

Kuru Üzüm ve Şarap Sirkelerinin Bileşimleri ve Kontrol Yöntemleri Üzerinde Araştırma

Doç. Dr. İsmet ŞAHİN — Doç. Dr. Oğuz KILIÇ

A.Ü. Ziraat Fakültesi, Gıda ve Fermentasyon Teknolojisi Bölümü — ANKARA

ÖZET

Daha önceki çalışmalarımızın devamı niteliğinde olan bu çalışmada 45 adet doğal sirke örneği gerçek durumlarıyla ve teknik asetik asit, kurumadde artırıcı ve renk verici maddelerle değişik oranlarda tağış edilikten sonra analiz edilmiş ve hileli sirkelerin saptanmasında kullanılabilecek kontrol yöntemleri ortaya konmaya çalışılmıştır.

Doğal kuru üzüm ve şarap sirkelerinin bir kısmı genel kurumadde, şekersiz kurumadde ve kül miktarları yönünden Gıda Maddeleri Tüzüğü'nün öngördüğü sınırların altında kalmıştır. Bu yönden tüzükte gereken düzeltmeler yapılmalıdır.

Ötedenberi kullanılan klasik yöntemlerle sirkelere yapılan hilelerin saptanması olanaksızdır.

Sirkelere yapılabilecek hilelerin saptanması amacıyla, sirke bileşiminde bulunan maddelerin birbirlerine olan 7 oranının durumları ve tağış derecesine bağlı olarak değişmeleri araştırılmıştır. Uçucu asit/kurumadde, uçucu asit/şekersiz kurumadde, uçucu asit/uçmayan asit ve uçucu asit/kül olmak üzere 4 oranın, işletmelerde üretilen her parti sirke için önceden belirlenmek koşuluyla hile kontrolünde etkili bir şekilde kullanılabileceği saptanmıştır.

1. GİRİŞ

Uzun süredir değişik sirkelerin üretim, bileşim ve kontrolleri üzerinde yürütülmekte olan çalışmaların devamı olan bu araştırma, doğal ve değişik ölçüde tağış edilmiş sirkelerin karşılaştırmasını yaparak kontrol olanaklarının ve yöntemlerinin belirlenmesine yöneliktir. Bu nedenle değişik zamanlarda ve farklı hammaddelerden kürsümüz laboratuvarında üretilen sirkelerin önce doğal bileşimleri saptanmış ve daha sonra bunlardan bir bölümü değişik oranlarda teknik asetik asit + su ile yalnız başına veya kurumadde artırıcı ve renk verici maddelerle

birlikte karıştırıldıktan sonra bileşimdeki değişmeler araştırılmıştır. Elde olunan bulgular hem sirke kontrolünde kullanılan klasik yöntemler, hem de daha önce bu araştırmalar serisinde belirtilen (Şahin ve Kılıç, 1978) yeni yöntemler esas alınarak, bu yöntemlerin geçerliliği belirlenmeye çalışılmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEMLER

2.1. Materyal

Bu araştırmada inceleme konusu olan örnekler daha önce değişik amaçlar için yapılan araştırmalarda üretilen kuru üzüm ve şarap sirkeleriyle, yalnızca bu araştırma için üretilmiş şarap sirkelerini içermekte olup 21'i kuru üzüm ve 24'ü şarap sirkesi olmak üzere tümü 45 tanedir. Burada sözkonusu kuru üzüm sirkeleri 1972, 1973 ve 1975 yılı ürünleri kuru üzümlerden değişik yöntem ve katkı maddeleriyle elde olunmuşlardır. Şarap sirkeleri ise 1965, 1975, 1977 ve 1978 yılı ürünleri şaraplardan elde olunmuştur.

2.2. Yöntemler

2.2.1. Analiz Yöntemleri

Doğal ve tağış edilmiş sirkelerin bileşim analizlerinde Şahin ve Kılıç (1978)'in belirttikleri yöntemler uygulanmıştır. Ancak bu araştırma için üretilen 19 şarap sirkesi örneğinde indirgen madde miktarını belirlemede daha ucuz kolay ve duyarlı bir yöntem olması nedeniyle Mauer (1971)'in şarap analizi için geliştirdiği kolorimetrik yöntem kullanılmıştır.

Ancak bu yöntemin uygulanmasında laboratuvar olanaklarımızın zorlaması sonucu bazı değişiklikler yapılması kaçınılmaz olmuştur. Bu değişiklikler Fehleing eriyiklerinin hazırlanmasında ve işlemler sırasında oluşan kırmızı bakıroksit çökeltisinin filtrasyonunda ortaya çıkmıştır. Bunlar, okumanın asıl yöntemde 5 mm tabaka kalınlıklı küvette yapılmış olması ve kullandığımız kuvvetlerin 10 mm tabaka kalınlıklı olmasından ve süzme işleminde membran filtre

önerilmişken laboratuvarımızda bu aletin olmayışından ileri gelmiştir. 5 mm'lik küvet için önerilmiş olan konsantrasyonda 10 mm'lik küvetlerle okuma yapılamadığından, Fehleug eriyiklerinin hazırlanmasında normal miktarların yarısı alınmış yani birer litrelik eriyikler için ayrı ayrı 34.65 g CuSO_4 ve 174 g K.Na-tarat + 51.5 g NaOH tartılarak damıtık su ile litreye tamamlanmıştır. Daha sonraki aşamada membran filtre kullanılarak basınçlı hava ile süzme yerine, önce santrifüjle CuO_2 tortusunun sıvıdan ayrılması ve sonra katlı filtre kullanılarak berrak kısmın süzülmesi işlemleri uygulanmış ve buna göre yöntemin uygulanışı şu şekli almıştır.

Yöntemin Uygulanması :

a) Gerekli eriyik ve maddeler

Fehleug I: 34.65 g. CuSO_4 bir litrelik ölçü balonunda damıtık su ile çözülür.

Fehleug II: 173 g $\text{C}_4\text{H}_4\text{K.Na.O}_6.4\text{H}_2\text{O}$ ve 51.5 g NaOH litrelik ölçü balonunda damıtık su içinde çözülür.

Saf HCl (D= 1.18-1.19), inverziyon için
Saf sakkaroz (ayar eğrisinin eldesi için)
Aktif kömür (renk giderici)

b) Kullanılan aletler

Spektrofotometre (Zeiss PM2A)

18 mm çapında tüp ve delik çapı bu tüplere uygun tüp sehпасı

Kaynatmaya uygun su banyosu
Santrifüj

100 ml'lik ölçü balonu

2, 10 ml'lik taksimatlı ve 50 ml'lik balonlu pipetler, huni, beher ve katlı filtre.

c) Ayar eğrisinin eldesi

Tam 19 g kuru ve saf sakkaroz hassas olarak tartılır ve yaklaşık 100 ml damıtık su içinde çözülür, üzerine 5 ml saf HCl verildikten sonra çalkalanıp 60°C 'deki su banyosunda 15 dakika tutulur. Bu süre sonunda su banyosundan alınarak yarım saat oda sıcaklığında bekletilip, daha sonra soğuk su altında soğutulur. NaOH eriyiğı ile 7.0 pH'ya nötrale edilir ve ölçü balonunda litreye tamamlanır. Böylece 20 g/l invert şeker içeren ana çözelti elde olunur. Bu çözelti günlük hazırlanmalı ve kullanılmalıdır.

Bu eriyikten 10 ml'lik ölçü balonlarının her birine 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 g/l indirgen şeker karşılığı olan 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55. ve 60 ml eriyik pipetlenecek damıtık su ile 20°C 'de çizgisine tamamlanır.

18 mm çapındaki tüplere sırasıyla 10 ml damıtık su, 2 ml invert şeker eriyiğı pipetlenir, karıştırılıp herbirine 10'ar ml fehleug karışımı (hemen analizden önce 1:1 oranında karıştırılmış Fehleug I ve II karışımı) ilave edilir. Hemen özenle çalkalanan tüpler zaman yitirmeksizin kaynamakta olan su banyosuna tüp içeriğı su seviyesi altında kalacak şekilde daldırılır ve tam 10 dakika kronometre çalıştırılarak kaynayan durumda bekletilir. Bu süre sonunda hemen kaynayan su banyosundan çıkarılıp buzlu su banyosunda en az 10 dakika soğutulduktan sonra tüp içerikleri, çöken tortunun tüpte kalmasına özen gösterilerek kuru ve temiz santrifüj tüplerine aktarıldıktan sonra 3000 devir/dakika'da en az 5 dakika santrifüj edilir. Üst berrak kısım katlı filtreden süzülerek yaklaşık ilk 5 ml süzüntü atılır ve daha sonraki süzüntüler 10 mm tabaka kalınlığındaki küvetlerde damıtık suya karşı 640 nm'de okuma için kullanılır.

Not : Bu şekilde elde olunan ayar eğrisi düz bir doğru olup orijinal yöntemde verilen doğruya tümüyle uymaktadır. 10 g/l'nin üzerindeki değerler büyük sapma gösterdiğinden ayar eğrisinin çiziminde ve örneklerde şeker miktarı bu değerin altında tutulmalıdır.

d) Örneğin hazırlanması ve şeker miktarının saptanması

20 ml sirke 50 ml'lik bir behere pipetlenir ve rengin giderilmesi için 0.2 g aktif kömür ilave edilip çalkalanır. Bir kaç saat oda sıcaklığında bekletilip renk gidince katlı filtreden berrak olarak süzülür. Elde olunan berrak süzüntüden 2 ml yukarıda ayar eğrisinin eldesinde kullanılan invert şeker yerine alınarak bu bölümdaki tüm işlemler uygulanır, okunan ekstinksiyon ayar eğrisine taşınarak elde olunan değer örneğin litresindeki gram indirgen şeker miktarını verir.

2.2.2. Sirke örneklerinin sulandırılması ve taşıması

Elde olunan kuru üzüm sirkeleri ile şarap sirkelerinin büyük bölümü genel asit miktarı

% 4'ün biraz üzerinde olacak şekilde sulandırılmıştır. Ancak şarap sirkelerinde kurumaddenin düşük olduğu daha önceki deneyimlerden bilindiği için bir kısım şarap sirkelerinde asit miktarı % 6'nın üzerinde olacak şekilde sulandırma yapılmıştır. Sirkelerin taşışında ise sırayla şu uygulama yapılmıştır. Asiti ayarlanmış sirkeye aynı asit miktarına sulandırılmış teknik asetik asitten 1/4 (A), 1/3 (B), 1/2 (C) oranlarında katılmıştır. İkinci seride taşış edilecek sirkenin asit miktarına sulandırılmış ve kurumaddesi yüksek, bileşimce sirkeye benzer bir madde ile kurumaddesi sirke kurumaddesine eşdeğer olacak şekilde ayarlanmış suni sirke ile 1/4 (D), 1/3 (E), ve 1/2 (F), oranlarında taşış edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMASI

1972, 1973 ve 1975 yılları ürünü kuru üzüm-lerden elde olunan sirkelerin analizleri yıllara göre genel kuru madde ve kül miktarının az çok değiştiğini, fakat şarap sirkelerinden daha

yüksek olduğunu ortaya koymuştur (Tablo 1 ve 2). Hiçbir katkı maddesi kullanılmadan elde olunan kuru üzüm sirkelerinden 1972 ve 1973 yılı ürünlerinden hazırlananlar şeker-siz kuru madde ve kül miktarları bakımından Gıda Maddeleri Tüzüğü'nün öngördüğü sınırların üzerinde olduğu halde (Tablo 1, örnek No. 1-2), 1975 yılı kuru üzümünden elde olunan sirke, şeker-siz kuru madde bakımından 0.45 g'lık eksik bir değer vermiştir. İlk yılın kuru üzüm-lerinden sirke üretiminde alkol fermentasyonundan önce ortama katılan % 0.25, 0.5 ve 0.75 miktarlarındaki $(NH_4)_2SO_4$ son ürün sirkenin genel ve şeker-siz kuru maddesiyle, kül miktarında gide-rek bir artış sağlamıştır (Tablo 1, örnek No. 4-9).

Fakat kuru üzüm şarabı elde olunduktan sonra, asit fermentasyonundan önce ortama değişik oranlarda malt şırası, madensel madde-ler, maya suyu ve malt çimi ekstraktı katılması, özellikle şeker-siz kuru madde miktarında az

Tablo 1. 1972, 1973 ve 1975 yılı ürünü kuru üzüm-lerden elde olunan sirkelerin analiz sonuçları.

Örnek No	Genel asit (% g)	Uçmayan asit (% g)	Uçucu asit (% g)	Genel K.M. (g/1)	İndirgen madde (g/1)	Şeker-siz K.M. (g/1)	Kül (g/1)	Alkol (% H)	AMC tep-kime süresi (dk.)
1	4.14	0.096	4.044	14.33	2.59	11.74	2.40	0	25
2	4.20	0.127	4.073	12.81	1.55	11.26	2.66	0	10
3	4.38	0.218	4.162	11.41	1.86	9.55	1.74	0	30
4	4.00	0.105	3.895	12.48	2.63	9.85	2.46	0	60
5	4.20	0.099	4.101	12.85	1.94	10.91	2.95	0	20
6	4.08	0.096	3.984	13.37	1.25	12.12	3.06	0	90
7	4.20	0.177	4.023	14.32	1.94	12.38	3.60	0	15
8	4.08	0.189	3.981	14.49	1.34	13.15	3.21	0	90
9	4.14	0.225	3.915	17.61	2.59	15.02	4.19	0	25
10	4.14	0.098	4.042	12.36	3.49	8.87	1.86	0	20
11	4.08	0.186	3.894	18.08	3.05	15.03	4.11	0	25
12	4.20	0.101	4.099	13.61	3.73	9.88	1.93	0	20
13	4.02	0.102	3.918	12.73	2.31	10.42	2.65	0	20
14	4.23	0.096	4.134	15.59	4.94	10.65	1.73	0	30
15	4.02	0.124	3.896	13.20	0.470	12.73	2.06	0	10
16	4.44	0.124	4.316	11.22	1.40	9.82	2.05	0	30
17	4.38	0.126	4.254	11.95	1.54	10.41	1.63	0	30
18	4.14	0.115	4.025	8.96	2.19	6.77	1.94	0	15
19	4.20	0.115	4.085	7.28	2.10	5.18	1.97	0	15
20	4.14	0.120	4.020	9.84	3.14	6.70	1.90	0	10
21	4.14	0.123	4.017	9.24	2.10	7.14	1.66	0	10

veya çok olumsuz değişmelere neden olmuştur. Bunun nedeni bu maddelerin şaraba verilmesinden hemen sonra ve asit fermantasyonu sırasında aşırı bir bulanma ve tortu oluşumuna neden olmaları sonucu sirkede kalabilecek bir kısım kuru madde unsurlarını çöktürmeleridir. Bu bakımdan asit fermantasyonunu süre ve verim olarak olumlu etkilemelerine rağmen sirke üretiminde sonuncu katkı maddelerinin kullanımında dikkatli olunması gerekmektedir. Özellikle 1975 ürünü kuru üzümlelerinden sirke üretiminde maya suyu, malt çimi ekstraktı, malt şırası ve anorganik tuz karışımı kullanımının genel kuru maddeyi de aşırı derecede azaltmış olması bu durumun önemini ortaya koymaktadır.

Katkılı ve katkısız tüm kuru üzüm sirkelerinin genel asit miktarı Gıda Maddeleri Tüzüğüne uygun olarak ayarlanmış, alkol hepsinde asite okside edilmiş ve asetil metilkarbinol (AMC) deneyi'ne geç 1.5 saat içinde olumlu sonuç vermiştir.

1965, 1966, 1977 ve 1978 yılı şaraplarından elde olunan 24 şarap sirkesinin tümü şeker-siz kuru madde, 9'u kül miktarı bakımından Gıda Maddeleri Tüzüğü'nün öngördüğü sınırların altında kalmaktadır. Hatta daha önceki araştırmalarımızdan (Şahin ve ark. 1977, Şahin ve Kılıç 1978) bu durum bilindiği için 28 ve 30 No'lu örneklerde asit miktarı aynı tüzükte öngörülen miktarın yaklaşık iki katına ayarlanarak sulandırmanın etkisi önlenmek istenmişse de, bunlarda da şeker-siz kuru madde miktarı sırasıyla 7.44 ve 9.57 g/1 ile tüzük hükümlerine ters bir durum göstermiştir. Yalnız 44 nolu örnek yanlışlıkla fazla sulandırılmış ve asit yönünden de alt sınır olan % 4'ün altına düşmüştür (Tablo 2). Ayrıca şeker-siz kuru maddenin ve külün belirtilen 10 g/1 ve 1 g/1'nin altına düşmemesi için bazı örneklerde asit fermantasyonunun sona ermesi beklenmemiş bu örnekler % 1'den fazla alkol içermelerine rağmen kül ve şeker-siz kuru madde miktarlarında amaçlanan sonuca ulaşamamıştır. Bu duruma neden olarak, ülkemiz iklim koşulları sonucu üzümlerimizde şeker miktarının yüksek olması ve şaraplarda fazla alkol oluşması, ayrıca şarapların dinlenmesi sırasında fazla alkolün de etkisiyle bir kısım kuru maddenin tortu şeklinde şaraptan çökerek ayrıl-

ması ve alkolün tümünün asite dönüşmesi sonunda asite göre yapılacak sulandırmada kuru maddenin aşırı seyreltilmesi gösterilebilir. Özel likle 28 ve 30 no'lu örnekler çok az su ilevesinin bile bu durumu yaratacağını ortaya koymuştur. Aynı örneklerin su ile Tüzükteki asit miktarına ayarlanmasında, 29 ve 31 No'lu örneklerden anlaşılacağı gibi bu durum daha da belirginleşmektedir. Çünkü 29 no'lu örnekler 28'in, 31 nolu örnek ise 30'un asit miktarı dikkate alınarak sulandırılmış şekilleridirler (Tablo 2).

Öte yandan şarap sirkeleri yalnızca şeker-siz kuru madde değil, genel kuru madde miktarı yönünden de çoğunlukla 10 g/1'nin altında değerler vermektedir. Örneğin 24 şarap sirkesinden yalnızca 4 tanesi 10.8-11.52 g/1 kuru madde içermekte olup, 20 tanesi Tüzükte şeker-siz kuru madde için öngörülen 10 g/1'nin altındadır. Hatta bir şarap sirkesi örneğinde genel kuru madde 5.31 g/1'ye kadar düşmektedir. Tüm şarap sirkeleri AMC-deneyi bakımından 0-35 dakika gibi kısa bir sürede olumlu sonuç vermiş ve bu bakımdan kuru üzüm sirkelerine üstünlük göstermişlerdir.

Kuru üzüm ve şarap sirkelerinin kontrolunda Llaguno (1977) ve Şahin ve Kılıç (1978) tarafından önerilen yöntemlerin geçerli olup olmadığı incelenmiş, bu amaçla sözkonusu sirkelerin uçucu asit/kuru madde, uçucu asit/şeker-siz kuru madde, uçucu asit/uçmayan asit, uçucu asit/kül, uçmayan asit/kül, kuru madde/kül ve şeker-siz kuru madde/kül oranları belirlenmiştir (Tablo 3 ve 4). Kuru üzüm sirkelerinde bu oranlar sırasıyla 2.154-5.611, 2.591-7.886, 17.400-43.068, 9.344-26.098, 0.314-1.253, 3.695-9.012 ve 2.629-6.387 arasında, şarap sirkelerinde ise yine sırasıyla 3.817-6.958, 4.197-8.672, 31.576-142.333, 31.273-57.000, 0.254-1.396, 4.607-11.926 ve 3.733-10.259 arasında değişmektedir. Uçucu asit/kuru madde oranı Llaguno (1977) tarafından incelenen şarap sirkelerinin % 85.8'inde 5.5'in altında bulunmuştur. Bu araştırmada incelenen kuru üzüm sirkelerinden biri dışında hepsi bu değer in altında olup yalnızca bir örnek 5.611 gibi bir değer vermiştir. Şarap sirkesi örneklerinin ise % 54,17'si 5.5'in altında, % 45.83'ü 5.5-7.0 arasında değerler vermiştir. Uçucu asit/şeker-siz kuru madde oranı kuru

Tablo 2. Farklı yılların ürünü şarap sirkelerinin bileşimi.

Örnek No	Genel asit (% g)	Uçmayan asit (% g)	Uçucu asit (% g)	Genel K.M. (g/1)	İndirgen madde (g/1)	Şekersiz K.M. (g/1)	Kül (g/1)	Alkol (% H)	AMC tepkime süresi (dk.)
22	4.23	0.129	4.101	8.48	1.08	7.40	1.14	0	10
23	4.14	0.141	3.999	8.54	1.97	6.78	1.01	0	10
24	4.20	0.075	4.125	5.31	1.32	3.99	0.97	0	20
25	4.4	0.099	4.301	9.66	1.35	8.31	0.81	2.0	5
26	4.1	0.099	4.001	9.35	1.18	8.17	0.98	2.0	5
27	4.3	0.030	4.270	6.38	1.25	5.13	1.18	0	5
28	6.5	0.048	6.452	9.31	1.87	7.44	1.58	0	5
29	4.4	0.072	4.328	6.22	1.18	5.04	1.35	0	5
30	7.7	0.135	7.687	11.52	1.95	9.57	2.07	0	5
31	4.3	0.132	4.168	10.18	1.25	9.93	1.32	1.0	15
32	4.4	0.081	4.319	7.50	1.10	6.40	0.94	0.5	10
33	4.2	0.096	4.104	7.16	0.93	6.23	0.72	0.75	20
34	4.2	0.084	4.116	6.97	0.80	6.17	0.73	1.0	20
35	4.2	0.072	4.128	10.29	1.95	8.34	1.32	2.0	10
36	4.2	0.066	4.134	8.56	1.87	6.69	0.91	2.0	15
37	4.4	0.126	4.274	8.34	1.00	7.34	0.98	1.75	0
38	4.2	0.090	4.110	7.19	1.00	6.19	1.04	1.5	0
39	4.2	0.060	4.140	7.57	1.50	6.07	1.20	1.0	0
40	4.3	0.072	4.227	8.23	1.38	6.85	1.11	1.5	5
41	5.2	0.087	5.113	9.89	1.40	8.49	1.55	1.5	5
42	4.2	0.066	4.134	6.62	1.18	5.44	1.20	0.75	35
43	4.3	0.126	4.174	9.15	1.10	8.05	1.17	0.3	30
44	3.3	0.066	3.234	5.44	0.85	4.59	0.76	1.0	20
45	4.5	0.129	4.371	11.45	1.50	9.95	1.15	2.75	20

üzüm sirkelerinde daha geniş bir dağılıma göstermişken şarap sirkelerinde daha dar sınırlar arasında değişmektedir. Uçucu asit/uçmayan asit oranı kuru üzüm sirkelerinde 53.1'in altında, şarap sirkesinde ise istisna iki örnek dışında 69'un altındadır. Diğer oranlarda da belirtilen araştırmacıların sonuçlarına benzer değerler elde edilmiştir.

Bu çalışmada ortaya çıkan ilginç sonuçlardan biri, uçucu asit/kurumadde ve uçucu asit/şekersiz kuru madde oranlarındaki durumdur. Bu oranlar kuru üzüm sirkelerinde şarap sirkelerinden daha düşük değerler göstermiştir. Ayrıca kırmızı ve beyaz şarap sirkelerinde de fark olduğu dikkati çekmiştir. Örneğin uçucu

asit/kuru madde oranı yalnızca bir beyaz şarap sirkesinde 4.562'ye, bir diğerinde 4.836'ya düşmüş ve diğer 8 beyaz şarap sirkesinde 5.469-6.958 arasında değişmişken yalnızca bir kırmızı şarap sirkesinde 6.930 gibi oldukça yüksek değer vermiş (bu örnek diğer oranlar da da istisna özelliği göstermiştir) diğerleri 5.817-3.170 arasında değerler göstermiştir. 5'in üzerinde değer veren örnek sayısı 3, altında değer veren örnek sayısı ise 7'dir. Buna göre genel bir tanımlama ile bu oranın kırmızı şarap sirkelerinde yaklaşık 5.2'nin altında, beyaz şarap sirkelerinde ise çoğunlukla 5'in üzerinde olduğu söylenebilir (Tablo 4). Kuru üzüm sirkelerinde ise bu değer genellikle 4'ün altında olduğu saptanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Kuru üzüm sirkelerinde değişik bileşim maddeleri oranlarının durumu

Örnek No.	Uçucu asit	Uçucu asit	Uçucu asit	Uçucu asit	Uçmayan	Genel	Şekersiz
	Genel K.M.	Şekersiz K.M.	Uçmayan asit	Kül	asit Kül	K.M. Kül	K.M. Kül
1	2.822	3.445	42.125	16.850	0.400	5.971	4.892
2	3.180	3.617	32.071	15.312	0.477	4.816	4.233
3	3.648	4.358	19.092	23.920	1.253	6.557	5.489
4	3.121	3.954	37.095	15.833	0.427	5.073	4.004
5	3.191	3.759	41.424	13.902	0.336	4.356	3.698
6	2.980	3.287	41.500	13.020	0.314	4.369	3.961
7	2.809	3.250	22.729	11.175	0.492	3.978	3.439
8	2.685	2.959	20.587	12.121	0.505	4.514	4.697
9	2.223	2.607	17.400	9.344	0.537	4.203	3.585
10	3.280	4.555	41.245	21.731	0.527	6.645	4.769
11	2.154	2.591	20.935	9.474	0.453	4.399	3.657
12	3.011	4.148	40.574	21.233	0.523	7.052	5.119
13	3.078	3.760	38.412	14.785	0.385	4.804	3.932
14	2.652	3.882	43.068	23.896	0.555	9.012	6.156
15	2.952	3.060	31.419	18.913	0.602	6.408	6.180
16	3.847	4.395	34.806	21.054	0.605	5.473	4.790
17	3.560	4.084	33.762	26.098	0.773	7.331	6.387
18	4.492	5.945	35.000	20.747	0.593	4.619	3.490
19	5.611	7.886	35.522	20.736	0.584	3.695	2.629
20	4.085	6.000	33.500	21.158	0.632	5.179	3.526
21	4.347	5.626	32.659	24.199	0.741	5.566	4.301

Uçucu asit/şekersiz kuru madde oranı için de kuru üzüm, kırmızı ve beyaz şarap sirkeleri arasında buna benzer bir durum saptanmıştır (Tablo 3 ve 4).

Bu değerlerin taşıdığı edilmiş sirkelerin kontrolünde kullanılıp kullanılmayacağını saptamak için, taşıdığı oranı bilinen örneklerle bu oranların belirlenmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle 21 kuru üzüm sirkelerinin tümü ile şarap sirkelerinin bir bölümü daha önce belirtildiği şekilde taşıdığı edildikten sonra aynı analizler yapılarak yukarıda belirtilen oranlar saptanmıştır (Tablo 5). Bulguların orijinal sirke örneklerinde elde olunan değerlerle karşılaştırılmasında, uçmayan asit/kül, kuru madde/kül ve şekersiz kuru madde/kül oranlarının önemli bir değişme göstermediği ve birbirine çok yakın olan değerlerin taşıdığı edilmiş sirkelerin ayırımında kullanılmayacağı anlaşıldığından bu tabloya alınmamışlardır. Tabloda yer alan diğer 4 orana ilişkin değerler de çoğunlukla orijinal sirkelerde belirlenen sı-

nırlar arasında kalmakla birlikte, taşıdığı oranı arttıkça yüzde olarak aşırı bir artış göstermiştir. Özellikle taşıdığı hem asetik asit hem de kuru madde ve kül artırıcı madde kullanılmış ise normal analiz sonucu ile taşıdığı belirlenmesi olanaksızdır. Bu ayırımı yapmak için en fazla kullanılan asetilmetilkarbinol deneyi ise yalnızca asetik asit katılarak 1/2 oranında taşıdığı edilmiş sirkelerde bile en geç 2 saat içinde olumlu sonuç vermektedir. Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde bu deney süresi 24 saat olarak sınırlandırıldığına göre belirtilen oranda taşıdığı edilmiş örneklerde bile bu deney geçerliliğini yitirmektedir. Tablo 5'den görüldüğü gibi yukarıda sözkonusu edilen oranlar da, taşıdığı edilmiş örneklerde normal örneklerde elde olunan sınırlar arasında değişmekte olup, kontrolde doğrudan geçerli bir ölçüt olamamaktadır. Bunun üzerine uçucu asit/kuru madde, uçucu asit/şekersiz kuru madde, uçucu asit/uçmayan asit ve uçucu asit/kül oranlarının taşıdığı oranına bağlı olarak değişimi ele alınarak bir

Tablo 4. Şarap sirkelerinde değişik bileşim maddeleri oranlarının durumu

Örnek No.	Uçucu asit	Uçucu asit	Uçucu asit	Uçucu asit	Uçmayan	Genel	Şekersiz
	Genel K.M.	Şekersiz K.M.	Uçmayan asit	Kül	asit Kül	K.M. Kül	K.M. Kül
22	4.836	5.542	31.791	35.974	1.132	7.439	6.491
23	4.683	5.898	28.362	39.594	1.396	8.455	6.713
24	5.969	8.625	41.121	32.831	0.798	5.500	3.806
25	4.452	5.176	43.444	53.099	1.222	11.926	10.259
26	4.279	4.897	40.414	40.827	1.010	9.541	8.337
27	6.930	8.672	134.417	40.835	0.304	5.892	4.709
28	6.692	8.324	142.333	36.186	0.254	5.408	4.347
29	6.673	8.032	58.235	37.135	0.652	5.565	4.623
30	6.958	8.587	60.111	32.039	0.533	4.607	3.733
31	4.094	4.197	31.576	31.576	1.000	7.712	7.522
32	5.759	6.748	53.321	45.947	0.862	7.979	6.809
33	5.732	6.587	42.750	57.000	1.333	9.944	8.653
34	5.905	6.671	49.000	56.384	1.151	9.548	8.452
35	4.012	4.950	57.333	31.273	0.545	7.795	6.318
36	4.829	6.179	62.636	45.429	0.725	9.407	7.351
37	5.125	5.823	33.921	43.612	1.286	8.510	7.490
38	5.716	6.640	45.667	39.519	0.865	6.913	5.952
39	5.469	6.820	69.000	34.500	0.500	6.308	5.583
40	5.137	6.172	58.722	38.090	0.649	7.414	6.171
41	5.170	6.022	58.770	32.987	0.561	6.381	5.477
42	6.248	7.599	62.636	34.450	0.550	5.517	4.533
43	4.562	5.185	33.127	35.675	1.077	7.821	6.880
44	5.926	7.046	49.000	42.553	0.868	7.158	6.039
45	3.817	4.393	33.884	38.009	1.122	9.957	8.652

kontrolde yararlanılıp yararlanılmayacağı araştırılmıştır. Elde clunan verilere göre :

Uçucu asit/kuru madde oranı teknik asetik asit ve su katılarak 1/4, 1/3 ve 1/2 oranında tağşiş edilmiş sirkelerde yaklaşık % 30 - 104 arasında bir artış göstermiş, fakat kuru madde ve kül artırıcı bir maddenin birlikte ilavesiyle bu artış oranı en fazla % 22'ye kadar çıkmış veya tersine azalma göstermiştir. Bu sonuçlara göre tağşiş edilmiş sirkelerin saptanmasında bu oran her zaman tek başına yeterli olmamaktadır.

Uçucu asit/şekersiz kuru madde oranı yalnızca asetik asit ve su ile 1/4 oranındaki tağşişlerde en az % 20, 1/2 oranındaki tağşişlerde % 74.4 - 106'lık bir artış göstermekte olup, kuru maddece zengin maddeler kullanılması bu artış 1/4'lük tağşişte % 9.6'ya

kadar inmektedir. Bu iki maddenin oranlarındaki artış özellikle 1/3 ve daha fazla kuru madde li tağşişlerden başlayarak kontrol için kullanılabilir.

Uçucu asit/uçmayan asit oranı 1/4 oranındaki tağşişlerde kuru madde ilaveli de olsa en az % 18'lik bir artış göstermektedir ve her iki şekildeki tağşişin saptanmasına olanak vermektedir.

Benzer şekilde uçucu asit/kül oranı da kuru madde katılı 1/4'lük tağşişlerde bile en az % 19'lük bir artış göstermekte olup bu oran da kontrolde kullanılabilir.

Yukarıda belirtilen dört oranını ve bunların yüzde artışlarının sirke kontrolünde birlikte veya ayrı ayrı kullanılmaları olasıdır. Ancak bu uygulamaya gidiildiği taktirde sirke üreten işletmelerin, konuda uzmanlaşmış kişilerden oluş-

Tablo 5. Kuru üzüm ve şarap sirkelerinin değişik oran ve şekillerde taşıdığı ile bileşim maddeleri oranlarının % değişimi.

Örnek No.	Uçucu asit	% artış	Uçucu asit	% artış	Uçucu asit	% artış	Uçucu asit	% artış
	K.M.	oranı	Şekersiz K.M.	oranı	Uçmayan asit	oranı	Kül	oranı
1	2.822	—	3.445	—	42.215	—	16.850	—
A	3.660	29.7	4.421	28.3	55.000	30.6	22.418	33.0
B	4.025	42.6	4.914	42.6	66.742	58.4	26.697	58.4
C	5.744	103.5	7.098	106.0	95.818	127.5	35.133	108.5
D	3.012	6.7	4.463	29.6	55.730	32.3	20.724	23.0
E	3.198	13.3	5.140	49.2	66.742	58.4	22.011	30.6
F	3.440	21.9	6.802	97.4	98.070	132.8	27.206	61.5
2	3.180	—	3.617	—	32.071	—	15.312	—
A	4.026	26.6	4.468	23.5	41.857	30.5	20.307	32.6
B	4.359	37.1	4.746	31.2	48.412	60.0	23.786	55.3
C	5.890	85.2	6.307	74.4	63.545	98.1	28.338	85.1
D	3.382	6.4	4.092	13.1	37.889	18.1	22.989	50.1
E	3.387	6.5	4.833	33.6	42.163	31.5	24.595	60.6
F	3.499	10.0	6.340	75.3	50.951	58.9	27.130	77.2
3	3.648	—	4.358	—	19.092	—	23.920	—
A	4.840	32.7	5.538	27.1	25.687	34.5	32.457	35.7
B	5.211	42.8	5.951	36.6	28.396	48.7	34.967	40.1
C	7.154	96.1	8.477	94.5	36.759	92.5	49.581	107.3
D	3.712	1.8	4.778	9.6	24.000	25.7	28.800	20.4
E	3.681	0.9	5.158	18.4	29.423	54.1	30.275	26.6
F	3.801	4.2	5.807	33.2	30.079	57.5	35.432	48.1
22	4.836	—	5.542	—	31.791	—	35.974	—
A	5.433	33.0	7.530	35.9	32.571	2.5	48.282	34.2
B	7.237	45.6	8.140	46.9	49.714	56.9	57.205	89.0
C	9.265	91.6	10.549	90.3	58.167	83.0	83.760	132.8
D	4.563	-5.6	6.958	25.6	40.176	26.4	54.640	51.9
E	4.764	-1.5	8.390	51.4	46.191	31.8	57.097	58.7
F	4.275	-11.6	8.909	60.8	62.636	97.0	70.068	94.8
23	4.683	—	5.898	—	28.362	—	39.594	—
A	6.469	38.1	8.092	37.2	44.778	57.9	50.375	27.2
B	6.941	48.2	8.814	49.4	49.000	72.8	54.158	36.8
C	9.585	104.7	12.351	109.4	75.842	167.4	68.619	73.3
D	4.531	-3.2	7.497	27.1	41.424	46.1	47.138	19.1
E	4.300	-8.2	7.137	21.0	46.191	62.9	48.365	22.2
F	4.333	-7.5	10.233	73.5	62.636	120.8	57.417	45.0
24	5.969	—	8.625	—	41.121	33.0	32.831	—
A	7.917	32.6	10.338	19.9	55.000	33.8	42.526	29.5
B	8.738	46.4	11.482	33.1	67.229	63.5	51.457	56.7
C	11.511	92.8	16.329	89.3	89.638	119.0	65.828	100.5

turulacak denetim ekiplerince sıkı bir kontrol altına alınması zorunludur. Ayrıca gerekli yasal hükümler getirilerek üretici işletmelerin üretiminde her parti için bildirimde bulunmaları

zorunluluğu getirilmeli ve bu partilerden alınacak örneklerle saptanan sonuçlar kodlanıp aynı kod numarasının etikete yazılması ve ticarete sunulan ürünlerin böylece önceden saptanan

sonuçlara göre denetimi sağlanmalıdır. Bu sağlanmadığı takdirde şu anda uygulanan yöntemlerle sirkelere uygulanan taşışısı ortaya koymak olanaksızdır. Böylece, ya tüketici kesimi kalitesiz ve taşış edilmiş ürün satınalacak ve ya taze üzüm işleyen işletmeler ürünlerini şekerless kuru madde miktarına göre ayarlayacakları için % 4'ün çok üzerinde bir asit miktarı ile satmak durumunda kalacaklardır. Çünkü asit miktarına göre sulandırma durumunda şekerless kuru madde ve kül miktarı gıda maddeleri tüzüğüne ters düşeceğinden bu durumu önlemek isteyen üretici, ürününü kuru madde yönünden de taşış etme durumunda kalacaktır.

Summary

An Investigation on the Composition of Vinegars Produced from Wine and Dried Grape as a Quality Control Methods

This investigation is a continuation of other works which we realized on the same subject. In Turkey it is usual to produce vinegars generally from dried grape, other fruits and wine.

If there is an adulteration in production of vinegar, it is not possible to find out with classic analytical methods except the quantity of acetic acid.

In this work firstly we collected 45 naturel vinegars and subjected them to adulteration with technical acetic acid and with other adjunct materials. Secondly we analyzed all of them and found out that some of the naturel vinegars had not contain enough dry matter, non-sugar dry matter and ash according to the Regulation of Foodstuffs. Therefore it is necessary to change some articles of that regulation.

We controlled 7 rates of the components found in vinegars and how are they changing according to the level of adulteration. It has been shown that the rates of volatile acid/dry matter, volatile acid/non-sugar dry matter, volatile acid/non-volatile acid and volatile acid/ash can be used to find out if a vinegar was subjected to adulteration or not.

KAYNAKLAR

- LLAGUNO, C. 1977. Quality of Spanish Wine Vinegars. *Process Biochemistry* 12, 17-19, 44-46.
- MAURER, R. 1971. Vereinfachte Kolorimetrische Zuckerbestimmung. *Weinberg und Keller*, 18, 39-47.
- ŞAHİN, İ. O. KILIÇ. 1978. Değişik Hammedde-

- lerden Üretilen Sirkelerin Bileşimleri ve Sirkelerin Kontrolünde Uygulanabilecek Yeni Yöntemler Üzerinde Araştırmalar. *A.Ü.Z.F. Yılı* 28, 24-34.
- ŞAHİN, İ., İ. YAVAŞ, O. KILIÇ. 1977. Kuru Üzüm Sirkesi Üretiminde Öğütme ve Çeşitli Katkı Maddelerinin Fermantasyon Süresi ve Verime Etkileri. *Gıda* 2, 95-105.

Gıda Dergisi Reklam Ücretleri Yeniden Belirlendi

Yönetim kurulunun 30.6.1981 tarihli toplantısında, dergi reklam ücretlerinin 1982 yılı için aşağıdaki gibi olmasına karar verilmiştir.

GIDA

Arka kapak	: 12.000.—TL.
Kapak içleri	: 9.000.—TL.
İç sayfa (Tam)	: 6.000.—TL.
İç sayfa (Yarım)	: 3.000.—TL.
İç sayfa (Çeyrek)	: 1.500.—TL.

Her renk için 1.000.— TL. ilave yapılır.

Klişe gönderilmelidir.