilâve edilenlerde ise sırasıyla 0.032 g/l ve 0.060 g/l olarak bulunmuştur (Tablo 3). Bu değerler örneklerin elde olunduğu şaraplarda bulunan azot miktarları (Tablo 2) ile karşılaştırıldığında, her iki şarapta da glikoz ve besin tuzları ilâvesinin asetik asit fermantasyonu sırasında bakteriler tarafından şarpta bulunan azotlu maddelerin özümlenebilirliğini artırdığını ortaya koymaktadır.

Malt ve malt çimi şiralari katılan şaraplarda azotlu madde miktarları artmış (Tablo 2), fakat asetik asit fermantasyonundan sonra öğütülmüş kuru üzümlerden elde olunan sirkelerde, öğütülmeksızın yapılanlara nazaran daha fazla azotlu madde kaldığı saptanmıştır (Tablo 3). Bu da öğütülmüş kuru üzüm şarabında azotlu maddelerle reaksiyona giren tannen ve benzeri maddelerin fazla oluşu nedeni ile ortalama verilen azotlu maddelerin bir kısmının bu maddeler tarafından bağlanarak bakterilerin özümleyemeyeceği kompleks bileşikler haline gelmesi ile açıklanabilir.

Öğütme ve cibre tekniği ile elde edilen sirke örneklerinin maya suyu verilmiş olanlarında, azotlu maddeler yaklaşık olarak aynı miktarlara inmiştir.

**Oksidasyon sayısı :** Sirkelerin fermantasyonla elde edilip edilmeyenleri hakkında fikir veren oksidasyon sayıları araştırmada elde edilen sirkeler için 294.8 - 524.0 arasında değişmiştir. Bu değerler kuru üzüm ve şarap kullanılarak yapılanlar sirkeler için KILIÇ (1976) tarafından belirtilen minimum değerleri (280) doğrulamaktadır.

**Iyod sayısı :** Sirke örneklerinin iyod sayıları 292.0 - 382.0 arasında bulunmuştur. Oksidasyon sayısında olduğu gibi sirkelerin fermantasyonla elde edilip edilmeyenleri hakkında fikir veren bu değerler de diğer literatürlerde verilen sayılarla uymaktadır (KILIÇ, 1976; JACOBS, 1958).

**Asetilmetil karbinol testi :** Bu test uygulandığında örneklerin hepsi kısa sürede Cu<sub>2</sub>O tortusu vermiştir. Bu bize fermantasyon sırasında meydana gele asetilmetil karbinol'un, örneklerin hepsinde yeter miktarda bulunduğu göstermektedir.

Katkı maddelerinin sirkede asetik asit fermentasyonunu kısaltıcı yönde değişik etkilerinin bulunduğu ilgili bölümde belirtilmiştir. Özellikle malt çimi şrası en olumlu etkiyi göstermiş, malt şrası ve maya suyu buna en yakın değerleri vermiştir. Bu nedenle yavaş yöntemle sırke üretiminde süreyi kısaltmak için sırasıyla malt çimi şrası ve maya suyu kullanılmasını önerelimiz.

Alkol fermentasyonu sırasında öğütülmüş kuru üzüm maylesi, öğütülmemiş mayeye oranla bir gün önceden fermentasyonu tamamlamıştır. Fakat asetik asit fermentasyonu sırasında katkı maddelerinin ilâvesi sonunda öğütülmüş kuru üzüm şaraplarının aşırı tortulanması ve bunun da katkı maddelerinin etkisini azaltması sonucu sırkeleşmenin daha geç olması nedeniyle öğütmenin ekonomik bir yarar sağlamadığı saptanmıştır.

Araştırma sonunda yapılan verim hesapları öğütmenin sırke verimi üzerinde herhangi bir etkisi olmadığını kanıtlamıştır.

Sonuç olarak, mevcut «Gıda Maddeleri Tüzüğü» normal fermentasyona elde olunan bir sırkeyi dahi özellikle şekersiz kurumadde yönünden hatalı sirkeler grubuna sokmaktadır. Öte yandan sirkede öteden beri yapılagelen birçok analizler söz konusudur. Bu analizler öneğin normal sırke olup olmadığını kesinlikle saptamaya yeterli değildir. Bu bakımından yukarıda da belirttiğimiz gibi üçmeyan asit için saptanacak olan bir değer bu durumu ortadan kaldırabilecektir. Ayrıca bu analisin yapılmasının kolay oluşu da her laboratuvara uygulanmasını mümkün kılacaktır. Bunun için gereken tek şeys bu tür araştırmalara öncelik vererek gerçek değerlerin bir an önce saptanmasıdır.

#### Zusammenfassung

**Einfluss des Zermahlens und verschiedenen Ersatzstoffen über die Gaerdauer und die Ausbeute bei der Essigherstellung von der getrockneten Trauben.**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflüsse des Zermahlens von getrockneten Trauben und der Ersatzstoffen über die Gaerdauer und Essigausbeute untersucht. Durch

das Zermahlen wurde die alkoholische Gaerung einen Tag verkürzt. Aber die Essigsaeuregaerung von den Weinen, die aus gemahlenen Trauben erzeugt worden sind, dauerte noch länger als die aus ungemahlenen Trauben erzeugten. Darauf kann man sagen, dass das Zermahlen von getrockneten Trauben bei der Essigherstellung keine Bedeutung hat.

Als Ersatzstoffe wurden Glucose, Naehrsaelze, Malzkeimauszug, Würze und Hefewasser verwendet. Besonders Malzkeimauszug, Würze und Hefewasser von denen förderten die Haut-und Saeurebildung und setzten die Gaezeit ca. 1/2 - 1/3 herab. Die Zugabe von Glucose und Naehrsaelze beschleunigten auch die Haut-und Saeurebildung; aber deren Einflüsse waren zu schwach als ersten drei Ersatzstoffen.

#### Summary

The effects of various adjunct materials and grinding process on the fermentation time and yield, in production of dried grape vinegars:

In this investigation, the effects of adjunct materials and grinding of dried grapes, on shortening the time of acetic acid fermentation and yield of vinegar, were studied.

The alcoholic fermentation was shortened one day by grinding, but the acetic acid fermentation of the wines which were obtained by grinding dried grapes, took a longer time than the other wines which were obtained without grinding.

Addition of adjunct materials, especially wort of malt rootlets and wort of malt and yeast water, to the wine which would be used for vinegar positively affected the formation of membrane and acid. The above addition also reducted the time of acetic acid fermentation to 1/2 - 1/3 compared with the samples without adjunct.

Addition of the food salts and the glucose gave positive results, but their effects were poorer compared with the other adjunct materials.

## RÉSUMÉ

**Les effets du broyage et des divers matières de l'addition sur le rendement et sur la durée de la fermentation dans la production du vinaigre des raisins secs**

dans le cadre de cette investigation, on a recherché les effets du broyage des raisins secs et l'abrége de la durée de la fermentation du vinaigre des matières de l'addition sur le rendement du vinaigre.

La durée de la fermentation de l'alcool a été diminuée par le broyage pour une journée. Mais en revanche des vins des raisins non broyés, le fait de la longueur de la durée de la fermentation de l'acide acétique des vins obtenus par le broyage a supprimé cette différence dans la fermentation de l'alcool.

L'ajoutation des matières d'addition et notamment celle des mouts de malt et des radicelles de malt et des jus des levure au vin qui sera vinaigre a influencé positivement la production de l'acide et d'une pellicule et a diminué la durée à peu près en proportion de 1/2 ou 1/3 selon les échantillons sans ajoutés. Malgré que l'on obtient un effet positif avec l'addition de glucose et des sels alimentaires, l'effet de celles-ci reste plus faible.

## LITERATÜR

- Akman, A.V., 1962. «Şarap Analiz Metodları», A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayın No. 33, A.Ü. Basımevi, Ankara.
- Anonymous, 1950 «Official Methods of Analysis of The Association of Official Agricultural Chemist», Washington, s. 487.
- Anonymous, 1952. Gida Maddelerinin ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hüsusi Vasıflarını Gösteren Tüzük», Başbakanlık Devlet Matbaası, Ankara.

Anonymous, 1954. «Saraphaneler, Doldurma Evleri ve Saraplar Hakkında Kanun, Esaslar ve Talimat ile Sarap Analiz Metodları», İnşaslar Etüdleri Yayınları, B Serisi, No. 21, İstanbul.

Anonymous, 1962. «Sammlung der Internationalen Weinanalysenmethoden», Office International de la Vigne et du Vin, Paris.

Anonymous, 1965. «Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins», Office International de la Vigne et du Vin, Paris.

Arthold, M., 1950. «Handbuch der Kellerwirtschaft», Fünfte verbesserte Auflage, Scholle Verlag, Wien.

Benvegnin, L. - E. Capt - G. Piguet, 1951. «Traité de Vinification», Deuxième Edition, Librairie Payot, Lausanne.

Fidan, I., 1975. «Şarap Analiz Yöntemleri», Tekel Enstitüleri Yayınları, A Serisi, No. 18, İstanbul.

Henneberg, V., 1909. «Gärungsbakteriologisches Praktikum, Betriebsuntersuchungen und Pilzkunde», Verlagbuchhandlung, Paul Parey, Berlin, s. 670.

JACOBS, M.B., 1958. «The Chemical Analysis of Foods and Food Products», Third Edition, D. van Nostrand Co. Inc., New York, Toronto, London, s. 616.

Kılıç, O., 1976. «Piyasada Satılan Şirkelerin Bileşimleri Üzerinde Bir Araştırma», Gıda, Yıl: 1, Sayı: 4/5, Ankara, 121-125.

Rehm, H. - J., 1967. «Industrielle Mikrobiologie», Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Ribéreau - Gayon, J. et E. Peynaud, 1958. «Analyse et Contrôle des Vins», Paris. Liège.

Tırker, I., 1975. «Asit Fermantasyonları», A.Ü. Ziraat Fakültesi, Yayın No. 577, Ankara.

Vogt, E., 1958. Weinchemie und Weinanalyse, Handbuch der Kellerwirtschaft III, 2. Auflage, Verlag Eugen Ulmer Stuttgart.

Vogt, E., 1968. «Der Wein», Bereitung. Behandlung. Untersuchung, 5. neubearbeitete Auflage, Verlag Eugen Ulmer Stuttgart.

Winton, A.L. and K.B. Winton, 1947. «The Analysis of Foods», John and Sons Inc. New York, 595-603.

