

ÜZÜMLERDE AROMA MADDELERİ VE ŞARAPÇILIK AÇISINDAN ÖNEMİ

AROMA COMPONENTS IN GRAPES AND THEIR IMPORTANCE IN WINEMAKING

Turgut CABAROĞLU¹

¹Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana

ÖZET: Aroma üzüm ve şaraplarda önemli bir kalite kriteridir. Üzüm ve şaraplarda aroma, miktarları birkaç ng/l'den birkaç mg/l'ye kadar değişen uçucu bileşiklerden ileri gelir. Şaraplarda aroma maddeleri kaynaklarına göre dört grup altında toplanır. Bunlar, üzümünden kaynaklanan çeşit aroması, fermantasyondan önce uygulanan işlemlerden (ezme, sıkma, maserasyon) kaynaklanan aroma, etil alkol ve malolaktik fermantasyon sırasında oluşan fermantasyon aroması ve olgunlaşma sırasında oluşan olgunluk aromasıdır. Bunlardan üzümünden gelen çeşit aroması şarapların kalitesi ve bölgesel özellikleri üzerinde diğer aroma kaynaklarına göre daha etkin rol oynamaktadır. Bu derlemede, üzümde bulunan serbest aroma maddeleri (terpenler, pirazinler, metil antranilat) ve öncül aroma kaynakları (glikozidler, karotenoidler, fenolik asitler, sistein) üzerinde durulmuş ve bunların tanedeki dağılımları, olgunlaşma süresince gelişimleri incelenmiştir.

ABSTRACT: Aroma is an important quality factor in grapes and wines. The aroma in grapes and wines consists of volatile compounds, at concentrations ranging from a few ng/l to several mg/l. There are four main sources of aroma in wines; the varietal aromas from grapes, the aromas from treatments prior to fermentation (crushing, pressing, maceration), the fermentation aromas from alcoholic and malolactic fermentations, the aromas from chemical and enzymatic reaction occurring during aging. Among these, the varietal aroma from grapes play a more decisive role in the quality and regional character of wines than any other aroma components. In this review, the focus is on the free fraction of aroma (terpenes, pyrazines, methyl anthranilate) and aroma precursors (glycosides carotenoids, phenolic acids, cystein) of grapes, their location in grapes and their development during ripening.

GİRİŞ

Üzüm ve şarapların aroma potansiyeli ve özellikleri uzun yıllardan beri bilim adamlarının ilgi konusu olmuştur (STEVENS ve ark., 1967; WEB ve ark., 1969; SCHREIER ve ark., 1976). Bu konudaki ilk çalışmalar en önemli aromatik çeşit olan misket üzümü üzerinde yoğunlaşmaktadır (CORDONNIER, 1956; BAYANOVE ve CORDONNIER, 1970a). Bugüne kadar üzüm ve şaraplarda yaklaşık 800 uçucu bileşik belirlenmiştir. Bunların üzüm ve şaraplardaki miktarları birçok faktöre bağlı olmakla birlikte litrede bir kaç nanogramdan birkaç miligram kadar değişebilmektedir. Bir aroma bileşiğinin duyuşsal etkisi bulunduğu ortamdaki konsantrasyonuna ve algılanma eşiğine bağlıdır (RIBEREAU-GAYON ve ark., 2000).

Aromatik içeceklerin veya aromatik şarapların özelliği büyük oranda üzümünden kaynaklanan çeşit aromasına bağlıdır. Çeşit aromasında etkili olan temel faktör ise üzüm çeşitidir. Ancak, bakım, yetiştirme tekniği, toprak, iklim ve olgunluk durumu gibi faktörler de çeşit aromasında etkili olurlar (BAYANOVE, 1992). Üzümde aroma maddeleri iki farklı yapıda bulunmaktadır; uçucu, koku veren özellikte serbest aroma maddeleri ve uçucu olmayan, kokusuz özellikte, üzümde bazı bileşiklerin yapısında bağlı olarak bulunan, öncül (precursor) aroma maddeleri (GUNATA, 1984; WILSON ve ark., 1984). Bağlı aroma maddeleri üzümde glikozid, karotenoid ve fenol asitlerin yapısında bulunurlar ve bunlar üzümün şaraba işlenmesi sırasında veya olgunlaşma sırasında çeşitli enzimatik reaksiyonlarla koku veren aroma bileşiklerine dönüşürler.

SERBEST AROMA MADDELERİ

Üzümde belirlenen başlıca serbest aroma grupları, monoterpenol, poliyol gibi terpenler; pirazin, metil antranilat, amin gibi azotlu bileşikler; etil hekzanoat, etil oktanoat gibi esterler ve 2-fenil etanol, benzil alkol gibi

bazı aromatik alkollerdir. Bunlar arasında üzümün aromasında önemli rol oynayan ve çeşide özgü tipik koku oluşturan bileşikler terpenler, pirazinler ve metil antranilatdır.

Terpenler

Terpen bileşikleri çeşit aromasının en önemli kısmını oluştururlar. Bunların glikoz ve aminoasitlerden çeşitli reaksiyonlar sonucu meydana geldikleri ileri sürülmektedir (BANTHORPE ve ark., 1972; BAYANOVE, 1992). Üzümlerde belirlenen başlıca terpen bileşikleri monoterpenoller, terpendioller (3,6-diol, 3,7-diol), seski-terpenler (farnesol), hidrokarbür terpenler (limonen, α -terpinen) ve terpen oksitlerdir (linalol oksid, nerol oksid). Bugüne kadar üzümde yaklaşık 40 terpen bileşiği belirlenmiştir. Terpen bileşiklerinin hepsi kokulu değildir (MARAIS, 1983; BAYANOVE, 1992). Bunlar içerisinde aromatik açıdan en önemlileri monoterpenollerdir (WILLIAMS ve ark., 1981; ETIEVANT, 1991). Monoterpenoller kimyasal olarak 10 karbonlu bileşiklerdir (BAYANOVE, 1992). Bunların başlıcaları, linalol, jeraniol, nerol, sitronellol, ho-trienol ve α -terpineol'dür (BAYANOVE ve CORDONNIER, 1971a; STRAUSS ve ark., 1986a).

Monoterpenoller üzüme, oldukça hoşça giden çiçek, gül, bal, ıhlamur, leylak kokuları kazandırır. Misket üzümünün tipik aroması monoterpenollerden kaynaklanır (STRAUSS ve ark., 1986a; WILLIAMS ve ark., 1987). Öte yandan monoterpenoller hemen hemen bütün çeşitlerde bulunurlar. Ancak bunların üzümde bulunan miktarları algılanmalarında önemli rol oynar. Üzüm çeşitleri aromatik açıdan monoterpenol içeriğine göre 3 grup altında toplanabilir.

- Monoterpenol konsantrasyonu 6 mg/l ye kadar ulaşan aromatik çeşitler. Bunlar misket çeşitleridir (Alexandria, Hamburg, Frontignan, Ottonel, İtalyan misketi)
- Monoterpenol konsantrasyonu 1-4 mg/l arasında değişen misket dışındaki aromatik çeşitler. Bunların en önemlileri Traminer, Riesling ve Sylvaner'dir.
- Aromaları monoterpenol içeriğine bağlı olmayan nötr çeşitler (Cabernet Sauvignon, Carignan, Merlot, Chardonnay, Semillon, Öküzgözü, Boğazkere, Emir, Narince vb.). Bu çeşitlerde monoterpenol konsantrasyonu çok düşük olduğu için aromada belirgin bir etki yapmazlar.

Yapılan araştırmalara göre, misket aroması üzerinde en etkili bileşikler linalol ve jeraniol'dür (BAYANOVE ve CORDONNIER, 1970b; 1971b). Çünkü bunların hem üzümdeki konsantrasyonları yüksek hem de koku algılanma eşikleri düşüktür (Çizelge 1) (MARAIS, 1983). Bunlar misket üzümünde tipik gül kokusundan sorumludurlar.

Pirazinler

Pirazinler Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot ve Sauvignon Blanc gibi üzüm çeşitlerinde belirgin bir şekilde görülen ve üzümle elde edilen şarapların aromasında tipik yeşil biber kokusundan sorumlu uçucu azotlu bileşiklerdir (SLINGSBY ve ark., 1980; AUGUSTYN ve ark., 1982). Üzümlerde pirazinlerin oluşum mekanizması çok açık olmamakla birlikte bunların aminoasitlerden kaynaklandığı ileri sürülmektedir (ETIEVANT, 1991). Bugüne kadar üzüm ve şaraplarda 3 tip pirazin belirlenmiştir. Bunlar 2-metoksi-3-izobütilpirazin, 2-metoksi-3-izopropilpirazin ve 2-metoksi-3-sekbütilpirazin'dir. (BAYANOVE ve ark., 1975; DUBOIS, 1994). Fransa, Avustralya ve Yeni Zelanda'da üretilen Sauvignon Blanc şaraplarında 0.6-38.1

Çizelge 1. Misket Üzümünde* Bazı Monoterpenollerin Konsantrasyonu ve Algılanma Eşikleri (RIBEREAU-GAYON, 1975; MARAIS, 1983)

Monoterpenol	Algılanma eşığı (μ /l)	Konsantrasyon (μ /l)		Verdiği koku
		Endüşük	En yüksek	
Linalol	100	62	1506	Gül
Jeraniol	130	89	1059	Gül
Nerol	400	11	477	Gül
α -Terpineol	400	19	145	Leylak
Ho-trienol	110	12	120	Ihlamur
Sitronellol	18	1	24	Sitron

* Alexandria, Hamburg, İtalyan ve Beyaz misketlerde

ng/l arasında 2-metoksi-3-izobütilpirazin, iz miktardan 5.6 ng/l'ye kadar 2-metoksi-3-izopropilpirazin ve çok düşük miktarlarda da 2-metoksi-3-sec-bütilpirazin bulunmuştur (Çizelge 2) (DUBOIS, 1994). Çizelgeden de görüldüğü gibi şaraplarda en çok bulunan ve yeşil biber kokusu veren pirazin 2-metoksi-3-izobütilpirazindir. Bunların koku algılanma eşikleri de çok düşüktür. 2-metoksi-3-izobütil ve izopropil için bu değer 2 ng/l, diğeri için ise 1ng/l'dir. Pirazinler ışığa karşı oldukça duyarlıdır. Soğuk iklim koşullarında ve özellikle soğukta olgunlaşan üzümlerde pirazin miktarı sıcakta olgunlaşan üzümlere göre çok daha yüksektir. Bu nedenle Cabernet üzümlerindeki tipik yeşil biber kokusu yılın iklim koşullarına bağlı olarak değişir (ALLEN ve LACEY, 1993).

Çizelge 2. Şaraplarda Pirazinlerin Miktarları ve Algılanma Eşikleri (ETIEVANT, 1991)

Pirazinler	Algılanma eşiği (ng/l)	Miktar (ng/l)	Verdiği koku
2-Metoksi-3-izobütil	2	0.6-38.1	Yeşil biber
2-Metoksi-3-izopropil	2	< 5.6	Kuşkonmaz
2-Metoksi-3-sec-bütil	1	< 0.5	Bezelye

Metil Antranilat

Metil antranilat yalnız *Vitis labruska* gibi amerikan üzüm çeşitlerinde ve bunların hibridlerinde bulunur ve tilki kokusu olarak adlandırılan bir koku verir (ETIEVANT, 1991). Bu koku genellikle şaraplarda istenmeyen kokular arasında yer alır. Ancak bu koku Amerikan batısında ve özellikle Kaliforniya'da yaşayanlar tarafından çok beğenilir ve bu kokuyu içeren Concord üzümlerinden elde edilen üzüm suları bol miktarda tüketilir (DUBOIS, 1994). Üzüm ve şaraplarda metil antranilat miktarı iklim koşullarına bağlı olarak değişir ve özellikle soğuk bölgelerde yetiştirilen üzümlerde çok daha fazla miktarlarda bulunur. *Vitis labruska* çeşitlerinde belirlenen metil antranilat miktarları 102 µg/l ile 310 µg/l arasında değişmektedir. Metil antranilatın şarapta belirlenen algılanma eşiği ise 300 µg/l'dir (NELSON ve ark., 1977).

ÖNCÜL (BAĞLI) AROMA MADDELERİ VE ÜZÜMDEKİ KAYNAKLARI

Üzümde bulunan aroma maddelerinin bir kısmı bazı bileşiklerin yapısında bağlı halde bulunmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı koku vermezler ve uçucu değildirler. Ancak bu bağlı aroma maddeleri çeşitli reaksiyonlar sonucu zamanla serbest hale geçerek uçucu koku veren aroma maddelerine dönüşürler ve şarabın aromasına katkıda bulunurlar (BAYANOVE ve ark., 1984; 1993; STRAUSS ve ark., 1986b). Bu nedenle bağlı aroma maddelerine öncül aroma veya gizli aroma adları da verilir. Bağlı aroma maddelerinin üzümdeki en önemli kaynakları glikozidler, karotenoidler, fenol asitler ve sisteindir. Bunların parçalanmasıyla uçucu ve kokulu monoterpenoller, norizoprenoidler, uçucu fenoller ve tioller açığa çıkar. Bazı üzüm çeşitlerinde bağlı aroma maddelerinin miktarı serbest aroma maddelerine göre daha yüksek olabilir ve bunların miktarları kokuyu belirgin bir şekilde etkileyebilecek düzeylere ulaşabilir (GUNATA, 1984). Bu nedenle şarap teknolojisinde bu bağlı veya öncül aromanın açığa çıkarılarak genel aromaya katkı sağlaması bazı şarapların kalitesi açısından oldukça önemlidir.

Glikozidler

Üzümde, monoterpenoller, norizoprenoidler ve uçucu fenoller gibi bağlı aroma maddelerinin önemli bir kısmı glikozid halde bulunur (GUNATA ve ark., 1989; WILLIAMS ve ark., 1992; GUNATA, 1995). Üzümlerde 4 tip glikozid belirlenmiştir. Bunlar; monoglikozid, arabinozilglikozid, apiozilglikozid ve ramnozilglikozid'dir. Bunlardan diglikozidler linalol, jeraniol ve nerol gibi oldukça hoş kokulu monoterpenleri içerirken monoglikozidler daha çok kokusuz terpen poliyoller içerirler. Üzümlerde bulunan glikozidlerin çeşide bağlı olarak %32-58'ini arabinozilglikozid, %28-46'sını apiozilglikozid, %6-13'ünü ramnozilglikozid ve %4-9'unu monoglikozid oluşturur (BAYANOVE, 1992). Glikozidlerin miktarları bazı misket çeşitlerinde 5.7 mg/l den 30 mg/l'ye kadar çıkabilir (BAYANOVE ve ark., 1993). Glikozidlerin asit veya enzimlerle parçalanmasıyla bağlı aroma maddeleri serbest hale geçer (WILLIAMS ve ark., 1982; GUNATA ve ark., 1992). Ancak üzümün glikozid haldeki aroma potansiyeli üzümün şaraba işlenmesi sırasında çok az etkilenir ve genç şaraplarda hemen hemen değişmeden kalır ve bu potansiyelden yeterince yararlanılamaz. Bu nedenle glikozid yapıdaki bağlı aroma maddelerinin serbest hale geçmesi için alkol fermantasyonu sırasında şıraya ticari glikozidaz enzimleri

ilave edilir. Özellikle sek beyaz şarap yapımında β -glukozidaz kullanımı terpenollerin ve norizoprenoidlerin açığa çıkmasında etkili olur (GUNATA, 1995). Bu yolla serbest hale geçen aroma maddeleri; linalol, jeraliol, nerol gibi monoterpenoller ve bunların oksitleri; 3,7-diol, 3,8-diol gibi poliyoller; 2-fenil etanol, benzil alkol gibi aromatik alkoller; 3-okzo- α -ionol, 3-hidroksi- β -damaskon gibi norizoprenoidler; vanilin, metil vanilat, zenjerol gibi uçucu fenollerdir (WILLIAMS ve ark., 1983; STRAUSS ve ark., 1987; WINTERHALTER ve ark., 1990; GUNATA, 1995).

Kırmızı ve beyaz üzüm çeşitlerinin çoğu bu bileşikleri içerir. Fakat aromatik çeşitler terpenglikozidler bakımından çok daha zengindir. Buna karşın aromatik olmayan çeşitler de norizoprenoidler ve fenolglukozidler daha çok bulunur (BAYANOVE ve ark., 1993).

Karotenoidler

Üzümlerde karotenoid miktarları çeşide bağlı olarak değişmekle birlikte 900-2500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ arasında değişir (RAZUNGLES ve ark., 1989). Karotenoidler lipofilik özelliklerinden dolayı suda az çözünürler. Bu nedenle bunlar genellikle tanenin katı kısımlarında bulunurlar ve sıkma ve maserasyon işlemleri sırasında şıraya geçerler. Üzümde belirlenen karotenoidler lutein, β -karoten, neoksantin ve lutein-5,6-epoksit'tir. Bunlar arasında miktar olarak üzümde en çok bulunanlar lutein ve β -karotendir (RAZUNGLES ve ark., 1989). Karotenoidler ışık ve polifenoloksidaz, lipoksigenaz gibi oksidaz enzimlerinin etkisiyle parçalanarak 9-13 karbon atomlu bazıları oldukça hoş kokulu uçucu norizoprenoid adı verilen ketonik bileşikler oluştururlar (BAYANOVE ve ark., 1993). Bunlardan en önemlileri β -ionon, β -damassenon, 3-okzo- α -ionol, 3-hidroksi- β -damaskon, TDN (1,1,6 trimetildi-hidronaftalen) ve vitispirandır (Çizelge 3) (STRAUSS ve ark., 1987).

Çizelge 3. Şaraplarda Belirlenen Norizoprenoidlerin Miktarları ve Algılanma Eşikleri (ETIEVANT, 1991; DUBOIS, 1994)

Norizoprenoidler	algılanma eşiği ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Miktar ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Verdiği koku
β -ionone	4.5	1-30	menekşe
β -damascenone	50	5-170	tropik meyve
TDN	20	5-59	Benzin, petrol
Vitispiran	800	20-320	Okalıptus

β -ionon şaraba menekşe kokusu kazandırır. Şaraplarda 30 $\mu\text{g}/\text{l}$ 'ye kadar β -ionon bulunmuştur. Bunun koku algılanma eşiği oldukça düşük olup şarapta 4,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 'dir. β -damassenon şarapta tropik meyve kokusu verir. Şaraplarda bulunan miktarı 5-170 $\mu\text{g}/\text{l}$ arasında değişir. Bunun koku algılanma eşiği ise 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ 'dir (ETIEVANT, 1991). Bazı norizoprenoidler sadece

yıllanmış şaraplarda bulunmuştur. Bunlar benzin kokusu veren ve sadece Riesling şaraplarında bulunan TDN ile okalıptus kokusu veren ve Riesling ve Porto şaraplarında bulunan vitispirandır (WINTERHALTER ve ark., 1990). TDN şaraplarda 59 $\mu\text{g}/\text{l}$ 'ye kadar bulunmuştur. Bunun koku algılanma eşiği 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ 'dir. Vitispiran ise şaraplarda 20-320 $\mu\text{g}/\text{l}$ arasında bulunmuştur. Bunun koku algılanma eşiği 800 $\mu\text{g}/\text{l}$ 'dir. Ancak bazı Porto şaraplarında bu değer üzerinde de bulunmuştur (DUBOIS, 1994).

Fenol asitler

Fenol asitler bitkide tirozin, fenilalanin gibi aminoasitlerden meydana gelirler. Bunlar üzümlerde tartarik asit esterleri halinde bulunurlar. Bunların başlıcaları kafeoil tartarik asit esterleri, kumarol tartarik asit esterleri ve feruloil tartarik asit esterleridir (BAYANOVE ve ark., 1993). Bunların miktarları yıl, toprak ve özellikle çeşide bağlı olarak değişir. Bütün bu faktörler dikkate alındığında üzümde en çok bulunan fenol-ester kafeoil tartarik asit esterleridir (7-310 mg/l arasında). Tartarik asit esterlerinin önemli bir kısmı üzümün şaraba işlenmesi sırasında polifenoloksidaz ve lakkaz gibi oksidaz enzimlerinin etkisiyle parçalanarak p-kumarik, kaffeik ve ferulik asitler açığa çıkar. Açığa çıkan bu fenol asitler de fermantasyon sırasında mayalarda bulunan dekarboksilaz aktivitesinin etkisiyle (veya laktik asit bakterilerinin) vinil fenol, etilfenol ve vinil gaiakol gibi uçucu fenollere dönüşürler (DUGELAY ve ark., 1993). Bunlar düşük miktarlarda oldukça hoş karanfil, biber, yanık ve deri kokuları verirler. Bunların algılanma eşikleri de oldukça düşüktür. Şarapta vinil fenol ve vinil gaiakol miktarı iz miktardan 1.3 mg/l ye kadar çıkabilir. Şarapta fazla miktarda uçucu fenol bulunması kokuyu olumsuz etkileyebilir (DUGELAY ve ark., 1993).

Sistein

Üzümlerde belirlenen diğer bir aroma kaynağı da sisteindir. Doksanlı yılların başında tiol fonksiyonlu bazı kükürtlü bileşiklerin üzümlerde ve özellikle Sauvignon Blanc çeşidinde sisteine bağlı yapıda bulunduğu belirlenmiştir (DARRIET ve ark., 1995; TOMINAGA ve ark., 1995). Bu bağlı yapı alkol fermantasyonu sırasında mayaların etkisiyle enzimatik reaksiyonlar sonucu parçalanarak uçucu ve hoş kokulu çarkıfelek (passion fruit), şimşir ve katırtırmağı kokuları veren tiol bileşiklerine dönüşmektedir. Sauvignon Blanc şaraplarının karakteristik kokusu bu bileşiklerden ileri gelir. Sauvignon Blanc şaraplarında belirlenen ilk tiol bileşiği 4-merkapt-4-metilpentan-2-one'dur (DARRIET ve ark., 1995). Bu bileşiğin model çözeltideki algılanma eşiği 0.8 ng/l olup Sauvignon şaraplarındaki konsantrasyonu 40 ng/l ye kadar ulaşır. Şaraplara Çarkıfelek, şimşir ve üzüm sü meyve kokuları veren diğer önemli tioller 3-merkapt-3-asetat ve 3-merkapt-3-asetol'dür. Bu bileşiklerden ilkinin algılanma eşiği 4 ng/l olup Sauvignon şaraplarında belirlenen miktarı birkaç 100 ng/l'dir. Diğerinin algılanma eşiği ise 60 ng/l'dir ve Sauvignon şaraplarında birkaç ng/l'den µg/l'ye kadar değişen miktarlarda bulunabilirler (RIBEREAU-GAYON ve ark., 2000). Tiol bileşikleri son zamanlarda "Bordeaux", "Alsace" ve "Scheurebe" şaraplarında da belirlenmiştir.

TANEDE AROMA MADDELERİNİN DAĞILIMI

Tanede aroma maddeleri genellikle katı kısımlarda ve özellikle kabukta yoğunlaşmıştır. Kabuklar, Çizelge 4'te de görüldüğü gibi, tanedeki terpenol ve pirazinlerin yarıdan fazlasını tek başına bulundurur (CORDONNIER ve BAYANOVE, 1978).

Genellikle misket üzümlerinde bağlı yapıdaki terpenler serbest terpenlerden daha fazladır (GUNATA, 1984). Öte yandan terpenoller içerisinde her bir terpenolün tanedeki dağılımı da aynı değildir. Örneğin Alexandria misketinde jeraniol ve nerolün %95'i kabukta bulunurken linalolün

yarısı pulp ve kabukta yarıya da şırada bulunur. Karotenoidler lipofilik özellikte oldukları için suda az çözünürler ve bu nedenle şırada bulunmazlar. Bunlar da tanenin katı kısımlarında toplanmışlardır. Ancak kabuk pulptan çok daha fazla karotenoid içerir (pulpun 1,8-2,8 katı). Ayrıca karotenoidlerin herbiri tanede farklı oranlarda bulunur. Örneğin neoksantin, kabukta, pulptan 3-4 kat daha fazla bulunur (BAYANOVE, 1992).

ÜZÜMÜN OLGUNLAŞMASI SIRASINDA AROMANIN GELİŞİMİ

Üzümün olgunluk derecesi, aroma maddelerinin miktar ve sayı olarak değişiminde rol oynayan önemli bir faktördür. Olgunlaşma süresince aroma maddelerinde genel olarak bir artış görülür. Serbest aroma maddelerinden terpenoller ve metil antranilat artarken pirazinlerde düşme olur. Serbest ve bağlı yapıdaki terpenoller üzümün olgunlaşmasına bağlı olarak sürekli artar. Serbest yapıdaki terpenol miktarı olgunluk anında en yüksek değere ulaşır ve aşırı olgunluk aşamasına doğru azalır veya sabit kalır. Bağlı yapıdaki terpenoller ise olgunluk aşamasından sonra da artmaya devam eder (BAYANOVE ve CORDONNIER 1970a; GUNATA, 1984). Metil antranilat miktarı da terpenoller gibi olgunlaşma süresince artar. Ancak belirli bir olgunluk aşamasından sonra düşme görülür (CORDONNIER, 1973). Bunların aksine pirazin miktarı ise olgunlaşmaya bağlı olarak önemli miktarda düşer. Yapılan bir araştırmada pirazin miktarının yaklaşık %96 sinin bendüşme evresinden olgunlaşma evresine kadar kaybolduğu bildirilmiştir (ALLEN ve LACEY, 1993). Üzümlerde 13 karbonlu norizoprenoidlerin kaynağı olan karotenoidler de olgunlaşma süresince azalır (RAZUNGLES ve ark., 1989). Ayrıca olgunlaşmaya bağlı olarak karotenoid ve norizoprenoid miktarları arasındaki ilişkiye bakıldığında, olgunlaşma süresince karotenoid miktarı düşerken norizoprenoid miktarı yükselmektedir (BAYANOVE, 1992). Olgunluğa bağlı olarak üzümün aroma potansiyelinden en iyi şekilde yararlanılabilmesi için aşırı olgunluk aşamasından önce ticari olgunluk aşamasında bağbozumu yapılması önerilmektedir. Bağbozumunun erken yapılması ise iki açıdan olumsuzluk yaratır. Birincisi üzümün aroma potansiyelinden yeterince yararlanılamaz. İkincisi ise olgunlaşmamış tanelerde linoleik ve linolenik asitler lipoksigenaz enzimi tarafından parçalanarak önemli miktarda otsu aroma oluştururlar. Bu durum da şarabın kalitesini olumsuz etkiler.

Çizelge 4. Aroma Maddelerinin Tanedeki Dağılımı (CORDONNIER ve BAYANOVE, 1978)

	Terpenoller* (%)	Pirazinler**(**)
Kabuk	57	50
Pulp	14	10
Şıra	29	40

* Alexandria misketi ** Cabernet Sauvignon

ÜZÜMÜN ŞARABA İŞLENMESİ SIRASINDA ÇEŞİT AROMASINDAKİ DEĞİŞMELER

Üzümün şaraba işlenmesi sırasında genel olarak çeşit aromasında bir düşme görülür. Bu sırada monoterpenol miktarı düşerken, norizoprenoid ve uçucu fenol bileşiklerinin miktarı artar. Aromatik çeşitlerden elde edilen şaraplarda fermantasyon sırasında görülen en önemli değişiklik bir monoterpenol olan sitronellol oluşumudur. Sitronellol şarapta limon kokusu verir. Üzümde bulunan jeraniol ve nerol alkol fermantasyonu sırasında mayalarda bulunan redüktaz aktivitesinin etkisiyle sitronellole dönüşmektedir. Bunun yanında çok az miktarda da jeraniol ve nerol asetat ve α -terpineol de oluşmaktadır (DUGELAY ve ark., 1992). Sitronellol oluşumunda, fermantasyon sırasında kullanılan maya suşu en önemli faktördür. Şıraya ilave edilen β -glikozidaz enzimi de dolayı olarak sitronellol oluşumunu artırır (DUGELAY ve ark., 1992). Diğer önemli bir değişme uçucu fenollerde görülür. Özellikle zenjerol, vanilin, tirozol, etoksifenol miktarları artar. Şarabın yıllandırılması sırasında karanfil kokusu veren vinilfenoller ortamdaki etil alkol ile reaksiyona girerek vanilin kokusu veren etoksietilfenollerini oluştururlar (DUBOURDIOU, 1994).

SONUÇ

Üzümlerde bulunan serbest ve öncül aroma maddeleri şarap kalitesinde son derece önemli rol oynarlar. Bu nedenle şarap teknolojistlerinin üzümün aroma potansiyelinden en iyi şekilde yararlanabilmeleri için kullanılan üzüm çeşidini iyi tanımaları ve üzümün şaraba işlenmesi sırasında uğradıkları değişimleri iyi bilmeleri gerekir.

KAYNAKLAR

- ALLEN, M.S., M.J. LACEY, 1993. Methoxypyrazine grape flavour: Influence of climate, cultivar and viticulture, D.W.W., 48 (3-6) 211-213.
- AUGUSTYN, O.P.H. , A. RAPP, C.S. VAN WYK. 1982. Some volatile aroma components of vitis vinifera L. cv. sauvignon blanc, S. Afr. J. Enol., Vitic, 3 (2), 53-60.
- BANTHORPE, D.V., B.V. CHARLWOOD, M.S. FRANCIS, 1972. The biosynthesis of monoterpenes, Chemical Reviews, 72, 2, 115-155.
- BAYANOVE, C., R., CORDONNIER. 1970a. Rescherches sur l'arome du Muscat, 1. Evolution des constituants volatils au cours de la maturation du Muscat D' Alexandrie, Ann. Technol. Agric. 19 (2) 79-93.
- BAYANOVE, C.R. CORDONNIER. 1970b. Rechercher sur l'arome du muscat, 11. Profils aromatiques de cepages muscat et non muscat, Importance du Linalol, chez les muscats, Ann. Tech., Agric., 19 (2), 95-1 05.
- BAYANOVE, C., R. CORDONNIER. 1971a. Recherschcs sur l'arome du muscat, 111. Etude de la fraction terpenique, Ann. Technol. Agric., 20, 4, 347-355.
- BAYANOVE, C., R. CORDONNIER, 1971b. Le linalol, constituant important mais non specifique de l'arome des muscats, CR. Acad. Agric. Fr. 57, 10 Novembre, 1374-1378.
- BAYANOVE, C., R. CORDONNIER, P. DUBOIS. 1975. Etude d'une fraction caracteristique de l'arôme du raisin de variete Cabernet Sauvignon: mise en evidence de la 2-metoxy-3 isobutylpyrazine. C.R. Acad. Sci. Paris, 281, Serie D., 75-78.
- BAYANOVE, C., Z. GUNATA, R. CORDONNIER. 1984. Mise en evidence de l'intervention des enzymes dans le developpement de l'arome du jus de muscat avant fermentation: la production des terpenols, Bull. de l'O.I.V. n° 643-644: 741-758.
- BAYANOVE, C., 1992. Les composees terpeniques, "Les acquisitions recentes en chromatographie du vin, Ed. B. Doneche" Technique et Documentation, Lavoisier-Paris, 99-119.
- BAYANOVE, C., Y.Z. GUNATA, J.C. SAPI, 1. DUGELAY, R.L. BAUMES, A. RAZUNGLES. 1993. Le Potentiel aromatique du raisin et son evolution dans le vin: quelques exemples caracteristiques. Symp. Intern. Connaissance Aromatique de cepages et Qualite des Vins, Montpellier, 9-10 Fevrier 1993, Ed. Rev. Fr. Oenol., Beziers, 2, 11.
- CORDONNIER, R. 1956. Recherches sur l'aromatization et le parfum des vins doux naturels et des vins de liqueur, Ann. Technol. Agric., (1) 75-110.
- CORDONNIER, R. 1973. L'arôme de vins, Rev Fr. Oenol., 14: 15-26.
- CORDONNIER, R., C. BAYANOVE, 1978. Le composantes varietales et prefermentaires de l'arôme des vins. Extrait de Parfum, Cosmetiques, Arômes, 24, 67-77.
- DARRIET, P., T. TOMINAGA, V. LAVIGNE, D., J.N. BOIDRON, DUBOURDIEU. 1995. Identification of a powerful aromatic component of vitis vinifera L. var. Sauvignon wines. Flavour Fragrance J. 10, 385-392. C.R.
- DUBOIS, P. 1994. Les arômes des vins et leurs defauts (3), Rev. Fr. Oenol., 146, 39-50.
- DUBOURDIEU, D., 1994. Levures et maitrise des specificites aromatiques, Rev. Oenol., 73 s, 21-24.

- DUGELAY, I., Z. GUNATA, S.C. SAPI, R. BAUMES, C. BAYANOVE. 1992. Etude de l'origine du citronellol dans les vins. *J. Intern. Sci. Vigne Vin*, 26 (3) 177-184.
- DUGELAY, I., Z. GUNATA, S.C. SAPI, R. BAUMES, C. BAYANOVE. 1993. Role of cinnamoly esterase activities from enzyme preparations on formation of volatile phenols during winemaking *J. Agric. Food Chem.*, 41, 2092-2096.
- ETIEVANT, P.X., 1991. Wine, "in, Volatile compounds in food and beverages, Ed, Henk Maarse", Inc., New York, 483-546.
- GUNATA, Y.Z., 1984. Recherches sur la fraction liee de l'arome du raisin: importance des terpenylglycosidically, action des glycosidases, Doct. Thesis. Montpellier University.
- GUNATA, Z., S. BITTEUR, J.M. BRILLOUE, C. BAYANOVE, R. CONDONNIER. 1989. Hydrolyse enzymatique des glycosides terpeniques precurseurs d'arome du raisin. "Actualites Oenologiques 89, Eds. P. Ribereau-Gayon ve A. Lonuau", DUNOD, 146-150.
- GUNATA, Z., I. DUGELAY, J.C. SAPI, R. BAUMES, C. BAYANOVE. 1992. Role of enzymes in the use of the flavour potential from grape glycosides in winemaking. "in, Progress in flavour precursor studies, Eds. P. Schreier ve P. Winterhalter", Würzburg, Germany, 219-234.
- GUNATA, Z. 1995. Etude et exploitation par voie enzymatique desprecuseur d'arômes du raisin de nature glycosidique. *Rev. Oenol.*, 74, 22-27.
- MARAI, J. 1983. Terpenes in the aroma of grapes and wines, *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 4 (2) 49-58.
- NELSON, R.R., T.E. ACREE, C.Y. LEE, M. BUTTS. 1977. Methyl antranilate as an aroma constituent of american wine, *J. Food Sci.*, 42, 57-59.
- RAZUNGLES, A., R. BAUMES, C. BAYANOVE, 1989. Etude des carotenoides du raisin, 4. Symp. Intern. d'Oenologie, Bordeaux, 31-36.
- RIBEREAU-GAYON, P., J. N. BOIDRON, A. TERRIER. 1975. Aroma of muscat grape varieties, *J. Agric. Food Chem.*, 23 (6) 1042-1047.
- RIBEREAU-GAYON, P., Y. GLORIES, A. MAUJEAN, D. DUBOURDIEU. 2000. Handbook of Enology-Voluma 2-John Wiley & Sons, West Sussex, 404 s.
- SCHREIER, P., F. DRAWERT, A. JUNKER. 1976. Identification of volatile constituents from grapes, *J. Agric. Food Chem.*, 24 (2), 331-336.
- SLINGSBY, R.W., R.E. KEPNER, C.J. MULLER, A.D. WEBB, 1980. Some volatile components of vitis vinifera variety Cabernet Sauvignon wine. *Am. J. Enol. vitic.*, 31 (4), 360-363.
- STEVENS, K.L., J.L. BOMBEN, W.H. MC FADDEN. 1967. Volatiles from grapes. *Vitis vinifera (linn.) cultivar Grenache, J. Agr. Food Chem.*, 15, (3), 378-380.
- STRAUSS, C.R., B. WILSON, P.R. GOOLEY, P.J. WILLIAMS. 1986a. Role of monoterpenes in grape and wine flavor. "in, Biogenation of Aromas, Ed. T.H. Croteau", ACS Symp. series no: 317, Amer. Chem. Soc., Waschingon, 222-242.
- STRAUSS, C.R., B. WILSON, P.J. WILLIAMS. 1986b. Flavour of non muscat varieties. "in, Proceeding of sixth Australian Wine ind. Tehn. Cnof., Ed. T. Lee", Aust. Inds. Pub., Adelaide, 117-120.
- STRAUSS, C.R., B. WILSON, R. ANDERSON, P.J. WILLIAMS. 1987. Development of precursors of C1 3-norisoprenoid flavorant in Riesling grapes, *Am. J. Enol Vitic.*, 38 (1) 23-27.
- TOMINAGA, T., I. MASNEUF, D. DUBOURDIEU. 1995. Des conjuges de la cysteine precurseurs de certain aromes du Sauvignon. In 5th Symposium International d'Oenologie, Bordeaux, 15-17 June 1995, 44-49. Tec et Doc., Lavoisier, Paris.
- WEBB, A.D., R.E. KEPNER, L. MAGGIORA. 1969. Some volatile components of wines of vitis vinifera varieties Cabernet-Sauvignon and Ruby Cabernet, 1. Neutral compounds, *Am. J. Enol. Vitic.* 20 (1), 16-24.
- WILLIAMS, P.J., C.R. STRAUSS, B. WILSON. 1981. Classification of the monoterpenoid composition of muscat grapes, *Am. J. Enol. Vitic.*, 32 (3), 230-235.
- WILLIAMS, P.J., C.R. STRAUSS, B. WILSON, R.A. MASSY-WESTROPP. 1982. Studies on the hydrolysis of vitis vinifera monoterpene precursor compounds and model monoterpene B-D glucosides rationalizing the monoterpene composition of grapes, *J. Gric. Food chem.*, 30, 1219-1223.
- WILLIAMS, P.J., C.R. STRAUSS, B. WILSON, R.A. MASSY, WESTROOP. 1983. Glycosides of 2-phenylethanol and benzyl alcohol in vitis vinifera grapes, *phytochemistry*, 22 (9), 2039-2041.
- WILLIAMS, P.J., C.R. STRAUSS, A.P. ARYAN, B. WILSON. 1987. Grape flavour. "in, Proceeding of sixth Autralian Wine Ind. Tehn. Conf., Ed. T. lee", Aust. Inds. Pub., Adelaide, 111-116.
- WILLIAMS, P.J., I.L. FRANCIS, M.A. SEFTON. 1992. Sensory and Chemical analysis of hydrolysed flavour precursors from Sauvignon blancgrapes. "in, Progress in flavour precursor studies, Ed. P. Schreier, P. Winterhalter", Würzburg, Germang, 235-242.
- WILSON, B., C.R., STRAUSS, P.J. WILLIAMS. 1984. Changes in free and glycosidically bonud monoterpenes in developing muscat grapes, *J. Agric. Food chem.*, 32, 4, 919-924.
- WINTERHALTER, P., M.A. SEFTON, P.J. WILLIAMS. 1990. Volatile C13-norisoprenoid compounds in Riesling wine are generated from multiple precursors, *Am. J. Enol. Vitic.* 42, 377-283.