

BAZI TÜRK ve FRANSTZ ŞARAPLARINDA POLİOLLERİN BELİRLENMESİ

DETERMINATION OF POLYOLS IN SOME TURKISH AND FRENCH WINES

R. Ertan ANLI

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Dışkapı, Ankara

ÖZET: Bu çalışmada Türk ve Fransız şaraplarından oluşan toplam 30 farklı beyaz, pembe ve kırmızı şarap örneğinde polioll miktarları GC-MS teknikleri kullanılarak saptanmış ve Türk ve Fransız şarapları 1,2 propandiol, etilenglikol, 2,3-butandiol ve gliserol miktarları yönünden karşılaştırılmıştır. Elde olunan sonuçlara göre genel olarak, Türk şaraplarının Fransız şaraplarına göre daha düşük miktarda polioll içerdikleri belirlenmiştir.

ABSTRACT: In this research 30 different Turkish and French wine samples (white, red and rose) were analysed by using GC-MS technics to determined their polyols contents. The level of polyols such as; 1,2 propandiol, ethylenglicol, 2,3-butandiol and glycerol has been compared in the differents French and Turkish wine samples. The results show that the polyols content of Turkish wines are generally generally lower than French wines.

GİRİŞ

Şaraplarda bulunan polioller ya da başka bir deyişle poliolkoller içerdikleri alkollerin miktar ve fonksiyonlarına göre; diol (ikilli), triol (üçlü), tetrol(dörtlü), pentol(beşli) ve heksol(altılı) olmak üzere farklı yapıya sahiptirler. Bu bileşenler, tatlı bir aromaya sahip olup, şaraba tat ve yumuşaklık kazandırırılar. Şıra ve şarapta bulunan poliollere örnek olarak 2,3-bütandiol, gliserol, eritrol, arabitol, ribitol, ksilitol, mannitol, sorbitol, inozitol ve mezoinozitol verilebilir (Flanzy, 1998). Aslında, sağlıklı üzümelerde ve şıralarında bu poliollerin çoğu bulunmaz. Şaraplarda bulunan iki önemli polioll olan gliserol ve 2-3 bütandiol, alkol fermentasyonunun başında oluşur ve gliseropürivik fermentasyon döngüsünün ürünüdür. Gliserol, şarapta su ve alkolden sonra üçüncü önemli bileşen olarak karşımıza çıkar.

Genel olarak şaraplarda bulunan polioller iki grup altında toplamak olasıdır : Yüksek düzeyde bulunan polioller ve düşük düzeyde bulunan polioller. Şaraplarda yüksek miktarda bulunan poliollerin başında gliserol gelmekte ve gliserol şaraplarda 5-15 g/L düzeyinde bulunmaktadır (MARACEA, 1983). Diğer yandan şaraplarda gliserolden hemen sonra gelen diğer önemli polioll 2,3-bütandiol'dür ve şaraplardaki düzeyi 0.2-3 g/L arasında değişmektedir (FRANQUET, 1997). Türk şarapları üzerime çalışmalarda çoğunlukla her iki poliollün de çok düşük düzeyde bulunduğu görülmüştür. Bu ürünler dışında şaraplarda çok düşük düzeyde bulunan başka polioller de vardır : 1,2-propandiol, 1,3-propandiol ve etilenglikol vd.

Gliserol ve 2,3 bütandiol alkol fermentasyonunun ikincil ürünleridir ve oluşumlarında alkol fermentasyonu dışında malolaktik fermentasyon da önemli role sahiptir (DELFINI, 1985 ; FLEET, 1993; DI STEFANO ve ark., 1988). Gliserol üzüm şirasındaki fruktoz ve glukozdan alkol fermentasyonu sırasında etil alkole paralel olarak oluşur. Şaraplardaki pirüvik asit ve gliserol düzeyi kendi içlerinde belli bir oran göstermektedir. Yüksek miktarda bulunan kükürtdioksit, ethanal ile etanole indirgenmeden önce birleşerek gliserol oluşumunu artırıcı etki yapmaktadır. Diğer yandan, şarapta bulunan gliserol miktarı; fermente şekerlere, fermentasyon sıcaklığına, maya suşuna ve de B grubu vitaminlerin varlığına bağlı olarakda değişim göstermektedir (FRANQUET, 1977).

Gliserol aynı zamanda *Botrytis cinerea* (asil küf) gelişimi görülen üzümierden elde edilen şaraplarda daha fazla düzeyde oluşmaktadır. Bu küf üzüm tanesindeki faaliyeti ile heksozları metabolize ederek, yaklaşık 7 g/L düzeyine kadar oluşan miktarda gliserol oluşturabilmektedir. Diğer yandan *Aspergillus*, *Mucor* ve *Penicillium* gibi küf mantarları da oluşumda etkili olabilen küflerdir (FLEET, 1993).

Yapılan araştırmalarda *Pediococcus pentosaceus* gibi bazı laktik asit bakterilerinin gliserolü önemli düzeyde parçalayabildiği ortaya konmuştur. Örneğin, Arjantin şarapları üzerine yapılan bir çalışmada; belirtilen bakterinin üç farklı suşunun (N5P, 13P ve E3P) gliserolü parçalama yetenekleri araştırılmıştır. Araştırmacılar MRS besiyerinde (pH : 6.5, 30°C) üç suşu geliştirmişler, ortama glukoz (5.5 mM) ve gliserolü (42.6 mM) karbon kaynağı olarak eklemişler ve sonuçta gliserol karbon kaynağı olarak kullanıldığında % 16.3'ünün parçalandığı ortaya konulmuştur (STRASSER de SAAD ve PASTERIS, 1999).

Laktik asit bakterileri ile yapılan bir diğer araştırmada ise; *Lactobacillus*'ların % 31 gibi önemli bir yüzdesinin gliserolü parçalama özelliğine sahip olduğu gösterilmiştir. Çalışmada *L. brevis*'in gliserolü dioldehidratat enzimi aracılığı gliserol, 1,2 propandiol ve 2,3 bütandiol'e parçladığı belirlenmiştir (RADLER ve ZORG, 1986).

Şaraplarda 2,3-bütandiol, 1,2-propandiol'e göre çok daha fazla bulunmaktadır. 2,3-bütandiol daha çok asetonin maya faaliyetiyle (etil asetatın dekarboksilasyonu) indirgenmesi ile oluşmaktadır. Oluşumunda az da olsa bakterilerin de rolü vardır.

Diğer yandan, bazı çalışmalar özellikle *Lactobacillus* ve *Leconostoc* cinsi laktik asit bakterilerinin bütandiolün mezo, D ve L formlarının belli oranda oluşturduğunu ortaya koymuştur (HEROLD, 1995). 1,2-propandiol veya propilenglikol glutamik asit metabolizmasına ve gliserol oluşumuna katılmaktadır (FLEET, 1993).

Ayrıca şarap fermantasyonu sırasında, dietilenglikolün mayalar tarafından oluşumu üzerinde durulmuştur. *S.cerevisiae* suşları düşük miktarda dietilen glikol oluşumuna neden olurken, *Zygosaccharomyces bailii*'nin ise özellikle etanolamin varlığında (glikolaldehit ve etilenglikole okside olabilir) daha fazla dietilenglikol oluşturabildiği belirlenmiştir (HERZBERGER ve ark. 1989).

MATERYAL ve METOT

Materyal

Çalışmada, materyal olarak Türk ve Fransız şarap örnekleri kullanılmıştır. Türk şarabı olarak 4 beyaz, 1 pembe, 8 kırmızı şarap; Fransız şarabı olarak ise 10 beyaz, 3 pembe ve 5 kırmızı şarap örneği kullanılmıştır. Şarap örnekleri Türkiye'de şarap üretimi yapan ve piyasaya sunan 3 farklı özel sektör üreticisi ve Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi şarap işletmesinden, Fransız şarapları ise Fransa/Bordeaux'da üretim yapan 3, ve Loire bölgesinde üretim yapan 1 üretici olmak üzere 4 farklı üreticiden temin edilmiştir.

Metot

Çalışmada gliserol miktarı ise enzimatik yöntemle göre belirlenmiştir (RIBEREAU-GAYON ve ark. 1982), 1,2 propandiol, 2,3 bütandiol ve etilen glikolün tayin ve doğrulaması GC-MS yardımıyla yapılmıştır. Kromatografik koşullar ise aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir (FRANQUET et al, 1997) :

Kolon	: FFAP kapiler kolon	60 m
İç çap	: 0.25 mm	
Tabaka kalınlığı	: 0.25 mm	
Fırın sıcaklık programı	: 80°C'den, 230°C'ye kadar	(5°C/dak artış)
Enjektör ve detektör sıcaklığı	: 250°C	
Taşıyıcı gaz	: hidrojen	(1 ml/dak)
Split	: 1/100	
Enjeksiyon	: 1 ml	

1,2 propandiol, 2,3 bütandiol ve etilenglikol için tutulma zamanları (retention time) ve deteksiyon limitleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. 1,2 Propandiol, 2,3 Bütandiol ve Etilen Glikol İçin Tutuklanma Zamanı Ve Deteksiyon Limiti

	Tutulma zamanı (min)	Deteksiyon limiti (mg/L)
1,2 propandiol	12.5	2
2,3 bütandiol	12.8	1
Etilenglikol	13.3	5

SONUÇ VE TARTIşMA

Çizelge 1'deki değerler toplu olarak değerlendirildiğinde Türk beyaz şaraplarındaki gliserol miktarlarının 6 - 10.07 g/L arasında değişirken, bu değerin Fransız beyaz şaraplarında 6.34-11.69 arasında

Çizelge 2. Türk ve Fransız Orijinli Şaraplarda 1,2-Propandiol, Etilen Glikol, 2,3 Bütandiol ve Gliserol Miktarları

	1,2-propandiol (mg/L)	Etilen glikol (mg/L)	2,3-bütandiol (mg/L)	Gliserol (g/L)
Beyaz şarap (BT1)	28	7	167	6.21
(BT2)	16	9	267	7.21
(BT3)	22	6	289	10.07
(BT4)	17	Nd	304	9.87
Beyaz şarap (BF1)	34	8	378	9.76
(BF2)	19	5	455	10.57
(BF3)	21	34	419	6.88
(BF5)	27	27	349	7.13
(BF6)	21	9	365	10.36
(BF7)	24	16	545	11.69
(BF8)	26	6	498	9.87
(BF9)	19	24	470	8.86
(BF10)	27	18	455	10.81
Roze şarap (RT1)	22	33	501	6.34
(RF1)	27	19	467	8.15
(RF2)	34	25	442	7.29
(RF3)	32	14	489	8.13
Kırmızı şarap (KT1)	55	34	513	6.72
(KT2)	65	45	564	8.37
(KT3)	53	9	614	9.59
(KT4)	62	11	574	10.65
(KT5)	93	17	701	9.67
(KT6)	102	13	723	8.14
(KT7)	54	23	549	7.35
(KT8)	67	62	498	9.45
(KF1)	71	54	756	10.43
(KF2)	51	76	498	10.67
(KF3)	67	19	567	9.47
(KF4)	42	81	834	9.85
(KF5)	33	17	701	10.02

T : Türk, F : Fransız, B : Beyaz K : Kırmızı P : Pembe ND : Saptanamadı

Türk şarabı örneğinde 10'un üzerinde bir değer gösterirken, Fransız şaraplarının üç örneğinde 10'un üzerinde değer göstermektedir. 1,2 propandiol miktarları bakımından şaraplar irdelendiğinde 16-102 mg/L arasında değişen farklı değerler gösterdiği görülmektedir. 2,3 bütandiol ve etilen glikol miktarları ise gerek Fransız, gerekse Türk şaraplarında belirgin bir farklılık göstermemiştir.

KAYNAKLAR

- DELFINI, C. 1995. *Scienza e tecnica de microbiologica*. Ed. II. liveno Asti Italia. 183 p.
- FLANZY, C. 1998. *Chimie Oenologique*, Luciano usseglio-Tomasset, Technique&Documentation, Paris, 1287 s.
- FLEET, G.H. 1993. *Wine Microbiology and Biotechnology*. Hardwood Academic Publishers,250 p.
- FRANQUET, R., GARCIA, J., BARTA, E., MINGUEZ, S. 1997. Presence des polyols dans les vins de Catalogne. O.I.V. F.V. 1056, 2457/190397.
- GIUIDICI, P. 1995. Improvement of wine composition with criotolerant Saccharomyces strains Am.J.Enol.Vitic. Vol : 46, No : 1.
- GUYMON, J..F. and CROWELL, E.A. 1967. Direct gas chromatographphy determination of levo and meso-2,2-butandiol in wines and factor affecting their formation. Am.J.Enol.Vitic., Vol 18, No: 4.
- HERZBERGER, F., KAPOL, R., PFELLIER, R. and RADLER, 1989. Abbau von diolen und Bildung von Ethylenglikol Durch Verschiedene Hefen. Z. Lebensm. Unters. Forch. 188, 309-313.
- MARECA, I. 1983. Origen, composicion y evolucion del Vino. Ed. Alhamra.256 p.
- RADLER, F., ZORG, C. 1986. Characterization of the enzyme involved in formation of 2- butanol from meso 2,3 butandiol by lactic acid bacteria. Am. J. Enol. Vitic, 37 : 206- 210.
- RIBEREAU-GAYON,J., PEYNAUD, E., SUDRAUD, P., RIBEREAU-GAYON, P. 1982. Sciences et Techniques du Vin, Tome 1 : Analyse et Controle du Vin, Dunod,645 p.
- RIZZON, L.A. 1985. Incidence de la maceration sur la composition chimique des vins. These, 3e Cycle d'Enseignement Superior, Université de Bordeaux II, 224 p.
- STRASSER de SAAD, A.M. and PASTERIS, S.E.1999. Glycerol utilization by *Pediococcus pentoseceus* from wine. Enologie 99. 6e. Symposium International d'Enologie. Editions TEC and DOC. Coord : Lonvaud-Funel, A., 346-349.

değiştiğini göstermekte, ancak genel olarak Fransız şaraplarındaki gliserol miktarının ortalama olarak Türk şaraplarından daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır. Gliserol miktarının daha fazla oluşu, daha önce de açıklandığı gibi, maya suşu, laktik asit bakterilerinin etkisi, fermentasyon koşulları vb. birçok faktöre bağlı olmakla birlikte, Fransız beyaz şaraplarının üretim proseslerinde farklı uygulamaların yapılmasına da bağlanabilir.

Fransız şarapları üzerine yapılan bir diğer çalışmada Malbec, Merlot ve Cabernet Sauvignon üzüm çeşitlerinde maserasyon süresinin polioli oluşumu üzerine etkisi araştırılmış ve 2,3 butandiol miktarının her üç çeşit için 240 saatlik maserasyon sonucu arttığı gözlenmiş, buna karşın gliserol miktarında maserasyonun farklı sürelerinde artış ve azalışlar görülmüş, bu durum gliserol oluşumunda sıcaklığın etkili bir role sahip olması ile açıklanmıştır (RIZZON, 1985). Kırmızı şaraplar için de benzer bir değerlendirme yapılabilir. Sadece bir