

FARKLI ŞARAP İŞLEME YÖNTEMLERİNİN KALECİK KARASI ŞARABININ FENOL BİLEŞİMİ ve ANTIOKSİDAN KAPASİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ

INFLUENCE OF THE DIFFERENTS WINE MAKING PROCESSES ON THE PHENOL CONTENTS AND ANTIOXIDANT CAPASITIES OF KALECİK KARASI WINES

R. Ertan ANLI¹

Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Kalecik Karası Türkiye'nin en önemli ve popüler kırmızı şaraplık üzüm çeşitlerinin başında gelmektedir. Üzüm ve şarabın içerdiği fenol bileşenleri arterosikleroza ve oksidasyona karşı önemli role sahiptirler. Çalışmada Kalecik karası üzüm-lerinden 5 farklı prosese göre üretilmiş şaraplarda, antioksidan özellikteki fenol bileşenleri ve antioksidan kapasite belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre başlangıçta sıcak uygulama ile üretilen örneklerin; antioksidan kapasiteleri ve antioksidan özellikteki fenol bileşenleri bakımından diğer uygulamalarla üretilen örneklere göre daha zengin olduğu saptanmıştır.

ABSTRACT: Kalecik Karası is the most popular grape varieties from Turkey for the red wine production. Phenolics from grapes and wines can play a role against oxidation and development of atherosclerosis. In these research 5 different wine making processes (maceration methods) have been used for the production of different Kalecik karası wines and the wines were compared each other by their phenolic contents and antioxidant capacities. The results show that the wine produced by thermovinification has a high level of phenolics and higher antioxidant capacities compare to the others.

GİRİŞ

Kalecik Karası Türkiye ve Anadolu'nun en önemli şaraplık üzüm çeşitlerinin başında gelmektedir. Kızı- lırmak kıyısında, Ankara'nın 70 km uzağındaki Kalecik ilçesi kökenli üzüm çeşidi, geçen yüzyıl Avrupa bağla- rını ve sonrasında da Türkiye bağlarını tehdit eden filoksera (asma biti) zararı nedeniyle hemen yok olmak üze- reydi. Ankara Üniversitesinin yerinde girişimiyle, 1970'li yıllarda, amerikan anaçları üzerine aşılansarak yeniden hayata döndürüldü. 1990'lı yıllardan sonra ise Ankara Üniversitesi ile Kavaklıdere Şarapları A.Ş.'nin çalışma- larıyla şaraplık kalitesi Türkiye'ye tanıtıldı ve ülkenin en popüler çeşidi haline geldi.

Kırmızı şarapların insan sağlığı üzerindeki yararları son dönemde birçok araştırmacının ilgisini çekmek- tedir. Fransa'da Fransız paradoksu (french paradox) olarak da ifade edilen, ılımlı şarap tüketiminin insan sağ- lığı üzerindeki olumlu etkilerinin ortaya çıkarılması dünyada büyük ilgi çekti. Özellikle antioksidan özelliklere sa- hip fenol bileşenlerinin şaraptaki varlığı ve antioksidan özellikleri yanında bu bileşenlerin koroner kalp damar hastalıkları üzerindeki olumlu etkileri, iyi huylu lipidi artırıp, kötü huylu lipidi azaltıcı özellikleri, hem tıp bilimi, hem de şarap bilimi üzerine çalışma yapan araştırmacıları bu konuda araştırma yapmaya itti.

Bugüne dek yapılan çalışmalarda, Kalecik karası üzüm çeşidi bağ ve şarap teknolojisi açısından belli boyutta değerlendirilmişse de antioksidan özelliği ve antioksidan özelliğe sahip fenol bileşenleri bakımından ye- terince irdelenmemiştir. Öte yandan, gerek teknolojik, gerekse insan sağlığına yararlılığı bakımından bu de- ğerli üzümün ne tip bir prosesle işlenmesi gerektiği üzerinde pek durulmamıştır.

¹ E-posta: anli_ertan@yahoo.com

Kırmızı üzümlerin tane kabuğu, şarabın burukluğu, aroması ve rengi üzerinde, dolayısıyla duyuusal karakteri üzerinde etkili fenol bileşenleri bakımından zengindir. Bu bileşenler aynı zamanda antifungal, antimikrobiyel özelliklere sahip olup, hastalıklara karşı direnç mekanizmasında olumlu etkiye sahiptirler (Creasy ve Coffe, 1988; Jeandet ve ark. 1995). Yakın zamanda yapılan çalışmalar kırmızı şaraplarda bulunan bazı fenolik fitokimyasalların, koroner kalp hastalığını (CHD) azaltıcı özellikleri olduğunu göstermiştir (Goldberg ve ark. 1995; Groanbaek ve ark.1995). Bu bileşenlerin sağlık açısından olumlu etkileri antioksidan özelliklerine bağlanmaktadır. Bu etki, antioksidan fenol bileşenlerinin insan organizmasındaki düşük yoğunluklu lipoproteinlerin (LDL) oksidasyonunu inhibe ederek, kandaki LDL düzeyini azaltmalarına, dolayısıyla arterogenesi geciktirmelerine bağlanmaktadır (Frankel ve ark. 1995).

Kırmızı şaraplar (+) kateşin, (-) epikateşin, resveratrol ve kuersetin ve onun glikozidi olan rutin gibi birçok önemli antioksidan fenolik içerirler. Şarap dışında da, sebze ve meyvelerin, E ve C vitaminlerinin, β -karotenin ve antioksidan bileşenler bakımından zengin birçok gıdanın CHD azaltıcı etkisi araştırılmıştır (Willet, 1994). Ancak, şarabın CHD azaltıcı etkisi üzerine olan epidemiyolojik çalışmalar sonucu görülen olumlu etki "Fransız paradoksu" olarak tanımlanmıştır (Renaud ve De Lorgeril 1992; Criqui ve Ringel, 1994).

Türkiye ve Avrupa'da *Vitis vinifera* 'nın farklı üzüm çeşitleri şarap üretiminde değerlendirilmektedir. Şarapta bulunan fenol bileşenleri üzerine yapılan birçok çalışma, aynı koşullarda şaraba işlenen değişik üzüm şaraplarının antioksidan fenolik bileşenlerinin farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur (Sakkiadi ve ark.2001). Diğer yandan, kırmızı şarapta bulunan fenol bileşenleri üzerinde etkili olan diğer önemli faktörler de iklim ve toprak koşulları, bağlarda uygulanan işlemler ve şarap işlemede seçilen yöntem farklılığıdır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Deneme Bağlarından 2001, 2002 ve 2003 hasat dönemlerinde 20 kg'lık kasalarla Ankara Üniversitesi Şarap İşletmesine taşınan üzümler mikrovinifikasyon uygulamasıyla 5 değişik yöntemle göre şaraba işlenmişlerdir. Şarap üretiminde başlatıcı kültür olarak *S. cerevisiae* Narince-3 maya suşu % 2.5 oranında uygulanan şarap işleme yöntemleri aşağıda verilmiştir:

- Klasik maserasyon (26 °C'de 5 gün),
- Soğuk maserasyon (15 °C'de 1 gün, 26 C'de 4 gün),
- Enzim uygulamalı maserasyon (26 °C'de 5 gün, 3 g/l pektolitik enzim),
- Uzun süreli maserasyon (26 °C'de 14 gün),
- Sıcak maserasyon (termovinifikasyon), 80 °C'de 4 h, 26 °C'de 5 gün).

Şarap üretiminde 15 litre kapasitesinde, fermantasyon başlığı takılmış, cam damacanalardan kullanılmış ve fermantasyon kontrollü olarak sürdürülmüştür. Fermantasyon başlangıcında tüm şaraplar 30 mg/L düzeyinde kükürtlenmişlerdir. Sıcaklık uygulaması yapılan örneklerde dışarıdan ısıtma işlemi uygulanmıştır. Fermantasyon gidişi, öksele aerometresi ile günlük kontrollerle izlenmiş ve şaraplar fermantasyon bitiminde tortularından ayrılarak 35 mg/L düzeyinde kükürtlenmişlerdir. Malolaktik fermantasyon bilinçli olarak hiçbir şarap örneği için yaptırılmamıştır.

Enzim uygulamasında Vinozym G (Novo Nordisk) enzimi 3 g/L düzeyinde maserasyon başlangıcında kullanılmıştır.

Şaraplarda alkol, uçucu asitlik, toplam asit, pH, toplam ve serbest SO₂, kuru ekstrakt (Fidan, 1975), toplam antosiyan, renk nüansı, toplam fenol indisi, tanen tayinleri yapılmıştır (Fidan, 1975; Anonymous, 1990; Anonymous, 1998).

Antioksidan kapasite, toplam antioksidan olarak Randox kiti ile (catalog no. NX23332, Randox laboratories Ltd., Crumlin, U.K.) belirlenmiştir (Landrault ve ark. 2001).

SONUÇ ve TARTIŞMA

Çizelge 1, 2, 3'de görüldüğü gibi farklı şarap üretim prosesiyle üretilen Kalecik karası şarapları birbirlerinden farklı düzeyde fenol bileşeni içermektedir. Diğer yandan, farklı işleme yöntemlerinin şarapların antiok-

Çizelge 1. 2001 Hasat döneminde şarap işleme yöntemlerinin şarabın yapısı ve fenol bileşenlerinin ekstraksiyonu üzerine etkisi

	Klasik maserasyon	Soğuk maserasyon	Enzim uygulamalı	Uzun süreli maserasyon	Sıcak maserasyon
Alkol (% v/v)	12.8	12.8	12.7	12.8	12.7
Kuru ekstrakt (g/L)	29.4	28.7	32.9	31.5	32.6
pH	3.81	3.79	3.80	3.80	3.79
Toplam SO ₂ (mg/L)	79	78	79	79	80
Serbest SO ₂ (mg/L)	29	33	36	34	30
Toplam asit* (g/L)	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Uçucu asit** (g/L)	0.36	0.32	0.33	0.34	0.32
Toplam antosiyan (mg/L)	114	107	132	116	131
Renk yoğunluğu	1.16	1.16	1.24	1.16	1.39
Renk nüansı	16.2	17.9	16.4	15.9	14.3
Toplam fenol indisi	1.3	1.2	1.6	1.5	1.6
Tanen (g/L)	1.1	0.9	1.3	1.4	1.4
AC' (mmol/L)	11.6	9.8	12.9	11.9	13.1

* Sülfürik asit cinsinden verilmiştir.

** Asetik asit cinsinden verilmiştir.

AC' : Antioksidan kapasite

Çizelge 2. 2002 Hasat döneminde şarap işleme yöntemlerinin şarabın yapısı ve fenol bileşenlerinin ekstraksiyonu üzerine etkisi

	Klasik maserasyon	Soğuk maserasyon	Enzim uygulamalı	Uzun süreli maserasyon	Sıcak maserasyon
Alkol %(v/v)	12.8	12.8	12.7	12.8	12.7
Kuru ekstrakt (g/L)	29.4	28.7	32.9	31.5	32.6
pH	3.81	3.79	3.80	3.80	3.79
Toplam SO ₂ (mg/L)	79	78	79	79	80
Serbest SO ₂ (mg/L)	29	33	36	34	30
Toplam asit* (g/L)	3.5	3.5	3.5	3.5	
Uçucu asit** (g/L)	0.46	0.42	0.42	0.41	0.44
Toplam antosiyan (mg/L)	114	107	132	116	124
Renk yoğunluğu	1.22	1.16	1.24	1.16	1.36
Renk nüansı	16.2	17.9	16.4	15.9	14.3
Toplam fenol indisi	1.3	1.2	1.6	1.5	1.6
Tanen (g/L)	1.1	0.9	1.3	1.4	1.4
AC' (mmol/L)	10.7	9.2	11.8	12.5	12.2

* Sülfürik asit cinsinden verilmiştir.

**Asetik asit cinsinden verilmiştir.

AC' : Antioksidan kapasite

sidan kapasitesi (AC') üzerinde de etkili olduğu görülmektedir. Şarap işleme yöntemlerinden soğuk maserasyon, Kalecik karası şaraplarında canlı kırmızı renk, meyvensi yapıyı artırırken, tanen içeriği ve toplam fenol indisi bakımından diğer yöntemlerle üretilen şaraplara göre daha düşük değerler oluşturmaktadır. Buna karşın, AC' bakımından, yüksek düzeyde değerler vermektedir. Toplam antosiyan değerinde ise; diğer yöntemlere göre belirgin farklılıklar göstermemektedir. Cibre fermentasyonu üzerine yapılan birçok çalışmada benzer veriler ulaşılmıştır (Gerbaux, 1998).

Soğuk maserasyon uygulaması ilk kez Pinot Noir üzüm çeşitleriyle Fransa'nın Burgonya bölgesinde denenmiş, uygulamaya ilişkin ilk araştırmalar Burgonya (Feuillat, 1997) ve İsviçre'de gerçekleştirilmiştir (Cuenat

Çizelge 3. 2003 Hasat döneminde şarap işleme yöntemlerinin şarabın yapısı ve fenol bileşenlerinin ekstraksiyonu üzerine etkisi

	Klasik maserasyon	Soğuk maserasyon	Enzim uygulaması	Uzun süreli maserasyon	Sıcak maserasyon
Alkol (% v/v)	13.6	13.6	13.7	13.9	13.7
Kuru ekstrakt	31.4	37.9	32.9	30.5	32.9
pH	3.62	3.64	3.65	3.62	3.61
Toplam SO ₂	68	63	60	61	62
Serbest SO ₂	24	26	26	23	27
Toplam asit** (g/L)	3.7	3.8	3.7	3.8	3.7
Uçucu asit* (g/L)	0.38	0.35	0.35	0.39	0.36
Toplam antosiyan (mg/L)	109	96	112	110	126
Renk yoğunluğu	1.13	1.08	1.19	1.10	1.39
Renk nüansı	15.7	16.9	16.2	15.4	14.9
Toplam fenol indisi	1.5	1.3	1.3	1.3	1.2
Tanen (g/L)	1.1	1.0	1.2	1.3	1.3
AC' (mmol/L)	12.5	12.3	13.7	13.9	13.7

* Sülfürik asit cinsinden verilmiştir.

** Asetik asit cinsinden verilmiştir.

AC' : Antioksidan kapasite

ve ark., 1996). Dünyada farklı süre ve sıcaklıklarda yapılan denemelerde, şarabın aromatik yapısının zenginleştirilmesi, özellikle kırmızı meyve aromaları bakımından güçlendirilmesi üzerinde durulmuştur (Cuby, 1990). Değişik sürelerde yapılan çeşitli uygulamalar kendi içinde önemli farklılıklar göstermiş, uygulamaların klasik maserasyon uygulamalarına göre tanen, fenol miktarı ve renk yoğunluğu düşük, buna karşın meyvemsi karakteri güçlü şarap verdiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda da, her üç yılın verileri dikkate alındığında, soğuk maserasyon uygulamasının tanen, fenol indisi ve toplam antosiyan değerleri bakımından diğer yöntemlere göre düşük değerler verdiğini göstermektedir. Bu karşın, canlı kırmızı renk, renk nüansı değerinin yüksek olmasını getirmektedir. AC' değerleri bakımından da değerlendirme yapıldığında soğuk maserasyon uygulamasının diğer uygulamaların gerisinde kalmadığı görülmektedir (Çizelge 1, 2 ve 3).

Yüksek sıcaklık uygulaması (termovinifikasyon) ise; toplam fenol içeriğinde belirgin artışlar göstermektedir. Hasat edilen üzümlere yüksek sıcaklık uygulaması eskiden beri bilinen bir uygulamadır (Stanescu-Hulpori, 1973). Çalışmada elde edilen sonuçlar termovinifikasyon uygulaması ile şaraba daha fazla fenol bileşeni geçtiğini göstermektedir. Nitekim, sıcaklık uygulaması yapılan diğer çalışmalarda da antosiyan miktarı ve tanen düzeyi artış göstermektedir. Escudier ve ark. (1995) Syrah üzüm çeşidi ile yaptıkları çalışmada, şahit örnekte antosiyan miktarını 174 mg/L olarak saptarken, sıcaklık uygulaması yapılan örnekte bu değeri 276 mg/L olarak belirlemişlerdir. Aynı çalışmada tanen ve renk yoğunluğu değerleri de sıcaklık uygulaması yapılan örneklerde şahit örneğe göre yüksek bulunmuştur. Çalışmamızda da renk yoğunluğu değeri 2001 yılı için 1.16'dan, 1.39'a, 2002 yılı için 1.22'den 1.36'ya, ve 2003 yılı için 1.13'ten 1.39'a yükselmiştir. Tanen değerlerinde de benzer şekilde önemli artışlar görülmektedir. İlk iki yıl 1.1 g/L'den 1.4 g/L'ye, üçüncü yıl ise 1.1 g/L'den 1.3 g/L'ye yükselmiştir. Benzer artışlar toplam antosiyan düzeylerinde de görülmektedir. Ancak AC' bakımından diğer uygulamalara göre büyük bir farklılık görülmemektedir. Bu durum, antioksidan özellik gösteren fenollerin uygulamayla şıraya göreceli olarak daha az geçtiğini göstermektedir. Ancak, enzim uygulaması yapılan örneklerdeki AC' düzeyindeki artışlar dikkat çekicidir (Çizelge 1,2,3).

Sonuç olarak, Kalecik karası üzüm çeşidinin farklı uygulamalarla şaraba işlenmesi gerek elde edilen şarabın fenolik yapısında, gerekse antioksidan özelliğinde belirgin farklılıklar getirmektedir. Özellikle, termovinifikasyon ve enzim uygulamaları gerek antosiyan, gerekse tanen ve fenolik madde düzeyinde önemli gelişmeler

sağlamaktadır. Benzer uygulamalarda da paralel veriler elde edilmiştir (Amrani Joutei, 1993; Ducruet ve ark. 1997). Şarabın duyuşal özellikleri de dikkate alındığında hangi uygulamanın daha çok tercih edilmesi gerektiği konusunda karar vermek kolay görülmektedir. Ancak, üreticinin yapmak istediği şarabın tipi burada belirleyici rol oynayacaktır.

KAYNAKLAR

- Amrani Joutei, K. 1993. Localisation des Anthocyanes et des Tanins dans le Raisin. Etude de leur extractibilité. These No : 238, Université de Bordeaux II, UFR d'Oenologie, F-33405 Talence, 125 p.
- Anonymous 1990. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemistry, 2 : 743-744.
- Anonymous 1998. Cahier des Travaux Pratiques. Faculté d'Oenologie, 138 p.
- Creasy, P., Coffe.,C 1988. Phytoalexin production potentials of grape berries. Journal of American Horticulture Sciences, 113, 230-238.
- Criqui, F., Ringel,P. 1994. Does diet or alcohol explain the French paradox? Lancet, 344, 1719-1723.
- Cuby, A.1990. Relations entre la Composition Polyphénolique et Macromoléculaire des Vins et leurs Caractéristiques Sensorielles-influence des Traitements et de Clarification. Mémoire de DEA Oenologie-Ampélographie, Université de Bordeaux II et de Bourgogne.
- Cuenat, P., Lorenzini, F., Bergy, C.A., Zufferey, E.1996. La fermentation préfermentaire a froid. Rev.Suisse Vitic. Hortic.Arboric. 28 (4) : 259-265.
- Ducruet, J., Dong, A.N., Canal-Llauberes, R.M., Glories, Y. 1997. Influence des enzymes pectolytiques sélectionnées pour l'Oenologie sur la Qualité et Compositions des Vins Rouges. Revue Française d'Oenologie, 166, 16-19
- Escudier, J.L., Mourgues, J., Mikolajczak, M., Samson, A., Moutunet, M., Roson, J.P. 1994. Nouveau procédé de vinification par flash-détente du raisin sous vide profond. X eme Plant de Etat-Région, L.R., ORNIVIN, filliere Viti-Vinicole, 1993-1994.
- Fidan, I. 1975. Şarap Analiz Yöntemleri. Tekel Enstitüleri Yayınları, 430, No.265,
- Frankel, E.N. Waterhouse,A.L., Teissedre,P.L. 1995. Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoprotein. Journal of Agricultural Food Chemistry. 43, 890-894.
- Feuillat, 1997. Vinification du Pinot Noir en Bourgogne par macération préfermentaire a froid Rev. Oenolques, 82: 29-31.
- Gerbaux, V.1998. Etude de quelques conditions de cuvaision susceptible d'augmenter la composition phénolique des vins de Pinot Noir. Rev. Oenol., 69 : 15-18.
- Landrault, N., Poucheret, P., Ravel, P., Gasc, F., Cros, G., Teissedre, P.L. 2001. J. of Agric. Food Chem. Antioxidant Capacities and Phenolic Levels of French Wines from Different Varieties and Vintages.
- Saikkadi, A.V., Stavrakakis,M.N., Haroutounian, S.A.2001. Direct HPLC Assay of Five Biologically Interesting Phenolic Antioxidants in Varietal Greek Red Wines. Lebensm.Wiss.u.Technol.,34, 410-413.
- Renaud, S., De Lorgeril, M. 1992. Wine, alcohol, platelets and French paradox for coronary heart disease. The Zutpen elderly study. Lancet, 342, 1007-1011.
- Stanescu-Hulpoi, D. 1973. Etude de principaux cépage de cuve noirs. Influence du traitement thermique dans les processus d'élaboration et coditionnement des vins rouges. Institut Agronomique Balescu, Bucarest.
- Willet, W.C.1994. Diet and health-What should we eat? Science, 264, 532-534.