

Received: December 26, 2013

Accepted: March 13, 2014

Boğazkere Üzümünden Üretilen Şarapta Meşe Yongası Uygulamasının Şarabın Bazı Özelliklerine Etkisi

Mustafa BAYRAM*¹, Şeyma SARAÇ, Yasemin ESİN¹, Onur SARAÇOĞLU²,
Özgür ERCEYES³, Cemal KAYA¹

¹Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

²Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü

³Dimes Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş.

Özet

Bu çalışmada Boğazkere üzüm çeşidinden mikrovinifikasyon yöntemiyle 2 farklı maserasyon uygulaması (meşe yonga ilaveli, klasik) ile şarap üretimi yapılmıştır. Elde edilen şaraplarda SO₂ (toplam ve serbest), toplam asit, uçar asit, suda çözünür kuru madde, şeker, pH, toplam fenolik bileşik, toplam antosiyanin ve antioksidan kapasite analizleri yapılmıştır. Meşe yongası ilave edilen şaraplarda, toplam fenolik bileşik miktarı 2191.53 µg GAE/mL, toplam antosiyanin miktarı 82.48 µg mal-3-glu/mL, toplam antioksidan değeri ise 13.19 µmol TE/mL olarak belirlenmiştir. Klasik yöntemle üretilen şaraplarda ise, toplam fenolik bileşik miktarı 2212.78 µg GAE/mL, toplam antosiyanin miktarı 107.81 µg mal-3-glu/mL, antioksidan kapasite değeri 14.60 µmol TE/mL olarak belirlenmiştir. Sonuçta meşe yongası uygulamasının şarapların genel bileşimine belirgin bir etkisi olmamıştır.

Anahtar Kelimeler: üzüm, şarap, meşe yongası, fenolik bileşik

Effect of Oak Chips Treatment on Some Properties of Wine Produced From Boğazkere Grape Variety

Abstract

The purpose of this study is to determine the influence on the wines produced from Boğazkere grape variety by using two different maceration methods (classical and oak chips treatment) by microvinification method. In terms of SO₂ (total and free), total and volatile acidity, °brix, sugar, pH, total phenolic, anthocyanin and antioxidant analysis were made to the wine samples. For oak chips treatment wines; the results were 2191.53 µg GAE/ml for total phenolic content, 82.48 µg mal-3-glu/ml for total anthocyanin and 13.19 µmol TE/ml for total antioxidant content. The results were 2212.78 µg GAE/ml for total phenolic content, 107.81 µg mal-3-glu/ml for total anthocyanin and 14.60 µmol TE/ml for total antioxidant content in classical treatment wines. As a result, the application of oak chips maceration did not have a significant impact on the general composition of wines.

Key words: grape, wine, oak chips, phenolic content

1. Giriş

Şarap; üzüm suyunun fermente edilmesi ile elde edilen alkollü bir içecek olup [1,2], alkolün yanı sıra şeker, organik asit, ester, katyon, anyon, amino asit, azotlu madde, renk maddeleri, enzim, polipeptidler, polisakkaritler ve kolloidal maddelerin yanı sıra insan sağlığı üzerinde önemli etkiye sahip olan polifenol bileşikleri içerir. Şarap kalitesini belirleyen en önemli bileşenlerden biri şarapta

* Corresponding Author, e-mail: mustafa.bayram@gop.edu.tr

bulunan polifenolik bileşiklerdir [3]. Polifenollerin miktarları ve yapıları, buna bağlı olarak antioksidan aktivite özelliğinden kaynaklanan biyoyararlanımları, şaraba işlenen üzümlerin kimyasal bileşimine, yetiştirildiği yörenin toprak yapısı ve iklim koşullarına, şarap yapımında uygulanan işlemlere ve fermantasyon sonrası dinlendirme, olgunlaştırma koşullarına bağlıdır [4].

Kırmızı şarapların meşe fiçılar kullanılarak olgunlaştırılması XVIII. yy. başına kadar uzanmaktadır. Şarabın meşe fiçılarda olgunlaştırılmasının amacı, yıllanma için gerekli olan bazı fiziksel ve kimyasal dönüşümlerin gerçekleşmesini sağlamaktır [5]. Her şarabın farklı bir olgunlaşma süresi vardır. Olgunlaşma süreci boyunca şarabın tadı, kokusu ve dokusunda çeşitli farklılaşmalar oluşur [6]. Şaraba karakterini veren en önemli unsurlardan biri de içinde yıllandığı fiçının hangi ağaçtan yapıldığıdır [7]. Meşe fiçılar *Ouercus* cinsi meşelerden elde edilmektedir ve bugün bu cinse ait 250'den fazla tür olduğu bilinmektedir. Meşe ağacı daha çok ılıman iklime sahip bölgelerde ve kuzey yarımkürenin bazı tropikal ve subtropikal bölgelerinde yetişmektedir [5]. Bugün dünyada şarapların olgunlaştırılmasında kullanılan meşe fiçılar genellikle kimyasal yapıları da birbirinden farklılık gösteren Amerikan meşelerinden (*Ouercus alba*) veya Fransız meşelerinden (*Ouercus robur*, *Ouercus petraea*) üretilmektedirler. Meşe tahtasının bileşimi % 40 selüloz, %20 hemiselüloz, %25 lignin, %10 elajitanen ve %5 lipidler, steroller, uçucu bileşenler, mineral maddelerden oluşmaktadır [5].

Meşe fiçılarda yapılan yıllandırma işleminin şarap kalitesini geliştirdiği herkes tarafından kabul edilmektedir. Fiçıda yıllandırma sırasında şarabın fenolik bileşimi fiçıdan şaraba geçen fenolik bileşenlerine bağlı olarak değişir. Ekstrakte olan fenolik bileşenlerinin miktarı ise yıllandırma süresine, kullanılan meşenin tipine, fiçının boyutlarına ve daha önce kullanılıp kullanılmamasına bağlıdır [8].

Yıllandırma esnasında şarabın duyuşal nitelikleri meşe fiçılardan şaraba önemli düzeylerde geçen uçucu ve fenolik bileşikler ile artmaktadır. Ancak meşe fiçılarının pahalı olması ve fiçıda yıllandırma prosesinin uzun süre alması çeşitli alternatifleri ortaya çıkarmıştır. Bugün kaliteli şaraplar için ahşap (meşe) fiçılar yerine olgunlaşma sürecini hızlandırmak için daha ekonomik olan meşe yongası (chips) kullanılmaktadır [9-11]. Ayrıca şarapların yıllandırılmasında meşe yongası kullanımının nedenleri arasında meşeden kaynaklanan uçucu bileşiklerin şaraba geçerek aromayı zenginleştirmesi (özellikle kremalı vanilya) ve oksidasyon sonucu renk ve aromada meydana gelen olumsuz etkileri azaltması sayılabilir [12]. Olgunlaştırma işlemi sırasında şarabın gelişmesinde, ligninin parçalanması (etanolizis, termolizis) sonucu oluşan benzoik tip aldehitler (vanilin ve şiringaldehit) ve sinnamik tip benzoik aldehitler (konfiraldehit ve sinapaldehit) önemli rol oynamaktadır [5]. Ayrıca meşe fiçılarda vanilik asit, şirincik asit, ferulik asit gibi serbest fenol asitlerinin yanı sıra gallotanenler ve elajitanenlerin hidrolizi sonucu oluşan elajik ve gallik asitler önemli düzeylerde bulunmaktadır [13,14].

Bu çalışmanın amacı meşe yongası ilavesinin şarapların bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra şaraplar için önemli kalite kriterlerinden biri olan fenolik bileşikler üzerine olan etkisinin incelenmesidir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Materyal

Çalışmada materyal olarak Kazova Vasfi Diren Tarım İşletmesinde (Tokat-Turhal) yetiştirilen Boğazkere cinsi üzümler kullanılmıştır. Üzümler 01.10.2012 tarihinde hasat edilmiş olup, aynı gün şarapların üretimine başlanmıştır. Şarapların üretimi ve analizleri Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

2.2. Metod

Materyal olarak Kazova Vasfi Diren Tarım İşletmesinden (Tokat-Turhal) alınan üzümlerden (25kg) elde edilen şıra ile iki farklı şarap üretimi yapılmıştır. Sap ayırma ve patlatma-parçalama işleminden sonra şıraya 30 ppm SO₂ ilave edilmiştir. Daha sonra şıra iki eşit kısma ayrılarak birinci kısma klasik maserasyon diğer kısma ise 1 g/L miktarında meşe yongası (chips) ilave edilerek maserasyon uygulanmıştır. Şarap üretimi yapılacak 4 L'lik cam kavanozlara şıra %75 oranında doldurulmuş ve fermantasyon kabına 3 g meşe yongası ilave edilmiştir. Etil alkol fermantasyonu için kavanozlara 20 g/hL düzeyinde *Saccharomyces cerevisiae* (Oenobrand, Montpellier, France) eklenmiştir. Her iki yöntemde fermantasyon esnasında fermantasyonun devam ettiği hergün sıcaklık ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Şarap üretiminde maserasyon 7 gün yapılmış olup cibre her gün karıştırılmıştır. Şarapların yoğunluk değeri 1 g/cm³'ün altına düştüğünde aktarma işlemi gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon bitiminde şaraba 30 ppm SO₂ ilavesi yapılmıştır. Alkol fermantasyonu tamamlanan şaraplar daha sonra kontrollü olarak malolaktik fermantasyona bırakılmıştır.

Malolaktik fermantasyonu başlatmak için her kaba 5 g/hL oranında malolaktik fermantasyon kültür (Laffort, Bordeaux, France) ilavesi yapılmıştır. Malolaktik fermantasyon kağıt kromatografi yöntemi ile takip edilmiş ve fermantasyon bitiminde kükürtleme işlemi (50 ppm) uygulanmıştır. Daha sonra durultma aşamasına geçilmiş ve miktarı ön denemeler ile belirlenmiş olan jelatin (4g/hL) şaraplara ilave edilmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen üretimler iki tekerrürlü olarak yapılmıştır.

2.3. Şıra ve Şaraplarda Yapılan Analizler

Şıra ve şaraplarda yoğunluk ve sıcaklık analizleri 11 günlük fermantasyon sürecinde her gün, toplam fenolik, toplam antosiyanin, antioksidan kapasite analizleri ise fermantasyon başlangıcı, fermantasyon ve şişeleme sonunda yapılmıştır.

pH Tayini

Şıra ve şarapların pH'sı cam elektrotlu Cyber-scan marka pH-metre kullanılarak ölçülmüştür [15].

Toplam Asit Tayini

10 ml şıra veya şarap örneği üzerine 20 ml saf su eklenmiş ve pH 8.2 oluncaya kadar 0.1 N NaOH ile titre edilerek belirlenmiştir. Sonuçlar sülfirik asit cinsinden g/L olarak verilmiştir [15,16].

Alkol Analizi

Alkol miktarı damıtılarak elde edilen alkollü sıvıda piknometre ile belirlenmiş, alkol miktarı önce ağırlık (g/L), sonra da hacim (% h/h) olarak alkol olarak ifade edilmiştir [15].

SO₂ Analizi

Serbest ve toplam SO₂ tayinlerinde 25 mL şarap örneği, N/64'lük iyot çözeltisi ile titre edilerek hesaplanmıştır [17].

Uçar Asitlik Analizi

Buharlı damıtma yöntemi uygulanmış, sonuçlar g/L olarak verilmiştir [15].

Suda Çözünür Kuru Madde

Şarapların ve şıranın suda çözünür kuru madde miktarı refraktometre ile belirlenmiştir ve briks olarak ifade edilmiştir [16].

İndirgen Şeker Analizi

İndirgen şeker tayini, Carrez çözeltileri ile rengi giderilen ve durultulan şaraplarda Luff-Schoorl yöntemine göre yapılmıştır [15].

Yoğunluk Tayini

Yoğunluk, 20°C'de piknometre ile tayin edilmiştir [15].

Toplam Fenolik Madde Analizi

Toplam fenol bileşikleri miktarı Folin-Ciocalteu yöntemine göre saptanmıştır. Örneklerin absorbansına karşılık gelen toplam fenol bileşikleri miktarı, gallik asit kullanılarak çizilen standart grafikte belirlenmiş, gallik asit cinsinden mg/L olarak ifade edilmiştir [15].

Toplam Antosiyanin Bileşik Analizi

Şarap örneklerinin toplam antosiyanin içerikleri Giusti ve Wrolstad [18] tarafından geliştirilen pH-differansiyel yöntemi ile saptanmıştır. Bu yöntemde göre; 0.025 M KCl tamponu (pH 1.0) ve 0.4 M CH₃COONa tamponu (pH 4.5) içinde 15 dk oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmış, ekstraktların spektrofotometrik absorpsiyonları 520 ve 700 nm de ölçülmüş ve absorbans değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$A = (A_{\lambda 520} - A_{\lambda 700})_{pH 1.0} - (A_{\lambda 520} - A_{\lambda 700})_{pH 4.5} \quad (1)$$

Toplam antosiyanin miktarı ise aşağıda belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

$$TA \text{ (mg/kg)} = A \times MA \times SF \times 1000 / \epsilon \times l \quad (2)$$

A: absorbans, malvidin-3-O-glikozit'in moleküler ağırlığı (MA): 493.5 g/mol;

Seyreltme faktörü (SF);

ϵ , molar absorpsiyon katsayısı (28.000).

Antioksidan Kapasite Analizi

Örneklerin antioksidan kapasiteleri Özgen ve ark. [19] tarafından tavsiye edilen TEAC (troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz için, 7 nm ABTS (2,2'-Azino-bis 3- ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) 2.45 mM potasyumbisülfat ile karıştırılarak

karanlık ortamda 12-16 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu solüsyon 20 mM sodyum asetat (pH 4.5) tamponu ile spektrofotometrede 734 nm dalga boyunda 0.700 ± 0.01 absorbans olacak şekilde sadeleştirilmiştir. Nihayetinde 30 µL ekstrakt 2.97 mL hazırlanan tampon karıştırılarak absorbans 10 dakika sonra spektrofotometrede 734 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değerleri Troloks (10–100 µmol/L) standart grafik kullanılarak µmol Troloks eşdeğeri/mL olarak hesaplanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada üretilen 2 farklı şaraba ait yapılan pH, toplam asitlik, briks, alkol, indirgen şeker, serbest ve toplam SO₂, toplam fenolik bileşik, toplam antosiyanin, toplam antioksidan kapasite analizlerine ilişkin bulgular aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Tablo 1. Şıranın genel bileşimi

	Klasik/Meşe Yongalı
pH	3.59±0.02
Toplam Asit (g/L)*	2.55±0.015
Öksele	83±0.000

*: Sülfirik asit cinsinden

Tablo 2. Fermantasyon bitiminde şaraplarda yapılan analizler

	Klasik	Meşe Yongalı
Uçar Asit (g/L)*	0.40±0.015	0.40±0.013
Toplam Asit (g/L)**	2.60±0.010	2.50±0.050
pH	3.30±0.020	3.30±0.010
Alkol (% v/v)	11.10±0.000	11.40±0.000
İndirgen Şeker (g/L)***	1.00±0.055	0.70±0.061
Toplam SO₂ (mg/L)	19.00±1.500	18.50±0.500
Serbest SO₂ (mg/L)	4.50±0.245	7.50±0.580
Yoğunluk (g/mL)	0.9921±0.000	0.9925±0.000

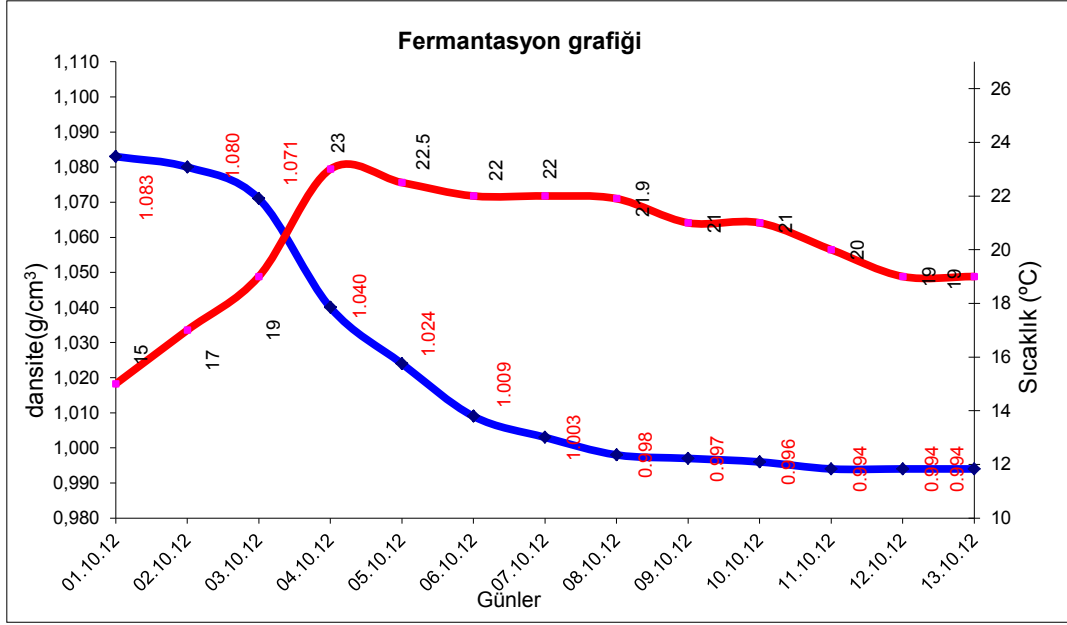
*: Asetik asit cinsinden

** : Sülfirik asit cinsinden

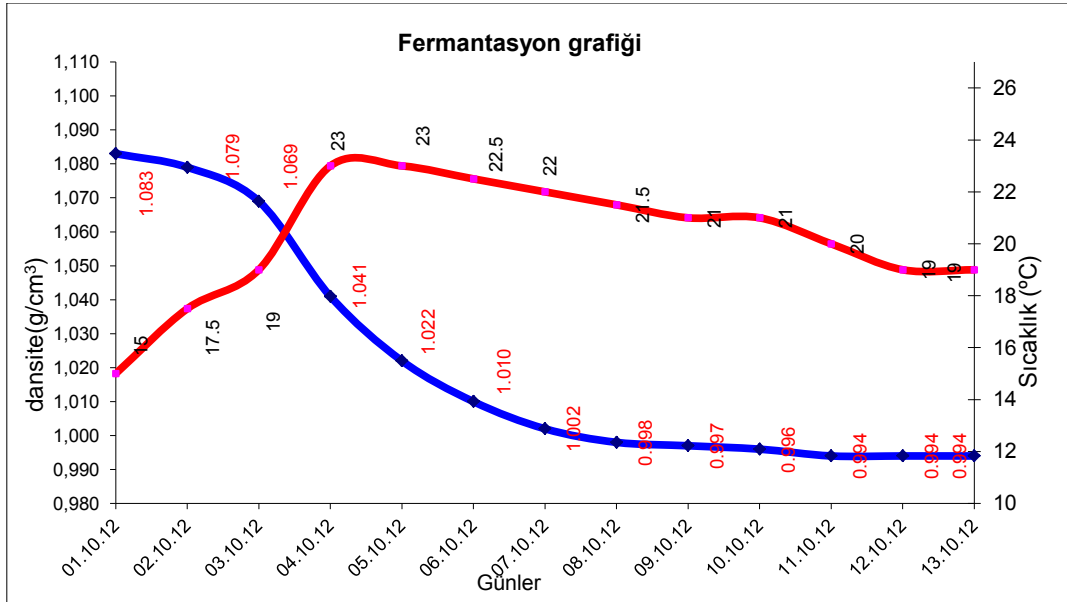
***: Malolaktik fermantasyon sonrası

Çalışmada hasat olgunluğunu doğru saptamak amacıyla bağda omca sıralarından alınan tesadüfi örneklemelerde öksele ölçümü yapılmıştır. Proses başlangıcında fabrikaya getirilen üzümün öksele derecesi 83 olarak belirlenmiştir (Tablo 1, Şekil 1 ve 2). Üzümün hasat olgunluğunu gösteren öksele değerleri incelendiğinde; ölçülen öksele değerinin iyi kalitede şarap üretimine olanak tanıyan düzeyde olduğunu göstermektedir. Konuya ilişkin bazı çalışmalarda kırmızı şaraba işlenecek üzümlerde ideal öksele derecesinin 88-102, asit miktarının 87-100 me/l aralığında olması gerektiği belirtilmiştir [20, 21]. Üzüm sırasında ölçülen öksele dereceleri bu değerlerle oldukça yakındır.

Çalışmada klasik maserasyon ve meşe yongası ilavesi yapılarak yapılan maserasyonla üretilen Boğazkere şaraplarının piknometre ile belirlenen yoğunluğu sırasıyla 0.9921 ve 0.9925 g/mL olarak saptanmıştır (Tablo 2). Kelebek ve ark. [22], Öküzgözü çeşidine soğuk maserasyon tekniği uyguluyarak yaptıkları çalışmada yoğunluk değerlerini kontrol örneklerinde 0.9921 g/mL, soğuk maserasyon örneklerinde ise 0.9922 g/L olarak belirlemiştirlerdir.



Şekil 1. Klasik maserasyon ile üretilen şarabın fermantasyon grafiği



Şekil 2. Meşe yongası ilave edilerek üretilen şarabın fermantasyon grafiği

Çalışmada klasik ve meşe yongalı maserasyon şaraplarının hacmen alkol miktarlarının sırasıyla % 11.10, % 11.40 olduğu görülmektedir. Alkol, şarapların karakteristik tat ve kokusu üzerine etki eden önemli bileşenlerdendir [23]. İlgili literatür verilerine bakıldığında, Boğazkere üzümünden

üretilen şarapların alkol miktarının % 11.97 ile % 13.17 arasında değiştiği görülmektedir [24,25]. Benzer şekilde, Boğazkere şarapları üzerine yapılan diğer bir çalışmada ise alkol miktarı % 10.90-13.2 (ortalama % 12.2) olarak belirlenmiştir [20]. Ayrıca şaraplarda alkol oranının şeker miktarına bağlı olduğu, alkol oranının hacim olarak % 8-17 arasında değişebileceğini, kırmızı şaraplarda bu oranın % 11-14 arasında değiştiğini ve dayanıklılık açısından şaraplarda alkol oranının % 10'un altında olmaması gerektiğini belirtilmiştir [15]. Buna göre çalışmada elde edilen alkol değerlerinin literatür verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Türk Gıda Kodeksi Şarap Tebliği [26]'ne göre şaraplarda alkol miktarının %9 (v/v)'den az olmaması gerektiği belirtilmiştir. Üretimi yapılan şarapların alkol miktarı Türk Gıda Kodeksi Şarap Tebliği [26]'nde belirtilen değerlerle uyum içerisinde.

Klasik maserasyon ve meşe yongalı maserasyon uygulanarak üretilen şarapların toplam asitlik değeri sülfirik asit cinsinden sırası ile 2.6 ve 2.5 g/L olarak belirlenmiştir. Klasik maserasyon ve meşe yongalı maserasyon uygulanarak üretilen şarapların pH değeri her iki yöntemle şaraplarda 3,30 olarak belirlenmiştir. Çeşitli araştırmalarda da, Boğazkere şaraplarında pH'nın 3.1-3.5 (ortalama pH 3.3) ve toplam asitliğin 4.4-6.4 g/L (ortalama 5.9 g/L) arasında değiştiği saptanmıştır. Türk Gıda Kodeksi'nin 2009 yılından yayınlanan şarap tebliğinde şaraplarda toplam asit miktarı tartarik asit cinsinden en az 3.5 g/L veya 46.6 meq/L olmalıdır şeklinde belirtilmiştir [26]. Çalışmada elde ettiğimiz sonuçlara göre Boğazkere şaraplarının pH değerlerinin ve toplam asitlik değerlerinin literatürdeki verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Türk Gıda Kodeksi Şarap Tebliği [26] 'ne göre kırmızı şaraplarda izin verilen en yüksek uçur asit miktarı 1.20 g/L (asetik asit) olarak belirtilmiştir. Çalışmada üretimi yapılan klasik ve meşe yongalı maserasyon şaraplarının uçur asit miktarı 0.40 g/L olarak saptanmış olup Türk Gıda Kodeksi Şarap Tebliği [26] 'nde belirtilen değerlerle uyum sağlamaktadır.

Meşe yongalı maserasyon ve klasik maserasyon uygulanarak üretilen şarapların indirgen şeker miktarı sırası ile 0.7 ve 1 g/L olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi Şarap Tebliği [26] 4 g/L ve daha az şeker içeren şarapları sek şarap olarak tanımlamaktadır. Buna göre üretilen şaraplar sek şaraplar grubuna girmektedir.

Meşe yongalı maserasyon ve klasik maserasyon uygulanarak üretilen şarapların fermantasyon sonunda toplam SO₂ miktarı sırası ile 18.5-19.0 mg/L olarak belirlenmiştir. Klasik maserasyon ve meşe yongalı maserasyon uygulanarak üretilen şarapların fermantasyon sonunda serbest SO₂ değeri sırası ile 4.5-7.5 mg/L olarak belirlenmiştir. Şarap yapımında, olgunlaştırılmasında, şarap hastalık ve kusurlarının önlenmesinde SO₂'nin önemli bir rolü vardır. SO₂ mikroorganizmalar üzerinde antiseptik etki yapar ve oksijeni bağlayarak oksidasyon olayını önler [27]. Anlı [28], genel olarak kırmızı şaraplarda 20-30 mg/L düzeylerinde serbest SO₂ bulunması gerektiğini belirtmiştir.

3.1. Toplam Fenolik Bileşik Miktarı

Yapılan toplam fenolik bileşik analizi sonucunda sırada bulunan fenolik bileşik miktarı 1084.9 µg GAE/mL, fermantasyon sonrası klasik maserasyon ve meşe yongalı maserasyon uygulanarak üretilen şarapların fenolik bileşik miktarı sırası ile 2405.28 µg GAE/mL ve 2445.9 µg GAE/mL belirlenmiştir. Şişeleme sonrası klasik maserasyon ve meşe yongalı maserasyon uygulanarak üretilen şarapların fenolik bileşik miktarı ise sırasıyla 2212.78 µg GAE/mL ve 2191.53 µg GAE/mL saptanmıştır. Klasik ve meşe yongalı maserasyon şaraplarının toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Şıra ve şarapların toplam fenolik bileşik miktarları Tablo 3'de verilmiştir.

Anlı ve Vural [29] yaptıkları çalışmada farklı üzümlerden üretilen kırmızı şarapların toplam fenolik bileşik miktarlarını 1000-2500 mg/L aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Gordillo ve ark. [30], meşe yongası ilave edilen şarapların yüksek miktarda toplam fenolik bileşik ve daha stabil renkte şaraplar verdiğini saptamışlardır. Üretilen şarapların toplam fenolik bileşik miktarları literatür verileri ile uyum içerisinde.

Tablo 3. Şıra ve şarap örneklerinin toplam fenolik madde miktarları

	Klasik	Meşe Yongalı
Şıra	1084.90±12.50aA	1084.90±12.50aA
Fermantasyon Sonu	2405.28±11.90aB	2445.90±88.23aB
Şişeleme Sonu	2212.78±140.49aC	2191.53±80.32aC

(n:3), sonuçlar µg/mL galik asit eşdeğeri olarak verilmiştir. Aynı sütundaki büyük harfler şarap üretim aşamalarındaki farkı, aynı satırdaki küçük harfler ise maserasyon tipleri arasındaki farkı göstermektedir (P<0.05).

3.2. Toplam Antosiyanin Miktarı

Çalışmada kullanılan şırada toplam antosiyanin miktarı 68.21 µg mal-3-glu/mL olarak saptanmıştır. Klasik maserasyon ve meşe yongalı maserasyon uygulanarak üretilen şarapların fermantasyon sonrası toplam antosiyanin miktarı ise sırası ile 237.41 µg mal-3-glu/mL ve 215.60 µg mal-3-glu/mL olarak belirlenmiştir. Durultma sonrası ise bu değerler klasik maserasyon ve meşe yongalı maserasyon uygulanarak üretilen şaraplar için sırası ile 107.81µg mal-3-glu/mL ve 82.48 µg mal-3-glu/mL saptanmıştır. Meşe yongası ilave edilerek üretilen şarapların toplam antosiyanin miktarı klasik yöntemle üretilen şaraba göre daha düşük olarak saptanmış olup her iki üretim arasındaki fark istatistiksel olarak da önemli olarak belirlenmiştir. Örneklerin toplam antosiyanin miktarı analiz sonuçları Tablo 4’de verilmiştir.

Jensen ve ark. [31], kırmızı şaraplarda rengin, büyük ölçüde antosiyaninler, antosiyanin türevleri ve polimerik pigmentler olmak üzere şarabın fenolik içeriğine bağlı olduğunu ve polifenollerin fermantasyon ve olgunlaşma basamaklarında farklı reaksiyonlarına girebileceğini belirtmiştir. He ve ark. [32], şaraplarda yıllandırma sürecinde, proantosiyanidinler, flavonoller ve antosiyaninlerin çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucu tat ve renk değişimlerine yol açabileceğini, flavanol-3-ol’lerin, antosiyaninler ve flavonollerle polimerik pigmentler oluşturabileceğini belirtmişlerdir. Bu oluşumların proantosiyanidinlerin polimerizasyonu ve antosiyaninlerin ve flavonollerin kondensasyonu sonucu oluştuğu belirtmiştir. Revilla ve González-Sanjosé [33]’ e göre depolama sürecinde serbest antosiyaninlerin azalması, yerlerine yeni polimerik bileşiklerin oluşması sonucu şaraplarda renk tonunda tam kırmızıdan turuncu kahverengiye doğru renk dönüşümü ile sonuçlandığını bildirmişlerdir. Meşe yongası ilave edilerek üretilen şaraplarda monomerik antosiyaninlerdeki azalmanın klasik maserasyon şaraplarına göre daha fazla olmasının polimerizasyonun bu üründe daha fazla olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ancak bu durumun daha net olarak ifade edilebilmesi için bu ve benzer çalışmalarda şaraplarda polimerik renk analizinin yapılması gerekmektedir.

Ayrıca, klasik maserasyon ve meşe yongası ilave edilerek üretilen şarapların toplam antosiyanin miktarının fermantasyon sonrası uygulanan durultma işlemine bağlı olarak sırasıyla % 54.79 ve % 61.62 oranında azaldığı görülmektedir. Bu durum, antosiyanin molekülünün stabil olmamasına ve şaraplardaki antosiyanin miktarı şaraplar eskidikçe her yıl yaklaşık % 50 oranında azalmasına ve 10. yılın sonunda 20 mg/L’ye kadar düşebilmesine bağlanabilir [34]. Bunun yanı sıra şarap

teknolojisinde kullanılan durultma ajanlarının da antosiyanin miktarındaki düşüşte etkili olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Stankovic ve ark. [35], şarap sektöründe kullanılan bentonit ve jelatin gibi durultma ajanlarının Vranac, Pinot noir ve Gamay noir çeşitlerinden üretilen kırmızı genç şarapların renk özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişler ve 1 g/L dozunda kullanılan bentonitin renk yoğunluğunu, renkli antosiyaninlerin miktarını azalttığını tespit etmişlerdir. Bu azalmanın renkli antosiyaninlerde % 44'e kadar çıkabileceğini, renksiz antosiyaninlerde ise daha düşük düzeyde (% 20'ye kadar) olduğunu açıklamışlardır.

Tablo 4. Şıra ve şarap örneklerinin toplam antosiyanin miktarları

	Klasik	Meşe Yongalı
Şıra	68.21±3.05aA	68.21±3.05aA
Fermantasyon Sonu	237.41±7.93aB	215.60±10.66bB
Şişeleme Sonu	107.81±10.05aC	82.48±6.85bC

(n:3), sonuçlar mal-3-glu/mL malvidin-3-O-glikozit eşdeğeri olarak verilmiştir. Aynı sütundaki büyük harfler şarap üretim aşamalarındaki farkı, aynı satırdaki küçük harfler ise maserasyon tipleri arasındaki farkı göstermektedir (P<0.05).

3.3. Antioksidan Kapasite Analizi

Yapılan toplam antioksidan kapasite analizi sonucunda şırada bulunan antioksidan kapasite 5.29 µmol TE/mL olarak belirlenmiştir (Tablo 5). Klasik maserasyon ve meşe yongalı maserasyon uygulanarak üretilen şarapların fermantasyon sonrası antioksidan kapasitesi sırası ile 15.5 µmol TE/mL ve 16.15 µmol TE/mL bulunmuş olup, durultma sonrası bu değerler 13.49 µmol TE/mL ve 12.26 µmol TE/mL olarak belirlenmiştir.

Tablo 5. Şıra ve şarap örneklerinin antioksidan kapasitesi

	Klasik	Meşe Yongalı
Şıra	5.29±0.30aA	5.29±0.30aA
Fermantasyon Sonu	16.21±1.53aB	16.15±0.61aB
Şişeleme Sonu	14.60±0.47aC	13.19±1.09aC

(n:3), sonuçlar µmol TE/mL olarak verilmiştir. Aynı sütundaki büyük harfler şarap üretim aşamalarındaki farkı, aynı satırdaki küçük harfler ise maserasyon tipleri arasındaki farkı göstermektedir (P<0.05).

Farklı ülkelerde üretilen kırmızı şarapların toplam antoksidan kapasitesi ile ilgili yapılan bir çalışmada toplam antioksidan kapasite değerlerinin Fransa'da üretilen kırmızı şaraplarda 9.6-29.9 mM Troloks, İtalya'da üretilen kırmızı şaraplarda 6.1-19.8 mM Troloks, İspanya'da üretilen kırmızı şaraplarda 14 mM Troloks ve Güney Afrika'da üretilen kırmızı şaraplarda 9.2-19.5 mM Troloks aralığında değiştiği bildirilmiştir [36]. Üretilen kırmızı şarapların antioksidan kapasite değerleri Spilmann ve ark. [36]'nın yaptıkları çalışma ile uyum içerisindedir.

4. Sonuç

Sonuç olarak 1 g/L düzeyinde meşe yongalı maserasyon uygulamasının şarabın toplam fenolik bileşik, miktarında ve antioksidan kapasitesinde farklılıklar meydana getirmediği, antosiyanin miktarında ise istatistiksel olarak da önemli bir azalma meydana getirdiği saptanmıştır.

Ancak daha net hükümlere varabilmek için meşe yongasından şarabın yapısına geçebileceği düşünülen fenolik bileşikleri saptamak amacıyla çalışmanın farklı meşe yongası oranları kullanılarak genişletilerek yapılmasının ve şaraba geçebilecek fenolik bileşiklerin bireysel olarak belirlenebilmesi amacıyla da kromotorafik yöntemlerle analiz edilmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir.

5. Kaynaklar

- [1] Ribéreau-Gayon P, Dubourdieu D, Doneche B, Lanvoud A (2000). *Handbook of Enology, Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinification*. John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, England.
- [2] Peynaud E (1996). *The Taste of Wine: The Art and Science of Wine Appreciation* (2nd edition), Wiley, New York, USA.
- [3] Gordillo B, Cejudo-Bastante M J, Rodriguez-Pulido FJ, Gonzalez-Miret ML, Heredia FJ (2013). Application of the differential colorimetry and polyphenolic profile to the evaluation of the chromatic quality of tempranillo red wines elaborated in warm climate. Influence of the presence of oak wood chips during fermentation. *Food Chemistry*, 141(3), 2184–2190.
- [4] Budak NH (2012). Öküzgözü üzümünden üretilen pembe ve kırmızı şaraplarda mayşe fermantasyonunun bazı kimyasal özelliklerle antioksidan aktivite üzerine etkisi. *Gıda*, 37 (1), 17-23.
- [5] Anlı RE (1999). Meşe fiçuların özellikleri ve şarabın yıllanmasındaki önemleri. *Gıda*. 24(6), 379-386.
- [6] Vichi S, Santini C, Natali N, Riponi C, Lo’Pez-Tamames E, Buxaderas S (2007). Volatile and semi-volatile components of oak wood chips analysed by accelerated solvent extraction (ASE) coupled to gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Food Chemistry*, 102(4), 1260–1269.
- [7] Akpınar Borazan A (2008). Öküzgözü üzümünden şarap üretiminde fermantasyon şartlarının antioksidan aktivite ve polifenoller üzerine etkisi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- [8] Shahidi F, Nacz M (1995). Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications. *Technomic Publishing Company Inc.*, Lancaster, PA, USA.
- [9] Ortega-Heras M, Pérez-Magariño S, Cano-Mozo E, González-San José M (2010). Differences in the phenolic composition and sensory profile between red wines aged in oak barrels and wines aged with oak chips. *Food Science and Technology*, 43(10), 1533-1541.
- [10] García-Carpintero E.G, Gómez Gallego MA, Sánchez-Palomo E, González Viñas MA (2012). Impact of alternative technique to ageing using oak chips in alcoholic or in malolactic fermentation on volatile and sensory composition of red wines. *Food Chemistry*, 134(2), 851–863.
- [11] García-Carpintero EG, Sánchez-Palomo E, González Viñas MA (2014). Volatile composition of bobal red wines subjected to alcoholic/malolactic fermentation with oak chips. *Food Science and Technology*, 55(2), 586-594.
- [12] Bozalongo R, Carrillo JD, Torroba MAF, Tena MT (2007). Analysis of french and american oak chips with different toasting degrees by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1173(1-2), 10–17.
- [13] Vivas N (1997). *Manuel de Tonnellerie a l’usage des utilisateurs de futaille*. Editions Feret, 155p.
- [14] Vivas N, Laguerre M, Glories Y, Bourgeois G, Vitry C (1995). Structure simulation of two elagitannins from *Quercus robur* L. *Phytochemistry*, 39(5), 1193-1199.

- [15] Ough CS, Amerine MA (1988). Methods for analysis of must and wines. *John Wiley and Sons*, New York, USA.
- [16] Anonymous (1990). Recueil des methodes internationales d'analyse des vins et des mouts, Office International de la Vigne et du Vin, Paris, (368)s.
- [17] Aktan N, Kalkan H (2000). *Şarap Teknolojisi*. Kavaklıdere Eğitim Yayınları, No:4, Ankara, Türkiye.
- [18] Giusti MM, Wrolstad RE (2001). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. In: Wrolstad, R.E, Editor. Current protocols in food analytical chemistry. *John & Wiley*, New York, USA.
- [19] Ozgen M, Reese RN, Tulio AZ, Miller AR, Scheerens JC (2006). Modified 2,2-Azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic Acid (ABTS) Method to Measure Antioxidant Capacity of Selected Small Fruits and Comparison to Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) and 2,2'-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) Methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(4),1151-1157.
- [20] Canbaş A, Cabaroğlu T, Erten H, Deryaoğlu A, Ünal ÜM, Selli S (2001). Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinin ve bunlardan elde edilen şarapların genel özellikleri. *GAP II. Tarım Kongresi*, S.225- 234, Şanlıurfa, Türkiye.
- [21] Canbaş A (2003). *Şarap Teknolojisi*. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Adana, Türkiye.
- [22] Kelebek, H., Selli, S. ve Canbaş, A. (2010). Öküzgözü üzümlerinden kırmızı şarap üretiminde soğuk maserasyon uygulamasının antosiyaninler üzerine etkisi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 16, 287-294.
- [23] Akman A, Yazıcıoğlu T (1960). *Fermantasyon Teknolojisi*, Cilt 2, Şarap Kimyası ve Teknolojisi, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, No:160, s 640, Ankara, Türkiye.
- [24] Akman AV, Yazıcıoğlu T, Fidan I (1971). Nevşehir ve Ürgüp ekolojik koşullarına uygun yerli ve yabancı şaraplık üzüm çeşitlerinin şaraplık değerleri üzerinde araştırmalar. *TUBİTAK Grubu yayınları*. No:11, Ankara, Türkiye.
- [25] Topaloğlu F (1984). Gaziantep ekolojik koşullarına uygun bazı yerli ve yabancı şaraplık üzüm çeşitlerinin şaraplık değerleri üzerinde araştırmalar. *Tekel Enstitüleri Yayın No: 301*, İstanbul, Türkiye.
- [26] Anonim (2009). Türk Gıda Kodeksi Şarap Tebliği (Tebliğ No: 2008/67)-04.02.2009.
- [27] Cabaroğlu T, Canbaş A (1994). Şarapçılıkta Durultma Tekniği. *Gıda*, 19(4), 249-253.
- [28] Anlı RE (2004). Farklı şarap işleme yöntemlerinin kalecik karası şarabının fenol bileşimi ve antioksidan kapasitesi üzerine etkisi. *Gıda*, 29(6), 451-455.
- [29] Anlı RE, Vural N (2009). Antioxidant phenolic substances of turkish red wines from different wine regions, *Molecules*,14(1), 289-297.
- [30] Gordillo B, Cejudo-Bastante MJ, Rodriguez-Pulido FJ, Gonzalez-Miret L, Heredia FJ (2013). Application of the differential colorimetry and polyphenolic profile to the evaluation of the chromatic quality of Tempranillo red wines elaborated in warm climate. Influence of the presence of oak wood chips during fermentation, *Food Chemistry*, 141(3), 2184–2190.
- [31] Jensen JS, Demiray S, Egebo M, Meyer AS (2008). Prediction of wine color attributes from the phenolic profiles of red grapes (*Vitis vinifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(3),1105-1115.
- [32] He F, Pan QH, Shi Y, Duan CQ (2008). Chemical synthesis of proanthocyanidins in vitro and their reactions in aging wines. *Molecules*, 13(12), 3007-3032.
- [33] Revilla I, González-Sanjosé ML (2001). Evolution during the storage of red wines treated with pectolytic enzymes: New anthocyanin pigment formation. *Journal of Wine Research*, 12(3), 183–197.
- [34] Canbaş A (1983). Şaraplarda fenol bileşikleri ve bunların analiz yöntemleri. *Tekel Enstitüleri*. Yayın no: 279, İstanbul, Türkiye.

- [35] Stankovic S, Jovic S, Zivkovic J (2004). Bentonite and gelatine impact on the young red wine coloured matter. *Food Technology and Biotechnology*, 42(3),183-188.
- [36] Spillman PJ, Illand PG, Sefton MA (1998). Accumulation of volatile oak compounds in a model wine stored in American and Limousin oak barrels. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 4:67-73.