

TÜRKİYEDE ÜRETİLEN KİMİ KIRMIZI ŞARAPLARIN FENOLİK BİLEŞİMİ

PHENOLIC COMPOSITION OF SOME RED WINES PRODUCES IN TURKIYE

R. Ertan ANLI

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, ANKARA

ÖZET: Bu çalışmada Türkiye'de kaliteli şarap üretiminde kullanılan siyah üzüm türlerinden tek çeşit (monosepal) olarak üretilen 1998 ürünü şaraplar, polifenolik yapıları bakımından karşılaştırılmıştır. Araştırmada özel sektör tarafından kontrollü fermantasyon koşullarında üretilen 1998 yılı ürünü Carignan, (Ege) Öküzgözü, (Elazığ) Boğazkere (Diyarbakır) ve Cabernet sauvignon (Ege) şarap örnekleri incelenmiştir. Farklı çeşitlerden üretilen şarapların polifenolik yapılarının birbirlerinden oldukça farklı olduğu belirlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, the quality of variatal red wines produced by using different grapes at the harvest of 1998 were compared by the their poliphenolic structures. All the wine samples has been produced under the controlled fermentation conditions in the steenless style cuves by using Carignan (Ege), Cabernet sauvignon (Ege), Öküzgözü (Elazığ) and Boğazkere (Diyarbakır) red grape varieties. According to the results, all those varietal wine samples has shown different phenolic repartition.

GİRİŞ

Polifenoller kırmızı şarapların renginden ve duyuşsal özelliklerinden sorumlu olan bileşenlerdir. Genellikle üzümde kabuk ve çekirdekte bulunurlar. Üzümün şaraba işlenmesi sırasında maserasyon ve fermentasyon aşamalarında çözünerek şıra ve şaraba geçerler. Yapılarında maserasyon aşamasından itibaren başlıya değişim, şarabın eskitilmesi sırasında da sürer. Böylece şarap yıllandıkça farklı bir renk ve tat kazanır.

Kimyasal yapı olarak polifenoller bir ya da daha çok hidroksil grubunun bağlandığı bir benzen halkası içeren formlardır. Sınıflandırılmaları yapılarındaki flavonoid olan ve olmayan bileşenlerin varlığına göre yapılmaktadır:

- Flavonoid fenolik yapılar:

Flavonoidler, C6-C3-C6 yapısındaki fenolik bileşen gruplarını içeren bir ailedir (RIBEREAU-GAYON, 1964). Piran çekirdeğinin oksidasyon derecesine göre birçok alt gruba ayrılmaktadır. Antosiyanlar ve flavan-3-ol'ler kırmızı şarapta renkten sorumlu temel bileşenlerdir ve miktar olarak diğer flavonoidlere oranla daha yüksek düzeyde bulunurlar. Flavanol ve flavanonoller üzüm türlerinde daha düşük düzeyde bulunan alt gruplardır. Kırmızı şaraplarda renk gelişimine antosiyanların kopigmenti olarak katılırlar.

- Flavonoid olmayan fenolik yapılar:

Bu grupta fenol asitler (benzoik ve sinnamik asitler) ve stilbenler gibi diğer fenolik bileşenler bulunmaktadır. Bu bileşenler üzüm şirasının ve şarabın oksidasyona bağlı olarak esmerleşmesinde çabuklaştırıcı rol oynarlar (SINGLETON, 1987). Diğer yandan, şarabın tadı üzerinde doğrudan etkileri olmamakla birlikte aromatik yapının değişiminde etkili olan uçucu fenollerin ortaya çıkmasında etkilidirler (CHATONNET, 1995).

Antosiyanlar (delfinidin, petunidin, syanidin, paeonidin, malvinidin) ortak bir flavilium çekirdeği ve buna bağlı monoglukozid içerirler. Kırmızı üzüm ve şarapta renkten sorumlu pigmentlerdir. Üzümün kabuk kısmında lokalize olmuşlardır. Ancak, teintruiers çeşitlerinde (melez) üzümün etli kısmında da bulunurlar. Antosiyanlar üzüm kabuğunda, ben düşme aşamasından itibaren görünürler, daha sonra maksimum düzeye ulaşır ve olgunluk aşamasında azalmaya başlarlar (LEPEDATU ve ark., 1972).

Tanenler ya da kateşik tanenler ise, az veya çok polimerize olmuş monomerik flavanol üniteleridir. Proteinlerle birleşebilme yeteneğine sahiptirler. Monomerleri kateşin ve proantosiyanidinlerdir (HASLAM, 1975). Üzüm kabuğunda ve çekirdekte farklı bölgelerde yoğunlaşmışlardır (RIBEREAU-GAYON, 1971; DARNE, 1975). Tanenler genel olarak hidrolize olabilen ve olamayanlar olarak iki temel gruba ayrılırlar (METCHE, 1980).

MATERYAL ve METOT

Materyal

Araştırmada materyal olarak Türkiye'de kaliteli şarap veren ve özel sektör tarafından üretilen Öküzgözü (Elazığ), Boğazkere (Diyarbakır), Cabernet sauvignon (Ege) ve Carignan (Ege) üzüm çeşitlerinden elde edilen, 1998 ürünü kırmızı şaraplar kullanılmıştır. Şaraplar kontrollü fermentasyon koşullarında paslanmaz çelik tanklarda üretilmiş ve fıçıda geliştirme işlemi uygulanmamıştır.

Metot

Şaraplarda renk dağılımı (GLORIES, 1984), D280 endisi (RIBEREAU-GAYON, 1970), toplam antosiyan ve toplam tanen (RIBEREAU-GAYON ve STRONSTREET, 1965; RIBEREAU-GAYON, 1966), iyonizasyon, pvpp, HCl ve jelatin endisleri (GLORIES, 1978), tanenli maddelerin fraksiyonlarının tayini (GLORIES, 1978; SAINT-CIRCQ, 1996), Alkol (% v/v), toplam asitlik, uçucu asitlik, serbest ve toplam SO₂, indirgen şeker (ANONYMOUS, 1998) tayinleri yapılmıştır. Antosiyanların dağılımı ise çift pompalı, programlanabilir, BECKMAN marka HPLC ile saptanmıştır. Çalışmada çift dalaga boyulu UV-visibile detektör (BECKMAN), HP yazıcı kullanılmış, gradient sisteme göre DOURNELL (1985)'in uyguladığı antosiyan tayini geliştirilerek okuma yapılmıştır.

HPLC şartları:

- Kolon : 150x4.6 mm boyutunda, 5µ gözenek çapında ODS kolon (BECKMAN) gard kolonla birlikte kullanılmıştır.
- Enjeksiyon : 50 µl (direk enjeksiyon)
- Mobil faz : A = Su + %10 HCOOH, B = saf asetetonitril (HPLC grade)
- Dalga boyu : 525 nm
- Akış hızı : 0.8 ml/dak
- Gradient sisteme göre tayin yapılmıştır.
- Analiz süresi : 70 dakika

BULGULAR ve TARTIŞMA

Çizelge 1. Farklı Çeşitlerden Üretilen Şarapların Fenolik Yapısı

	Carignan	Boğazkere	Öküzgözü	Cabernet sauvignon
Alkol (%v/v)	12.3	11.3	11.6	12.6
Toplam asit (g/l)*	4.2	3.35	3.45	3.9
Uçucu asitlik (g/l)**	0.36	0.39	0.40	0.41
İndirgen şeker (g/l)	1.2	1.3	1.1	1.4
D 280	61	69	67	60
Antosiyan (mg/l)	236	427	386	457
Tanen (g/l)	2.88	3.9	3.36	3.7
Pvp endisi (%)	27	23	23.5	36
Jelatin endisi (%)	64.41	74.3	64.82	58.1

* Sülfürik asit cinsinden

** Asetik asit cinsinden

Çizelge 1. incelendiğinde Carignan şarabının gerek antosiyan, gerekse tanen miktarı bakımından Öküzgözü ve Boğazkere çeşitlerine göre daha düşük bir değer gösterdiği görülmektedir. Burada belirlenen farklılık çeşite, bağ bölgesindeki iklim koşullarına bağlı olduğu gibi, üretiminde uygulanan prosese de bağlı olabilir. Ege bölgesinde üretimi yapılan Cabernet sauvignon çeşitinin antosiyan bakımından Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarından daha zengin, tanen miktarı bakımından da bu iki çeşitin arasında bir değer gösterdiği saptanmıştır. Buna karşın şaraptaki burukluğun bir ifadesi olan jelatin endisi diğer şaraplara oranla daha düşüktür. %pvp endisi ile ifade edilen kombine antosiyan %'si en düşük Öküzgözü şarabında, en yüksek ise Cabernet sauvignon şarabında görülmektedir. C. sauvignon şarabının diğer çeşitlere göre daha dengeli bir fenolik dağılım gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 2. Farklı Çeşitlerden Üretilen Şaraplarda Renk Dağılımı

	Carignan	Boğaz- kere	Öküz- gözü	Cabernet sauvignon
SO2 (serbest)	12	14	16	22
PH	3.23	3.40	3.31	3.48
Renk yoğunluğu (IC)	0.59	0.77	0.73	1.06
Nuans	0.56	0.51	0.52	0.57
% D 420	32	30	31	32
% D 520	57	58	59	56
% D 620	11	12	10	12
% D A	62	64	65	60

Çizelge 3. Şaraplarda Farklı Antosiyen Yapılarının Dağılımı

	Carignan	Boğaz- kere	Öküz- gözü	Cabernet sauvignon
Serbest antosiyen (%)	73	72.5	77	64
Bağlı Antosiyen (%)	27	27.5	23	36
Toplam Antosiyen mg/l	236	427	386	457
Delfinidin 3G (%)	8.7	3.62	5.48	3.87
Syanidin 3G (%)	-	-	-	-
Petunidin 3G (%)	8.59	4.98	7.67	3.93
Peonidin 3G asetat (%)	9.03	2.50	3.56	2.77
Malvidin 3G (%)	45.84	41.95	43.88	44.65
Syanidin 3G asetat (%)	5.11	1.33	1.08	1.1
Petunidin 3G asetat (%)	0.33	0.78	0.74	2.42
Malvidin 3G asetat (%)	1.64	8.36	8.05	26.98
Petunidin 3Gpc (%)	1.94	2.13	2.17	0.83
Peonidin 3 Gpc (%)	1.36	0.76	1.34	0.90
Malvidin 3 Gpc (%)	5.52	12.2	10.37	6.07
Σ gli+Malv (a+pc)	79	73	79	88
Σ	88	78.5	84.5	93.5

Çizelge 4. Şaraplarda Farklı Tanenlerin Dağılımı

	Carignan	Boğaz- kere	Öküz- gözü	Cabernet sauvignon
TP-TS (%)	19	18	21	19
TçK (%)	30	52	56	57
TA (%)	24	14	13	11
KP (%)	17	13	10	10

TT-TP : Tanen-Polisakkarit ve Tanen-Peptid bağlantısı

TçK : Çok kondense tanen

TA : Tanen-Antosiyen

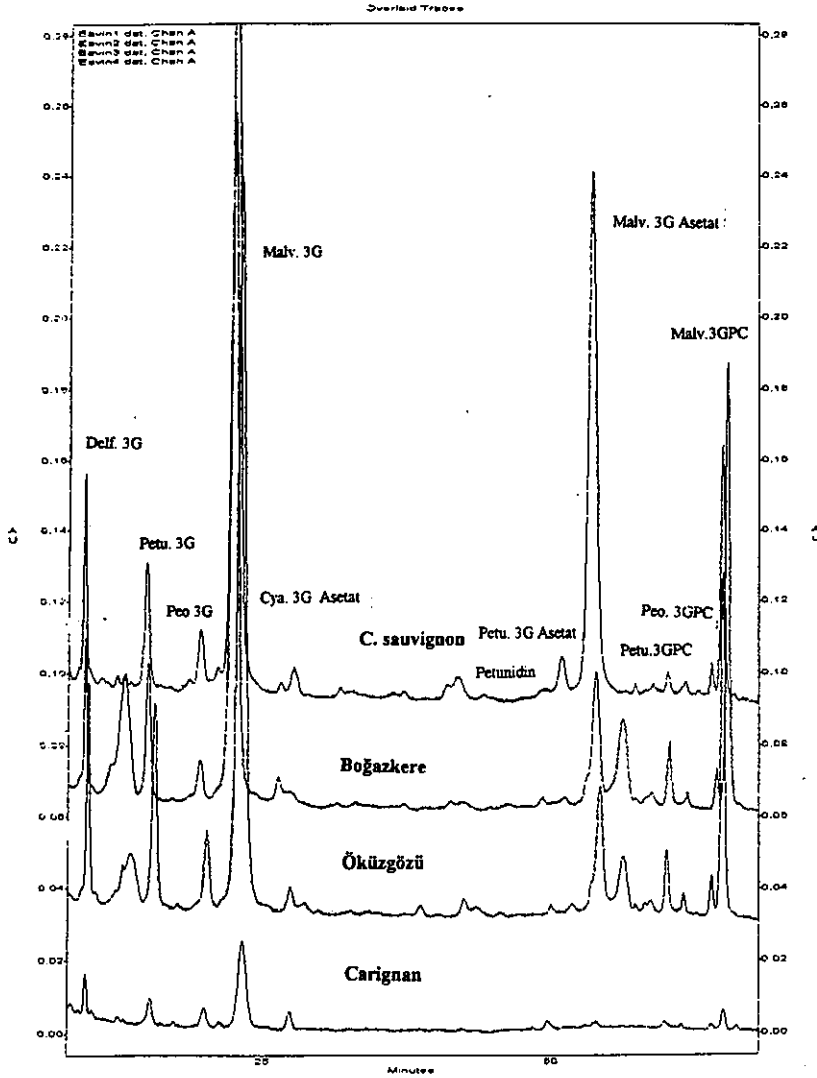
KP : Katesin-Prosiyanidin

Çizelge 2'de görüldüğü gibi şaraplar renkleri bakımından birbirleriyle karşılaştırıldığında Cabernet sauvignon'un renk yoğunluğu değeri, diğer çeşitlere göre önemli bir üstünlük sağlamaktadır. Boğazkere ve Öküzgözü şarapları ise birbirlerine yakın değerler vermekte ve Carignan çeşitinin üstünde yer almaktadır. Renk nuansı şaraplarda sarı rengin kırmızı renge oranını belirler. bu oran genç şaraplar için 0.5-0.6 değerleri arasında bulunmaktadır (Aonymous, 1998). Çizelge'de görülen 1998 ürünü genç şaraplar belirtilen bu sınırlar içinde kalmaktadır. Şarapların genç ve kırmızı oldukları, renk bakımından zenginliği çizelgedeki %D 520 değerleri ile açık bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 3'te görüldüğü gibi genç şaraplarda serbest antosiyenlerin % miktarı bağlı antosiyenlere göre yüksektir. Çeşitlerin antosiyen kombinasyonlarının dağılımı da birbirlerinden farklı görülmektedir (Şekil 1). Örneğin Cabernet sauvignon'da malvidin 3G asetat diğer çeşitlere göre önemli farklılık göstermektedir.

Çizelge 4'te ise farklı tanen fraksiyonlarının % olarak dağılımı görülmektedir. Şaraplarda tanen-antosiyen kompleksi üzümün şıraya işlenmesinden itibaren oluşmaya başlar. Genel olarak iki farklı bileşim vardır: T-A veya A-T şeklinde oluşan ve ortam koşullarına (sıcaklık, oksijen) bağlı olarak gelişen az ya da çok kırmızı-turuncu rengin hakim olduğu direkt kombinasyon, veya etanolün iki pigment arasında bağlayıcı bir rol üstlendiği dolaylı kombinasyon (E-Et-T). Bu durumda renk daha ziyade kırmızı-mavi tonlarında gelişir (GLORIES, 1987). Çizelge 3'te görüldüğü gibi Carignan şarabı diğer şaraplara göre oldukça farklı bir bileşim göstermektedir. TA ve KP değerleri oransal olarak diğer şaraplara göre daha yüksektir. Diğer yandan, Cabernet sauvignon, Boğazkere ve Öküzgözü şaraplarında kondense olmuş tanenlerin oransal miktarı da yüksek görülmektedir.

Genel bir değerlendirme yapıldığında; türk kırmızı şarapları fenolik denge bakımından henüz istenilen düzeye ulaşmamıştır. Özellikle Ege bölgesine iyi adapte olan Cabernet sauvignon ve ülkemizde kaliteli şarap yapımında yıllardır kullanılan Öküzgözü ve Boğazkere çeşitleri yüksek toplam antosiyen düzeyleri ve tanen miktarları ile dikkat çekmektedir. Ancak TçK düzeyi (%) oldukça yüksektir. Şüphesiz farklı üretim prosesleri uygulayarak fenolik bileşimi geliştirici çalışmaları sürdürmek gerekmektedir.



Şekil 1. Farklı şaraplara ait antosiyan yapılarının dağılımını gösteren kromatogramlar

TEŞEKKÜR: Bu çalışmada TÜBİTAK BAYG desteğinden yararlanılmıştır. Çalışmanın gerçekleştirilmesinde laboratuvar olanaklarından yararlandığım Bordeaux II Üniversitesi/Lab. Glories personeline teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 1998. Cahier de Travaux Pratiques. Université Victor Segalen Bordeaux II. 143 p.
- CHATONNET, P. 1995. Influence des procédés de tonellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en futs de chene. *These de Doctorat. Université Bordeaux II.*
- DARNE, G. 1975. Recherches sur l'évolution des composés phénoliques totaux et des leucoanthocyanes des sarments de vigne au cours du cycle végétatif et des boutures au cours de la rhizogenèse. Thèse 3ème cycle, Université de Bordeaux I.
- DOURNEL, J.M. 1985. Recherches sur la combinaisons anthocyanes-flavanols. Influence de ces réactions sur la couleur des vins rouges; These doctorat, 3 eme cycle, Université Bordeaux II.
- GLORIES, Y. 1978. Recherche sur la matiere colorante des vins rouges. These doctorat d'Etat, Université de Bordeaux II.

- GLORIES, Y. 1984. La couleur des vins rouges. I-Les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance Vigne Vin*, 18(3).
- GLORIES, Y. 1987. Phenomenes Oxydatifs Liés a la Conservation Sous Bois. *Le Bois et la Qualité des Vins et des Eaux-de-Vie*. Numero spécial de Connaissance de la Vigne et du Vin. 81-91 p.
- HASLAM, E. 1975. Natural proanthocyanidines, in "the flavonoids" J.B. HARBONNE, T.J. MARBRY et H.MARBRY eds, 505-559.
- LEPEDATU, V., ALEXU, A. et MUJIDAKA, F. 1972. Les anthocyanes: variation de la teneur selon le cépage et l'écosystème. *Bull. O.I.V.*, 45(2), 650-666.
- METCHE, M. 1980. Tanins, nature et propriétés. *Bulletin du Groupe Polyphénols* (10): 11-31.
- RIBEREAU-GAYON, P. 1964. Les composés phénoliques du raisin et du vin. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris.
- RIBEREAU-GAYON, P. et STONESTREET, E. 1965. Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim. Analy.*, 52, 627-631.
- RIBEREAU-GAYON, P. 1970. Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. *Chim. Analy.*, 52, 627-631.
- RIBEREAU-GAYON, P. 1971. Evolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin. I. Expérimentation 1969. *Connaissance Vigne et vin*, 5, 247-261.
- SINGLETON, V.L. 1987. Oxygen with polyphenols and related reactions in musts, wines and model system: Observation and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.*, 38(1): 69-77.
- SAINT-CRICQ, N. 1996. Contribution a l'Etude de Procyanidines du Raisins et du Vins Influence du Terroir et du Cepage sur Leur Repartition. Thèse (basılmamış)