ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arzu KILINÇ

SAPLI VE SAPSIZ MASERASYONUN ŞİRAZ ŞARAPLARININ AROMA VE FENOLİK BİLEŞİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2021

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SAPLI VE SAPSIZ MASERASYONUN ŞİRAZ ŞARAPLARININ AROMA VE FENOLİK BİLEŞİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Arzu KILINÇ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Yıl: 2021, Sayfa: 93
Jüri : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
: Prof. Dr. Hüseyin ERTEN
: Doç. Dr. Adnan BOZDOĞAN

Şarköy yöresinde yetiştirilen Şiraz üzümlerinden kısmi saplı maserasyon ve sapsız maserasyon uygulanarak kırmızı şaraplar üretilmiş ve bu işlemin şarapların bileşimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Şarapların fenolik özellikleri spektrofotometrik yöntem ve HPLC ile, aroma maddeleri GC-MS/FID ile, duyusal özellikleri ise koku ve lezzet profil analizi ile gerçekleştirilmiştir. Saplı maserayon uygulaması şarapta toplam fenolik madde, tanen, antosiyanin ve toplam asit miktarları ile HCl ve jelatin indis değerlerini önemli düzeyde arttırmış, hacmen alkol miktarı ile pH ve renk tonu değerlerini önemli düzeyde düşürmüştür ($p<0.05$). Saplı maserasyon şarabın fenolik bileşik miktarları üzerinde etkili olmuş; fenolik asitler (gallik ve kaftarik), flavan-3-ol (kateşin), flavanon ve flavonon miktarlarını arttırmıştır. Yüksek alkoller ve esterler her iki uygulamada da en baskın aroma grupları olmuştur. Şarabın aromasına pozitif etki yapan esterler sapsız maserasyonla üretilen Şiraz şarabında saplı maserasyona göre daha yüksek bulunmuştur. Sap uygulaması yüksek alkoller ve 6 karbonlu bileşikleri artırsa da artış negatif koku oluşturacak düzeyde olmamıştır. Saplı maserasyonla üretilen şarabın sapsız maserasyonla üretilen şaraba göre baharat aroması, burukluk ve asitliğinin daha baskın olduğu saptanmıştır. Şiraz şarabı üretiminde kısmi saplı maserasyon uygulamasının fenolik bileşikler ve tanence zengin, yıllandırmaya uygun şarap elde etmek için önerilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Şiraz Üzümü, Kırmızı Şarap, Sap, Maserasyon, Aroma, Fenol

ABSTRACT

MSc THESIS

THE EFFECT OF MACERATION WITH STEM AND DE-STEMMING PROCESS ON AROMA AND PHENOLIC COMPOUNDS OF SHIRAZ WINES

Arzu KILINÇ

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Supervısor : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Year: 2021, Pages: 93
Jury : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
: Prof. Dr. Hüseyin ERTEN
: Assoc. Prof. Dr. Adnan BOZDOĞAN

Red wines were produced from Shiraz grapes grown in Şarköy by applying partial stem-contact and without stem maceration, and the effect of this process on the composition of the wines was investigated. The phenolic properties of the wines were determined by spectrophotometric method and HPLC, aroma compounds by GC-MS/FID, sensory properties by aroma and flavor profile analysis. Stem-contact maceration significantly increased the total phenolic compound, tannins, anthocynin and total acid amounts, as well as the indices of HCl and gelatin in the wine, and significantly decreased the amount of alcohol by volume, pH and color tonality ($p<0.05$). Stem-contact maceration was effective on the phenolic compounds of the wine; increased the phenolic acids (gallic and caftaric), flavan-3-ol (catechin), flavanone and flavonone. Higher alcohols and esters were the dominant flavor groups in both applications. Esters that positively affected the aroma of the wine were found higher in Shiraz wine produced by destemming maceration than stem-contact maceration. Although stem application enreached higher alcohols and 6 carbon compounds, the increase was'nt to the degree that there would be generate a negative flavour. It has been determined that wine produced with stem maceration has a more dominant spicy flavor, bittirness and acidity than wine produced with de-stemmed maceration. It was concluded that during the production of Shiraz wine, partial stem-contact maceration can be recommended to obtain wine that is rich in phenolic compounds and tannins and that is suitable for aging.

Key Words : Shiraz Grape, Red Wine, Stem,Maceration, Aroma, Phenols

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Şarapçılığın ve bağcılığın gelişmiş olduğu ülkelerde üzüm sapı ve onun şaraba olan etkileri üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bugüne kadar ülkemizde Fransız kökenli Şiraz üzümüyle ilgili çalışmalar şarapçılık açısından pek fazla değildir. Bu nedenle bu çalışmada, Marmara bölgesinin Tekirdağ/Şarköy yöresinde yetiştirilen Şiraz üzümlerinden elde edilein şarapların genel, fenolik ve aroma bileşikleri incelenmiştir. Sapla birlikte fermentasyonun kalite ve bileşim üzerine etkileri ortaya konmuştur.

İşletmeye 20'şer kg'lık plastik kasalarda uygun olgunlukta belirtilen yöreden temin edilen Şiraz üzümleri saplı ve sapsız maserasyona tabi tutulmak üzere işletmeye alınmıştır. Sap çöp ayırma işlemi uygulanan 5 ton üzüm ezme işlemine tabi tutulmuştur. Patlatılmış üzümlere 25 mg/L düzeyinde SO_2 ilave edilmiş ve 20 ºC'ye ayarlanarak sıcaklık kontrollü tanklarda 3 gün boyunca maserasyona bırakılmıştır. Diğer yandan saplarından %40 oranında ayrılan ve %60 'ı saplarıyla birlikte ezme işlemine alınan üzümlere 25 mg/L düzeyinde SO_2 ilave edilmiş ve 20 ºC'ye ayarlanarak sıcaklık kontrollü tanklarda 3 gün boyunca maserasyona bırakılmıştır. Ardından her iki şekilde üretilmiş mayşe de 20g/hL düzeyinde LALVIN EC1118 (Kanada) *Saccharomyces cerevisiae* mayası ve 10 g/hL düzeyinde DAP (diamonyum fosfat) ilave edilmiş ve etil alkol fermantasyonuna bırakılmıştır. Cibre fermantasyonu toplamda 7 gün sürmüştür ve alkol fermantasyonu süresince sıcaklık sabit olarak 26 ºC'de tutulmuştur. Fermantasyon süresince yoğunluktaki düşme ve sıcaklık takip edilmiştir. Fermantasyon sonunda gerekli yoğunluk kontrolleri ve duyusal kontroller yapıldıktan sonra kendi halinde ayrılan serbest şarap (damla şarabı) alınmış ve denemeler bu serbest şarap üzerinden devam etmiştir. Kalan mayşe pnömatik preste sıkılıp cibresinden ayrılmış ve ikinci kalite şaraba işlenmiştir. Serbest şarap Fransız meşe fıçılara alınmış ve malolaktik fermantasyona bırakılmıştır. Malolaktik fermantasyonun başlatılması için 1 g/hL bakteri *Oenococcus oeni* bakterisi eklenmiştir. Malolaktik

fermantasyon kağıt kromatografisi ile takip edilmiştir. Malolaktik fermantasyon 18°C'de yaklaşık 60 günde tamamlanmıştır. Saplı ve sapsız maserasyonla elde edilen şaraplar 6 ay fıçıda olgunlaştırılmış ve 12. ayda analizler yapılmıştır.

Şırada toplam asit, pH, suda çözünür kurumadde (º Briks), toplam fenolik bileşikleri ve toplam antosiyanin analizleri yapılmıştır. Şaraplarda ise şıralarda yaplan analizlere ek olarak organik asit, şeker, tanen, kurumadde, alkol, uçar asit, organik asit, şeker, serbest ve toplam SO_2 analizleri, renk ölçümleri, HCl indisi, jelatin indisi, renksiz fenol bilekşikleri, antosiyanin bileşikleri, aroma analizleri ve duyusal analizler yapılmıştır. Fenolik bileşikler ve antosiyanin analizleri spektrofotometrik yöntem ve HPLC ile, aroma bileşikleri GC-MS/FID ile duyusal özellikler ise aroma ve lezzet profil analizi ile gerçekleştirilmiştir.

Şarköy yöresinde yetiştirilen Şiraz üzümlerinin suda çözünür kuru madde miktarı 26 ºBriks, toplam asit miktarı tartarik asit cinsinden 5.61 g/L , pH değeri 3.52, toplam fenolik bileşik miktarı gallik asit cinsinden 1210 mg/L, toplam antosiyanin miktarı malvidin-3-glikozit cinsinden 560.204 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Denemelerden elde edilen şaraplarda, saplı maserasyonla üretilenlerde pH 3.70 iken sapsız maserasyonla üretilenlerde 3.83'dür. Saplı maserasyonla üretilen şarapların toplam asit miktarı tartarik asit cinsinden 5.15 g/L iken saplarından ayıklanarak maserasyona bırakılan şaraplarda 4.48 g/L olarak belirlenmiştir. Saplı maserasyonla üretilen şarapların pH'sı sapsıza göre düşük, toplam asit miktarı ise daha yüksek bulunmuştur. Saplı maserasyonla üretilen şarapların hacmen % alkol derecesi %14.72 iken sapsız maserasyonla üretilen şarapların %15 olarak belirlenmiştir. Toplam antosiyanin miktarı saplı maserasyonla üretilmiş şaraplarda malvidin-3-glikozit cinsinden 504.481 mg/L iken sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 452.81 mg/L olarak saptanmış ve saplı uygulama antosiyanin miktarını arttırmıştır. Aynı zamanda antosiyanin bileşiklerinin dağılımı va miktarları da belirlenmiştir. Şiraz şaraplarında toplam 12 adet antosiyanin bileşiği tanımlanmıştır. Sapla birlikte maserasyona tabi tutulan şaraplarda tanımlanan tüm

antosiyanin bileşiklerinde artış görülmüştür. Saplarıyla beraber işlenen şarapta toplam fenolik madde miktarı, tanen miktarı ile şarapların yıllandırma potansiyeli üzerinde etkili olan HCl ve jelatin indisi miktarları sapsız maserasyona göre daha yüksek bulunmuştur. Genel olarak HPLC ile yapılan renksiz fenolik bileşik miktarı sap uygulamasıyla beraber artış göstermiştir. Şarabın fenolik bileşikleri içerisinde önemli bir bileşik olan kateşin miktarı da saplı maserasyon uygulanan şaraplarda önemli düzeyde yüksek bulunmuştur. Bu durumun üzüm sapının bu bileşiklerce zengin olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Sapla birlikte maserasyonla üretilen şaraplarda toplam 56 adet aroma bileşiği (82.40 mg/L) bulunurken sapsız maserasyonla üretilenlerde 60 adet aroma bileşiği (78.45 mg/L) tespit edilmiştir. Saplarıyla beraber işlenen şarapta yüksek alkoller ve 6 karbonlu bileşikler daha yüksek, toplam ester bileşikleri miktarı ise daha düşük bulunmuştur. Sap uygulaması ile beraber yüksek alkoller ve 6 karbonlu bileşiklerde meydana gelen artışın aromayı negatif etkileyecek düzeyde olmadığı sonucuna varılmıştır.

Şarapların duyusal özellikleri 'Lezzet ve Aroma Profili Analizleri' ile değerlendirilmiştir. Duyusal açıdan Şiraz şaraplarının kendine özgü kokuları olan kara biber, böğürtlen, kırmızı meyve, tütsü, vanilya ve yaban mersini kokuları her iki şarap tekniğiyle üretilen şaraplarda da algılanmıştır. Sapla birlikte maserasyona bırakılan şaraplarda kara biber ve baharatımsı kokuların daha baskın olduğu belirlenmiştir. Saplı maserasyonla üretilen şarabın sapsız maserasyonla üretilen şaraba göre daha buruk ve asitliğinin daha yüksek olduğu değerlendirilmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde; Şiraz şaraplarında sapla birlikte maserasyonun şarapların bileşimi üzerinde etkili olduğu şarapların toplam fenolik madde, tanen, antosiyanin, toplam asit, pH, renk ve duyusal özelliklerinde farklılıklara neden olduğu tespit edilmiştir. Duyusal açıdan saplı işlenen şarapların daha buruk, asitli ve baharat algısının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında değerli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr.Turgut CABAROĞLU'na, jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren ve önerilerini sunan hocalarım Sayın Prof.Dr. Hüseyin ERTEN'e ve Sayın Doç.Dr. Adnan BOZDOĞAN'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Üzümlerin temin edilmesi ve şarap üretiminin gerçekleştirilmesini sağlayan MEY Alkollü İçkiler Sanayi ve Ticaret A.Ş'ye ve KAYRA Şarap Fabrikası'na teşekkür ederim. İşletmeyi bana açan, bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen Sayın Özge KAYMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Bunların yanında üzümlerin temininde bana yardımlarını esirgemeyen laboratuar sorumluları Sayın Faize GENEL ve Sayın Şeniz ÖZKAN'a çok teşekkür ederim. Gerek üretimde gerek ise normal hayatımda insani yardımlarını ve güleryüzlerini benden hiç bir zaman esirgemeyen fabrikadaki usta ve çalışanlarına ayrı ayrı teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamda bana yardımcı olan ve yol gösteren Sayın Öğr. Gör. Dr. Merve DARICI'ya çok teşekkür ederim. Tez çalışmamın analizlerinde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Zeynep Dilan ÇELİK ve Ar. Gör. Gamze GÜÇLÜ'ye ve değerli ALKOLAB Sorumlusu Gıda Mühendisi Serap DURAN'a teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim ve tez yazımı boyunca bana destek ve yardımlarını esirgemeyen, sürekli moral ve motivasyon sağlayan değerli arkadaşlarım Ali KORKMAZ, Tuba Eda Arpa ZEMZEMOĞLU, Gülay KOÇ, Marvin GOLDEN'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve bu dönemde desteklerini esirgemeyen aileme ayrıca sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ XII
ŞEKİLLER DİZİNİ XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR XVI
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 3
2.1. Üzüm ve Şarabın Bileşimi 3
2.2. Saplı Maserasyonun Etkisi 6
2.3. Şaraplarda Aroma Maddeleri Ve Saplı Maserasyonun Etkisi 9
2.4. Şaraplarda Fenolik Bileşikler Ve Saplı Maserasyonun Etkisi 13
3. MATERYAL VE METOT 17
3.1. Materyal 17
3.2. Metot 19
3.2.1. Üzümlerin Şaraba İşlenmesi 19
3.2.2. Üzüm ve Şaraplarda Yapılan Genel Analizler 20
3.2.2.1. Şırada Suda Çözünür Kurumadde (%Briks) ve Şarapta Kurumadde Tayini 21
3.2.2.2. Toplam Asit Tayini 21
3.2.2.3. pH Tayini 21
3.2.2.4. Alkol Tayini 21
3.2.2.5. Yoğunluk Tayini 21
3.2.2.6. Uçar Asit Tayini 21
3.2.2.7. Toplam ve Serbest Kükürt Dioksit Tayini 22

3.2.2.8. HPLC Yöntemiyle Organik Asit ve Şeker Tayini 22
3.2.2.9. HCl İndisi Tayini 23
3.2.2.10. Jelatin İndisi Tayini 24
3.2.2.11. İndirgen Şeker Tayini 24
3.2.2.12. Şaraplarda Renk Ölçümleri 24
3.2.2.13. Üzüm ve Şarapta Toplam Fenolik Bileşikleri Tayini 26
3.2.2.14. Üzüm ve Şarapta Toplam Antosiyanin Tayini 26
3.2.2.15. Şarapta Toplam Tanen Analizi 27
3.2.3. Şaraplarda HPLC İle Antosiyanin Bileşiklerinin Tayini 27
3.2.4. Şaraplarda HPLC İle Renksiz Fenolik Bileşiklerinin Tayini 30
3.2.5. Aroma Maddelerinin Analizi 34
3.2.6. Duyusal Analizler 35
3.2.7. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler 37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 39
4.1. Şiraz Üzümlerinin Bileşimi 39
4.2. Saplı Maserasyonun Şiraz Şarabının Genel Bileşimi Üzerine Etkisi 42
4.3. Saplı Maserasyonun Şiraz Şarapların Fenolik Bileşik İçerikleri Üzerine Etkisi 51
4.3.1. Antosiyanin Bileşikleri Üzerine Etkisi 51
4.3.2. Renksiz Fenol Bileşikleri Üzerine Etkisi 55
4.4. Şiraz Şaraplarının Aroma Maddeleri Bileşimi 58
4.4.1. Yüksek Alkoller 59
4.4.2. Esterler 62
4.4.3. Uçucu Asitler 64
4.4.4. Laktonlar 66
4.4.5. Karbonil Bileşikleri 67
4.4.6. Uçucu Fenoller 68
4.4.7. 6C'lu Bileşikler 69
4.4.8. Şiraz Şaraplarının Duyusal Özellikleri 70

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 73
KAYYNAKÇA 75
ÖZGEÇMİŞ 83
EKLER 84

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 2.1. Şiraz Şarabının Bileşimi 6
Çizelge 2.2. Üzüm Sapının Kimyasal Bileşimi 7
Çizelge 2.3. Toplam Monomerlerin Üzüm Kısımlarında Dağılımı 16
Çizelge 3.1. Çalışmanın Yapıldığı Bölge Olan Tekirdağ/Şarköy'e Ait 2018 Yılı Vejetasyon Dönemi İklim Verileri 19
Çizelge 3.2. Analizde Kullanılan Şekerlerin ve Organik Asitlerin Genel Verileri ve Kalibrasyon Denklemleri 23
Çizelge 3.3. HPLC'nin Çalışma Koşulları 28
Çizelge 3.4. HPLC'de Kullanılan Elüsyon Sistem 28
Çizelge 3.5. Antosiyanin Standartlarına Ait Çıkış Süreleri ve Maksimum Absorpsiyon Dalga Boyları 29
Çizelge 3.6. HPLC'nin Çalışma Koşulları 31
Çizelge 3.7. HPLC'de kullanılan elüsyon sistemi 31
Çizelge 3.8. Fenolik Standartlara Ait Çıkış Süreleri ve Maksimum Absorpsiyon Dalga Boyları 32
Çizelge 4.1. Şiraz Üzümlerinin Genel Bileşimi 39
Çizelge 4.2. Saplı Maserasyonun Şiraz Şaraplarının Genel Bileşimi Üzerine Etkisi 43
Çizelge 4.3. Şiraz Şaraplarında Renk ve Fenolik Madde Sonuçları 47
Çizelge 4.4. Saplı Maserasyonla Üretilen Şaraplardaki Antosiyanin Miktarları ve Bileşimi 53
Çizelge 4.5. Saplı Maserasyonun Şiraz Şaraplarının Renksiz Fenolik Bileşikleri Miktarları Üzerine Etkisi 56
Çizelge 4.6. Saplı ve Sapsız Maserasyonla Üretilen Şiraz Şaraplarının Toplam Aroma Maddeleri Miktarı 59
Çizelge 4.7. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Yüksek Alkoller ve Miktarları (µg/L) 60

Çizelge 4.8. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Ester Bileşikleri ve Miktarları (µg/L) 62
Çizelge 4.9. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Uçucu Asitler ve Miktarları (µg/L) 64
Çizelge 4.10. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Lakton Bileşikleri ve Miktarları (µg/L) 66
Çizelge 4.11. Şiraz şaraplarında Tanımlanan Karbonil Bileşikleri ve Miktarları(µg/L) 67
Çizelge 4.12. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Uçucu Fenoller ve Miktarları (µg/L) 68
Çizelge 4.13. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan 6C'lu Bileşikler ve Miktarları (µg/L) 70

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. Şarköy Yöresine Ait Bağın Uydu Görüntüsü 18
Şekil 3.2. Şiraz Üzümü (Şarköy bağı) 18
Şekil 3.3. Antosiyanin Standart Karışımının 520 nm'deki Kromatogramı 29
Şekil 3.4. Fenolik Standartların 100 ppm'lik Çözeltilerin 280 nm'deki Kromatogramı 32
Şekil 3.5. Fenolik Standartların 100 ppm'lik Çözeltilerin 320 nm'deki Kromatogramı 33
Şekil 3.6. Fenolik Standartların 100 ppm 'lik çözeltilerin 360 nm'deki kromatogramı 33
Şekil 3.7. Lezzet Profil Analiz Formu 36
Şekil 3.8. Aroma Profil Analiz Formu 37
Şekil 4.1. Saplı Masearsyonla Üretilen Şaraplarda Belirlenen Antosiyaninlerinin Kromatogramı 52
Şekil 4.2. Sapsız Maserasyonla Üretilen Şaraplarda Belirlenen Antosiyaninlerinin Kromatogramı 52
Şekil 4.3. Şiraz Şaraplarının Aroma Profili 71
Şekil 4.4. Şiraz Şaraplarının Lezzet Profili 72

SİMGELER VE KISALTMALAR

%	: Yüzde
°C	: Derece Celsius
SÇKM	: Suda Çözünür Kurumadde
6C'lu Bileşik	: 6 Karbonlu Bileşik
Dk	: Dakika
g	: Gram
GC	: Gaz Kromatografisi
GC-FID	: Gaz Kromatografisi-Alev İyonlaşma Dedektörü
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
kg	: Kilogram
L	: Litre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
NaOH	: Sodyum Hidroksit
nm	: Nanometre
µg	: Mikrogram
µl	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
mEq	: MilieEkivalan

1. GİRİŞ

Şiraz, Vitis vinifera ailesine mensup olup ünlü Fransız üzüm çeşitlerinden birisidir. Bu çeşit Fransa'da ''Syrah'' ya da "Sirah" dünyanın diğer bağcı ülkelerinde ''Shiraz'', Türkiye'de ise ''Şiraz'' olarak bilinir. Güney Fransa'ya 700 yıl önce Asya'dan getirilmiştir. Şiraz genellikle Fransa'nın ''Rhone'' bölgesinde yetiştirilmektedir. Dünya'nın en ünlü ve pahalı Şiraz şarapları ''Kuzey Rhone'' vadisinde ''Hermitage'' apelasyonunda 345 dönümlük bir alanda üretilir. Fransa dışında başta Amerika ve Avustralya, İtalya, İspanya olmak üzere Dünya'nın birçok bağcı ülkesinde Şiraz şaraplık çeşit olarak üretilir (Vine ve ark.,2002).

Kökeninin İran olduğu düşünülen Şiraz üzümü Türkiye'de Ege, Trakya ve Antalya'nın Elmalı ilçesinde yetiştirilmektedir. Özellikle Denizli'nin Güney ilçesinde ve Tekirdağ'da yetiştirilen üzümler dikkate değer şaraplar vermektedir. Şiraz üzümü Akdeniz ve yarı tropik iklimde, killi toprakça zengin, yoğun yağış istemeyen bölgelerde yetişmeye elverişli bir türdür.

Şarabın kalite özelliklerini, öncelikle üzüm çeşidi, üzümün yetiştiği bölgenin iklim ve toprak özellikleri, şaraba işlenen üzümün bileşimi olmak üzere, şarap yapımında kullanılan işlemler ve olgunlaştırma koşulları belirlemektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000; Jackson, 2000). Şarabın bileşimi açısından, kaliteyi etkileyen en önemli faktörler asitlik, alkol derecesi, fenolik bileşikler ve aroma maddeleridir.

Şarapların kalitesini oluşturan ve duyusal özelliklerini belirleyen en önemli sayılabilecek olanı aroma maddeleridir. Şaraplarda bulunan aroma maddeleri kimyasal yapısı açısından; esterler, yüksek alkoller, asitler, terpen bileşikleri, laktonlar, karbonil bileşikleri, asetaller, karbonil bileşikleri, uçucu fenoller, uçucu kükürtlü bileşikler ve uçucu azotlu bileşiklerdir. Şaraplarda bulunan aroma maddelerini kaynaklarına göre dört ana grupta toplamak mümkündür. Bu aroma maddeleri; üzümden kaynaklanan çeşit aroması, şarabın işlenmesi sırasında uygulanan teknolojik işlemlerden oluşan aroma maddeleri, fermantasyon sırasında

oluşan aroma maddeleri ve olgunlaştırma sırasında meydana gelen olgunluk aromasıdır (Cabaroğlu ve ark., 1997).

Şaraplarda kalite kavramını oluşturan bir diğer öge de fenol bileşikleridir. Fenol bileşikleri siyah üzümlerde ve bu siyah üzümlerden elde edilen kırmızı şarapların renklerini ve duyusal özelliklerini belirleyen önemli bir unsurdur. Fenol bileşikleri üzümde kabukta, meyve etinde ve çekirdekte bulunmaktadır. Fenol bileşikleri arasında antosiyaninler ve renksiz fenol bileşikleri belirleyici özellik taşımaktadır. Geleneksel kırmızı şarap üretiminde üzümün katı kısımlarında bulunan fenolik bileşikler cibre fermantasyonu sırasında çözünerek şaraba karakteristik yapısını kazandırmakta rol oynamaktadır. Cibre fermantasyonu sırasında antosiyaninler ve renksiz fenol maddeleri (tanenler ve fenol asitleri) şaraba geçiş yaparlar ve şarabın dinlendirilme aşamasında birçok kimyasal ve fiziksel değişikliğe uğrarlar (Kelebek, 2009).

Şarap kalitesi üzerinde çeşit kadar önemli olan diğer bir faktör de işleme tekniğidir. Kırmızı şarap üretiminde maserasyon koşulları kalite üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Geleneksel kırmızı şarap üretiminde siyah üzümler sapları ayrıldıktan sonra ezilir ve kabuklarıyla beraber 25-30 ºC'de 3-5 gün cibre fermantasyonuna bırakılır. Ancak son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle beraber bazı çeşitler için saplarla birlikte maserasyon uygulamalarına rastlanmaktadır. Bu uygulamanın daha tanenli ve gövdeli şaraplar verdiği belirtilmektedir. Sapla birlikte maserasyon organoleptik karakterleri geliştirip, renk stabilitesini koruyan, fenolik ve tanen açısından zayıf olan şaraplar için kullanılan bir tekniktir. Sap varlığında maserasyon, proantosiyanidinleri doğal olarak zenginleştirirken, şarabın gövde yapısını da geliştirmektedir (Basile ve ark., 2017).

Bu çalışmanın amacı; Marmara bölgesinin Şarköy yöresinde yetiştirilen Şiraz üzümlerinin saplı maserasyon ve normal (sapsız) maserasyona tabi tutularak şaraba işlenmesi sonucu elde edilen şaraplardaki fenolik ve aroma bileşimini belirlemek ve proses farkının bileşim ve duyusal özellikler üzerindeki etkisini ortaya koymaktır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Üzüm ve Şarabın Bileşimi

Üzüm, Dünya'da en çok üretilen meyve olmakla beraber bu üretimin yaklaşık olarak yarısı şaraba işlenmektedir. 2016 istatistiklerine göre Dünya'da genel olarak bağcılık yapılan 7,5 milyon hektar bağcılık alanı bulunmakta ve bu alanda 73,5 milyon ton üzüm üretilmektedir. Dünya genelinde üretilen üzümlerin %53,9'u şarap ve üzüm suyuna işlenmek üzere preslenmekte, %46'sı ise sıkılmadan sofralık ve kurutmalık olarak değerlendirilmektedir. Ülkemizde ise 4,1 milyon ton üzüm üretilmekte olup bu üzümlerin %51'i sofralık olarak % 42'si kuru üzüm, %2,5'i şaraplık ve geri kalan kısmı ise pekmez, sirke, üzüm suyu ve şıra olarak tüketilmektedir (Cabaroğlu, 2018).

Üzümün cins adı botanik biliminde *vitis* olmakla birlikte asma olarak isimlendirilen bitkinin meyve kısmını oluşturmaktadır. Bütün tanınmış şarapların tür ismi, *Vitis Vinifera* L.'dir. Üzüm salkımlardan oluşan taneli bir meyve türüdür. Sap ve çöpler salkımın iskeletini oluştururken taneler de çöplere bağlıdır. Üzüm tanesi ise fiziksel olarak kabuk, pulp ve çekirdekten meydana gelmektedir. Ayrıca yaş üzüm şırasında %7 0-80 oranında su ve birçok suda çözünmüş kuru madde bulunmaktadır (Cabaroğlu ve ark., 2020).

Bileşim özelliklerine göre üzüm çeşitleri, sofralık, kurutmalık ve şaraplık olarak sınıflara ayrılmaktadır. Her çeşit üzümden şarap yapılabilmekle birlikte kaliteli şarap üretmenin ön koşulu şaraplık üzüm çeşitlerini kullanarak şarap üretmektir. Dünya'da birçok şaraplık üzüm çeşidi yetiştirilmektedir. Bunlardan şarap kalitesi açısından en yaygın üretilen kırmızı üzüm çeşitleri Cabarnet Sauvignon, Şiraz, Pinot Noir, Merlot iken en yaygın önemli beyaz üzüm çeşitleri ise; Chardonnay, Sauvignon Blanc, Riesling ve Semillon'dur (Cabaroğlu ve ark., 2020).

Üzüm ve şarabın kimyasal yapısını, su, şekerler, pektin, ve polisakkaritler, alkoller, asitler, fenoller ve fenol türevleri, aldehit ve ketonlar, asetaller, esterler,

laktonlar ve oksijenli türevleri, terpenler ve türevleri, nitrojen içerikli bileşikler, sülfür içerikli bileşikler, hidrokarbonlar ve türevleri, makromoleküller, çözünmüş gazlar, vitaminler ve mineraller oluşturmaktadır .Suda çözünür kuru madde ise çok sayıda organik ve inorganik madde içermektedir (Jackson, 2020).

Üzüm ve şarapta bulunan temel organik asit bileşikleri, tartarik asit, malik asit, sitrik asit, süksinik asit, laktik asit ve ikincil derecede asetik asit ve pürivik asit gibi diğer asitlerdir. Tartarik, malik ve sitrik asit üzüm kaynaklı asitler iken, laktik, süksinik ve diğer asitler çoğunlukla mikrobiyal kaynaklı olup fermantasyon sırasında ortaya çıkmaktadır (Morata, 2019).

Şekerler basit karbonhidrat bileşikleri olmakla birlikte birçok hidroksil ve karbonil grupları içermektedir. Şekerler çeşitli şekillerde birbirine bağlanarak nişasta, selüloz, hemiselüloz, pektin ve gamları meydana getirmelerinin yanı sıra diğer lakton ve antosiyanidin gibi bileşiklerle bağlanarak glikozit yapıları oluştururlar. Üzümdeki temel şeker bileşikleri glikoz ve fruktoz formundaki heksozlardır. Pentoz gibi diğer bileşikler de çok az miktarlarda üzümde bulunabilmektedir. Disakkarit olan sükroz bileşiği nadiren üzümlerde bulunmakla birlikte *Vitis vinifera* haricindeki çeşitler %10'a varan oranlarda bulunabilir. Sükroz bileşiği ister doğal yollarla isterse de sonradan eklenerek olsun fermantasyon sırasında hızla glikoz ve fruktoza dönüşmektedir (Jackson, 2020).

Mineral maddeler bitkiler de dahil birçok canlı organizma için besin maddesidir. Şarapta bulunan ana mineral bileşiği Potasyum olmakla birlikte Sodyum, Bakır, Kalsiyum, Magnezyum, Alüminyum, Manganez ve Çinko tuzları da şaraplarda bulunurlar (Waterhouse, 2016).

Şiraz, Merlot, Cabernet Sauvignon, Pinot Noir, Sauvignon Blanc ve Chardonnay ile birlikte dünyanın en iyi altı üzüm çeşidinden birisidir. Şiraz dikim alanı 1980'lerin başında 10000 hektar iken 2004-2005 yıllarına gelindiğinde 240000 hektarı aşmıştır. Dünya üzerinde Şiraz üzümünün %50'sini Fransa yetiştirirken, %25'ini Avustralya, Arjantin, Güney Amerika, Şili, Kaliforniya, Amerika, İtalya, Yeni Zellanda, İspanya, İsviçre ve geri kalan üretimi de diğer

küçük ölçekli üretim yapan ülkeler üretmektedir. Şiraz özellikle Avustralya'da üretilen ünlü bir üzüm çeşididir ve toplam işlenen kırmızı üzümlerin %51.4'ünü oluştururken kırmızı şarap üretimi içinde 1.6 milyon tonluk miktarıyla %25.8 'ini oluşturmaktadır. Şiraz şarapları yetiştirildiği bölgeye bağlı olarak, çilek, erik, çikolata, meyan kökü gibi çeşitlenebilir aroma özelliğine sahiptir. Avustralya'da üretilen Şiraz üzümlerinden elde edilen şarapların biber ve baharat aromalarının baskın olduğu gözlemlenmiştir (Shelmammer ve Qian, 2012).

Fransızca ismi "Syrah" olan Şiraz üzümleri özellikle Fransa'da Rhone bölgesinde etkin bir güce sahiptir. Cabarnet şarapları gibi yoğunluk, derinlik ve yaşlanma kapasitesi bulunmakla birlikte üzüm taneleri küçük ,kalın ve koyu bir meyve zarına sahiptir. Ayrıca Cabarnet üzümleri gibi olgunlaşması için bol güneşe ihtiyacı vardır. Şiraz'ın kendine özgü baharatlı kokusu, mavi tonlardaki rengi ve koruyucu nitelikteki tanenleri onu soluk renkteki ya da yumuşak içimli şaraplara eklenerek tüketimine olanak sağlamaktadır. Soğuk bölgelerde yetişen ve buna bağlı az olgunlaşmış üzümlerden elde edilen şaraplarda yeşil biber turşusu aroması görülmesi mümkün iken güneş ışığının fazla olduğu bölgelerden üretilenlerde yoğun bir karabiber aroması algılanmaktadır. Fakat çok yüksek olgunluk seviyelerinde bu aromalar belirginliğini yitirmeye başlamaktadır (Old, 2014).

Şiraz üzümü mavi-siyah bir renk ve yoğun aroma içeriğine sahip olmasına rağmen meyve kabuğundaki tanen miktarı düşüktür. Fakat yetiştirildiği bölgeye göre aroma va tanen içeriği değişmektedir. Örneğin; Kuzey Rhone bölgesinde yetişmiş üzümlerden elde edilen şaraplar tanenli ve yoğun biber aromasına sahiptir. Şiraz üzümünün Fransa'nın güney bölgesinden ortaya çıktığı belirtilmekle birlikte Avustralya, Şili, Amerika, Güney Afrika, İspanya ve Kanada'da yaygın olarak üretilmektedir (Old, 2014).

Şiraz üzümü hafif gümüşi puslu siyah bir renge sahiptir. Şekil olarak kısa ve salkımlarının şekli dallı-silindirik yapıda ve çam kozalağı şeklinde olup ülkemizde Ege ve Güneydoğu Anadolu bölgeleri için önerilebilecek bir çeşit olduğu ifade edilmiştir (Çelik, 2006).

İncesesli (2003), yaptığı bir çalışmada Pozantı (Adana) koşullarında yetiştirirlen siyah "Carignan" ve "Şiraz" üzümlerinin şaraplık değerleri üzerine etkisini araştırmış ve Pozantı koşullarında üretilen şarabın bileşimini belirlemiştir (Çizelge 2.1.)

Çizelge 2.1. Şiraz Şarabının Bileşimi (İncesesli,2003)

Şiraz Şarabının Bileşimi			
Yoğunluk (20 /20ºC)	0.9916	Top. Fenolik Bil. (mg/L)**	2650
Alkol %(h/h)	12.87	Tanen (g/L)	2.7
Kurumadde (g/L)	24.6	Serbest SO_2 (mg/L)	8.0
Toplam Asit (g/L)*	8.0	Toplam SO_2 (mg/L)	52.0
pH	3.12	İndirgen Şeker (g/L)	2.1

*Tartarik asit cinsinden , **Gallik asit cinsinden

2.2. Saplı Maserasyonun Etkisi

Üzüm salkımının sapları, çiçek sapı yani "peduncle" ve bazal sap olarak ve onlardan oluşan filiz ve dalları meydana getirmektedir. En uzun olan kol ana ekseni veya salkımın omurgasını oluşturur. En ince dallar ise bir şişlik veya üzüm tanesinin giriş kısmı ile sonlanır. Bu şişlikler üzümün besin taşınımını sağlayan damar demetleridir. Üzüm sapları olgunlaşma başlangıcı döneminde son büyüklüğüne ulaşır ve olgunlaşma boyunca diğer kısımlar otsu nitelikte iken çiçek sapı yani "peduncle" kısmı odunsu özellikte kalır. Saplar, üzüm salkımının toplam ağırlığının %2'sini oluşturmaktadır (Moreno ve Peinado, 2012).

Üzüm sapının kimyasal bileşimi ise yaprak ve filizlerin içeriğine benzer fakat özellikle polifenol içeriği bakımından zengindir. Düşük şeker içeriğine sahip olmakla birlikte hücre içeriği pH 'sı yüksektir ve mineral yoğunluğu sebebiyle asit tuzları düşük seviyededir. Yaygın inanışın aksine şarap yapımında sapla birlikte maserasyon asitliği yükseltmek yerine düşüşe neden olduğu için pH seviyesinde hafif bir artışa sebep olur. Sapın oluşturduğu kül miktarı kuru ağırlığın %5-6' sını oluşturur ve bu miktarın yaklaşık olarak %50 'si Potasyum tuzudur. Potasyumdan

sonra en fazla sırasıyla Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum, Demir, Bakır, Manganez ve çok daha düşük oranda Çinko katyonları bulunmaktadır. Üzüm sapları özellikle kırmızı üzüm çeşitlerinde olmak üzere fenolik bileşik açısından zengindir ve bu bileşiklerin konsantrasyonu şarap yapımında saplarında eklenmesiyle artmaktadır. Saplarda bulunan polifenol buruk bir tada sahip olmakla birlikte şarap kalitesini düşürücü etkisi bulunmaktadır. Saplar salkım ağırlığının sadece %4.5 'ini oluştururken, bu sapların %26'sını lökoantasiyaninler, %16'sını gallik asit, %9'unu da kafeik asit oluşturmaktadır (Moreno ve Peinado, 2012). (Çizelge 2.2.)

Çizelge 2.2. Üzüm Sapının Kimyasal Bileşimi (Moreno ve Peinado, 2012)

ÜZÜM SAPININ KİMYASAL BİLEŞİMİ (mEq/kg üzüm sapı)	
Şekerler (g/kg)	>10
pH	4.1-4.5
Serbest asitler	60-90
Asit tuzları	102-140
Tartarik asit	30-90
Malik asit	80-150
Sitrik asit	4-10
Total anyon	170-183
Total katyon	160-205
Çözünebilir polifenoller (g/kg)	5.4-15.2

Fenolik bileşikler üzümlerin kabuklarında, çekirdeklerinde ve saplarında dağılmış halde bulunurlar ve fermantasyon sırasında şaraba geçerler. Bu ektraksiyon durumu şarabın fiziksel, kimyasal bileşimini, fizyolojik aktivitesini ve şarap kalitesini etkilemektedir . Bilindik inanışın aksine sapla birlikte maserasyon asitliği düşürerek pH'da hafif bir artışa sebep olmaktadır (Morata, 2019).

Sapla birlikte maserasyon yapıldığında şaraptaki toplam fenol bileşiğinde artış olmasına rağmen renk yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun

sapların odunsu yapısının üzüm kabuğunda bulunan antosiyaninleri adsorbe etmesinden kaynaklandığı ifade edilmektedir. Bu değerlendirme antosiyanin ve tanen içeren bir model solüsyonda hem sapların eklenmesi hem de sap içeren extratların eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. İlkinde tanen içeriği artmış ve renk yoğunluğu azalmıştır. İkincisinde ise, tanen bileşikleri önemli ölçüde artarken renk yoğunluğu yavaşça azalmıştır. Sapla birlikte üretilen şaraplar henüz genç şarap iken renk bakımından düşük seviyede olmasına rağmen yıllandırma sırasında sapsız maserasyonla üretilen eşdeğerlerindeki şaraplarda daha fazla renk kapasitesine ulaştıkları bildirilmiştir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2006).

Suirano ve ark. (2015) yaptıkları bir çalışmada, Primitivo (*Vitis vinifera cv.)* üzümlerinde üç farklı maserasyon uygulamış ve sonuçlarını değerlendirmişlerdir. Bu maserasyonlarda ilki sap ve çöpün tamamı çıkartılarak, ikincisi %75'i ve üçüncüsü ise %50'si ayıklanarak maserayona tabi tutulmuştur. Denemeler sonucunda tamamen sap çöp ayırma işlemi uygulanan şaraplarda hem şarap süzülüp fıçıya alındıktan sonra hem de 12 aylık depolama süresince en yüksek toplam antosiyanin ve momomer seviyesine sahip olunmuştur. %50 ve %75 sap ayıklama işlemi uygulanarak üretilen şaraplarda ise renk yoğunluğu, antosiyanin, tanen ve asetaldehit arasındaki kümelenme sebebiyle zamanla artış göstermiştir. %75 ve %50 sap ayırma işlemi uygulanan şaraplarda başta tanen olmak üzere özellikle tüm fenolik bileşiklerce en zengin şaraplar olduğu gözlemlenmiştir. Flavan miktarları maserasyondaki sap miktraının artışına bağlı olarak paralellik göstermiştir. Özellikle kateşinler ve dimer yapıdaki prosiyanidinlerde artış gözlemlenmiştir. Uygun tanen ve antosiyanin seviyeleri sebebiyle sap eklenerek üretilen şaraplarda asetaldehit ve bu bileşikler arasındaki kümelenme sonucunda 12 aylık depolama boyunca, renk yoğunluğunda artışa ve yıllandırma sırasındaki stabilitesinden sorumlu pigment ve bileşiklerin karmaşık moleküler yapısının gelişimine neden olduğu gözlemlenmiştir.

Spranger ve ark. (2004), yaptıkları bir araştırmada farklı maserasyon teknikleri ve süreleri kullanarak denemeler yapmışlar ve sonucunda en yüksek

antosiyanin seviyesi sapsız maserasyon kullanılarak üretilen şaraplarda gözlemlenmiştir ve onu da sapla birlikte maserasyonla üretilen şaraplar izlemiştir. Ayrıca 21 günlük maserasyon süresine sahip olan saplı fermantasyon uygulanmış şarapların 7 gün maserasyona tabi tutulmuş olanlardan daha az miktarda major antosiyaninlere (malvidin-3-glikozit, peonidin-3-glikozit ve onların kumaril esterleri) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Uzatılmış cibre fermantasyonunun üzüm posası ve mayalar tarafından proantosiyaninlerin emilmesine ve tanenler ile indirgeme veya kümeleşme reaksiyonları oluşturabileceği böylece miktarlarının azalmasına yol açabileceğine işaret edilmiştir. Aynı çalışmada farklı uygulamaların şarapların aroma bileşikleri üzerine etkisi de incelenmiş ve sapla birlikte işlenen şaraplarda 6 karbonlu bileşiklerden olan 1-hexanol bileşiğinin önemli farklılık gösterdiği, en yüksek miktarın 21 gün sapla birlikte maserasyona bırakılan şarapta bulunduğu ve bunu 7 gün sapla maserasyona bırakılan şarabın takip ettiği tespit edilmiştir. Bunun sebebinin de uzun süre üzüm sapıyla maserasyona bırakılmanın bu bileşiğin oluşumunu arttırdığı belirtilmiştir. Duyusal değerlendirmeler sonucunda ise en buruk tadın 21 gün sapla birlikte maserasyona bırakılan şaraplarda bulunduğu belirtilmiştir.

2.3. Şaraplarda Aroma Maddeleri Ve Saplı Maserasyonun Etkisi

Aroma, şarabın karakteristik özelliğini ve kalitesini etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Duyusal özellikler içerisinde aroma, önemli bir yer tutmaktadır. Bu bileşikler genel olarak burun ve ağız yoluyla algılanarak lezzet üzerinde belirleyici rol oynarlar. Aroma maddelerinin en önemli özelliği, çok az miktarlarda dahi duyusal olarak algılanabilmeleri ve kalite üzerinde birincil etkiye sahip olmalarıdır. 800'den fazla aroma bileşiği bulunmasına rağmen sadece birkaç 10 tanesi kokulu bileşiklerdir (Selli ve ark., 2004; Darıcı, 2011).

Şaraplarda, birçok koku veren uçucu bileşik bulunmaktadır. Bu bileşiklerin kaynağını temel olarak 3 ana başlıkta toplamak mümkündür. Bunlar;

1. Üzüm yani meyveden kaynaklı aroma maddeleri
2. Etil alkol ve malolaktik fermantasyon kaynaklı aroma maddeleri
3. Yıllanma ve olgunlaşma sırasında fıçıdan geçebilen aroma maddeleridir (Cabaroğlu ve ark., 2020).

Şaraplarda bulunan aroma maddeleri kimyasal yapısı açısından; esterler, yüksek alkoller, asitler, terpen bileşikleri, laktonlar, karbonil bileşikleri, asetaller, uçucu fenoller, uçucu kükürtlü bileşikler ve uçucu azotlu bileşiklerdir. Şaraplardaki aroma maddelerini kaynaklarına göre dört ana grupta toplamak mümkündür. Bu aroma maddeleri; üzümden kaynaklanan çeşit aroması, şarabın işlenmesi sırasında uygulanan teknolojik işlemlerden oluşan aroma maddeleri, fermantasyon sırasında oluşan aroma maddeleri ve olgunlaştırma sırasında meydana gelen olgunluk aromasıdır (Cabaroğlu ve ark., 1997).

Üzümlerde aroma maddeleri, uçucu ve koku verebilen yapıdaki serbest aroma maddeleri ve uçucu olmayan, kokusuz nitelikte ve bazı bileşiklerin yapısında yer alan öncül aroma veya bağlı aroma maddeleri şeklinde iki farklı formda bulunurlar. Bağlı aroma maddeleri fermantasyon veya olgunlaştırma sırasında uçucu bileşiklere dönüşerek aromaya katkı sağlarlar. Serbest aroma maddelerinden üzümlerde bulunan en yaygın aroma maddeleri terpenler, pirazinler ve aromatik alkollerdir. Bağlı yapıda bulunan aroma maddeleri ise glikozidler, karotenoidler, fenolik asitlerdir. Fermantasyon öncesinde oluşan en önemli aroma bileşikleri 6 karbonlu bileşiklerdir. Bu bileşikler şıra ve şaraplarda otsu kokulardan sorumlu bileşikler olup oksijenli ortamda üzümlere uygulanan sap-çöp ayırma, ezme, sıkma gibi mekanik işlemler sonucu açığa çıkarlar. Özellikle sap ve kabukla temas süresi arttıkça bu bileşiklerin miktarı artar. Fermantasyon sırasında oluşan aroma maddeleri genç şarapların, özellikle az aromatik veya aromatik olmayan üzümlerden elde edilen şarapların kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu bileşiklerden en önemlileri, esterler, yüksek alkoller, uçucu asitler, uçucu fenoller ve karbonil bileşikleridir. Fermantasyon sonrası oluşan aroma bileşikleri şarabın

olgunlaştırılması ve yıllandırması sırasında meydana gelirler. Aroma maddeleri bu aşamada daha karmaşık bileşiklere evrilmiş olur ve böylece şarap meyvemsi aromasını kaybederek tipik bir buke kazanır (Cabaroğlu ve ark., 1997).

Degüstasyonda şaraptaki uçucu organik maddeler, bardağın üst boşluğundan burunla koklamayla algılanan (ortonazal) bileşiklerden ve şarabı içerken "damakta" algılanan (retronazal) aroma bileşiklerinden oluşmaktadır. Bu bileşiklerin kaynağı olarak, birincil (üzümden gelen) aromalar, ikincil (fermantasyon sırasında oluşan) aromalar ve üçüncül (yıllandırma sırasında oluşan) aromalar gösterilmektedir (Clarke ve Bakker, 2004).

Üzümlerde aroma maddeleri büyük oranda üzüm kabuğunda ve altındaki hücrelerde bulunmaktadır. Konsantrasyonları olgunlaşma aşamasında artmaya eğilimlidir. Üzümlerdeki aroma bileşiklerinin miktarlarını birçok faktör etkilemektedir. Üzümlerin yeterli olgunluğa ulaşınca hasat edilmeleri gereklidir. Üzümlerin içeriğinde bulunan aroma maddelerinden en önemli olan gruplar serbest halde bulunan terpenler (seskiterpenler, monoterpernler), norizoprenoidler, pirazinler, aromatik alkoller'dir. Bununla birlikte , üzümde daha sonra aroma oluşturabilen sistein, karotenler, glikozidler, fenoller gibi aroma öncül bileşikleri de önem arz etmektedir. Bu bileşikler fermantasyon sonucu tioller, aldehitler, uçucu fenoller, norizoprenoidler ve esterler gibi aroma bileşiklerinin oluşumunu sağlarlar (Cabaroğlu ve ark., 2020).

Şarapta bulunan temel aroma bileşiklerinden biri olan yüksek alkoller, terim olarak ikiden fazla sayıda karbon içeren alkol bileşikleri olarak tanımlanmaktadır. Bu bileşikler mayaların aminoasit metabolizmasının yan ürünleri olmakla birlikte yaygın olarak bütün alkol fermantasyonu ürünlerinde meydana gelmektedir. Ester bileşikleri doğada olgun meyvelerin ve çiçeklerin aromalarına önemli ölçüde katkı sağlayan bileşiklerdir. Düşük konsantarasyonlarına rağmen esterler, alkol fermantasyonunun karakteristik ürünleridir ve alkollü içecekler için kritik bir aroma bileşiğidir. Şaraplarda ester bileşikleri, üzümlerde çok fazla bulunmamakla birlikte genellikle fermantasyon ve

depolama sırasında oluşurlar. Uçucu fenol bileşikleri özellikle tütsülenmiş gıdaların arzulanabilir özellik kazanmasında önemli aroma maddeleridir. Şaraplarda ise çoğunlukla olgunlaştırma ve depolama sırasında ahşap fıçılardan ektrakte oldukları bilinmektedir (Waterhouse ve ark., 2016). Şaraplarda bulunan asitler içerisinden yağ asitleri şarabın kokusunu etkilemektedir. Miktarları şaraplarda fazla olmakla birlikte diğer asitlerin aksine algılanma eşikleri düşüktür. Bu asitlerden en önemlileri; asetik, bütanoik, hekzanoik, 3-metil bütanoik ve oktanoik asitlerdir. Yağ asiteleri fermantasyon sırasında maya ve bakteriler aracılığıyla sentezlenmektedir (Etievant, 1991). Laktonlar, esterlerin alt grubu olmakla birlikte temel molekülün hidroksil ve karboksil grupları arasındaki esterifikasyon sonucu oluşurlar. Laktonlar üzüm tarafından sentezlenebileceği gibi yıllandırma ve fermantasyon sırasında üretilebilir ya da doğrudan meşeden şaraba geçebilir. Meşe lakton bileşikleri için ek bir kaynak sağlamaktadır. En önemli meşe laktonu β-metil-γ-lakton isomerleridir. Terpenler, birçok meyve, ağaç, yaprak, kök ve tohumlara karakteristik özellik kazandıran önemli bir aromatik gruptur. Birçok şarap aroma maddesinin aksine terpenler öncelikle üzümden elde edilirler. Kabukta toplanmış olmalarına rağmen meyve etinde de sentezlenmeleri olasıdır (Jackson, 2020). Karbonil bileşikleri ise fermantasyon sırasında şekerin mayalar tarafından parçalanmaları sonucu ortaya çıkmaktadırlar. Bu bileşiklerden en temel olanı asetaldehittir. Asetaldehit şaraplardaki toplam aldehit bileşiklerinin %90'ınını meydana getirmektedir. Aldehit ve ketonlar şarap aromasına katkı sağlayan karbonil bileşiklerdir. Bunlardan 2,3-bütanedion 1-4- mg/L arasında şarap aromasına olumlu yönde etkilerken fazla olması istenmeyen tereyağı kokusu verebilmektedir. (E)-2-hekzenal, (Z)-3-hekzenal gibi aldehitler fermantasyon öncesi uygulanan mekanik işlemler sonucu açığa çıkarlar ve fermantasyon başlangıcında bu bileşikler alkole indirgenerek miktarlarında azalma görülür. β-demassenon, β-ionon ve α-ionon gibi keton bileşikleri genellikle ahududu, erik ve menekşe kokularından sorumlu olup algılanma eşikleri oldukça düşüktür (Cabaroğlu ve ark., 1997).

Lezzet açısından bakıldığında şaraplarda en dikkat çekici birincil seskiterpeneoid olan aroma bileşiği "Rotundone" 'dur. Rotundone, karakteristik bir kara biber aromasına ve düşük bir koku algılanma eşiğine (16ng/L) sahiptir ve ilk olarak Topalak (Nut Grass-*Cyperus rotundus*) bitkisinde tanımlanmıştır. Ayrıca beyaz ve kara biberde yüksek konsantrasyonlarda diğer birçok bitkide de düşük konsantrasyonlarda gözlemlenmiştir. Şaraplarda ise ilk olarak Şiraz şaraplarında saptanmıştır ve konsantrasyon seviyesi 145 ng/L düzeyine çıkabildiği tespit edilmiştir. O zamandan beri Cabarnet Sauvignon, Durif, Mourvedre, Vespolina ve Schioppettino gibi şaraplarda Rotundone bileşiğine rastlanmıştır. Ayrıca Gruner Veltliner gibi bazı çeşit beyaz şaraplarda düşük konsantrasyonlarda dahi olsa Rotundone bileşiği bulunabilmektedir (Waterhouse ve ark., 2016)

Rotundone, Şiraz şaraplarında acı notalara katkıda bulunan güçlü bir seskiterpen bileşiği olup soğuk iklimlerde üzüm ve şaraplarda daha yüksek konsantrasyona sahiptir (Katja ve ark., 2019).

2.4. Şaraplarda Fenolik Bileşikler Ve Saplı Maserasyonun Etkisi

Fenolik bileşikler şarap ve üzüm açısından önemli bir yere sahiptir. Özellikle kırmızı şaraplarda renk ve aromadan sorumludurlar. Bu bileşiklerin üzümün çeşitli kısımların kaynaklı olmakla birlikte fermantasyon sırasında meydana gelirler. Üzüm ve şaraplarda bulunan fenolik bileşikler, fenol asitleri, flavonoidler, antosiyaninler ve tanenler olmak üzere 4 grupta toplamak mümkündür. Üzüm ve şarap, fenolik asitlerden temel olarak sinnamik asit ve benzoik asit içerirler. Diğer fenolik asitler ise, koumarin, tirozol, eskulin ve skopolindir. Flavanoidler, değişik oranlarda sarı renk pigmenti içeren iki benzen halkasının bağ yapması ile karakteristik yapı kazanan bileşiklerdir. Flavanonlar, flavonlar ve flavonoller gibi türevleri bulunmaktadır. En yaygın olanı flavonoller olmakla birlikte hem kırmızı hem de beyaz üzümlerdeki sarı pigmentten sorumludurlar. Üzümde bu bileşikler glikozit formda bulunurlar. Şaraplarda ise aglikon formda olup fermantasyon sırasında hidrolize olurlar. Kemferol, mirisetin

ve kuersetin kırmızı şaraplarda bulunan pigmentler iken beyaz şaraplarda ise sadece kaemferol ve kuersetin pigmentleri bulunur. Antosiyaninler ise üzümdeki kırmızı renk maddeleri olmakla beraber genellikle üzümün kabuğunda toplanmışlardır. Glikozit yapıda olanlar antosiyanin olarak adlandırılırken aglikon formundakilere antosiyanidin denmektedir ve glikozit yapı aglikon yapıdan daha kararlıdır. Üzümlerde bulunan en önemli antosiyanin pigmentleri siyanidin, peonidin, delfinidin, petunidin ve malvidindir. Üzümde en çok bulunanı malvidin olmakla birlikte siyah üzümlerde renkten malvidin monoglikozitleri sorumludur. Tanenler, polisakkaritler gibi diğer bitkilerin polimerleri ile proteinler arasında kararlı yapı oluşturabilen maddeler olarak tanımlanırlar. Hidrolize olabilen tanenler, gallotanen ve eljik tanenleri kapsamaktadır. Hidrolize olabilen tanenler üzümde doğal olarak bulunmazlar. Kondanse tanenler ise üzüm ve şarapta daha çok flavan-3-ollerin ve kateşinlerin kompleks polimerleridirler. Temel yapı birimleri kateşin ve epikateşindir. Kondanse tanenler asit ortamında ısıtıldıklarında siyanidin bileşikleri oluşmaktadır ve bu nedenle tanenlere proantosiyanidin veya lökoantosiyanidin denilmektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2006; Kelebek, 2009).

Polifenolik bileşikler esas olarak üzümün kabuğunda, çekirdeğinde ve saplarında bulunmaktadır. Flavanoller (sarı renk pigementi) ve antosiyaninler (kırmızı pigment) temel olarak kabukta bulunurken, diğer flavanoidler, flavan-3-oller, -3,4-dioller (ve az miktarda gliseritleri) polimerleriyle birlikte çekirdek ve sap kısmında meydana gelmektedir. Non-flavanoid yapıdaki fenoller ise üzüm hücrelerinin vakuollerinde bulunmaktadır (Clarke ve Bakker, 2004).

"Tanen" terimi, tarihte hayvan derilerini tabaklama işlemi ile bilinir olmuştur ve bu işlem fenolik bileşiklerin (kolajenler) proteinlerle kararlı kombinasyonlar oluşturması şeklinde meydana gelir. Tanenler temelde hidrolize olabilen ve hidrolize olamayan tanenler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Üzümde ve şarapta bulunan grup hidrolize olamayan yani flavan-3-ol bileşik grubu içeren prosiyanidin yapıdakilerdir. -Oligo ve polimer yapıda tanenler genellikle acılık ve burukluk vermesiyle bilinir ve özellikle kondanse tanenlerde olduğu gibi moleküler

ağırlıkları arttıkça burukluk kapasiteleri de artmaktadır. Hidrolize olabilen tanenler (fıçıdan gelen tanenler) ise ayrı ayrı sınıflandırılabilir. Şeker içeriğiyle birlikte sırasıyla gallik ve elajik asidi temel alarak gallo-tanen ve elajik-tanenleri oluştururlar (Clarke ve Bakker, 2004).

Monomerik yapıdaki falavan-3-ol'lerin, kondanse tanenler üretmek için birleştiği yaygın olarak kabul edilir. Flavan-3-ol monomerleri (kateşinler olarak da bilinirler) burukluk ile bağlantısı bulunan ve şaraplardaki acılıktan sorumlu bileşiklerdir. Şarapta ve üzümde bulunan önemli flavan-3-ol'ler, (+)-kateşin, (-)-epikateşin ve (-)-epikateşin-3-O-gallat bileşikleridir. Proantosiyanidinler ise antosiyanojenler, lökoantosiyanidinler, flavan-3,4-dioller, kondanse taneneler ve tanenler olarak da tanımlanabilen bileşik sınıfıdır. Birçok üzüm ve şarap literatüründe bu bileşiklere tanenler ya da proantosiyanidinler denmektedir (Morata, 2019).

Pascual ve ark. (2016), yaptıkları bir çalışmada Cabarnet Sauvignon şaraplarında sap ve üzüm çekirdeklerinin şarap bileşimine etkisini araştırmışlardır. Bu araştırmada Cabarnet Sauvignon üzümleri %100 ve %300 oranında çekirdekle beraber, %100 oranında sapla birlikte maserasyona bırakılmış ve hem sap hem de çekirdek varlığında flavan-3-ol bileşiklerinde artış görüldüğünü tespit etmiştir. Fakat çekirdek varlığı (+)-kateşin ve (-)-epikateşin bileşiklerinin oluşmasını etkilerken sap varlığı (+)-kateşin ve (+)-gallokateşinlerin salıverilmesini sağlamıştır. Ayrıca sap varlığında prodelfinidinlerin oranında artış görülmüş ve çekirdekler renk yoğunluğunun artışına sebep olurken saplar azalmasına neden olmuştur. Alkol konsantrasyonu sap ya da çekirdek varlığında düşmüş ve pH ise artış göstermiştir. Sonuç olarak sap ve çekirdek varlığında maserasyon sonucu şarabın burukluk ve acılık özelliklerinde artış gözlemlenmiştir.

Sun ve ark. (2001), farklı maserasyon tekniklerinin Tinta Miuda şarapları üzerindeki etkilerini araştıran bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada karbonik maserasyon, sapla birlikte maserasyon ve sapsız maserasyona tabi tutulan şaraplardaki kateşin, antosiyanin ve proantosiyanidin bileşiklerine etkileri

araştırılmıştır. Çalışma sonucunda en yüksek miktarda kateşin, oligomerik ve polimerik proantosiyanin bileşikleri karbonik maserasyonda ortaya çıkmış ve onun ardından en yüksek miktarı sapla birlikte maserasyon sağlamaktadır. Diğer yandan en düşük seviyedeki toplam antosiyanin karbonik maserasyonla üretilen şaraplarda rastlanmıştır. Renk ölçümleri ise saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplar arasında benzerlik göstermiş ve karbonik maserasyonla üretilenlerde düşüş göstermiştir.

Yapılan bir araştırmada taze ağırlıklar baz alınarak (Çizelge 2.3) ortalama proantosiyanidin konsantrasyonları rapor edilmiştir (Morata, 2019).

Çizelge 2.3. Toplam Monomerlerin Üzüm Kısımlarında Dağılımı (Morata, 2019)

	SAP	ÇEKİRDEK	PULP	KABUK
Kateşin ve Epikateşin	-	2-12*	0.2-11.6**	0.1-0.7*
Toplam oligomerler	-	19-43*	0.3-9.6**	0.8-3.5*
Toplam polimerler	28.0-35.8*	45-78*	0.9-90.8**	2-21*

*: mg/g **mg/kg

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Araştırmada materyal olarak kullanılan Şiraz üzümleri Mey Alkollü İçkiler Sanayi A.Ş.'nin kontrolünde Şarköy/Tekirdağ'daki bağlardan temin edilmiştir. Üzümlerde olgunluğun gidişi pH, toplam asit ve briks bakılarak takip edilmiştir. Üzümler 03.09.2018 tarihinde hasat edilmiş ve araştırmada 10 ton üzüm kullanılmıştır.

Bağın Coğrafi Özellikleri: Araştırma amacıyla kullanılan bağ Şarköy 'de bulunmaktadır. Bağın lokasyonu Şekil 3.1.'de verilmiştir. Türkiye'nin Tekirdağ ilinin bir ilçesi olan Şarköy, Tekirdağ'ın güneybatısında, Marmara Denizi kıyısında kurulmuştur. İlçenin toplam arazi varlığı 48.000 hektardır. Bu arazinin 43.000 hektarı (%89,4) tarım arazisi, 5.100 hektarı (%10.6) ise tarım dışı arazidir. Üzümlerin yetiştirildiği bağın denizden yüksekliği 78 metredir. Denizel iklim kuşağında yer alan yörede yazlar sıcak ve kurak, kışlar ılık ve yağışlı olup tipik Akdeniz iklimine sahiptir. Killi ve kireçli bir toprak yapısına sahip olan bağ alanı geleneksel olarak makineyle işlenerek herhangi bir kimyasal kullanılmaksızın çimlerden arındırılmıştır. Bağdaki omcaların yaşı 14'tür. Bağdan alınan üzümlerin ilk hasat yılı 2010'dur. Bağ %7 eğime sahip olup 87 metre rakımdadır. Bağda tek taraflı kordon budaması yapılmıştır. Bağdaki omcaların sıra arası ve sıra üzeri dikim mesafesi 2x1.2 m olmakla birlikte duvar destek sistemi uygulanmıştır. Üzümlerin hasadı el ile yapılmıştır (Şekil 3.2.).

Tekirdağ iline ait iklimsel özelliklerle ilgili 2018 yılı vejetasyon dönemi ortalamaları Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiş ve Çizelge 3.1. 'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Şarköy Yöresine Ait Bağın Uydu Görüntüsü



Şekil 3.2. Şiraz Üzümü (Şarköy bağı)

Çizelge 3.1. Çalışmanın Yapıldığı Bölge Olan Tekirdağ/Şarköy'e Ait 2018 Yılı Vejetasyon Dönemi İklim Verileri

	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Yıllık
Ortalama Minimum Sıcaklık (ºC)	19.8	24.2	24.4	28.3	31.3	25.08	22.2	20.02
Ortalama Maksimum Sıcaklık (ºC)	10.0	15.6	18.3	19.7	21.7	18.1	13.6	12.21
Ortalama Sıcaklık (ºC)	14.8	19.4	23.9	26.1	27.5	22.3	17.2	16.34
Ortalama Nisbi Nem (%)	72.4	75.1	67.6	67.2	63.02	68.1	64.0	68.57
Toplam Yağış Miktarı (mm)	10.1	55.8	54.2	46.7	0.0	49.4	32.2	647.4

3.2. Metot

3.2.1. Üzümlerin Şaraba İşlenmesi

İşletmeye 20'şer kg'lık plastik kasalarda uygun olgunlukta belirtilen yöreden temin edilen Şiraz üzümleri saplı ve sapsız maserasyona tabi tutulmak üzere işletmeye alınmıştır. Üzümler seçme ve ayıklama bandından geçirilerek uygun olmayan üzümler ve yaprak gibi yabancı maddeler ayıklanmıştır. Sağlıklı üzümler 5'er tonluk iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısım sapından ayrılarak, ikinci kısım ise % 40 'ı sapından ayrılarak % 60'ı sapıyla birlikte şaraba işlenmiştir ve bu kısım saplı maserayon olarak isimlendirilmiştir. Birinci kısım üzüm, kontrol olarak alınmış; sap-çöp ayırma düzenli ezme makinasında saplarından ayrılmış ve taneleri patlatılmıştır. Patlatılmış üzümlere 25mg/L düzeyinde SO_2 ilave edilmiştir. Ardından sıcaklığı kontrol edilebilen paslanmaz çelik tanklara alınmış, maya

ilavesinden önce 20º C'de 3 gün ve maya ilavesinden sonra 26 º C'de 4 gün olmak üzere 7 gün cibre fermantasyonuna bırakılmıştır. İkinci kısım saplı maserasyon uygulamasında da aynı prosedür uygulanmıştır. Her iki mayşeye de maserasyonun 3. gününde 20 g/hL düzeyinde LALVİN EC1118 (Kanada) *Saccharomyces cerevisiae* maya suşu ve maya besin maddesi olarak 10 g/hL düzeyinde DAP (Diamonyum fosfat) (Laffort, Fransa) ilave edilmiş ve alkol fermantasyonu 26 º C'de gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon süresince yoğunluktaki düşme ve sıcaklık takip edilmiştir. Her iki uygulamada da (saplı ve sapsız maserasyon) maserasyonun 7. günü sonunda yoğunluk sıfırın altına düşmüş ve cibre fermantasyonuna (maserasyon ve alkol fermantasyonu) son verilmiştir. Cibre fermantasyonundan sonra kendi halinde ayrılan serbest şarap (damla şarabı) alınmış ve denemeler her iki uygulamada da serbest şarap üzerinden devam etmiştir. Kalan mayşeler pnömatik preste sıkılıp cibresinden ayrılmış ve ikinci kalite şaraba işlenmiştir. Saplı ve sapsız maserasyonla elde edilen serbest şaraplar Fransız meşe fıçılara (Tonnellerie Quintessence Bordeaux) alınmış ve malolaktik fermantasyona bırakılmıştır. Malolaktik fermantasyonun başlaması için şaraba 1 g/hL *Oenococcus oeni* bakterisi (450 preAC, Bordeaux-Fransa) ilave edilmiştir. Malolaktik fermantasyon kağıt kromatografisi ile takip edilmiştir. Malolaktik fermantasyon 18°C'de yaklaşık 60 günde tamamlanmıştır. Saplı ve sapsız maserasyonla elde edilen şaraplar 6 ay fıçıda olgunlaştırılmış ve 12. ayda analizler yapılmıştır.

3.2.2. Üzüm ve Şaraplarda Yapılan Genel Analizler

Şırada suda çözünür kurumadde, toplam asit, pH, toplam fenol bileşikleri ve toplam antosiyanin analizleri yapılmıştır. Şaraplarda şıralarda yapılan analizlere ek olarak yoğunluk, kurumadde, indirgen şeker, organik asit ve şekerler, etil alkol, uçar asit, serbest ve toplam SO_2 analizleri, renk ölçümleri, HCL ve jelatin indisi, aroma ve duyusal analizler yapılmıştır.

3.2.2.1. Şırada Suda Çözünür Kurumadde (%Briks) ve Şarapta Kurumadde Tayini

Üzüm şırasında SÇKM refraktometre ile % Briks (20 °C'de) olarak belirlenmiştir. Şarapta kurumadde ise NIR spektroskopisi tekniği ile g/L olarak Anton Paar marka cihaz ile 20 °C'de ölçülmüştür (OIV, 2016).

3.2.2.2. Toplam Asit Tayini

10 ml şıra veya şarap örneği üzerine 10 ml saf su konulacak ve pH'sı 7 oluncaya kadar 0.1 N NaOH ile titre etmek suretiyle belirlenmiştir. Sonuçlar tartarik asit cinsinden litrede gram olarak verilmiştir (OIV, 2016).

3.2.2.3. pH Tayini

Şıra ve şarapların pH'sı doğrudan cam elektrotlu pH-metre kullanılarak ölçülmüştür (OIV, 2016).

3.2.2.4. Alkol Tayini

NIR spektroskopisi tekniği ile % hacmen, Anton Paar marka cihaz ile 20°'de ölçülmüştür (OIV, 2016).

3.2.2.5. Yoğunluk Tayini

Yoğunluk, 20°C'de salınım (osilasyon) tekniği kullanılarak Anton Paar marka dansimetre ile g/cm^3 cinsinden ölçülmüştür (OIV, 2016).

3.2.2.6. Uçar Asit Tayini

Buharlı damıtma sistemi ile 20 ml numuneden elde edilen damıtığın titrasyonu ile yapılmıştır. Titrasyon sonucu sodyum hidroksit ile elde edilen sarfiyat n, iyotla yapılan ilk titrasyonda elde edilen sarfiyat n' ve iyotla yapılan ikinci titrasyonda elde edilen sarfiyat n''olarak alınmış ve aşağıdaki formülle hesaplanıp değer asetik asit cinsinden g/l olarak verilmiştir (OIV, 2016).

Uçar Asit=0,3(n-n'/10-n"/20)

3.2.2.7. Toplam ve Serbest Kükürt Dioksit Tayini

Şaraplarda toplam ve serbest SO_2, taşıyıcı olarak kullanılan azot gazı yardımı ile hidrojen peroksit çözeltisinde toplanmış ve N/100'lük NaOH ile titre edilerek sonuçlar aşağıdaki formüllerle belirlenmiştir (OIV, 2016).

Serbest SO_2 = 32 x n x (mg/L)

Toplam SO_2 = 6.4 x n x (mg/L)

3.2.2.8. HPLC Yöntemiyle Organik Asit ve Şeker Tayini

Bu yöntem sadece şarap numunelerine uygulanmıştır. Şarap numunesi 0.45 µm membran filtreden geçirildikten sonra 20 µL örnek doğrudan Shimadzu marka HPLC'ye enjekte edilmiştir. Üzüm ve şaraplardaki organik asit ve şeker konsantrasyonlarının hesaplanasında dış standart yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla standart çözeltilerden 7 farklı konsantrasyonda (%3- %6.125- %12,5-%25-%75-%100) kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve HPLC'ye enjekte edilmiştir. Elde edilen verilerden kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve bu eğriler kullanılarak örneklerdeki şeker ve organik asit miktarı belirlenmiştir (Rudnitskaya ve ark, 2006).

Organik asitlerin ve şekerlerin analizi, Coregel WA1 Wipe Anaysis (300 X7,8 mm) kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekerlerin analizi için, rekraktif indeks (RID) dedektörü, organik asit analizi için Diode Array (DAD) dedektörü kullanılmıştır. Analizlerde taşıyıcı faz olarak 5 mM'lik sülfirik asit çözeltisi kullanılmıştır. Akış hızı 0.5 ml/dk ve kolon sıcaklığı 50°C olarak ayarlanmştır. Analizler 210 nm dalga boyunda yürütülmüştür (Rudnitskaya ve ark, 2006).

Organik asit ve şeker miktarlarının belirlenmesinde kullanılan standart maddeler, bu maddelere dair genel veriler (molekül ağırlıkları ve formülleri), standartların tutulma zamanları (RT), çalışılan konsantrasyon aralığı ve kullanılan

denklemlerin R^2 değerleri Çizelge 3.2.'de görülmektedir.

Çizelge 3.2. Analizde Kullanılan Şekerlerin ve Organik Asitlerin Genel Verileri ve Kalibrasyon Denklemleri

Standart	Formül	MA (g/mol)	RT	Kons. Aralığı	R^2
Şekerler					
Sakkaroz	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342.3	9.6	3.7-0.1	0.9997
Glikoz	$C_6H_{12}O_6$	180.16	11.2	5.2-0.2	0.9995
Fruktoz	$C_6H_{12}O_6$	180.16	12.3	5.3-0.2	0.9996
Organik Asitler					
Sitrik asit	$C_6H_8O_7$	192.124	9.9	2.2-0.08	0.9992
Tartarik asit	$C_4H_6O_6$	150.087	10.6	5.08-0.15	0.9990
Malik asit	$C_4H_6O_5$	134.09	11.9	5.0-0.15	0.9990
Laktik asit	$C_3H_6O_3$	90.08	15.5	5.5-0.17	0.9991

3.2.2.9. HCl İndisi Tayini

HCl indisi tanenin polimerizasyon derecesi hakkında bilgi verir. Tanenlerin asit ortamında çökmesi prensibine dayanır. Şaraplardaki HCl indisi aralığı 5-40'tır. Bu değerin 25'in üzerinde olması polimer yapılı tanenlerin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Ribereau-Gayon ve ark., 2006).

HCl tayininde, 10 ml şarap örneği üzerine 15 ml HCl (%35) ilave edilmiştir. Elde edilen karışımda 0. saatte (do) ve 7. saatte (d) toplam fenol bileşikleri (OY280) analizleri yapılmış ve aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Ribereau-Gayon ve ark., 2006).

$$\text{HCl İndisi} = ((do-d)/do) \times 100$$

3.2.2.10. Jelatin İndisi Tayini

Jelatin indisi, tanenin protein ile reaksiyon kabiliyeti hakkında bilgi verir. 25 ile 80 arasında değişim göstermektedir. Bu değerin 60'ın üzerinde olması protein ile reaksiyon kabiliyeti yüksek olan ve burukluk veren tanen miktarının yüksek olduğunu gösterir.

Jelatin indisi tayininde, 50 ml şarap üzerine 5 ml jelatin (70 g/l) ilave edilip 3 gün bekletilmiştir ve bu sürenin sonunda tanen tayini yapılmıştır (C). Aynı işlem jelatin yerine su kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Co) ve aşağıdaki formül ile jelatin indisi hesaplanmıştır (Ribereau-Gayon ve ark., 2006).

$$\text{Jelatin İndisi} = ((Co-C)/Co) \times 100$$

3.2.2.11. İndirgen Şeker Tayini

İndirgen şeker tayini Carrez çözeltileri ile rengi giderilen ve durultulan şaraplarda Luff-Schoorl yöntemine göre yapılmıştır (Anon, 2005).

3.2.2.12. Şaraplarda Renk Ölçümleri

Şaraplarda renk ölçümleri için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar; Hunter-lab ve spektrofotometrik yöntemdir.

Şaraplarda L*, a*, b* renk değerleri ölçümü Hunter lab cihazı ile yapılmıştır. L*, a*, b* değerleri 3 boyutlu koordinat sistemi ile verilmektedir. Bu koordinat sisteminde L* parlaklıkla (L*=100) matlık (L*=0) arasındaki farkı tanımlarken, a* yeşille (-a*) kırmızı (+a*) arasındaki farkı ve b* ise maviyle (-b*) sarı (+b*) arasındaki farkı tanımlar. Bu ölçümlere ilave olarak rengi tanımlamak için Croma değeri (C, renk yoğunluğu, $(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$) ve Hue değeri (renk tonu, arctan (b*/a*)) hesaplanmıştır (Kelebek, 2009).

$$C=(a^{*2}+b^{*2})^{½}$$

$$Hue=\arctan(b^*/a^*)$$

Croma değeri (C*) rengin doygunluğu olarak ifade edilmektedir. Bir numunede C* değerindeki artış rengin daha canlı bir hal aldığını göstermektedir. Hue* değeri a* ve b* trigonometrik renk düzleminde numunenin hangi ana renge (kırmızı, sarı, yeşil ya da mavi) yakın olduğunu göstermektedir.

Şaraplarda renk tonu, renk yoğunluğu ve renk bileşimi analizleri spekrofotometre cihazıyla da ölçülmüştür. Şarap örneklerinin, 1mm kalınlığındaki küvetlerde, 420nm ve 520nm ve 620nm'lerde saf suya karşı absorbansları belirlenmiş ve aşağıda verilen formüller ile renk yoğunluğu ve renk tonu belirlenmiştir.

$$\text{Renk Yoğunluğu} = OY_{420} + OY_{520}$$

$$\text{Renk Tonu} = OY_{420} / OY_{520}$$

Şarap örneklerinin, 1mm kalınlığındaki küvetlerde, 420nm ve 520nm ve 620nm'lerde saf suya karşı belirlenen absorbansları kullanılarak aşağıda verilen formüller ile renk bileşimleri belirlenmiştir. % OY 420 sarı, % OY 520 kırmızı ve % OY 620 ise mavi rengin % miktarını belirtmektedir. % dA ise kırmızı şaraplarda rengin parlaklığını gösterir (Kelebek, 2009).

$$\%OY_{420} = \frac{OY420 \times 100}{IC}$$

$$\%OY_{520} = \frac{OY520 \times 100}{IC}$$

$$\%OY_{620} = \frac{OY620 \times 100}{IC}$$

$$\%dA = \left(1 - \frac{OY420 + OY620}{2 \times OY520}\right) \times 100$$

3.2.2.13. Üzüm ve Şarapta Toplam Fenolik Bileşikleri Tayini

Üzümlerde toplam fenolik miktarını belirlemek için öncelikle spektrofotometrik yöntemlerden ITV (Institut Tecnique de la Vigne et du Vin) yönteminde bulunan ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Bu yönteme göre; 100 adet üzüm tanesi alınmış ve 2 dakika süreyle Waring marka karıştırıcıda parçalanmış ve homojenize edilmiştir. Homojenizattan 50 g alınmış ve üzerine 15 ml %95'lik EtOH ile 85 ml % 0.1'lik HCl eklenmiştir. Bir saat karanlıkta bekletilmiş ve bekletilirken her 15 dakikada bir karıştırılmıştır. Bir saat sonunda hazırlanan çözelti filtre kağıdından geçirilmiştir (Rajha ve ark., 2017).

Üzümlerden elde edilen ekstrakta ve şaraplara Folin-Ciocalteu yöntemi uygulanmıştır. Örnekler spektrofotometrede 765 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Absorbansa karşılık gelen toplam fenol bileşikleri miktarı, mg gallik asit/L cinsinden gallik asit kullanılarak çizilen standart grafikten hesaplanmıştır (Ough ve ark., 1988).

3.2.2.14. Üzüm ve Şarapta Toplam Antosiyanin Tayini

Bu kantitatif analizde üzümlerde Rajha ve ark. (2017) tarafından uygulanan ITV (Institut Tecnique de la Vigne et du Vin) metodu uygulanmıştır. 100 üzüm tanesi iki dakika süre ile katıştırıcıda homojen hale getirilmiştir ve bir erlene 50 g tartılmıştır. Daha sonra erlene 15 ml %95'lik etanol (EtOH) ve 85 ml %0.1'lik hidroklorik asit (HCl) eklenmiştir. 1 saat bekletilip her 15 dakikada bir karıştırılmıştır. 1 saat sonunda filtre kağıdından geçirilmiştir. Elde edilen sıvıdan 1 ml alınıp 1:20 oranında %0.1 HCl ile seyreltilmiştir ve 520 nm'de saf suya karşı okuma yapılmıştır. Elde edilen sonuç ile antosiyanin miktarı malvidin-3-glikozit cinsinden aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Antosiyanin (mg/L)} = OD_{520} \times 22.75 \times 20$$

Şaraplarda ise toplam antosiyanin miktarının belirlenmesinde sodyum bisülfit yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, antosiyaninlerin bisülfit iyonuyla birleşerek renklerini kaybetmesi özelliğine dayanır. Renk değişimi spektrofotometre kullanılarak 520 nm dalga boyunda belirlenmiş ve malvidin-3-glikozit cinsinden miktar hesaplanmıştır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2006).

$$\text{Antosiyanin (mg/L)} = (DO_{DW}\text{-}DO_{BİSÜLFİT}) \times 875$$

3.2.2.15. Şarapta Toplam Tanen Analizi

Tanen analizinde, bu bileşikleri oluşturan polimer yapılı flavonollerden oluşan zincirin, asit ortamında sıcaklık etkisiyle ve okside olmasına bağlı olarak siyanidinleri oluşturmasına dayalı yöntem kullanılmıştır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2006). Elde edilen sıvı 1:50 oranında seyreltilmiştir. İki tüpe seyreltilmiş örnekten 4'er ml örnek, 2'şer ml ultra saf su ve 6'şar ml HCl konulmuştur. Tüplerden birisi yarım saat 100°C'de su banyosunda bekletilmiştir. Diğeri ise karanlık ortamda 20°C'de bekletilmiştir. Yarım saat sonunda ısı uygulanan tüp 10 dk buz ile soğutulmuştur. İki tüpe de 1 ml %95'lik EtOH eklenmiş ve 550 nm'de suya karşı okuma yapılmıştır. Tanen miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Tanen (g/L)} = 19{,}33 \times (T_1\text{-}T_2)$$

3.2.3. Şaraplarda HPLC İle Antosiyanin Bileşiklerinin Tayini

Antosiyanin bileşiklerinin tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesinde Agilent 1100 marka HPLC cihazı ve dış standart yöntemi kullanılmıştır. Antosiyaninlerin miktarının belirlenmesi amacıyla delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit standartları kullanılmıştır. Her bir standart için beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanıp HPLC'ye enjekte edilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve elde edilen formüller doğrultusunda hesaplamalar yapılarak bileşiklerin miktarları belirlenmiştir. HPLC'nin çalışma koşulları

(Çizelge 3.3.) ve HPLC'de kullanılan elüsyon sistemi (Çizelge 3.4.) de verilmiştir. Standartlara ait çıkış süreleri (Retention Time) ve maksimum absorbans dalga boyları Çizelge 3.5.'de verilmiştir. Antosiyanin standartlarına ait kromatogram Şekil 3.3.'de verilmiştir. Şarap örnekleri 0.45 µm gözenek çapındaki membran filtreden geçirilmiş ve HPLC'ye doğrudan enjeksiyon yapılmıştır.

Çizelge 3.3 . HPLC'nin Çalışma Koşulları

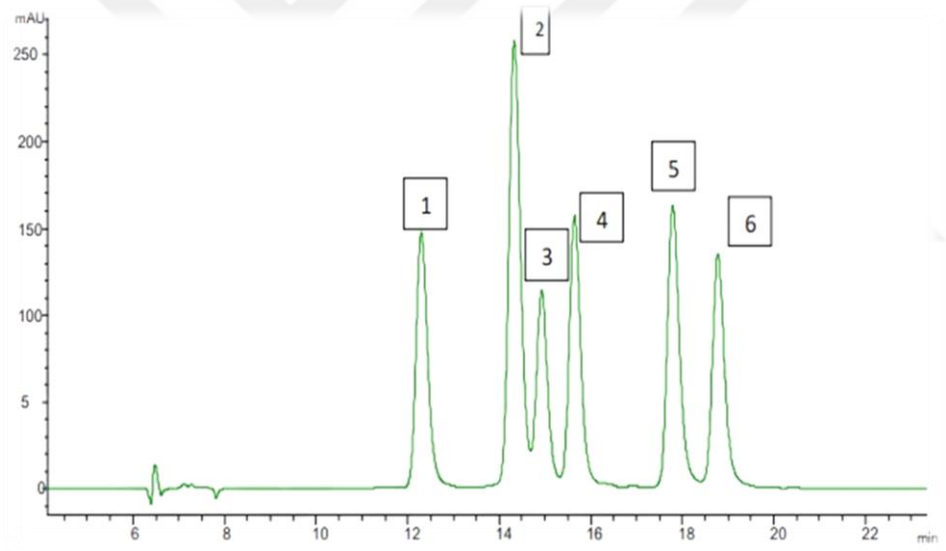
Cihaz	**:** Agilent 1100
Kolon	**:** HiChrom Ultrasphere C18 ODS (250 x 4.6 mm x 5 µ)
Kolon Sıcaklığı	**:** 40ºC
Mobil Faz	**:** gradient akış, A: Su/formik asit /acetonitril (87:10:3/ h:h:h)
	B: Su/formik asit /acetonitril (40:10:50/ h:h:h)
Akış Hızı	**:** 0.8 mL/dak
Dalga Boyu	**:** 520 nm
Dedektör tipi	**:** Diod array dedektör

Çizelge 3.4. HPLC'de Kullanılan Elüsyon Sistem

Süre (Dakika)	% A	% B
0	94	6
15	70	30
30	50	50
35	40	60
41	6	94
50	0	100
55	100	0
60	100	0

Çizelge 3.5. Antosiyanin Standartlarına Ait Çıkış Süreleri ve Maksimum Absorpsiyon Dalga Boyları

Standartın Adı	Çıkış Süresi (dk)	Maksimum absorbsiyon dalga boyu (nm)
Delfinidin-3-glikozit	12.298	520
Siyanidin-3-glikozit	14.327	519
Peonidin-3-glikozit	14.927	517
Pelargonidin-3-glikozit	15.646	525
Petunidin-3-glikozit	17.792	518
Malvidin-3-glikozit	18.778	530



Şekil 3.3. Antosiyanin Standart Karışımının 520 nm'deki Kromatogramı [Delfinidin- glikozit (1); Siyanidin-3-glikozit (2); Peonidin-3 glikozit (3); Pelargonidin-3-glikozit (4); Petunidin-3-glikozit (5); Malvidin-3-glikozit (6)

3.2.4. Şaraplarda HPLC İle Renksiz Fenolik Bileşiklerinin Tayini

Şarap örnekleri HPLC'ye enjekte edilerek fenolik bileşik miktarları ve profilleri belirlenmiştir. Fenolik bileşiklerin belirlenmesi piklerin alıkonma süreleri ve UV spektrumları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Analizler her bir örnek için 3 tekerrürlü olacak şekilde tekrarlanmıştır. Fenolik bileşiklerinin miktarının belirlenmesinde Agilent 1100 marka HPLC kullanılmıştır. Fenolik bileşikleri miktarının belirlenmesi amacıyla gallik asit, protokateşik asit, 4-hidroksibenzoik asit, (+)-kateşin, cis-kaftarik asit, vanilik asit, kafeik asit, sirinjik asit, p-kumarik asit, (-)-epikateşin, trans-ferulik asit, sinapik asit, kumarin, rutin, kuersetin-3-glikoizit, kaemferol-3-glikozit ve mirisetin-3-glikozit standartları kullanılmıştır. Tüm bu bileşikleri içeren 100 mg/L'lik stok çözelti hazırlanmış ve yarı yarıya seyreltme yöntemi kullanılarak altı farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanıp HPLC'ye enjekte edilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve elde edilen formüller doğrultusunda hesaplamalar yapılarak bileşiklerin miktarları belirlenmiştir.

HPLC'nin çalışma koşulları

Fenolik bileşiklerinin belirlenmesi ve miktarlarının hesaplanmasında çift pompalı, diod array dedektörlü, Agilent-1100 marka HPLC cihazıyla yapılmıştır.. Analizlerde kullanılan HPLC'nin çalışma koşulları ve elüsyon sistemi Çizelge 3.6. ve Çizelge 3.7.'de verilmiştir. Fenolik standartlara ait çıkış süreleri ve maksimum absorpsiyon dalga boyları Çizelge 3.8'da verilmiştir. Fenolik standartlara ait kromatogramlar ise Şekil 3.4., Şekl 3.5. ve Şekil 3.6.'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. HPLC'nin Çalışma Koşulları

Cihaz	:Agilent 1100
Kolon	:Beckman Ultrasphere C18 ODS (250 x 4.6 mm x 5µ)
Kolon sıcaklığı	:25 º C
Mobil Faz	gradient akış, A:Su/formik asit (95:5 / h:h)
	B: Acenotril/formik asit / (95:5 h/h)
Akış Hızı	:1 mL/dak
Dalga Boyu	:280 nm, 320 nm ve 360 nm
Dedektör Tipi	:Diod arrey dedektör

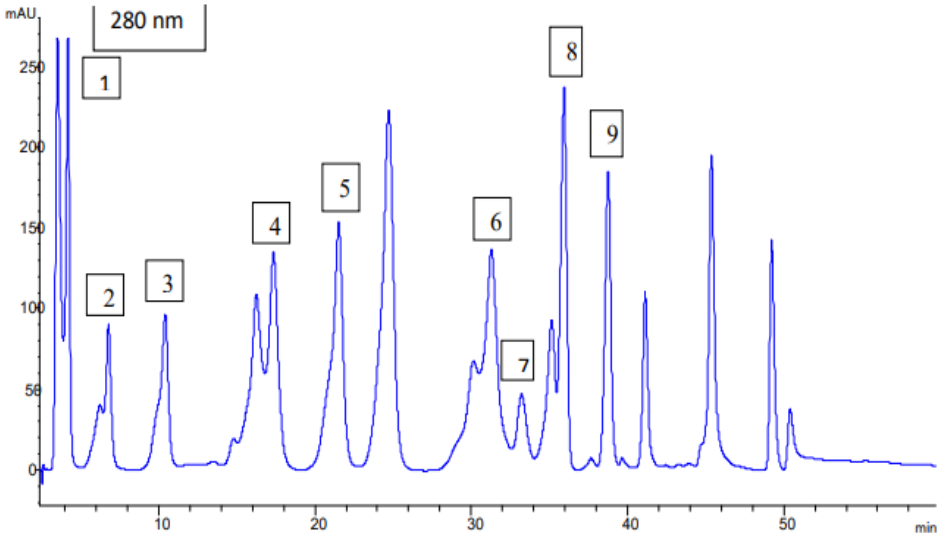
HPLC'de kullanılan elüsyon sistemi

Çizelge 3.7. HPLC'de kullanılan elüsyon sistemi

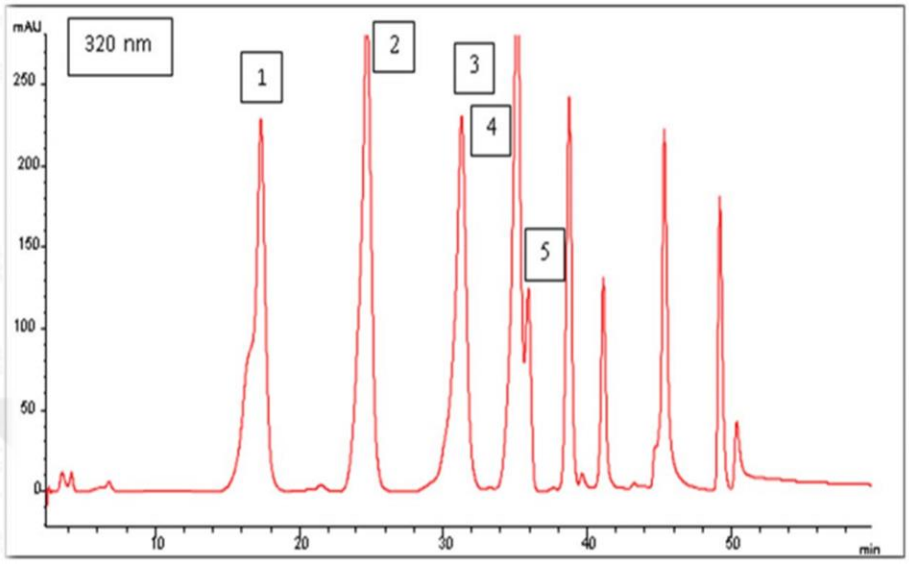
Süre (Dakika)	% A	% B
0	100	0
10	97	3
30	90	10
45	55	45
60	75	25
61	0	100
66	0	100
67	100	0
69	100	0

Çizelge 3.8. Fenolik Standartlara Ait Çıkış Süreleri ve Maksimum Absorpsiyon Dalga Boyları

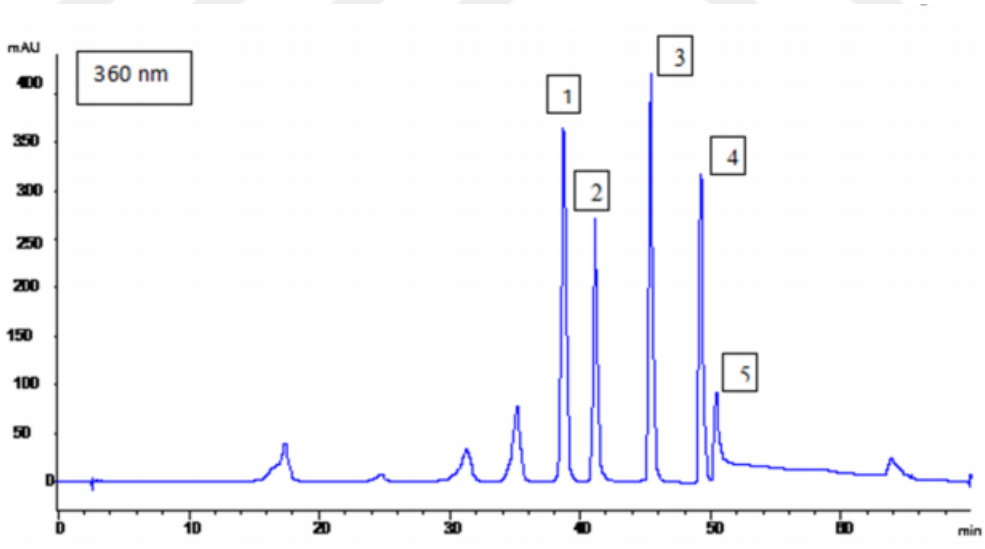
Standartın Adı	Çıkış Süresi (dk)	Maksimum absorbsiyon dalga boyu (nm)
Gallik asit	3.558	274
Pratokateşik asit	6.773	250
4-OH-Benzoik asit	10.470	246
(+)-Kateşin	17.506	280
cis-Kaftarik asit	17.507	325
Vanilik asit	21.718	276
Kafeik asit	24.905	315
p-Kumarik asit	31.489	330
Sirinjik asit	31.494	326
Taxifolin	33.412	280
trans-Ferulik asit	35.282	325
Sinapik asit	36.096	324
(-)-Epikateşin	36.102	280
Rutin	38.807	360
Kumarin	38.808	360
Kuersetin-3-glikozit	41.187	365
Kaemferol	45.409	365
Mirisetin	49.221	365
Isorhamnetin	50.361	365



Şekil 3.4. Fenolik Standartların 100 ppm'lik Çözeltilerin 280 nm'deki Kromatogramı [Gallik asit (1); Protokateşik asit (2): 4-OH-Benzoik asit (3): (+)-Kateşin (4): Vanilik asit (5): Sirinjik asit (6): Taxifolin (7): (-)-Epikateşin (8): Kumarin (9)



Şekil 3.5. Fenolik Standartların 100 ppm'lik Çözeltilerin 320 nm'deki Kromatogramı [cis-Kaftarik asit (1): Kafeik asit (2): p-Kumarik asit (3): trans-Ferulik asit (4): Sinapik asit (5)]



Şekil 3.6. Fenolik Standartların 100 ppm 'lik çözeltilerin 360 nm'deki kromatogramı [Rutin (1): Kuersetin-3-glikozit (2): Kaemferol (3): Mirisetin (4): Isorhamnetin (5)]

3.2.5. Aroma Maddelerinin Analizi

Sıvı Sıvı Aroma Ekstraksiyonu : Aroma maddelerinin ekstraksiyonunda sıvı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Şaraptaki aroma maddeleri, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle, ekstraksiyon için 100 ml şarap örneği kullanılarak ekstrakte edilmiştir. 100 ml'lik örnek erlene alınmıştır ve sırasıyla 50 ml diklorometan ve 15 µL iç standart (4-nonanol) şaraba eklenmiştir. Erlende bulunan karışım içerisine manyetik karıştırıcı atılarak 30 dk boyunca 4-5°C'de azot gazı altında ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra 9000 rpm 4°C'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra, ayırma hunisi ile faz ayrımı yapılmıştır. Alttaki faz alınmıştır. Hunilerin içerisine cam yünü konulmuştur. Üzerine susuz sodyum sülfat eklenmiştir ve biraz diklorometan eklenmiştir. Örnek konsantrasyon balonuna süzülmüştür. Konsantrasyon balonu içine kaynatma taşı atılarak önceden ayarlanan su banyosuna (50 °C) yerleştirilmiştir. Yaklaşık 5-6 ml kalana kadar konsantre edilmiştir. Daha sonra cam pastör pipeti ile daha küçük konsantrasyon balonuna alınarak doğrudan sıcak su banyosuna konulmuştur. 2 ml kalana kadar konsantre edilmiştir. Buradan doğrudan viale alınmıştır. Konsantre halde elde edilen sıvı doğrudan GC ve GC-MS'e enjekte edilerek aroma maddeleri belirlenmiştir (Schneider ve ark., 2001).

GC-FID ve GC-MS koşulları: Aroma maddelerinin miktarı ve tanımlanması "Agilent 6890N" marka gaz kromatografisi ve buna bağlı "Agilent 5975B VL MSD" kütle spektrometresinde eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Miktar tayininde, alev iyonlaşma dedektörlü (FID) gaz kromatografisi kullanılmıştır. Aroma maddelerinin ayrımı CP-WAX 57CB kapiler kolon (60 m x0.25 mm x 0.4 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjektör sıcaklığı 220 °C, dedektör sıcaklığı 250 °C, kolon sıcaklığı, 60°C'de 3 dakika beklemeden sonra, dakikada 2°C artarak 220 °C ye ve daha sonra dakikada 3°C artarak 245°C ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 20 dakika sabit kalacak şekilde programlanmıştır. Cihaza enjekte edilen miktar 3 µl'dir. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Helyumun akış hızı 1.5 ml/dakika olarak ayarlanmıştır. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları 250°C olarak ayarlanmıştır.

Aroma maddelerinin tanımlanmasında; Yukarıda belirtilen gaz kromatografisine bağlı "Agilent 5975B VL MSD" marka kütle spektrometresi kullanılmıştır. Enjektör tipi ve sıcaklık programı gaz kromatografisi ile aynı koşulları taşımaktadır. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyumun hızı 1.5 ml/dk'dır. Kütle spektrometresinin iyonlaşma enerjisi 70 eV, iyon kaynağı sıcaklığı 250°C, kuadrupol sıcaklığı 120°C tutularak, 1 saniye aralıklarla 29-350 kütle/yük (m/e) arasında tarama yapılmıştır. Piklerin tanısı, standardı bulunan bileşikler için standart çözelti enjekte edilerek, standardı olmayan bileşikler için kütle spektrumunun bilgisayar hafızasındaki kütle spektrumu ile karşılaştırılması yoluyla yapılmıştır. Piklerin tanısı için Nist 2011 ve Wiley 2011 kütüphaneleri kullanılmıştır. Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin konsantrasyonları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır.

Aroma maddelerinin miktarlarının hesaplanması: Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin miktarlarını hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.

Hesaplamada her bir bileşiğin cevap faktörü dikkate alınmıştır.

Ci = (Ai /Ast) x Cst x RF x HF

Ci : Bileşiğin konsantrasyonu

Ai : Bileşiğin pik alanı

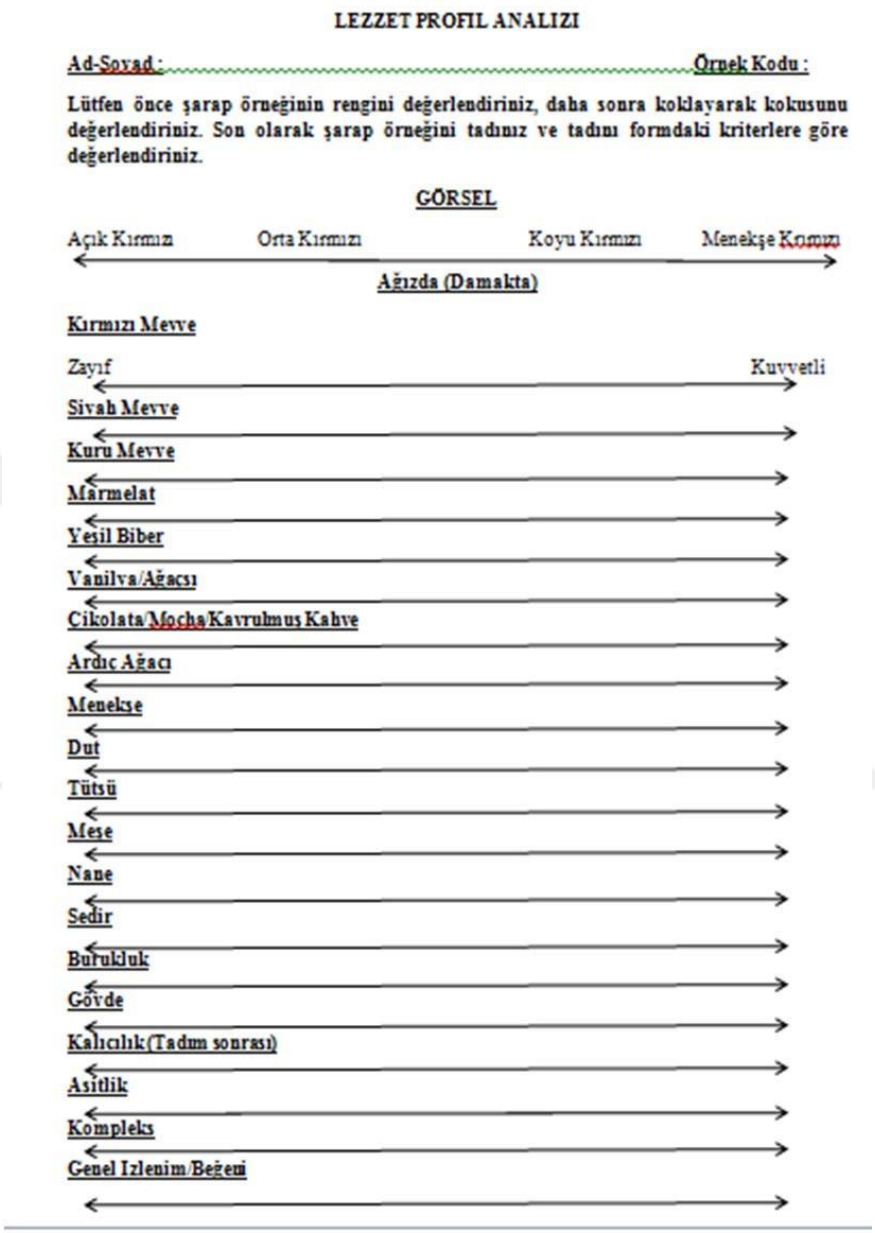
Ast : İç standartın pik alanı

Cst : İç standartın konsantrasyonu (40 µg/l00 ml) RF : Cevap faktörü

HF : Hesaplama faktörü (örnek miktarının kg'a çevrilmesi için faktör: 10)

3.2.6. Duyusal Analizler

Şarapların duyusal analizlerinde "lezzet ve aroma profil analizleri" uygulanmıştır (Altuğ ve Elmacı, 2005). Duyusal analiz 11 kişiden oluşan bir panelist grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Analiz formları Şekil 3.7. ve Şekil 3.8. 'de verilmiştir.



LEZZET PROFIL ANALIZI

Ad-Soyad : Örnek Kodu :

Lütfen önce şarap örneğinin rengini değerlendiriniz, daha sonra koklayarak kokusunu değerlendiriniz. Son olarak şarap örneğini tadınız ve tadını formdaki kriterlere göre değerlendiriniz.

GÖRSEL

Açık Kırmızı Orta Kırmızı Koyu Kırmızı Menekşe Kırmızı

Ağızda (Damakta)

Kırmızı Meyve

Zayıf Kuvvetli

Siyah Meyve

Kuru Meyve

Marmelat

Yeşil Biber

Vanilya/Ağaçsı

Çikolata/Mocha/Kavrulmuş Kahve

Ardıç Ağacı

Menekşe

Dut

Tütsü

Meşe

Nane

Sedir

Burukluk

Gövde

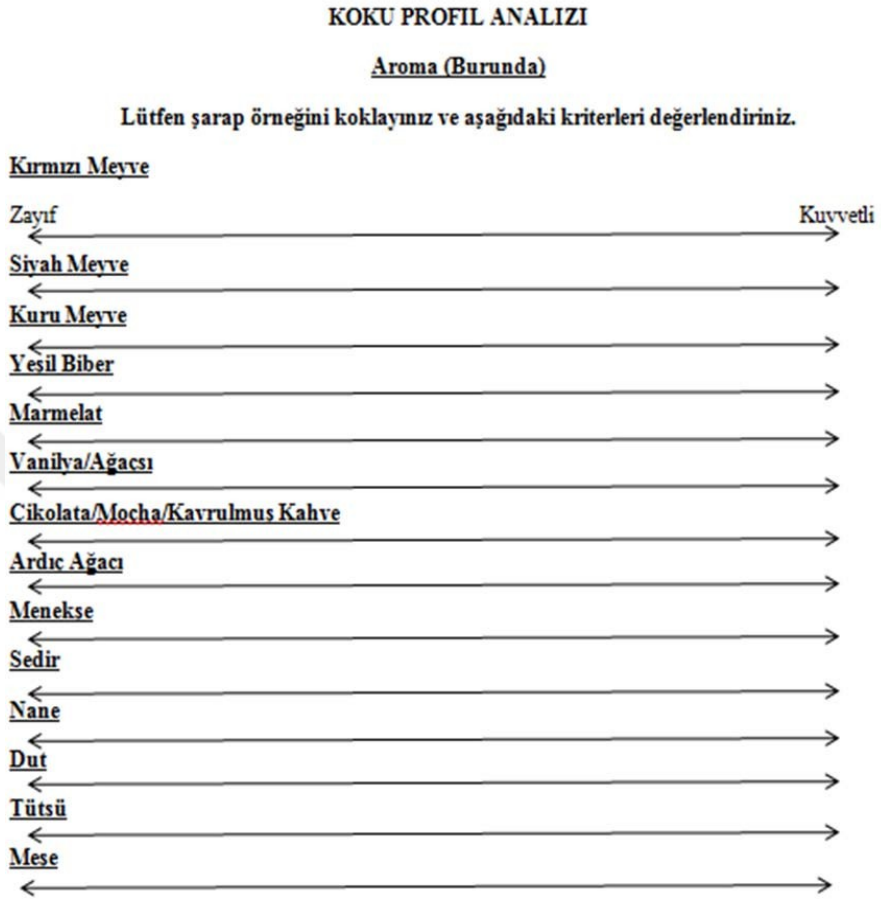
Kalıcılık (Tadım sonrası)

Asitlik

Kompleks

Genel Izlenim/Beğeni

Şekil 3.7. Lezzet Profil Analiz Formu



Şekil 3.8. Aroma Profil Analiz Formu

3.2.7. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler

Araştırma kapsamında elde edilen bulgular, "T-testi" analizi ile değerlendirilmiş ve bu amaçla “Windows SPSS 22.0 Software” istatistik paket programı kullanılmıştır. Sonuçlar %95 güven aralığına göre değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Şiraz Üzümlerinin Bileşimi

Tekirdağ'ın Şarköy ilçesinde yetiştirilen bağlardan temin edilen Şiraz üzümlerinin ve bu üzümlerden elde edilen şıranın genel bileşimi Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Şiraz Üzümlerinin Genel Bileşimi

Bileşim	Şiraz
Suda Çözünür Kurumadde (ºBriks)	26.0 ± 0.00
Toplam Asit[a] (g/L)	5.61 ± 0.07
pH	3.52 ± 0.02
Toplam Antosiyanin Miktarı[c] (mg/L)	560.20 ± 0.17
Toplam Fenolik Bileşik Miktarı[b] (mg/L)	1210.5 ± 0.04

[a]Tartarik asit cinsinden [b]Gallik asit cinsinden mg/L [c]Malvidin-3-glikozit cinsinden

Şarköy bölgesinde yetiştirilen Şiraz üzümlerinin suda çözünür kuru maddeleri miktarı 26 ºBriks olarak belirlenmiştir. Bautista-Ortin ve ark. (2016), yaptıkları bir çalışmada Monastrell, C.Sauvignon ve Şiraz üzümlerini incelemişler ve Şiraz üzümünün Briks değerini 25.1 olarak bildirmişlerdir. İncesesli (2003) ise yaptığı çalışmasında Adana ilinde yetiştirilen Şiraz üzümlerinin suda çözünür kuru maddesini 22.9 ºBriks olarak belirlemiştir. Olieveira ve ark. (2019a) Brezilya'da Şiraz üzümünün iki farklı anaçlarının farklı yıllarda yetiştirilmesi sonucu kimyasal karakteristiğini incelemişler ve suda çözünür kuru maddesini 18,.2-21.2 değerleri arasında saptamışlardır. Ortega-Regules ve ark. (2008) yılında C. Sauvignon, Merlot, Şiraz ve Monastrell çeşidi üzümler üzerinde yaptıkları çalışmalarda Şiraz üzümünün 24.6 ºBrikse sahip olduğunu belirlemişlerdir.Busse-Valverde ve ark. (2010) Monastrell, Şiraz ve Cabarnet Sauvignon üzüm çeşitlerinde soğuk maserasyon ve şırayı soğutma işlemleri uyguladıkları çalışmalarında Şiraz

üzümünün suda çözünür maddesini 29 ºBrix olarak ölçmüşlerdir. Literatür çalışmaları incelendiğinde Şiraz üzümünün Briks aralığının coğrafi bölgeye göre değişiklik gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte bu değişimin nedeni yetiştirildiği bölge, sıcaklık, iklim ve toprak yapısı ile ilgili olduğu düşünülmektedir ve üzümlerin olgunluk derecelerinin farklı olduğu düşünülmektedir.

Toplam asit miktarı Şiraz üzümlerinde 5.61 g/L (tartarik asit cinsinden) olarak belirlenmiştir. Oliveira ve ark. (2019b) Brezilya'da farklı rakımlarda yetiştirilen Şiraz üzümlerinin fizikokimyasal bileşimi üzerine iklimin etkilerini araştırmış ve bunun sonucunda üzümlerin toplam asitliğini 5.14-6.42 g/L tartarik asit aralığında belirlemişlerdir. Ayrıca literatürde geleneksel ülkelerde yetiştirilen Şiraz üzüm şıralarının toplam asitliğinin 5.0 ile 16.0 g/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Bu değerlerin çeşit, iklim, kültürel uygulamalar ve meyve olgunluğundan etkilendiği bilinmektedir. Busse-Valverde ve ark. (2010) Monastrell, Şiraz ve Cabarnet Sauvignon üzüm çeşitlerinde soğuk maserasyon ve şırayı soğutma işlemleri uyguladıkları çalışmalarında Şiraz üzümünün toplam asitliğini 5.6 g/L olarak ve pH değerini de 3.9 olarak bildirmişlerdir. Bautista-Ortin ve ark. (2016), yaptıkları bir çalışmada Monastrell, C.Sauvignon ve Şiraz üzümlerinin 20 günlük maserasyon sırasında fenolik bileşiklerinin ekstraksiyon kinetiklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada Şiraz üzümüne ait toplam asitliği 5.41 g/L olarak p H değerini ise 3.57 olarak belirtmişlerdir.

Çalışmada kullanılan Şiraz üzümlerinin pH değeri 3.52 olarak belirlenmiştir. Oliveira ve ark. (2019) Brezilya'da Şiraz üzümünün iki farklı anaçlarının farklı yıllarda yetiştirilmesi sonucu kimyasal karakteristiğini incelemişler ve ph değerini 3.59 ile 4.29 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Cabaroğlu ve ark. (2020) şırada titrasyon asitliğinin tartarik asit cinsinden 3.0 ile 12.0 g/L arasında bir değer olduğuna ve pH değerinin ise 2.8-4.3 arasında değişiklik gösterdiğini bildirmişlerdir. Şıradaki ideal değerlerin ise şarap tipine bağlı olarak asitlik için 5-8 g/L pH için ise 3.1-3.5 arasında olması gerektiğini

belirtmişlerdir. Minnaar ve ark. (2019) farklı maya suşlarının kullanımının Şiraz şarabına olan etkilerini araştırmışlardır. Bu araştırma sırasında Şiraz üzümlerinin pH değerini 3.57, toplam asitliğini 7.4 g/L ve Brix değerini ise 23 olarak bildirmişlerdir.İncesesli (2003), yaptığı çalışmada olgunluk durumundaki Şiraz üzümünün toplam asitliğini 7.3 g/L pH'sını ise 3.1 olarak belirtmiştir. Kamiloğlu ve Üstün (2014), bazı şaraplık üzüm çeşitlerinin hasat sonrası kalite özelliklerini araştırmışlar ve Şiraz üzümü için pH değerini 3.36, suda çözünür kuru madde miktarını ise 25.2 olarak belirlemişlerdir. Analizlerde kullanılan Şiraz üzümlerinin asitlik ve pH değerleri literatürle uyumlu bulunmuştur.

Şiraz üzümünün toplam antosiyanin miktarı ise tüm meyvede malvidin-3-glikozit cinsinden 560.20 mg/L olarak belirlenmiştir. Ortega-Regules ve ark. (2008) yılında C. Sauvignon, Merlot, Şiraz ve Monastrell çeşidi üzümler üzerinde yaptıkları çalışmalarda Şiraz üzümünün kabukta bulunan toplam antosiyanin değerini 1090.9 mg/kg olarak bildirmişlerdir. Olieveira ve ark. (2019a) Brezilya'da Şiraz üzümünün iki farklı anaçlarının farklı yıllarda yetiştirilmesi sonucu kimyasal karakteristiğini incelemişler ve toplam antosiyanin değerini kabukta 129.2-378 mg/kg olarak belirtmişlerdir. Bautista-Ortin ve ark. (2016), yaptıkları bir çalışmada Monastrell, C.Sauvignon ve Şiraz üzümlerini incelemişler ve meyve kabuğunda toplam antosiyanin bileşik miktarını 155.6 mg /kg olarak bildirmişlerdir. Olieveira ve ark. (2019b) Brezilya 'nın yüksek ve alçak rakımlı bölgelerinde yetiştirilen Şiraz üzümlerinin fizyokimyasal özelliklerini incelemişler ve Şiraz üzümünün toplam antosiyanin değerini kabukta 0.25 mg/L ile 0.89 mg/L olarak bildirmişlerdir.

Analiz sonucunda Şiraz üzümlerinin toplam fenolik bileşik değeri gallik asit cinsinden 1210 mg /L olarak belirlenmiştir. Olieveira ve ark. (2019a) Brezilya'da Şiraz üzümünün iki farklı anaçlarının farklı yıllarda yetiştirilmesi sonucu kimyasal karakteristiğini incelemişler ve toplam fenol değerini kabukta 261.8-523.4 mg/kg olarak bildirmişlerdir. Özden ve Vardin (2009), yaptıkları çalışmada Şanlıurfa yöresinde yetişen Merlot, Chardonnay, Cabarnet Sauvignon

ve Şiraz üzüm çeşitlerinin kalite ve fitokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışma sırasında Şiraz üzümünün 1805 mg/kg ile toplam fenol bileşikleri açısından en düşük üzüm olduğu belirlenmiştir. Ilgaz ve Çelik (2020), Şiraz üzümü üzerinde yaprak alma ve salkım seyreltme uygulamalarının kalite üzerine etkisini araştırmışlar ve Şiraz üzümünün toplam fenol bileşik değerlerini 541.34 ile 597.15 mg GAE/100g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Galet, (1993) toplam fenol bileşiklerinin üzümlerde 1610-10850 mg/kg arasında değerlerde olduğunu belirtmiştir.

Fenolik bileşikler üzümlerde yapısal olarak çeşitli şekillerde ve miktarlarda bulunabilmektedir (Cabaroğlu ve ark. 2020). Üzümdeki fenolik bileşik miktarları üzerinde yetiştirildiği bölge, sıcaklık, iklim ve toprak yapısı , üzümlerin olgunluk dereceleri, uygulanan bağcılık işlemleri gibi birçok faktör etkili olmaktadır.

4.2. Saplı Maserasyonun Şiraz Şarabının Genel Bileşimi Üzerine Etkisi

Saplı ve normal maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarının bileşimi Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Saplı Maserasyonun Şiraz Şaraplarının Genel Bileşimi Üzerine Etkisi

Bileşim	**SAPLI**	**SAPSIZ**	**F**
Kurumadde(g/L)	29.4±0.02	26.5±0.1	*
Toplam Asit [a] (g/L)	5.15±0.01	4.48±0.1	*
pH	3.7±0.01	3.82±0.02	*
Alkol (% hacmen)	14.72±0.0	15.0±0.0	*
Yoğunluk(g/cm^3)	0.9905±0.01	0.9919±0.05	*
Uçar Asit [b] (g/L)	0.42±0.03	0.44±0.06	*
Serbest SO_2(mg/L)	41.3±0.02	38.4±0.04	*
Toplam SO_2(mg/L)	105.4±0.01	104.6±0.1	*
Şeker (g/L)			
Sakkaroz	s	s	-
Glikoz	2.30±0.02	1.75±0.01	*
Fruktoz	0.31±0.00	0.43±0.00	*
Organik Asit (g/L)			
Sitrik Asit	0.59±0.01	0.45±0.07	*
Tartarik Asit	1.98±0.04	1.47±0.05	*
Malik Asit	0.25±0.01	0.11±0.03	*
Laktik Asit	4.95±0.01	5.39±0.01	
İndirgen Şeker (mg/L)	0.23±0.01	0.16±0.07	*

[a]: Tartarik asit cinsinden; [b]: asetik asit cinsinden; [c]: gallik asit cinsinden; [d]: malvidin-3-glikozit; ±: standart sapma değerleri, F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

İncesesli, (2003) Adana yöresinde yetişen Şiraz ve Carignan üzümlerini şaraplık kalitesi üzerine yaptığı çalışmada Şiraz üzümünden üretilen şarapların kurumadde miktarını 24.6 mg/L olarak bildirmiştir. Kızılet (2006) yaptığı çalışmasında yabancı üzümlerden elde edilen şarapları incelemiş ve Şiraz şarabının kurumadde miktarını 24.2 mg/L olarak belirtmiştir. Çalışmamızda; sapla birlikte üretilen şarabın kurumadde miktarı 29.4 mg/L iken sapsız maserasyonla üretilen

şarabın kurumadde miktarı 26.5 mg/L olarak hesaplanmıştır ve aradaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$) .

Oliveira ve ark. (2019c) Brezilya'da yetişen Şiraz üzümlerinde elde edilen şarapların kimyasal kompozisyonunu ve duyusal karakterini inceledikleri araştırmada toplam asitlik değerinin 4.8 ile 6.4 g/L (tartarik asit cinsinden) arasında olduğunu belirtmişlerdir. Avustralya bölgesinde yetiştirilen üzümlerden elde edilen Şiraz şaraplarının incelendiği çalışmada toplam asitlik 6.3- 6.8 g/L olarak bildirilmiştir (Mayr ve ark. 2014). Yabancı kökenli üzüm çeşitlerinden üretilen şaraplarının bileşenlerinin incelediği araştırmada Şiraz şarabının toplam asitliğinin tartarik asit cinsinden 6.7 g/L olarak belirlenmiştir (Kızılet, 2006). Çalışmamızda; Şiraz şaraplarının toplam asit değerleri saplı maserasyonla üretilende 5.15 g/L sapsız maserasyonla üretilende ise tartarik asit cinsinden olarak 4.48 g/L hesaplanmış ve istatistiksel açıdan aradaki fark ($p<0.05$) önemli bulunmuştur.

Şiraz şaraplarının genel özelliklerinin verildiği Çizelge 4.2. incelendiğinde saplı ve sapsız maserasyonla üretilmiş şarapların pH değerleri sırasıyla 3.70 ve 3.83 bulunmuştur. Kızılet (2006) yabancı kökenli üzüm çeşitlerinden üretilen şaraplarının bileşenlerinin incelediği araştırmada Şiraz şarabının pH değerini 2.90 olarak bildirmiştir. Mayr ve ark. (2014) Avustralya bölgesinde yetiştirilen üzümlerden elde edilen Şiraz şaraplarının incelendiği çalışmalarında pH değerini 3.5 olarak belirtmişlerdir. Pereira ve ark. (2018) yılında farklı bölgelerde yetiştirilmiş Şiraz üzümlerinden elde edilen şaraplarda yaptıkları çalışma sonucunda Şiraz şaraplarının pH'sının 3.60 ile 4.50 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Pascual ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada sapla birlikte maserasyonun pH seviyesinin arttırarak toplam asit miktarını düşürdüğünü ifade etmişlerdir. Çalışmamızda; Şiraz üzümlerinden saplı ve sapsız maserasyonla üretilmiş şarapların pH değerleri sırasıyla 3.70 ve 3.82 bulunmuştur ve istatistiksel olarak aradaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Venetia ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada Cabarnet Sauvignon ve Şiraz üzümlerinde kısmi gölgeleme işlemi yaparak üretilen şaraplarda Şiraz şarabının

alkol değerinin 10.34 ile 12.88 arasında olduğunu bildirmiştir. Mayr ve ark. (2014) Avustralya'nın kuzey ve güney bölgelerinde yetiştirilen Şiraz üzümlerinde elde edilen şarapları incelemiş ve alkol derecesinin 14.2-14.6 arasında olduğunu bildirmiştir. Pascual ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada sapla birlikte maserasyonun alkol konsantrasyonunu önemli derecede düşürdüğünü bildirmiş ve bunun sebebini de sapların etanol bileşiğini absorbe ederek dışarıya su salması olarak açıklamıştır. Çalışmamızda saplı ve sapsız maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarında alkol dereceleri sırasıyla hacmen %14.72 ve %15.0 olarak bulunmuş, sapla işlemenin alkol derecesini düşürdüğü saptanmış ve aradaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$) .

Saplı ve sapsız maserasyon şeklinde üretilen Şiraz şaraplarında yoğunluk değerleri sırasıyla 0.9905 g/cm³ ve 0.9919 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Adana yöresinde yetişen Şiraz ve Carignan üzümlerini şaraplık kalitesi üzerine yaptığı çalışmada Şiraz üzümünden üretilen şarapların yoğunluk değeri 0.9916 g/cm³ olarak bildirilmiştir (İncesesli, 2003). Çalışmamızda bulunan yoğunluk değerinin literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiş ve aradaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$) .

Kızılet (2006) yaptığı çalışmasında yabancı üzümlerden elde edilen şarapları incelemiş ve Şiraz şarabının uçar asit miktarını asetik asit cinsinden 0.35 g/L olarak belirtmiştir. Gordillo ve ark. (2014) sıcak iklimde yetiştirilen Şiraz üzümlerinden üretilen şarapların kimyasal ve fenolik bileşimini inceledikleri araştırmada uçar asit miktarını 0.55-0.57 g/L olarak belirlemişlerdir. Çalışmamızdaki saplı ve sapsız maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarının uçar asit miktarları sırasıyla 0.42 g/L ve 0.44g/L 'dir. Şarapların uçar asit miktarları TGK Şarap Tebliği'ne uygundur (Anon., 2009).

Mayr ve ark. (2014) Avustralya bölgesinde yetiştirilen üzümlerden elde edilen Şiraz şaraplarının incelendiği çalışmalarında serbest SO_2 değerini 14- 22 mg/L, toplam SO_2 değerini ise 64-91 mg/L arasında olduğunu belirtmiştir. Kızılet (2006) yaptığı çalışmasında yabancı üzümlerden elde edilen şarapları incelemiş ve

Şiraz şarabının serbest SO_2 değerini 24 mg/L, toplam SO_2 değerini ise 68 mg/L olarak bildirmiştir. Çalışmamızda saplı maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarının serbest SO_2 değeri 41.3 mg/L toplam SO_2 değeri 105.4 mg/L, sapsız maserasyonla üretilen şarapların serbest SO_2 değeri 38.4 mg/L toplam SO_2 değeri 104.6 mg/L olarak hesaplanmış ve aradaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Türk Gıda Kodeksi'nin Katkı Maddeleri Tebliği'ne göre sek kırmızı şaraplarda bulunması gereken en yüksek miktar 150 mg/L olduğundan SO_2 miktarları tebliğe uygundur (Anon., 2009).

Şiraz şaraplarının indirgen şeker miktarları ve HPLC ile yapılan şeker miktarları 4g/L'nin altında bulunmuştur. Şaraplar bu şeker değerleriyle TGK Şarap Tebliği'ne göre sek şarap sınıfına girmektedir (Anon., 2009). Asitlerin dağılımına bakıldığında; saplı ve sapsız maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarında sitrik (0.59-0.45), tartarik (1.98-1.47), malik (0.25-0.11) ve laktik (4.95-5.39) asit miktarları belirlenmiştir. Organik asit miktarları karşılaştırıldığında saplı maserasyonla üretilen şarabın organik asit miktarı, sapsız maserasyonla üretilen şarabın organik asit miktarından fazla bulunmuş ve aradaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Adana yöresinde yetişen Şiraz ve Carignan üzümlerini şaraplık kalitesi üzerine yaptığı çalışmada Şiraz üzümünden üretilen şarapların indirgen şeker miktarı 2.1 g/L olarak bildirilmiştir (İncesesli, 2003). Kızılet (2006) yabancı kökenli üzüm çeşitlerinden üretilen şaraplarının bileşenlerinin incelediği araştırmada Şiraz şarabının indirgen şeker miktarı 0.2-1.8 g/L arasında olduğu belirtilmiştir. Çalışmamızda; Sapla birlikte maserasyona tabi tutulan şaraplarda 0.23 g/L sapsız maserasyonla üretilenlerde ise 0.16 g/L olduğu hesaplanmış ve aradaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Şiraz Şaraplarında Renk ve Fenolik Madde Sonuçları

	SAPLI	SAPSIZ	F
Hunter-Lab			
L^*	1.81±0.05	1.78±0.01	ö.d.
a*	11.24±0.03	10.54±0.06	*
b*	3.06±0.04	2.93±0.01	ö.d.
Croma değeri	11.64±0.01	10.93±0.06	*
Hue açısı	0.27±0.001	0.27±0.002	ö.d.
Spektrofotometre			
$\%OY_{420}$	36.84±0.05	38.81±0.05	ö.d.
$\%OY_{520}$	50.46±0.01	46.46±0.05	*
$\%OY_{620}$	12.69±0.05	14.71±0.01	*
Renk Yoğunluğu (IC)	1.008±0.01	0.744±0.06	*
Renk Tonu	0.73±0.001	0.83±0.002	*
%dA	50.92±0.05	42.39±0.05	*
Tanen (g/l)	2.52±0.04	1.85±0,03	*
HCl İndisi	41.50±1.9	25.91±2.5	*
Jelatin İndisi	77.97±1.8	56.36±1.8	*
Toplam Antosiyanin(mg/l)[d]	504.481 ±0.01	452.81±0.05	*
Toplam Fenolik Madde[c] (mg/l)	375.33±0.07	310.96±0.02	*

±: standart sapma değerleri; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Hunter-lab ile şarapların renk ölçümünde L*, a* ve b* değerleri belirlenmiştir. L* değeri parlaklıktan koyuluğa gidişi ifade eder. Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda 1.81, sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 1.78 olarak belirlenmiştir. a* değeri; pozitifken kırmızılığı, negatifken yeşilliği ifade eder. Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda 11.24, sapsız maserasyonla

üretilenlerde 10.54 olarak belirlenmiştir. b* değeri ise pozitifken sarılığı, negatifken ise maviliği ifade eder. Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda 3.06, sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda ise 2.93 olarak belirlenmiştir. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarapların renk değerleri arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0,05$).

Hue açısı renk tonunu ve Croma değeri ise renk yoğunluğunu ifade etmektedir. Hue değeri rengin tonunu tanmlar ve 0 olması kırmızı, 90 olması sarı, 180 olması yeşil ve 270 olması mavi rengi tanımlamaktadır. Hue açısı düştükçe kırmızı ton artar. Renk yoğunluğunu ifade eden Croma değeri, mat renklerde düşerken parlak renklerde artmaktadır. Sapla birlikte maserasyona tabi tutulan şarapta Croma değeri 11.64 iken sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 10.93 olarak belirlenmiştir. Hue değeri ise hem saplı hem de sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 0.27 olarak belirlenmiştir. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplara Croma değeri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuşken, hue değerleri arasındaki fark önemli bulunmamıştır ($p<0,05$). Sonuçlara bakıldığında sapla birlikte maserasyona bırakılan şarapların renginin sapsız maserasyonla üretilenlere göre daha parlak olduğu belirlenmiştir.

Bu analizlerin yanı sıra; $\%OY_{420,}$ $\%OY_{520,}$ $\%OY_{620}$ ve %dA değerlerini belirlemek için de spektrofotometrik analizler yapılmuştır. $\%OY_{420,}$ $\%OY_{520,}$ $\%OY_{620}$ değerleri tayini şıra veya şarapta hakim olan rengin belirlenmesi için yapılan analizlerdir. Rengin % miktarını vermektedir. $\%OY_{420}$ değeri sarı, $\%OY_{520}$ değeri kırmızı ve $\%OY_{620}$ değeri mavi rengin % miktarını vermektedir. %dA tayini ise kırmızı şarabın renginin karakterini belirlemek (parlak kırmızı veya kremit kırmızısı rengi) için yapılmaktadır. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarapların $\%OY_{420,}$ $\%OY_{520}$ ve $\%OY_{620}$ değerleri sırasıyla 36.84, 50.46, 12.69-38.81, 46.46, 14.71 olarak belirlenmiştir. Bu ölçümlerde 420 nm 'deki absorbans değerleri antosiyaninlerin parçalanma ürünlerinden ve diğer kahverengi pigmentlerden kaynaklanmaktayken; 520 nm'deki absorbans değeri antosiyanin bileşiklerinden, 620 nm'deki absorbans değeri ise mor menekşe renki

pigmentlerden ileri gelmektedir (Ribéreau-Gayon, 1982). Şarapların renk durumları renk yoğunluğu (OY_{420} + OY_{520}) ve renk tonu (OY_{420} / OY_{520}) ölçümleriyle tespit edilmiştir. Şarapta renk yoğunluğunu üzüm çeşidi, şarap yapım tekniği, antosiyanin miktarı, tanen ve antosiyanin bileşikleri arasındaki reaksiyonlar, pH ve tanen miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarapların renk yoğunlukları sırasıyla, 1.008 ve 0.744 olarak belirlenmiştir. Pascual ve ark. bildirdiğine göre sapla birlikte maserasyonla üretilen şaraplarda Croma, Hue , renk yoğunluğu ve b değerinin artmasına sebep olurken, L değerini azaltmış ve a değerinde ise önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Guerrero ve ark. (2019) çeşitli şaraplık kırmızı üzüm çeşidinde yaptığı araştırmalarda Şiraz şarabının renk yoğunluğunu 1.068, Hue değeri 0.56, L değerini 48.11, a değerini 52.43, b değerini ise 1.609 olarak bildirmiştir. Renk yoğunluğu şarapların renklerinin yoğunluğunu ifade etmektedir ve üzüm çeşidine ve şarap yapım tekniğine göre 0.3 ile 1.8 arasında değişebilmektedir. Saplı ve sapsız maserasyon arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Gordillo ve ark. (2014) sıcak iklimde yetiştirilen Şiraz üzümlerinden üretilen şarapların kimyasal ve fenolik bileşimini inceledikleri araştırmada Şiraz şaraplarının 5 ay depolamadan sonra Croma değerini 41.22 bulurken Hue değerini ise -1.66 olduğunu belirtmiştir.

Saplı ve sapsız maserasyona tabi tutulan şarapların %dA değerleri sırasıyla 50.92 ve 42.39 olarak belirlenmiştir. %dA değerinin yüksek olması parlak kırmızı rengin baskın olduğunu ifade etmektedir. %dA 40'ın altındaki değerler kırmızı şarabın renginin koyu ve atipik olduğunu göstermektedir (Glories, 1984).

Şarapların toplam fenolik madde miktarları sapla birlikte maserasyona bırakılan şarapta 375.333mg/L ve sapsız maserasyona bırakılan şarapta 310.966 mg/L bulunmuş ve sapla birlikte işleme toplam fenolik madde miktarını istatistiksel açıdan önemli düzeyde arttırmıştır ($p<0.05$). Spranger ve ark.(2004) yaptıkları çalışmada saplı maserasyonla ürettikleri şarapların toplam antosiyanin miktarının sapsız maserasyonla üretilenlerden daha düşük seyiyede olduğunu belirtmişlerdir. Bu bakımdan Spranger ve ark.(2004) yaptığı çalışmayla bizim

bulduğumuz sonuçlar farklılık göstermektedir. Oliveira ve ark. (2019c) Brezilya'da yetişen Şiraz üzümlerinde elde edilen şarapların kimyasal kompozisyonunu ve duyusal özelliklerini incelediği çalışmada toplam fenol içeriği 2313.4 mg/L olarak bildirmiştir. Venetia ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada Cabarnet Sauvignon ve Şiraz üzümlerinde kısmi gölgeleme işlemi yaparak üretilen şaraplarda Şiraz şarabının toplam fenol değerlerinin 440.5-628.4 mg/L olarak belirtmiştir.

Adana yöresinde yetişen Şiraz ve Carignan üzümlerini şaraplık kalitesi üzerine yaptığı çalışmada Şiraz üzümünden üretilen şarapların tanen miktarı 2.7 g/L olarak belirlenmiştir (İncesesli, 2003). Oliveira ve ark. (2019c) Brezilya'da yetişen Şiraz üzümlerinde elde edilen şarapların kimyasal kompozisyonunu ve duyusal özelliklerini incelediği çalışmada toplam tanen içeriğini 443.5-1037.7 mg/L arasında değiştiğini bildirmiştir. Bindon ve ark. (2014) Avustralya'da yetiştirilen Şiraz ve Cabarnet Sauvignon üzümlerinden üretilen şaraplarda antosiyanin ve fenol bileşiklerini araştıran bir çalışma yapmışlar ve Şiraz şarabının tanen miktarının 1985-2396 mg/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Çalışmamızda; sapla birlikte üretilen şarabın tanen miktarı 2.52 g/L iken sapsız maserasyonla üretilen şarabın tanen miktarı 1.85 g/L olarak hesaplanmış, sapla birlikte maserasyon uygulaması tanen miktarını önemli düzeyde arttırmıştır ($p>0.05$).

Kızılet (2006) yabancı kökenli üzüm çeşitlerinden üretilen şaraplarının bileşenlerinin incelediği araştırmada Şiraz şarabının toplam antosiyanin bileşiği miktarını 678 mg/L(malvidin-3-glikozit cinsinden) olarak belirtmiştir. Oliveira ve ark. (2019c) Brezilya'da yetişen Şiraz üzümlerinde elde edilen şarapların kimyasal kompozisyonunu ve duyusal özelliklerini incelediği çalışmada toplam antosiyanin bileşiği miktarlarının 190.8-375.6 mg/L (malvidin-3-glikozit cinsinden) arasında değiştiğini bildirmiştir. Çalışmamızda; sapla birlikte üretilen şarabın toplam antosiyanin içeriği 504.481 mg/L iken sapsız maserasyonla üretilen şarabın toplam antosiyanin miktarı 452.812 mg/L olarak hesaplanmış ve aradaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur.

HCl indisi tanenin polimerizasyon derecesi hakkında bilgi verir. Tanenlerin asit ortamında çökmesi prensibine dayanır. Ribereau-Gayon ve ark.'nın bildirdiğine göre (2006) kırmızı şaraplardaki HCl indisi 5-40 arasında bir değer alır ve bu değerin 25'in üzerinde olması polimer yapılı tanenlerin yüksek olduğunu göstermektedir. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarapları HCl asit indisleri sırasıyla 41.50 ve 29.91 olarak belirlenmiştir. Saplı maserasyonla üretilen şarapta HCl değeri daha yüksek bulunmuştur. Bunun saptan gelen polimer yapılı tanenlerden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarapların HCl indisi değerleri arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli ($p>0.05$) bulunmuştur.

Jelatin indisi, tanenin protein ile reaksiyon kabiliyeti hakkında bilgi verir.25 ile 80 arasında değişim göstermektedir. Bu değerin 60'ın üzerinde olması protein ile reaksiyon kabiliyeti yüksek olan ve burukluk veren tanen miktarının yüksek olduğunu gösterir. Analiz sonuçlarına göre; saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda jelatin indisi sırasıyla 77.97 ve 56.36 olarak belirlenmiş olup saptan gelen tanenlerin jeletin inidisnde artışa neden olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Saplı ve sapsız maserasyon ile üretilmiş şarapların jelatin indisi değerleri bakımından istatistiksel olarak aradaki fark önemli ($p<0.05$) bulunmuştur.

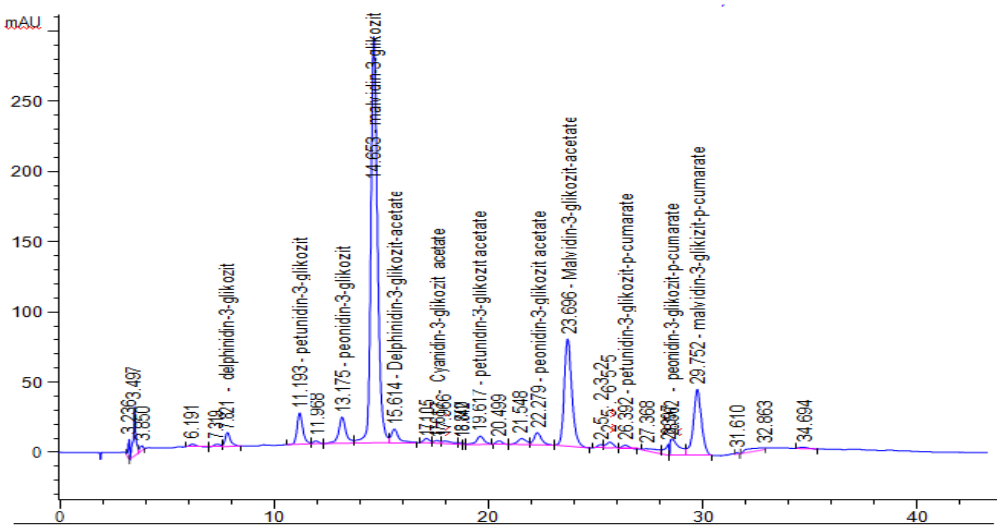
HCl ve Jelatin indisi analiz sonuçlarına bakıldığında saplı maserasyonla üretilen şarapların tanen içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Sapla birlikte maserasyona tabi tutulan şarabın bileşiminde bulunan tanenlerin polimerizsyon derecelerinin ve proteinler ile reaksiyon kabiliyetinin yüksek olduğu saptanmıştır.

4.3. Saplı Maserasyonun Şiraz Şarapların Fenolik Bileşik İçerikleri Üzerine Etkisi

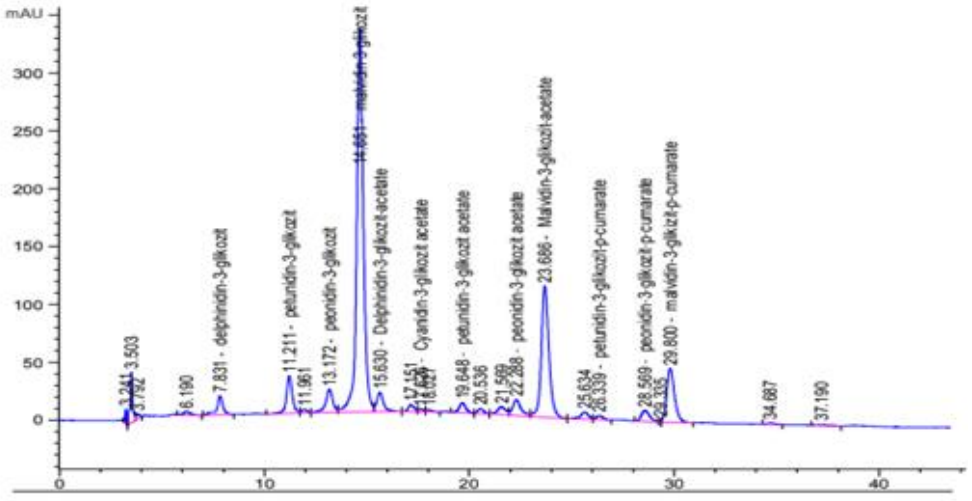
4.3.1. Antosiyanin Bileşikleri Üzerine Etkisi

Saplı ve sapsız maserasyona ait şarapların antosiyanin bileşimi ve miktarları Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Şekil 4.1.' de saplı maserasyonla üretilen şarapların antosiyanin kromatogramları, Şekil 4.2.'de sapsız maserasyonla üretilen şarapların antosiyanin kromatogramı verilmiştir. Saplı ve sapsız maserasyonla

üretilen şaraplarda 4 adet antosiyanin-3-monoglikozit, 5 adet antosiyanin-3-monoglikozit-asetat ve 3 adet antosiyanin-3-monoglikozit-p-kumarat olmak üzere toplam 12 adet antosiyanin bileşiği saptanmıştır (Çizelge 4.4.).



Şekil 4.1. Saplı Masearsyonla Üretilen Şaraplarda Belirlenen Antosiyaninlerinin Kromatogramı



Şekil 4.2. Sapsız Maserasyonla Üretilen Şaraplarda Belirlenen Antosiyaninlerinin Kromatogramı

Çizelge 4.4. Saplı Maserasyonla Üretilen Şaraplardaki Antosiyanin Miktarları ve Bileşimi

BİLEŞİK	SAPLI (mg/L)	SAPSIZ (mg/L)	F
Delfinidin-3-glikozit	34.88±0,4	38.25±1,83	*
Petunidin-3-glikozit	40.22±0,06	26.78±0,03	*
Peonidin-3- glikozit	28.70±0,05	26.88±0,5	*
Malividin-3-glikozit	405.10±0,23	357.48±1,89	ö.d.
Delfinidin-3-glikozit-asetat	20.01±0,11	15.37±0,05	ö.d.
Siyanidin-3-glikozit-asetat	10.51±0.015	9.59±1,05	ö.d.
Petunidin-3-glikozit –asetat	19.57±0,13	29.73±0,21	*
Peonidin-3- glikozit-asetat	22.08±0,08	13.20±0,003	*
Malividin-3-glikozit-asetat	161.13±2,19	104.70±2,14	*
Petunidin-3-glikozit-p-kumarat	18.11±0,07	13.09±0,03	ö.d.
Peonidin-3- glikozit-p-kumarat	16.32±0,01	17.67±0,00	ö.d.
Malividin-3-glikozit-p-kumarat	70.05±3,65	71.35±6,04	ö.d.

s: saptanamadı; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Şaraplardaki antosiyanin bileşiklerinin önemli bir kısmını glikozit yapısındaki antosiyaninler oluşturmaktadır. Analiz sonucunda; saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplardaki delfinidin-3-glikozit (34.88 mg/L-38.25mg/L), petunidin-3-glikozit (40.22-26.78 mg/L), peonidin-3-glikozit (28.70-26.88), malvidin-3-glikozit (405.10-357.48 mg/L) belirlenmiştir. Miktar bakımından en büyük paya sahip olan malvidin-3-glikozit temel antosiyanin bileşiğidir. Saplı ve sapsız maserasyon yöntemiyle üretilen şaraplar için fark istatiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0,05$).

Çizelge 4.4.'te görüldüğü üzere saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarapların antosiyanin bileşiklerinin asetil formunda delfinidin-3-glikozit-asetat (20.01-15.37 mg/L), siyanidin-3-glikozit-asetat (10.51-9.59 mg/L), petunidin-3-

glikozit-asetat (19.57-29.73 mg/L), peonidin-3-glikozit-asetat (22.08-13.20 mg/L), malvidin-3-glikozit-asetat (161.13-104.70 mg/L) belirlenmiştir. Asetat yapıdaki antosiyaninler arasında en büyük payı malvidin-3-glikozit asetat oluşturmaktadır. İki maserasyon yöntemiyle üretilmiş şaraplar incelendiğinde; istatistisel açıdan fark petunidin-3-glikozit–asetat dışında önemli bulunmuştur.

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda kumaril formunda antosiyanin bileşikleri petunidin-3-glikozit-p-kumarat (18.11-13.09 mg/L), peonidin-3-glikozit-p-kumarat (16.32-17.67 mg/L), malvidin-3-glikozit-p-kumarat (70.05-71.35 mg/L) belirlenmiştir.Kumaril yapıdaki antosiyanin bileşikleri incelendiğinde, istatistiksel olarak farkın sadece malvidin-3-glikozit-p-kumaril bileşiğinde önemli olduğu belirlenmiştir. Sap çöplerinden ayrılarak maserasyona bırakılan Şiraz şaraplarında siyanidin-3-glikozit bileşiği saptanamamıştır.

Griss ve ark. (2013) Brezilya'da üretilen Cabarnet Franc, Merlot, Sangiovese, Şira üzümlerinden 2006 ve 2007 yıllarında elde ettikleri şarapların fenolik bileşiklerini araştırmışlar ve delfinidin-3-glikozit (2.01-7.51 mg/L), siyanidin-3-glikozit (0.55-1.07 mg/L), petunidin-3-glikozit (1.94-9.52 mg/L), peonidin-3-glikozit (1.71-6.91 mg/L), malvidin-3-glikozit (7.62-41.54 mg/L); delfinidin-3-glikozit-asetat (0.34-1.35 mg/L), siyanidin-3-glikozit-asetat (0.09-.0.26 mg/L), petunidin-3-glikozit-asetat (0.22-1.40 mg/L), peonidin-3-glikozit-asetat (0.58-2.20 mg/L), malvidin-3-glikozit-asetat (2.73-9.74 mg/L); petunidin-3-glikozit-p-kumarat (0.11-0.38 mg/L), peonidin-3-glikozit-p-kumarat (0.29-1.81 mg/L), malvidin-3-glikozit-p-kumarat (1.01-3.18 mg /L) olarak belirtmiştir.

Gomez-Miguez ve ark. (2004) Şiraz üzümlerinde geleneksel ve karbonik maserasyon uygulamaları yaparak bunun antosiyanin ve renge etkisini araştırmıştır. Çalışmada; geleneksel maserasyonla üretilen şarapların delfinidin-3-glikozit (3.05mg/L), siyanidin-3-glikozit (0 mg/L), petunidin-3-glikozit (11.05 mg/L), peonidin-3-glikozit (10.59 mg/L), malvidin-3-glikozit (139.75mg/L); petunidin-3-glikozit-asetat (2.60mg/L), peonidin-3-glikozit-asetat (3.41 mg/L), malvidin-3-glikozit-asetat 21.64mg/L); petunidin-3-glikozit-p-kumarat (3.04 mg/L), peonidin-

3-glikozit-p-kumarat (5.98 mg/L), malvidin-3-glikozit-p-kumarat (22.88 mg /L) olarak belirtmiştir.

Gordillo ve ark. (2014) sıcak iklimde yetiştirilen Şiraz üzümlerinden üretilen şarapların kimyasal ve fenolik bileşimini inceledikleri araştırmada 5 ay yıllandırma işleminden sonra delfinidin-3-glikozit (0.23mg/L), siyanidin-3-glikozit (0 mg/L), petunidin-3-glikozit (4.01mg/L), peonidin-3-glikozit (39.18 mg/L), malvidin-3-glikozit (214.61 mg/L); petunidin-3-glikozit-asetat (1.31mg/L), peonidin-3-glikozit-asetat (8.59 mg/L), malvidin-3-glikozit-asetat (148.92 mg/L); petunidin-3-glikozit-p-kumarat (5.27 mg/L), peonidin-3-glikozit-p-kumarat (0 mg/L), malvidin-3-glikozit-p-kumarat (26.51 mg /L) olarak bildirmiştir.

4.3.2. Renksiz Fenol Bileşikleri Üzerine Etkisi

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplardaki renksiz fenol bileşiklerini bileşimi ve miktarları Çizelge 4.5. 'de verilmiştir. Saplı ve sapsız maserasyonla elde edilen şaraplarda 9 adet fenolik asit, 2 adet flavan-3-ol, 4 adet falvonol, 1 adet flavanoid ve 12 adet non-flavanoid bileşikleri belirlenmiştir. Saplı maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarında 1410.033 mg/L, sapsız maserasyonla üretilen şarapların renksiz fenol miktarı ise 933.80 mg/L olarak hesaplanmıştır. Fenolik asitlerin toplam miktarı saplı maserasyonla üretilen şaraplarda 468.31 mg/L sapsız maserasyonla üretilenlerde ise 380.94 mg/L olarak belirlenmiştir. Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda en yüksek miktara sahip olan bileşik prokateşik asit (176.29 mg/L) bileşiğidir ve onu gallik asit (164.32 mg/L) , 4-hidroksibenzoik asit (41.39 mg/L) izlemektedir. Sapsız maserasyonla üretilen kırmızı şaraplarda ise en yüksek gallik asit (136.32 mg/L) miktarıdır onu prokateşik asit (119.52 mg/L) ve vanilik asit (50.86 mg/L) izlemektedir. Sapla birlikte maserasyona tabi tutulan şarapların fenolik asit miktarı sapsız maserasyonla üretilen şarapların fenolik asit miktarından daha fazladır.

Çizelge 4.5. Saplı Maserasyonun Şiraz Şaraplarının Renksiz Fenolik Bileşikleri Miktarları Üzerine Etkisi

	SAPLI		SAPSIZ		F
BİLEŞİK	**mg/L**	**ORAN(%)**	**mg/L**	**ORAN (%)**	
Fenolik Asitler					
Gallik Asit	164.32	%11.65	136.32	%14.59	ö.d.
Kaftarik Asit	13.61	%9.65	6.44	%0.68	*
p-kumarik Asit	0.16	%0.011	1.18	%0.12	*
Kafeik Asit	8.75	% 0.62	14.19	%1.51	*
Vanilik Asit	5.47	%0.38	50.86	%5.44	*
Prokateşik Asit	176.29	%12.53	119.52	%12.79	*
4-hidroksibenzoik asit	41.39	%2.93	26.65	%2.85	*
Siringik Asit	21.15	%1.49	s		*
Sinapik Asit	37.77	%2.67	25.78	%2.76	*
Toplam	468.31	%33.21	380.94	%40.79	
Flavanol (Flavan-3-ol)					
Kateşin	40.55	%2.87	29.38	%3.14	*
Epikateşin	3.73	%0.26	13.82	%1.47	*
Toplam	44.28	%3.14	43.2	%4.62	*
Non-flavanoidler					*
Kumarin	10.39	%0.73	23.30	%2.49	
Flavanon					
Taksifolin	794.71	%56.36	446.81	%47.84	*
Flavonol					
Rutin	9.80	%0.69	16.61	%1.77	*
Kuersetin	20.12	%1.42	11.98	%1.28	*
Kaemferol	29.25	%2.07	5.6	%0.59	*
Mirisetin	22.70	%1.60	14.9	%1.59	*
Toplam	82.23	%5.83	49.16	%5.26	*

s: saptanamadı; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Flavan-3-ol bileşiği olarak kateşin ve epikateşin bileşikleri tanımlanmıştır. Saplı maserasyonla üretilen şarapların flavan-3-ol bileşikleri içeriği sapsız maserasyonla üretilen şarapların mikatarından fazladır. Kateşin bileşiği açısından

saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda sırasıyla 40.55-29.38 mg/L'dir. Epikateşin miktarları ise saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 3.73-13.82 mg/L olarak belirlenmiştir. Flavanon bileşiklerinden toksifolin tanımlanmış olup saplı maserasyonla üretilen şaraplara 794.71 mg/L iken sapsız maserasyonla üretilenlerde 446.81 mg/L olarak belirlenmiştir.

Flavonol bileşiklerinin toplam miktarı açısından saplı maserasyonla üretilen şaraplarda 82.23 mg/L iken sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 49.16 mg/L'dir. Kaemferol (29.25 mg/L) bileşiği saplı maserasyonla üretilen şaraplarda en yüksek değere sahip flavonol bileşiği olup onu mirisetin (22.70 mg/L) ve kuersetin (20.12 mg/L) bileşikleri izlemektedir. Sapsız maserasyonla üretilen şaraplardaki en yüksek içerikli flavonol ise rutin (16.61 mg/L) bileşiği olup onu mirisetin (14.9 mg/L) ve kuersetin (11.98 mg/L) bileşikleri izlemektedir. Flavonol miktarları incelendiğinde saplı maserasyonlla üretilen şarapların miktarı sapsız maserasyonla üretilen şaraplarınkinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. İki üretim şekli arasındaki fark; istatistiksel açıdan inelendiğinde tüm fenolik bileşikler için önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Şiraz şaraplarında baskın olan grup flavanon grubu olup toksifolin oranı saplı ve sapsızda sırasıyla %56.36 ve %47.84'tür. Bunları fenolik asit grubu izlemekle birlikte içlerinde en baskın olan bileşik gallik asit olup saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda %11.65 %14.59'dur.

Griss ve ark. (2013) Brezilya'da üretilen Cabarnet Franc, Merlot, Sangiovese, Şiraz üzümlerinden 2006 ve 2007 yıllarında elde ettikleri şarapların fenolik bileşiklerini araştırmışlar ve gallik asit miktarını 39.94-39.33 mg/L, prokateşik asit miktarını 2.92-10.12 mg/L, vanilik asit miktarını 3.67-3.22 mg/L, siringik asit miktarını ise 3.53-4.22 mg/L değerlerinde olduğunu bildirmişlerdir. Kızılet, (2006) yabancı kökenli üzüm çeşitlerinden üretilen şaraplarının bileşenlerinin incelediği araştırmada Şiraz şarabının kateşin miktarını 11.30 mg/L, epikateşin miktarını 9.42 mg/L ve kuersetin miktarını ise 2.78 mg/L olarak bildirmiştir.

Gordillo ve ark. (2014) sıcak iklimde yetiştirilen Şiraz üzümlerinden üretilen şarapların kimyasal ve fenolik bileşimini inceledikleri araştırmada Şiraz şaraplarının 5 ay depolanmasında sonra ölçtükleri bazı fenolik bileşiklerin miktarları; gallik asit 149.85 mg/L, siringik asit 2.13 mg/L, kateşin 15.32 mg/L, epikateşin 12.90 mg/L olarak bildirmişlerdir.

Guerrero ve ark. (2019) çeşitli şaraplık kırmızı üzüm çeşidinde yaptığı araştırmalarda Şiraz şarabında bulunan flavan-3-ol miktarını 153.8 mg/L , falavonol miktarını ise 189.1 mg/L olarak bildirmişlerdir. Spranger ve ark. (2004), yaptıkları bir araştırmada farklı maserasyon teknikleri ve süreleri kullanarak denemeler yapmışlar ve sapla birlikte maserasyona tabi tutulan şarapların geleneksel ve karbonik maserasyonla üretilen şaraplardakinden daha fazla kateşin ve proantosiyanidin miktarına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

4.4. Şiraz Şaraplarının Aroma Maddeleri Bileşimi

Şiraz üzümlerinden elde edilen şaraplarda sapla birlikte maserasyona tabi tutulanlarda 56 aroma bileşiği bulunurken sapsız maserasyon uygulananlarda ise 60 aroma bileşiği tespit edilmiştir. Aroma maddelerinin tanımlanmasında kütle spektrokopisinin kütüphanesi (MS), aroma maddeleri stanadartları (Std) ve alıkonma indisi (LRI)'nden faydalanılmıştır. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda sırasıyla; yüksek alkoller (13-15 adet), esterler (14-15 adet), asitler (8-8 adet), 6C'lu bileşikler (3-3 adet), karbonil bileşikleri (4-4 adet), uçucu fenoller (10-10 adet), laktonlar (4-4 adet) tanımlanmış ve miktarları belirlenmiştir. Çizelge 4.6. 'da saplı ve sapsız maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarının toplam aroma maddeleri miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.6. Saplı ve Sapsız Maserasyonla Üretilen Şiraz Şaraplarının Toplam Aroma Maddeleri Miktarı

BİLEŞİKLER (µg/L)	**SAPLI**	**SAPSIZ**	**F**
Yüksek Alkoller	62617	58908	ö.d.
Esterler	12658	13172	ö.d.
Uçucu Asitler	2896	2853	ö.d.
6C'lu Bileşikler	747	350	ö.d.
Uçucu Fenoller	298	430	ö.d.
Laktonlar	1654	2096	ö.d.
Karbonil Bileşikler	1539	645	*
Genel Toplam	82409	78454	

s: saptanamadı; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

4.4.1. Yüksek Alkoller

Yüksek alkoller şaraplarda en fazla bulunan aroma maddeleridir. Bu bileşikler genellikle fermentasyon sonucunda oluşmakla beraber yüksek alkoller ve onların esterleri şarap aroması içinde önemli bir rol oynarlar.Yüksek alkollerden başlıcaları ; 1-propanol, izobütanol, izoamil alkoller ve 2-feniletanol'dür (Ribereau-Gayon ve ark., 2006; Moreno ve ark. 2012).

Çizelge 4.7. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Yüksek Alkoller ve Miktarları (µg/L)

Yüksek Alkoller	LRI	ID	Saplı	Sapsız	F
1-propanol	1024	A,B	596.54 ± 96	439.85± 0.6	ö.d.
ısobütil alkol	1080	A,B	3324.42 ± 436	2975.21 ± 22	ö.d.
1-butanol	1129	A,B	s	212.09± 0.1	*
ısoamil alkol	1218	A,B	44987.41 ± 451	40092.24± 98	ö.d.
Izopropil alkol	1327	A,B	43.73± 2.2	44.61±0	*
2,3-büntanediol	1512	A,B	2668.09 ± 35	1999.19±10	*
3-furanmetanol	1206	A,B	s	23.40±0.1	*
3-etoksi-1-propanol	1351	A,B	59.74± 4.1	15.94±0.4	*
2-furanmetanol	1616	A,B	102.55± 7.7	400.57± 12	*
Methionol	1677	A,B	202.85± 12	118.98 ± 4.03	*
benzil alkol	1850	A,B	67.21 ± 2.9	104.65 ± 0.1	*
2-fenil etil alkol	1950	A,B	9824.34 ± 504	11863.95± 72	ö.d.
4-hidroksi benzenetanol	3042	A,B	711.83± 30	478.57±21	ö.d.
3,4,5-trimetoksibenzil alkol	2985	A,B	28.66± 0.2	33.071± 2.08	ö.d.
4-hidroksi-3metoksi-benzenepropanol	3033	A,B	48,82± 0	106.61±4.03	*
Toplam			62617.37	58908.93	

s: saptanamadı; LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapiler kolon üzerinde hesaplanmıştır.; ID: Tanımlama; A: Standart kimyasal madde; B: Kütle spektrometresi kütüphanesi; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda tanımlanan yüksek alkoller, bunların Kovats indeks değerleri, miktarları ile proses farkının aroma maddeleri üzerine etkisinin istatistiksel önemi Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Bu çalışmada saplı maserasyonla üretilen şaraplarda 12 adet, sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 14 adet yüksek alkol bileşiği tanımlanmıştır. Toplam yüksek alkol bileşiği miktarı sapla birlikte maserasyona tabi tutulan şaraplarda 62.61 mg/L iken sapsız

maserasyonla üretilen şaraplarda 58.90 mg/L olarak hesaplanmıştır. 1-bütanol, 2,3-bütanediol, 3-furanmetanol, 3-etoksi-1-propanol, 2-furanmetanol, methionol, benzil alkol ve 4- hidroksi-3-metoksi-benzenepropanol bileşikleri açısından saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Yüksek alkol miktarı fermentasyon koşullarına bağlıdır ve özellikle maya seçimi önem taşımaktadır. Fermentasyon hızını arttıran her şey yüksek alkol oluşumunu da arttırır (Ribereau-Gayon ve ark., 2006).

Saplı ve sapsız maserasyonla elde edilen şarapların yüksek alkol bileşikleri arasında miktarı en fazla olan izoamil alkol olmuş, bunu 2-feniletanol ve izobütil alkol izlemiştir. Waterhouse, (2016) 2-feniletanolün gül ve bal benzeri kokuya sahip olduğunu belirtmiştir.Moreno-Perez ve ark., (2013) 3 farklı çeşit şarapta soğuk maserasyonun aroma bileşikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve Şiraz şarabında yüksek alkol miktarını 125.1 mg/L olarak belirtmiştir. Mayr ve ark. (2014) Avustralya bölgesinde yetiştirilen üzümlerden elde edilen Şiraz şaraplarının incelendiği çalışmalarında 2--feniletanol bileşiği miktarını 26.35mg/L, 1-butanol miktarını ise 2.62 mg/L olarak bildirmiştir.

4.4.2. Esterler

Çizelge 4.8. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Ester Bileşikleri ve Miktarları (µg/L)

Esterler	LRI	ID	Saplı	Sapsız	F
Etil asetat	1529	A,B	116.01± 6.8	126.14± 2.7	ö.d.
ısoamil asetat	1100	A,B	444.66±35	154.78 ± 0.9	ö.d.
etil hekzanoat	1232	A,B	77.04 ± 7.4	64.62± 0,1	ö.d.
etil laktat	1321	A,B	3743.67± 286	3789.23± 13	ö.d.
etil oktanoat	1433	A,B	46.59 ± 2.34	41.88±0.4	ö.d.
Trimetilen asetat	1695	A,B	162.69± 7.5	84.99± 0.6	*
dietil süksinat	1664	A,B	418.93± 14	940.82 ± 0	*
Etil-4-hidroksibütanoat	1773	A,B	116.56±87	1298.76±14	ö.d.
etil-3-hidroksibütanoat	1484	A,B	54.89± 1,5	62.05±0.3	*
dietil DL-malat	2084	A,B	63.17 ± 2.08	23.52± 0.2	*
Fenil etil asetat	2197	A,B	57.75 ± 2.09	33.47± 0.1	*
Etil-2-hidroksi-3-fenil propanoat	2605	A,B	S	104.67± 2.9	*
Monometil süksinat	2858	A,B	45.77± 3.2	78.88± 2.4	*
Tirozol asetat	3008	A,B	13.51± 0.06	19.61 ±0.1	*
Etil hidrojen süksinat	2705	A,B	7297.04±565	6349.15±150	ö.d.
Toplam		A,B	12658.28	13172.57	

s: saptanamadı; LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapiler kolon üzerinde hesaplanmıştır.; ID: Tanımlama; A: Standart kimyasal madde; B: Kütle spektrometresi kütüphanesi; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Şarap aromasını meydana getiren en önemli bileşiklerden biri de ester bileşikleridir. Etil alkol fermantasyonu sonucu oluşurlar ve mayaların oluşturduğu ikincil metabolit ürünleridir (Cabaroğlu ve Yılmaztekin 2010). Ribereau-Gayon (1978), ester birleşikleri içinde etil asetatın şarap aroması için önem taşıdığını bu bileşiğin 50-80 mg/L arasında aromayı olumlu etkilediğini fakat 160 mg/L üzerinde olması aroma açısından istenmeyen bir durum olduğunu belirtmiştir.

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarında tanımlanan esterler, bunların Kovats indeks değerleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Çizelge 'de görüldüğü üzere saplı maserasyonla üretilen şaraplarda 14 adet ester bileşiği bulunurken sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 15 adet ester bileşiği tanımlanmıştır. Sapla birlikte maserasyona tabi tutulan şarapların toplam ester miktarı 12.65 mg/L iken sapsız maserasyonla üretilenlerin ise 13.17 mg/L 'dir. Ester bileşikleri içerisinde her iki tip şarapta da en çok miktara sahip olan etil hidrojen süksinat bileşiğidir. Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda etil hidrojen süksinattan sonra en çok bulunan ester bileşiği etil laktattır ve onu isoamil asetat bileşiği izlemektedir. Sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda ise etil hidrojen süksinattan sonra en fazla etil laktat bileşiği bulunmaktadır ve onu etil-4-hidroksibütanoat bileşiği izlemektedir. Trimetilen asetat, dietil süksinat, etil-3-hidroksibütanoat, dietil malat, fenil etil asetat, Etil-2-hidroksi-3-fenil propanoat, monometil süksinat ve tirozol asetat bileşikleri göz önüne alındığında aradaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.059$)

Analiz sonuçları incelendiğinde saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda sırasıyla 7297.04 µg/L ve 6349.1 µg/L etil hidrojen süksinat bileşiğine rastlanmıştır. Capone ve ark. (2013) bildirdiğine göre etil hidrojen süksinat bileşiği çikolata kokusu vermektedir.

Moreno-Perez ve ark., (2013) 3 farklı çeşit şarapta soğuk maserasyonun aroma bileşikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve Şiraz şarabında 12 aylık depolama sonrasında esterlerden izoamil asetatı 0.64 mg/L, hekzil asetatı 0.015 mg/L ve 2-fenil etil asetat miktarını ise 0.442 mg/L olarak bildirmiştir. Mayr ve ark. (2014) Avustralya bölgesinde yetiştirilen üzümlerden elde edilen Şiraz şaraplarını incelendiği çalışmalarında 366500 µg/L etil laktat, 164400 µg/L etil asetat, 378 µg/L etil oktanoat, 369 µg/L etil hekzanoat değerlerini bildirmişlerdir.

Guerrero ve ark. (2019) çeşitli şaraplık kırmızı üzüm çeşidinde yaptığı araştırmalarda Şiraz şarabında 2069.6 mg/L miktarında ester bileşiği olduğunu bildirmişlerdir. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre; Şiraz şaraplarında belirlenen

esterlerin sap ekleme işlemine göre etkisi izoamil asetat ve etil-3- hidroksi bütanoat haricinde önemli bulunmuştur .

4.4.3. Uçucu Asitler

Etievant (1991), bildirdiği üzere şaraplarda bulunan asitler içerinde sadece yağ asitleri aromayı etkilemektedir. Bu asitler diğerlerinin aksine düşük algılanma eşiğine sahiptirler ve şaraplarda bol miktarlarda bulunabilirler. Bunlardan en önemli olanları ; asetik, bütanoik, hekzanoik, 3-metil bütanoik ve oktanoik asitlerdir.

Çizelge 4.9. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Uçucu Asitler ve Miktarları (µg/L)

Uçucu Asitler	LRI	ID	Saplı	Sapsız	F
propionik asit	1494	A,B	36.86 ± 2.4	30.79 ± 1.4	*
hekzanoik asit	1811	A,B	259.01± 11	226.92 ±0.4	*
Asetik asit	1386	A,B	1687.07 ± 149	1767.02±46	ö.d.
nonanoik asit	2478	A,B	59.23± 2.8	97.35 ± 10	*
oktanoik asit	2331	A,B	448.81± 15	289.69± 1.5	*
glutamik asit	2847	A,B	83.88 ± 0.8	156.41± 3.1	*
Bütanoik asit	1585	A,B	59.24 ± 3.1	63.74±0.9	ö.d.
Izovalerik asit	1630	A,B	262.89 ± 13	221.95± 2.3	*
Toplam			2896.99	2853.87	

s: saptanamadı; LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapiler kolon üzerinde hesaplanmıştır.; ID: Tanımlama; A: Standart kimyasal madde; B: Kütle spektrometresi kütüphanesi; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Şiraz üzümü şaraplarında tanımlanan uçucu asitler, bunların Kovats indeks değerleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir. Bu asitler arasında hem saplı hem de sapsız fermentasyonla üretilen şaraplarda miktarsal olarak en fazla olanı asetik asittir. Çizelge 4.9. incelendiğinde 8 adet uçucu asit tespit edilmiştir. Bu asitler arasında

miktarı en fazla olan uçucu asit asetik asittir. Saplı ve sapsız fermentasyonla üretilen şaraplarda asetik asitten sonra en fazla paya oktanoik asit sahiptir.

Waterhouse ve ark. (2016) şarapta bulunan uçucu asitlerin genel aralıklarını ; bütanoik 0.4-5 mg/L, dekanoik 0.06-08 mg/L, hekzanoik 0.8-4 mg/L, oktanoik 0.6-5 mg/L, propionik asit ise 100 mg /L ve üzeri olabileceğini bildirmişlerdir. Asetik asit miktarının yüksek ozmotik stress koşulları altında ve malolaktik fermentasyon sırasında yükselebileceğini belirtmişlerdir. Yapılan istatistik analiz sonuçlarına göre; saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarapların uçucu asit miktarları arasındaki farklar önemli değildir ($p>0.05$).

Moreno ve ark. (2012) asetik asit ve süksinik asitin şaraptaki temel uçucu asitler olduğunu ve şarap yapımı sırasında maya metabolizması aracılığıyla oluştuklarını bildirmişlerdir. Mayr ve ark. (2014) Avustralya bölgesinde yetiştirilen üzümlerden elde edilen Şiraz şaraplarının incelendiği çalışmalarında hekzanoik asit 18401900 µg/L ,oktanoik asit 1480-1680 µg/L, bütanoik asit 433-174 µg/L asetik asit miktarını ise 680000-510000 µg/L olarak belirtmiştir.

Moreno-Perez ve ark., (2013) 3 farklı çeşit şarapta soğuk maserasyonun aroma bileşikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve Şiraz şarabında hekzanoik asidi 1.117 mg/L, oktanoik asidi 3.855 mg/L ve dekanoik asidi 0.457 mg/L olarak belirtmişlerdir.

Ugliano ve ark. (2008) Şiraz şaraplarına alkol fermentasyonu öncesi Diamonyum fosfat ilavesinin uçucu ve renk bileşimine etkisini araştırdığı çalışmada hekzanoik asit 2889 µg/L, oktanoik asit 2531 µg/L, dekanoik asit için 505 µg/L olarak belirtmişlerdir.

4.4.4. Laktonlar

Çizelge 4.10. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Lakton Bileşikleri ve Miktarları (µg/L)

Laktonlar	LRI	ID	Saplı	Sapsız	F
gama bütirolakton	1577	A,B	1433.39± 56	1901.66 ±11	*
Pantolakton	2264	A,B	23.61± 0.9	22.26± 0.7	ö.d.
whiskey lakton	1986	A,B	34.42±0.7	46.68± 0.2	*
4-etoksikarbonil-γ-bütirolakton	2536	A,B	162.93± 9	125.77±0.3	*
Toplam			1654.35	2096.37	

s: saptanamadı; LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapiler kolon üzerinde hesaplanmıştır.; ID: Tanımlama; A: Standart kimyasal madde; B: Kütle spektrometresi kütüphanesi; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Uçucu lakton bileşikleri fermentasyon sırasında oluşur ve şarap aromasına katkıda bulunurlar. En bilineni gama-bütirolaktondur fakat şarapların organoleptik özellikleri açısından temel bir rol oynamaz (Ribereau-Gayon ve ark., 2006).

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarında tanımlanan laktonlar, bunların Kovats indeks değerleri Çizelge 4.10.'da verilmiştir. Çizelge 4.10.'da yer alan değerler incelendiğinde her iki msaserasyonla da tanımlanan 4 adet lakton bileşiği bulunmaktadır. Her iki üretim şekliyle oluşan şaraplarda da en fazla miktara sahip olan gama bütirolaktondur. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda sırasıyla 1433.39 µg/L ve 1901.66 µg/L gama bütirolakton bileşiği oluşmuştur. Gama bütirolakton, sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda saplı maserasyonla üretilenlere göre daha yüksek saptanmış ve aradaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

4.4.5. Karbonil Bileşikleri

Karbonil bileşikleri birçok çeşitli aldehit ve keton bileşiklerinden meydana gelmekte ve enzimatik yada enzimatik olmmayan reaksiyonlar sonucu oluşmaktadırlar (Waterhouse ve ark. 2016).

Çizelge 4.11. Şiraz şaraplarında Tanımlanan Karbonil Bileşikleri ve Miktarları(µg/L)

Karbonil Bileşikleri	LRI	ID	Saplı	Sapsız	F
Diasetil	966	A,B	573.12± 52	303.62± 8	*
Asetoin	1251	A,B	852.13± 12	190.03± 2	*
4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit	3013	A,B	65.01± 16	45.54±3.3	ö.d
4-hidroksi-3-metoksi benzene propanol	3033	A,B	48.82± 0	106.61± 2.3	*
Toplam			1539.08	645.8	

s: saptanamadı; LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapiler kolon üzerinde hesaplanmıştır.; ID: Tanımlama; A: Standart kimyasal madde; B: Kütle spektrometresi kütüphanesi; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda tanımlanan karbonil bileşikleri, bunların Kovats indeks değerleri Çizelge 4.11.'de verilmiştir. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen her iki şarapta da 4'er adet karbonil bileşiği tespit edilmiştir. Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda en baskın miktarda olan karbonil bileşiği asetoin iken sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda en baskın olanı diasetil bileşiğidir. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen toplam karbonil bileşiği ise sırasıyla 1539 µg/L ve 645.80 µg/L 'dir.

Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda asetoin miktarı 852.13 µg/L iken sapsız maserasyonla üretilenlerde 190.03 µg/L'dir. Asetoin bileşiğinin tereyağı ve krema aroması verdiği bilinmektedir ve şaraplarda görülme miktarı 100-60000

µg/L arasındadır. Asetoin bileşiği ise terayağı aroması vermektedir ve şaraplarda görülme miktarı 5-7500 µg/L arasında değişmektedir (Waterhouse ve ark. 2016).

Asetoin bileşiği göz önüne alındığında saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

4.4.6. Uçucu Fenoller

Şaraptaki uçucu fenoller ağacın neresinden ekstrakte olduklarına göre sınıflandırılırlar. Odunun yakılması sırasında ligninin degredasyonu kaynaklı olabileceği gibi mikroorganizma kaynaklı da olabilir. Odun türevli uçucu fenol bileşikleri; metil-4-siringol, gayakol, 4-metil gayakol, öjenol, siringol ve allil-4-siringol bileşiğidir (Moreno ve ark., 2012).

Çizelge 4.12. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan Uçucu Fenoller ve Miktarları (µg/L)

Uçucu Fenoller	LRI	ID	Saplı	Sapsız	F
p-vinil gayakol	2499	A,B	57.72± 4.5	54.65±0,12	ö.d.
2,6-dimetoksi fenol	2563	A,B	84.30± 2.4	102.99± 2.7	*
4-etil gayakol	2872	A,B	54.64 ± 1.8	72.75±0.45	*
Fenol	2233	A,B	6.94 ± 0	7.05± 0.3	*
Bütirovanillon	2946	A,B	19.26± 0	25.55 ± 2.9	*
Homovanilin alkol	2960	A,B	29.85±0	22.47± 0.2	*
Etil vanilat	2862	A,B	36.78± 0	71.24 ± 1	*
Vanilin	2820	A,B	19.52±1.2	19.51 ± 0.3	*
Vanilik asit	3058	A,B	19.73±0.3	24.057 ± 6.6	ö.d.
3,4,5-trimetoksi fenol	3077	A,B	13± 0	20.72±0.3	*
Toplam			298.04	430.07	

s: saptanamadı; LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapiler kolon üzerinde hesaplanmıştır.; ID: Tanımlama; A: Standart kimyasal madde; B: Kütle spektrometresi kütüphanesi; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Şarap ve alkollü içkilerde uçucu fenol bileşikleri depolama ve olgunlaştımra sırasında kullanılan fıçılar (özellikle meşe fıçı) yoluyla oluşmaktadır. Uçucu fenoller yakılmış meşe fıçısından elde edilen en önemli organoleptik bileşiktir. Şarapta uçucu fenoller mikrobiyal ya da kimyasal yolla üzüm temelli öncül maddelerden sentezlenir. Şarapta, vanilya, baharat, medikal ürün / temizleyici, dumansı ve deri benzeri kokulara yol açabildikleri bilinmektedir (Waterhouse, 2016).

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda tanımlanan uçucu fenoller, bunların Kovats indeks değerleri Çizelge 4.12.'de verilmiştir. İki üretim şekli arasındaki fark incelendiğinde p-vinil gayakol ve vanilik asit haricindeki tüm uçucu fenol bileşikleri istatistiksel açıdan fark önemlidir ($p<0.05$). Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda toplam 298.04 µg/L uçucu fenol oluşmuş ve sapsız maserasyonla üretilenlerde ise toplam 430.07 µg/L uçucu fenol oluştuğu tespit edilmiştir. Hem saplı hem de sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 10'ar adet uçucu fenol bileşiği belirlenmiştir.

4.4.7. 6C'lu Bileşikler

6C'lu bileşikler genellikle meyve etinde bulunmakla birlikte çoklu doymamış yağ asitlerinin enzimatik oksidasyonu ile de meydana gelebilmektedirler. Tipik otsu ve yeşil çimen kokusuna sahiptirler. Temel 6C'lu bileşikler 1-hekzanol ve cis-3-hekzanol'dür (Waterhouse, 2016).

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda tanımlanan 6C'lu bileşikler, bunların Kovats indeks değerleri Çizelge 4.13.'de verilmiştir.Bu bilşiklerin miktarları şıralara uygulanan maserasyon işlemiyle orantılı olarak yükselmektedir. Şaraba meyvemsi, otu, çimensi ve benzeri kokular vermekle birlikte genellikle olumsuz kokular vermektedir.

Çizelge 4.13. Şiraz Şaraplarında Tanımlanan 6C'lu Bileşikler ve Miktarları (µg/L)

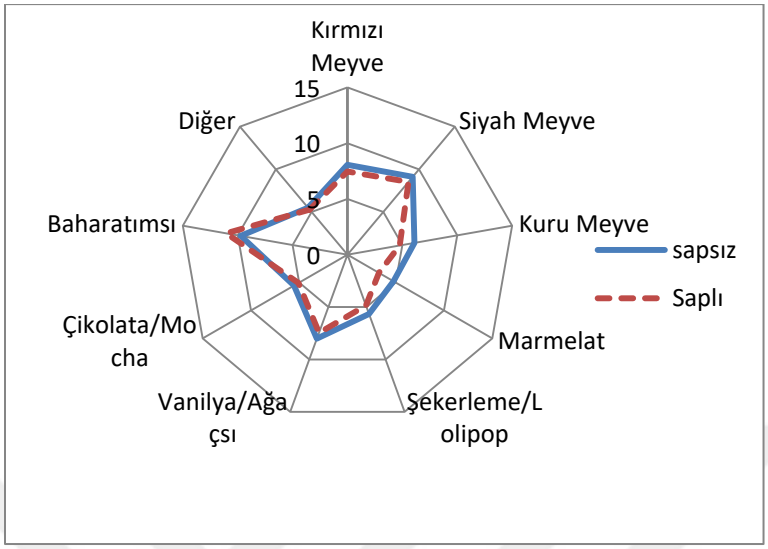
6 C'lu bileşikler	LRI	ID	Saplı	Sapsız	F
2-hekzanol	1284	A,B	50.74 ± 2	26.71 ± 0	ö.d.
1-hekzanol	1339	A,B	545.70 ± 16.7	188.85± 0	*
Cis-3-hekzanol	1362	A,B	33.14± 2	45.28± 0	*
Toplam			747.50	350.29	
Diğer					
Etoksipirazol	2204	A,B	74.19±4	44.84±0.3	*

s: saptanamadı; LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapiler kolon üzerinde hesaplanmıştır.; ID: Tanımlama; A: Standart kimyasal madde; B: Kütle spektrometresi kütüphanesi; F: varyans analizine göre farklılık durumu; *: farklılığın $p<0.05$ düzeyinde önemli olduğunu; ö.d.: farklılığın $p>0.05$ düzeyinde önemsiz olduğunu ifade etmektir.

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen Şiraz şaraplarının her birinde 3'er adet 6C'lu bileşik tespit edilmiştir. Her iki şekilde üretilmiş şarapta da 1-hekzanol bileşiği baskın olan 6C'lu bileşiktir. Bu bileşiğin miktarı sapla birlikte maserasyonla üretilen şaraplarda 545.70 µg/L olup sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 188.85 µg/L'dir. İstatistiksel olarak incelendiğinde saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda belirlenen 6C'lu bileşiklerin miktarları arasındaki fark önemlidir ($p<0.05$). Spranger ve ark. (2004) sapla birlikte işlenen şaraplarda 6 karbonlu bileşiklerden olan 1-hexanol bileşiğinin önemli farklılık gösterdiğini, en yüksek miktarın 21 gün sapla birlikte maserasyona bırakılan şarapta bulunduğunu ve bunu 7 gün sapla maserasyona bırakılan şarabın takip ettiğini tespit etmişlerdir.

4.4.8. Şiraz Şaraplarının Duyusal Özellikleri

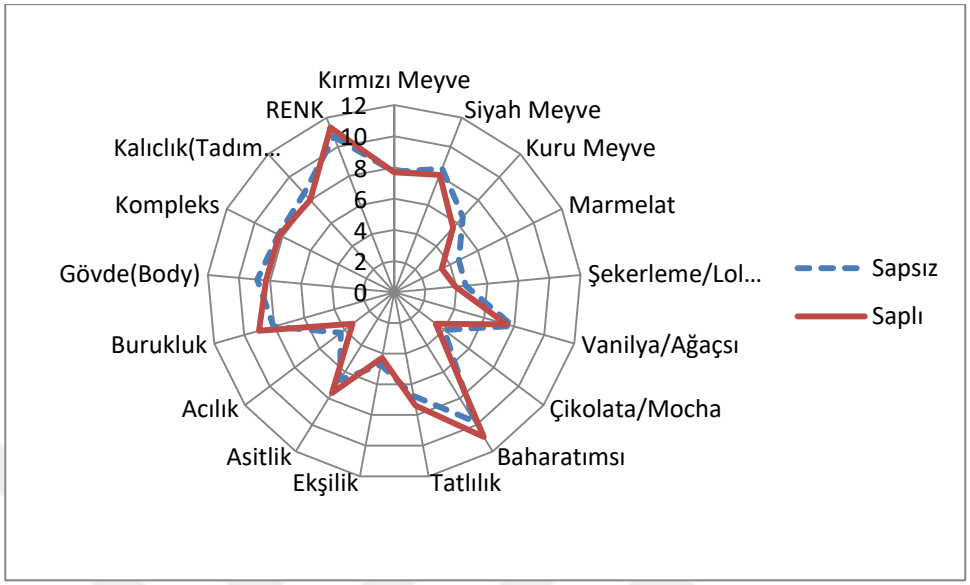
Şiraz şaraplarının duyusal özellikleri lezzet ve aroma profili analizi ile değerlendirilmiştir (Altuğ ve Elmacı, 2011). Analizler 8 kişilik bir panelist grubu tarafından gerçekleştirilmiş ve analizler sonucunda elde edilen değerlendirme sonuçları örümcek ağı diyagramı üzerinde Şekil 4.3. ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Şiraz Şaraplarının Aroma Profili

Aroma profil analizi incelendiğinde; Şiraz şarabına özgü kokular olan kara biber, böğürtlen, tütsü, vanilya ve yaban mersini her iki şarap tekniğiyle üretilen şaraplarda da algılanmıştır. Bu aromalara ek olarak olarak ağaçsı kokular ve şeftali/kayısı kokuları tespit edilmiştir. Sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda marmelat , vanilya ve kırmızı meyve kokuları daha baskın şekilde algılanmıştır.

Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarapların lezzet profil analiz sonuçları Şekil 4.4. 'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Şiraz Şaraplarının Lezzet Profili

Lezzet profil analizine göre ; saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şarap örnekleri renk açısından değerlendirildiğinde saplı maserasyonla üretilenlerde menekşe renk tonunun sapsız maserasyonla üretilen şaraplar ise koyu kırmızı renk tonunun daha baskın olduğu belirlenmiştir. Sapla birlikte maserasyona tabi tututan şarapların asitlik seviyesi daha yüksek algılanmıştır ve saplı maserasyonla üretilen şaraplarda üzüm sapından kaynaklı olarak burukluk özelliği daha yüksek puan almıştır. Gövde bakımından şaraplar birbirine yakın bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Şarköy bölgesi Şiraz üzümleri saplı ve sapsız olarak maserasyona bırakılmış ve elde edilen şarapların kimyasal, fenolik, aroma bileşimleri ve duyusal özellikleri üzerine saplı maserasyonun etkisi araştırılmıştır.

Şiraz üzüm ve şaraplarının fenolik bileşikleri HPLC-DAD cihazı ile şarapların aroma maddelerinin tanımlaması ve miktarlarının tespiti ise GC-MS-FID yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Saplı maserasyon uygulaması şarabın genel bileşimini etkilemiş uygulama ile birlikte toplam asitlik miktarı, kuru madde, artmış, pH ve alkol derecesi ise düşmüştür. Saplı maserasyon özellikle fenolik bileşikler üzerinde etkili olmuş, saplarıyla birlikte işlenen üzümden elde edilen şarapta toplam fenolik madde, tanen, toplam antosiyanin miktarı, HCl indisi, jelatin indisi, renk yoğunluğu değerleri önemli düzeyde artmıştır. Sapla birlikte maserasyona tabi tututlan şarapta tanenlerin polimerizasyon derecelerinin ve proteinler ile reaksiyon kabiliyetinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Şaraplarda antosiyanin ve renksiz fenol bileşiklerinin miktarları ve dağılımları HPLC cihazı ile belirlenmiştir. Şiraz şaraplarında, 4 adet glikozit, 5 adet asetat ve 3 adet kumarik yapıda antosiyanin belirlenmiş ve malvidin-3-glikozit en yüksek miktarda bulunan antosiyanin bileşiği olarak tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin miktarı saplı maserasyonla üretilen şaraplarda daha yüksek bulunmuştur. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda 4 adet flavonol, 9 adet fenolik asit,1 adet non-flavonoid ve 2 adet flavan- 3-ol, 1 adet flavanon olmak üzere toplamda 17 adet fenolik bileşik tanımlanmış ve gallik asit en yüksek miktarda bulunan fenolik bileşik olarak tespit edilmiştir. Fenolik asitlerden gallik asit ve kaftarik asit, falavan-3-ol bileşiklerinden kateşin ve flavonol bileşiklerinden olan kuersetin, kaemferol, mirisetin miktarları saplı maserasyonla üretilen şaraplarda sapsız maserasyona kıyasla önemli düzeyde artış göstermiştir. Saplı maserasyon uygulaması şarapların renksiz fenolik bileşiklerin toplam miktarında artışa neden olmuştur.

Sapla birlikte maserasyonu yapılarak üretilen şarapta 56 adet sapsız maserasyonla üretilen şarapta 60 adet aroma bileşiği tespit edilmiştir. Saplı ve sapsız maserasyonla üretilen şaraplarda; yüksek alkoller, esterler, uçucu asitler, 6C'lu bileşikler, karbonil bileşikler, uçucu fenoller ve laktonlar tanımlanmış ve miktarları belirlenmiştir. Bu uçucu bileşikler arasında en yüksek miktarda bulunan bileşik grupları yüksek alkoller ve esterler olarak belirlenmiştir . 6C 'lu bileşiklerden biri olan ve yeşil koku veren l-hekzanol bileşiği saplı maserasyonla üretilen şaraplarda daha yüksek bulunmuştur.

Duyusal değerlendirmeler neticesinde aroma profil analiz verileri incelendiğinde Şiraz şarabına özgü kokular olan kara biber, böğürtlen, kırmızı meyve kokuları her iki şarap tekniğiyle üretilen şaraplarda da algılanmıştır. Sapla birlikte maserasyona bırakılan şaraplarda böğürtlen , kara biber ve baharatımsı kokular daha biraz daha baskın bulunmuştur.

Lezzet profil analizi sonuçları incelendiğinde ağızda her iki üretim şekliyle üretilen şaraplarda da kara biber, böğürtlen, kırmızı meyve baharatımsı aromalar baskın bulunmuştur. Saplı maserasyonla üretilen şaraplarda asitlik ve burukluk daha baskın bulunmuştur.

İki farklı üretim şekli kullanılarak Şiraz üzümlerinden üretilen şaraplar üzerine yapılan bu çalışmada sapla birlikte maserasyonun şarabın bileşimi ve duyusal özellikleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Kısmi sapla birlikte gerçekleştirilen maserasyon uygulaması şarapların renkli ve renksiz fenolik bileşikleri miktarını artırmış, aromada yüksek alkol ve 6 karbonlu bileşikleri artırsa da artış negatif koku oluşturacak düzeyde olmamıştır. Duyusal açıdan ise saplı maserasyon uygulaması şarapların burukluğunda asit ve baharat algılarında artışa neden olmuştur. Kırmızı şarap üretiminde özellikle üzümden gelen tanenlerin yetersiz olduğu durumlarda kısmi saplarla birlikte maserasyon uygulaması şarapların fenolik bileşimini zenginleştirebilir, duyusal özelliklerini geliştirebilir ve yıllanma potansiyeli üzerinde olumlu katkı yapabilir. Benzer çalışmalar farklı saplı işleme oranları uygulanarak ülkemizde üretilen yeterli tanen içermeyen diğer kırmızı şaraplık çeşitler üzerinde de yapılabilir.

KAYYNAKÇA

Altuğ, T. Ve Elmacı, Y., 2005. Gıdalarda Duyusal Değerlendirme. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Müh. Bölümü, Meta Basım Bornova, İzmir, 92s.

Anonim, 2009. Türk Gıda Kodeksi Şarap Tebliğ. Resmi Gazete, 4 Şubat 2009, Sayı:27131, Tebliğ No:2008/67.

Basile T., Alba V., Suriano S., Savino M., 2017. Effect of Ageing on Stilbenes and Biogenic Amines İn Red Grape Winemaking With Stem Contact Maceration. Journal of Food Processing and Preservation.

Bautısta-Ortın A., Busse-Valvarde N., Fernandez-Fernandez J, Gomez-Plaza E., Gıl-Munoz R., 2016. The Extraction Kinetics of Anthocyanins Proanthocyanidins From Grape to Wine in Three Different Varieties. Journal International des sciences de la vigne et du vin., vol:50 No:2.

Bındon K. A., Kassara S., Cynkar W. U., Robınson E. M. C., Scrımgeur N., Smıth P. A., 2014. Comparison of Extraction Protocols To Determine Differences in Wine-Extractable Tannin and Anthocyanin in Vitis vinifera L. cv. Şiraz and Cabernet Sauvignon Grapes. Journal of Agricultural and Food Chemistry.

Busse-Valverde N., Gomez-Plaza E., Lopez-Roca J. M., Gıl-Munoz R., Fernandez-Fernandez J. I., Bautısta-Ortın B., 2010. Effect of Different Enological Practices on Skin and Seed Proanthocyanidins in Three Varietal Wines.

Cabaroğlu T., Darıcı M., Erten H., 2020.Şarap Teknolojisi (O. Erkmen, H. Erten, H. Sağlam editörler). Fermente Ürünler Teknolojisi ve Mikrobiyolojisi, 1.baskı, Nobel Akademik Yayıncılık, s.429-469.

Cabaroğlu, T., M., Yılmaztekin, 2006. Üzümün Gıda Sanayinde Değerlendirilme Şekilleri, *Buldan Sempozyumu* , Denizli, Turkey, pp.1005-1012.

Cabaroğlu Turgut, 2018. Dünya Şarap Endüstrisine Genel Bir Bakış, Bahçe Dergisi, 47 (1):23-30.

Cabaroğlu T., Canbaş A., Baumes R., Bayono Ve C., Lepuetre J.P., Günata Z., 1997. Aroma composition of a white wine of Vitis vinifera L. cv. Emir as affected by skin contact, J. of Food Science, 62 (4), 680-683.

Clarke R.J., Bakker J., 2004. Wine Flavour Chemistry. Blackwell Publishing, s.90-93.

Çelik H., 2006. Üzüm Çeşit Kataloğu, Ankara Üniversitesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Sunfidan A.Ş. Mesleki Kitaplar Serisi 3.

Darıcı, 2011. Denizli İlinin Değişik Rakımlı Bölgelerinden Sağlanan Çalkarası Üzümlerinin ve Bu Üzümlerden Elde Edilen Pembe Şarapların Aroma Maddelerinin Belirlenmesi.

Etıevant P. X., 1991. Wine, "Ed: Henk Maarse, Volatile Compounds in Food and Beverages". Marcel Dekker, New York, s.483-546.

Galet P., 1993. Précis de viticulture. Emprimerie Déhan, Montpellier, 216-228.

Gomez-Mıguez M. And Heredıa F. J., 2004. Effect of the Maceration Technique on the Relationships between Anthocyanin Composition and Objective Color of Syrah Wines.

Gordıllo B., Cejudo-Bastante J., Rodríguez-Pulido J. F., Jara-Palacios M. J., Ramírez-Perez P., Gonzalez-Miret L. M. , J. Heredia F., 2014. Impact of Adding White Pomace to Red Grapes on the Phenolic Composition and Color Stability of Syrah Wines from a Warm Climate.

Grıs E. F., Mattıvı F., Ferreıra E. A., Vrhovsek U., Filho D. W., Pedrosa R. C., Bordıgnon-Luız M. T., 2013. Phenolic Profile and Effect of Regular Consumption of Brazilian Red Wines on in vivo Antioxidant Activity.

Guerrero F. R., Cantos-Vıllar E., Ruız-Moreno M. J., Puertas B., Cuevas F. J., Moreno-Rojas J.M., 2019. Influence of Vertical Training System on Warm Climate Red Winemaking: Wine Parameters Polyphenols, Volatile Composition and Sensory Analyses.

Herderich M. J., Siebert T. E., Parker M., Capone D. L., Jeffery D. W., Osidacz P. Francıs I. L. , 2012.Spice up Your Life:Analysis of Key Aroma Compounds in Şiraz (Micheal C. Qian ve Thomas H. Shelhammer editörler). Flavor Chemistry of Wine and Other Alcoholic Beverages, Cilt 1104, ACS Division of Agriculture and Food Chemistry Inc, s.4.

Ilgaz F., Çelik M., 2020. Şiraz Üzüm Çeşidinde Yaprak Alma ve Salkım Seyreltme Uygulamalarının Verim ve Kalite Üzerine Etkileri. Ege Üniv. Ziraat Fak. Dergisi 57(2).

İncesesli İ, 2003. Pozantı (Adana) Koşullarında Yetiştirilen Siyah "Carignane" ve "Syrah" Üzümlerinin Şaraplık Değerleri Üzerine Bir Araştırma.

Jackson R. S., 2020. Chemical Constituents of Grape and Wine. Wine Science, Academic Press, s.375.

Jackson R. S., 2000. Wine Science. Acedemic Press, Elsevier Science, USA. (648)s.

Kamiloğlu Ö., Üstün D., 2014. Bazı Şaraplık Üzüm Çeşitlerinin Hasat Sonrası Kalite Özellikleri, Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi 1(3): 361-368.

Katja S., Carlın S., Antalıck G., Blackman J., Deloıre A., Vrhovsek U., Schmıdtke L., 2019. Regional Discrimination of Australian Şiraz Wine Volatome by Two-dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry.Journal of Agricultural and Food Chemistry.

Kelebek H., 2009.Değişik Bölgelerde Yetiştirilen Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik Karası Üzümlerinin ve Bu Üzümlerden Elde Edilen Şarapların Fenol Bileşikleri Profili Üzerinde Araştırmalar.

Kızılet E., 2006. Yabancı Kökenli Üzüm Çeşitlerinden Üretilen Kırmızı Şaraplarda Bazı Fenolik Bileşenlerin Belirlenmesi.

Mayr M. C., Geue J. P., Holt H. E., Pearson W. P., Jeffrey D. W., Francıs I. L., 2014. Characterazition of the Key Aroma Compounds in Şiraz Wine by Quantitation, Aroma Reconstituion, and Omission Studies. Journal of Agricultural and Food Chemistry.

Minaar P. P., Du Plessis H. W., Jolly N.P., Van Der Rıjst M., Du Toit M., 2019. Non- *Saccharomyces* Yeast and Lactic Acid Bacteria in Co-inoculated Fermentation with Two *Saccharomyces cerevisiae* Yeast strains: A Strategy to İmprove the Phenolic Content of Syrah Wine. Journal of Food Control vol.92, 2018 pp.471-478.

Morata, 2019. Evolution of Proanthocyanins During Grape Maturation Winemaking and Aging Process of Red Wine. Red Wine Technology, Academic Press, s.177-189.

Moreno J., Peınado R., 2012. The Vine (Juan Moreno va Rafael Peinado editörler). Enological Chemistry, Academic Press, s.4-7.

Moreno-Perez A., Vila-Lopez R., Fernandez-Fernandez J. I., Martınes-Cutıllas A., Gıl-Munoz R., 2013. Influence of Cold Pre-fermentation Treatments on the Major Volatile Compounds of Three Wine Varieties. Journal of Agricultural and Food Chemistry.

OIV, 2016. OIV Statistical Report on World Vitiviniculture.

Old M., 2014. Discovering Wine Grapes and Regions. Wine aTesting Course, Dorling Kindersley , s.200-202.

Olıveıra B. J., Egipto R., Laureano O., Pereıra G. E., Castro R, Pereıra E. G., Rıcardo-Da-Sılva J.M., 2019a. Chemical Characteristics of Grapes cv. Syrah (*Vitis vinifera* L.) Grown in Tropical Semi-arid Region of Brazil (Pernambuco State): Influence of Rootstock and Harvest Seasons.J. Society of Chemical Industry Food Ag.

Olıveıra B. J., Egipto R., Laureano O., Castro R, Pereıra E. G., Rıcardo-Da-Sılva J.M., 2019b. Climate Effects on Physicochemical Composition of Syrah Grapes at Low and High Altitude Sites From Tropical Grown Rgions of Brazil. J. of Food Research International.

Olıveıra B. J., Egipto R., Laureano O., Castro R, Pereıra E. G., Rıcardo-Da-Sılva J.M., 2019c. Chemical and Sensorial Characterization of Tropical Syrah Wines Produced at Different Altitudes in Northeast of Brazil. J. of Food Science and Technology.

Ortega-Regules A., Romera-Cascales I., Ros Garcıa J. M., Bautısta-Ortın A. B., Lopez-Roca J.M., Fernandez-Fernandez J. I., Gomez-Plaza E., 2008. Anthocyanins and Tannins in Four Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.) Evolution of Their Content and Extractability.Journal International des sciences de la vigne et du vin.

Ough, C.S., Amerıne, M.A., 1988. Methods for Analysis of Must and Wines, John Wiley and Sons, New York.

Özden M. Vardin H., 2009. Şanlıurfa Koşullarında Yetiştirilen Bazı Şaraplık Üzüm Çeşitlerinin Kalite ve Fitokimyasal Özellikleri. Harran Ziraat Fakültesi Dergisi 12(2).

Pascual O., Gonzalez-Royo E., Gıl M., Gomez-Alonso S., Garcıa-Romero E., Canals J.M., Hermosın-Gutıerrez I., Zamora F., 2016. Influence of Grape Seeds and Stems on Wine Composition and Astigrency. J. of Agricultural and Food Chemistry.

Pereıra, G.E., Guerra, C.C., Amorım, F.F., Nascımento, A.M.S., Souza, J.F., Lıma, L.L.A., Tonıetto, J. (2018). Vinhos Tropicais do Semiárido do Brasil. Desvendando o Potencial Vitivinícola desta Nova Fronteira Geográfica do Vinho [Portuguese]. Semi-Arid tropical wines of Brazil. Discovering the wine potential of this new geographic frontier of wine. In. Territoires du Vin, 9, p. 1-13, Université de Bourgogne, Dijon-France, 2018.

Rajha, H., N., Darra, N., E., Kantar, S., E., Hobaıka, Z., Louka, Z., Maroun R., G., A Comparative Study of the Phenolic and Technological Maturities of Red Grapes Grown in Lebanon Anonim, 2015b. Şarap yapımı bağcılık ve Terroir. Antioxidants, 6, 8

Rajha N. H., Darra E. N., Saleh F., Al-Oweını R., Maroun G. R., Louka N., 2017. Food Fraud Detection in Commercial Pomgranate Molasses Syrup by UV-VIS Spectroscopy , ATR-FTIR Spectroscopy and HPLC Methods.

Rıbéreau-Gayon, P., Glorıes, Y., Maujean, A., Dubourdıeau., 2000b. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments. John Wiley and Sons Ltd., England.

Rıbéreau-Gayon, P., Glorıes, Y., Maujean, A., Dubourdıeau., 2006. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments. John Wiley and Sons Ltd., England.

Schneırder, R., Razungles, A., Augıer, C., Baumes, R., 2001. Monoterpenic and Norisoprenoidic Glycoconjugates of Vitis vinifera L. cv. Melon B. As Precursors of Odorants in Muscadet Wines, J. Chrom. A, 936, 145-157.

Sellı S., Cabaraoglu T., Canbas A., Erten H.,Nurgel C., Lepoutre J. P., Gunata Z., 2004. Volatile Composition of Red Wine From cv. Kalecik Karasi Grown In Central Anatolia.

Spranger I. M., Clımaco C. M., Sun B., Eırız N., Fortunato C., Nunes A., Leandro C. M., Avelar M. L., Belchior A.P., 2004. Differentation of red Winemaking Technologies by Phenolic Volatile Composition.

Sun B., Spranger I.,Roque-Do-Vale F., Leandro C., Belchıor P., 2001. Effect of Different Winemaking Technologies on Phenolic Composition in Tinta Miuda Red Wines. J. of Food Chemistry.

Suriano S., Alba V., Tarrıcone L., Gennaro Di D., 2015. Maceration With Stems Contact Fermantation: Effect on Proanthocyanidins Componds and Color in Primitivo Red Wines. J. of Food Chemistry vol.53, 328-389.

Ugliano M., Sıebert T., Mercurıo M., Capone D., Henschke A. P., 2008. Volatile and Color Composition of Young and Model-Aged Şiraz Wines As Affected by Diammonium Phosphate Supplementation Before Alcoholic Fermentation.

Vıne R.P., Harkness E.M., Lınton S.J., 2002. Winemaking From Grape Growing to Marketplace , Springer Science+Business Media Inc., Amerika, 477s.

Waterhouse A. L., Sacks G. L., Jeffrey D. W., 2016.Isoprenoids . Understanding Wine Chemistry, Wiley, s.73-75.

Zhao, B., and Hall, C.A., 2008. Composition and Antioxidant Activity of Raisin Extracts Obtained from Various Solvents. Food Chemistry, 108(2): 511-518.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Sivas'da doğdu. İlk öğrenimini ve orta öğrenimini Mersin'de tamamladı. 2012 yılında Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2017 yılında bu bölümden mezun oldu. 2018 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Çukurova Üniversitesi'nde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.

EKLER

Gün/Ay	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	13.7	15.2	3.9	20.9	20.5	27.3	29.0	31.3	31.8	23.7	21.5	7.6
2	13.5	15.1	11.5	18.5	20.4	26.3	30.4	32.3	31.7	25.4	19.0	9.3
3	10.6	17.5	17.9	16.6	25.8	26.1	33.2	32.5	30.6	23.6	20.1	12.4
4	8.3	15.5	19.3	18.8	19.9	29.2	32.1	32.5	29.5	20.3	20.9	12.2
5	12.1	10.0	9.6	20.2	20.3	28.7	31.2	32.2	29.3	21.9	19.9	10.3
6	11.0	10.1	16.8	19.0	18.1	30.8	30.4	31.0	29.4	22.1	19.8	7.7
7	13.3	12.2	21.2	16.3	21.0	29.5	30.1	31.6	31.6	22.3	18.2	6.8
8	12.5	17.0	14.8	16.0	25.8	28.4	30.0	32.7	29.4	22.2	18.8	9.9
9	12.3	13.8	12.2	17.5	26.0	30.3	30.4	32.1	28.8	21.9	18.9	11.0
10	10.8	10.7	13.0	17.2	22.8	28.6	30.7	31.5	27.2	22.4	19.0	10.6
11	10.2	9.8	17.4	17.8	22.2	29.7	30.0	30.4	29.7	20.4	19.2	10.7
12	10.0	6.3	16.9	22.4	21.5	28.8	29.9	29.5	26.6	21.2	18.7	8.3
13	9.1	10.0	18.6	18.3	21.6	28.2	32.2	29.3	24.6	21.0	15.3	8.6
14	6.8	13.5	18.8	15.3	25.0	29.1	31.1	30.4	30.0	19.1	15.6	9.4
15	8.5	11.8	14.4	17.4	26.8	30.0	32.4	30.5	30.0	21.2	11.6	14.0
16	11.5	8.1	14.9	16.7	29.5	29.8	32.3	30.2	28.7	22.0	12.2	14.4
17	14.9	10.0	20.3	17.4	29.0	28.8	34.4	30.9	27.4	22.3	11.0	11.3
18	13.5	10.7	18.8	16.6	27.2	29.1	30.8	31.6	26.1	20.9	12.3	8.7
19	13.3	9.7	13.7	19.9	27.4	30.3	32.0	34.5	26.6	22.1	15.3	2.2
20	12.5	8.7	16.3	17.4	24.6	29.8	31.1	31.1	26.6	21.7	13.5	4.1
21	13.7	9.6	19.0	19.2	24.8	27.0	32.6	30.4	26.4	21.4	18.4	8.9
22	11.3	10.2	15.0	23.3	24.5	30.4	34.4	30.8	26.9	19.8	13.3	12.6
23	6.2	10.7	16.5	22.4	24.4	28.7	32.2	31.8	26.5	18.8	10.2	14.6
24	3.4	8.5	10.4	24.7	25.7	21.6	29.7	30.2	30.8	20.4	13.0	15.3
25	5.7	6.1	8.8	24.8	23.5	26.8	30.6	30.5	23.5	16.3	14.2	13.8
26	6.9	7.0	16.7	26.6	26.7	27.9	30.8	29.9	17.8	20.5	16.7	5.6
27	6.9	5.6	17.2	26.9	24.2	27.4	30.7	29.9	21.4	22.5	18.5	8.2
28	8.1	7.9	12.4	24.0	25.1	27.2	31.7	33.3	22.2	21.8	17.9	9.9
29	12.6		13.8	20.5	25.7	26.5	30.8	31.4	23.1	22.4	5.8	10.3
30	14.8		17.5	21.3	25.3	28.4	30.8	30.9	19.2	22.7	2.7	11.0
31	13.3		18.1		25.4		31.1	32.1		22.9		9.0

Ek Resim 1. Şarköy Yöresi Günlük Maksimum Sıcaklık (°C)

Gün/Ay	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2.5	3.7	-1.9	7.9	11.9	15.4	20.0	22.4	21.6	16.9	14.0	0.4
2	5.8	11.2	2.4	7.8	11.2	17.3	19.6	23.9	22.3	16.4	13.3	3.1
3	7.6	10.5	10.1	7.7	12.4	14.5	19.2	21.7	22.8	15.4	15.1	6.2
4	4.9	7.5	5.8	7.2	13.7	15.7	20.9	22.5	22.0	14.5	13.3	8.5
5	3.3	5.6	5.7	5.4	13.6	19.6	21.7	22.4	21.7	13.3	14.0	7.0
6	4.5	4.1	7.6	9.5	14.8	18.3	19.2	21.6	18.8	14.5	12.0	2.0
7	4.2	6.2	10.4	9.6	15.6	18.3	19.3	20.9	18.9	13.2	12.7	0.0
8	7.4	6.4	9.9	9.7	15.0	17.9	19.9	21.5	21.5	13.6	12.5	1.1
9	7.8	5.2	6.9	7.0	13.8	18.5	20.5	21.6	20.4	15.0	11.3	4.8
10	8.1	5.2	5.2	9.1	13.7	19.3	21.0	22.3	19.5	13.4	12.0	6.8
11	7.4	3.0	4.5	9.8	15.4	19.6	21.5	21.1	18.7	14.0	12.7	5.3
12	8.2	2.2	6.1	8.8	14.4	18.8	20.3	20.2	18.8	15.0	11.6	1.8
13	6.5	3.9	9.4	10.7	10.4	16.6	21.5	20.0	16.6	15.7	10.2	1.4
14	1.4	7.2	10.4	8.9	12.3	17.5	20.8	22.6	18.0	15.0	8.7	5.8
15	0.6	4.1	7.5	11.1	13.1	18.9	21.6	22.1	18.2	14.5	8.3	8.8
16	5.2	5.6	5.3	9.8	16.2	20.9	21.0	21.1	18.6	14.4	4.8	10.4
17	4.7	4.6	9.3	11.2	15.4	17.9	20.6	22.2	19.1	15.1	3.8	7.7
18	3.4	4.4	12.9	8.5	18.2	18.7	21.4	22.4	17.1	15.6	8.9	2.2
19	0.6	6.2	7.6	8.9	18.1	19.0	20.2	23.2	16.8	15.6	12.0	-1.0
20	4.5	7.1	9.0	9.1	18.1	19.9	22.7	22.0	16.9	13.4	11.0	-2.1
21	6.5	6.6	7.9	7.6	15.6	19.8	22.6	19.8	17.4	13.8	11.4	2.5
22	2.8	7.3	6.2	6.8	18.0	20.0	22.6	20.2	17.6	13.7	9.5	5.4
23	1.2	6.7	6.4	7.7	18.5	18.0	22.7	21.0	16.8	14.7	6.7	7.8
24	-0.5	5.3	5.6	9.9	17.3	18.3	19.1	22.3	17.9	13.3	6.4	5.5
25	-1.5	3.3	5.2	12.0	15.7	17.3	20.7	22.5	14.1	6.1	4.4	1.9
26	0.0	2.9	8.3	11.8	17.8	20.4	20.6	19.9	11.6	6.5	8.3	0.0
27	-0.3	-1.5	9.6	13.6	18.0	18.6	22.3	21.2	12.4	9.2	13.7	-0.6
28	3.1	0.6	7.1	15.1	15.9	18.2	22.0	23.5	13.8	11.4	3.6	2.5
29	1.2		6.2	12.7	13.3	18.0	22.8	21.9	17.3	11.7	1.3	3.6
30	1.9		5.1	13.0	17.9	17.9	22.0	21.3	16.9	12.4	-0.1	3.3
31	4.6		4.9		14.4		22.8	21.4		14.0		5.1

Ek Resim 2. Şarköy Yöresi Günlük Minimum Sıcaklık (°C)

Gün/Ay	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	8.9	7.2	2.1	14.4	16.2	21.6	24.8	27.1	26.9	19.7	17.4	2.8
2	8.7	13.2	6.6	13.3	16.1	21.6	25.2	27.5	27.2	20.3	16.5	6.0
3	8.7	13.3	13.3	12.6	20.9	20.1	26.5	26.4	26.9	19.6	16.6	9.3
4	7.5	13.1	12.9	12.0	16.8	22.2	27.0	27.6	26.1	18.1	16.8	9.9
5	7.8	7.9	7.4	12.8	16.8	23.6	26.8	27.6	25.3	17.7	17.0	9.3
6	7.1	7.0	11.1	14.8	16.0	23.8	26.0	26.9	23.6	17.7	15.3	4.9
7	8.5	8.1	15.2	13.2	17.3	23.1	25.6	26.8	24.9	17.7	15.6	3.0
8	9.9	13.6	11.9	13.3	19.4	23.6	25.4	26.9	25.1	17.7	14.6	4.7
9	10.4	10.1	10.4	12.1	19.8	24.5	24.6	27.1	24.1	18.0	15.0	8.6
10	9.8	8.2	8.1	13.0	18.5	24.3	25.7	26.3	22.8	17.3	15.2	9.1
11	9.0	7.7	9.7	13.4	17.7	24.1	25.8	26.2	23.5	17.1	15.8	7.3
12	9.0	4.3	11.1	15.4	17.4	23.9	26.2	25.0	22.3	17.3	14.7	5.1
13	8.2	6.7	13.9	14.6	16.4	23.2	26.3	24.8	19.3	17.9	13.1	4.8
14	4.5	9.9	14.5	13.0	17.9	23.4	26.1	27.2	23.1	16.6	11.2	7.8
15	3.9	7.4	11.1	13.1	20.0	24.7	26.6	26.3	23.9	17.5	9.9	11.0
16	7.5	6.9	10.1	13.8	22.4	24.7	26.4	25.9	23.7	18.1	7.9	12.2
17	9.3	7.6	14.4	14.2	22.0	22.7	27.2	26.5	23.4	18.2	6.6	9.8
18	8.1	7.0	16.4	13.2	23.1	23.1	25.6	26.9	21.8	18.1	11.0	7.0
19	6.3	7.4	10.5	14.4	22.3	23.9	26.4	28.6	21.5	18.4	13.6	0.1
20	8.0	7.7	12.4	12.9	21.4	25.1	26.0	27.2	21.7	17.2	12.3	0.6
21	9.7	7.7	13.0	13.7	20.5	23.7	27.5	25.5	21.9	16.6	14.2	4.5
22	6.7	8.2	9.2	14.5	20.4	24.5	28.4	26.0	22.2	16.0	11.4	8.0
23	3.1	8.5	9.9	15.5	20.9	23.2	27.9	27.0	22.1	16.3	8.6	10.4
24	1.5	7.1	7.5	17.4	21.2	19.9	24.1	26.3	23.0	16.6	8.8	9.9
25	1.1	4.5	6.9	19.0	18.8	22.3	24.4	26.8	17.8	12.0	8.9	7.1
26	2.6	5.6	12.6	19.3	21.2	23.4	25.5	25.7	14.9	13.2	11.9	2.2
27	3.3	2.0	13.4	20.2	20.7	21.9	26.1	25.9	15.9	14.7	16.3	3.0
28	5.6	4.6	10.0	19.9	20.4	21.7	26.2	27.4	17.4	16.0	13.2	5.2
29	5.3		8.5	17.0	18.0	21.7	26.1	26.6	19.6	17.3	3.3	6.4
30	7.3		9.7	16.4	21.3	23.2	26.4	26.2	18.2	16.8	1.2	6.2
31	8.9		11.4		20.0		26.7	26.2		17.6		6.7

Ek Resim 3. Şarköy Yöresi Günlük Ortalama Sıcaklık (°C)

Gün/Ay	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	87.3	84.8	73.9	73.0	81.6	54.1	72.8	72.9	53.7	88.4	85.1	83.2
2	84.5	79.0	81.8	76.2	80.7	69.3	66.9	72.8	59.5	81.9	81.8	85.0
3	92.5	79.3	79.8	62.5	67.5	65.6	55.5	63.3	68.8	85.3	73.6	87.3
4	95.3	78.9	85.9	67.9	85.7	61.0	55.0	57.8	72.1	74.3	75.3	87.0
5	81.4	83.5	89.4	75.8	85.1	72.2	61.4	56.6	72.3	59.5	72.6	88.3
6	85.8	78.3	88.8	75.3	90.4	72.4	56.5	59.8	70.1	64.4	75.4	79.1
7	85.3	87.3	75.3	76.0	94.0	75.3	64.5	63.9	66.0	74.5	73.0	68.2
8	94.7	77.5	93.8	73.3	78.1	76.0	67.3	59.9	72.0	73.1	75.9	78.7
9	93.4	85.3	85.0	81.5	81.9	75.3	74.9	61.7	67.0	72.0	67.7	81.9
10	87.8	89.5	94.5	85.8	86.1	69.0	73.1	61.1	66.5	73.7	77.0	97.5
11	90.5	93.7	90.4	89.9	83.8	59.4	73.6	55.9	59.2	75.3	75.7	80.3
12	96.0	91.0	88.7	84.0	73.0	55.6	65.5	57.8	58.6	84.3	76.7	80.9
13	82.8	86.3	82.3	84.7	63.0	62.0	62.7	57.8	81.5	77.7	73.8	80.3
14	81.1	82.5	74.7	89.9	62.6	65.2	67.2	57.8	70.9	78.6	64.5	84.4
15	80.3	79.6	84.1	83.7	72.3	69.3	58.0	66.4	68.7	78.1	72.4	88.5
16	83.4	81.3	88.6	56.7	63.7	64.7	63.3	71.3	68.0	78.6	72.8	84.2
17	91.9	80.6	80.8	77.6	62.9	73.7	57.3	73.0	67.1	76.6	76.2	93.9
18	75.4	80.8	64.3	84.4	63.0	73.5	67.4	67.3	63.7	82.0	84.2	92.4
19	66.4	77.8	89.8	75.1	67.7	71.1	52.8	53.7	65.0	81.8	96.1	96.2
20	80.8	83.2	81.9	77.2	71.8	63.4	64.1	57.6	65.5	83.8	93.3	87.2
21	91.6	91.3	75.2	72.3	74.0	67.6	68.8	59.5	71.4	81.8	94.1	89.5
22	93.8	94.0	87.9	64.8	73.1	71.2	66.0	62.9	76.2	80.0	93.4	91.8
23	80.1	87.7	84.3	72.0	74.5	66.4	66.3	57.2	78.3	79.4	81.3	91.2
24	71.7	83.7	91.3	71.0	76.2	70.8	75.3	68.6	70.3	78.7	79.7	90.6
25	72.8	85.7	89.8	66.3	77.6	60.8	76.5	69.0	59.3	59.3	77.8	84.6
26	68.5	86.5	75.8	70.9	76.3	72.4	74.4	70.0	54.3	59.6	89.5	70.0
27	68.5	90.3	82.3	65.0	79.6	84.0	75.4	72.7	59.0	73.0	84.6	69.0
28	77.5	92.7	92.3	60.3	71.0	82.5	76.6	64.8	66.2	72.3	90.3	75.2
29	86.0		81.3	70.3	67.4	82.7	75.6	55.1	82.1	78.2	87.7	85.0
30	88.5		84.1	80.6	69.6	71.5	74.3	56.2	88.3	82.0	88.6	82.3
31	83.0		81.1		68.2		74.5	69.2		85.2		85.1

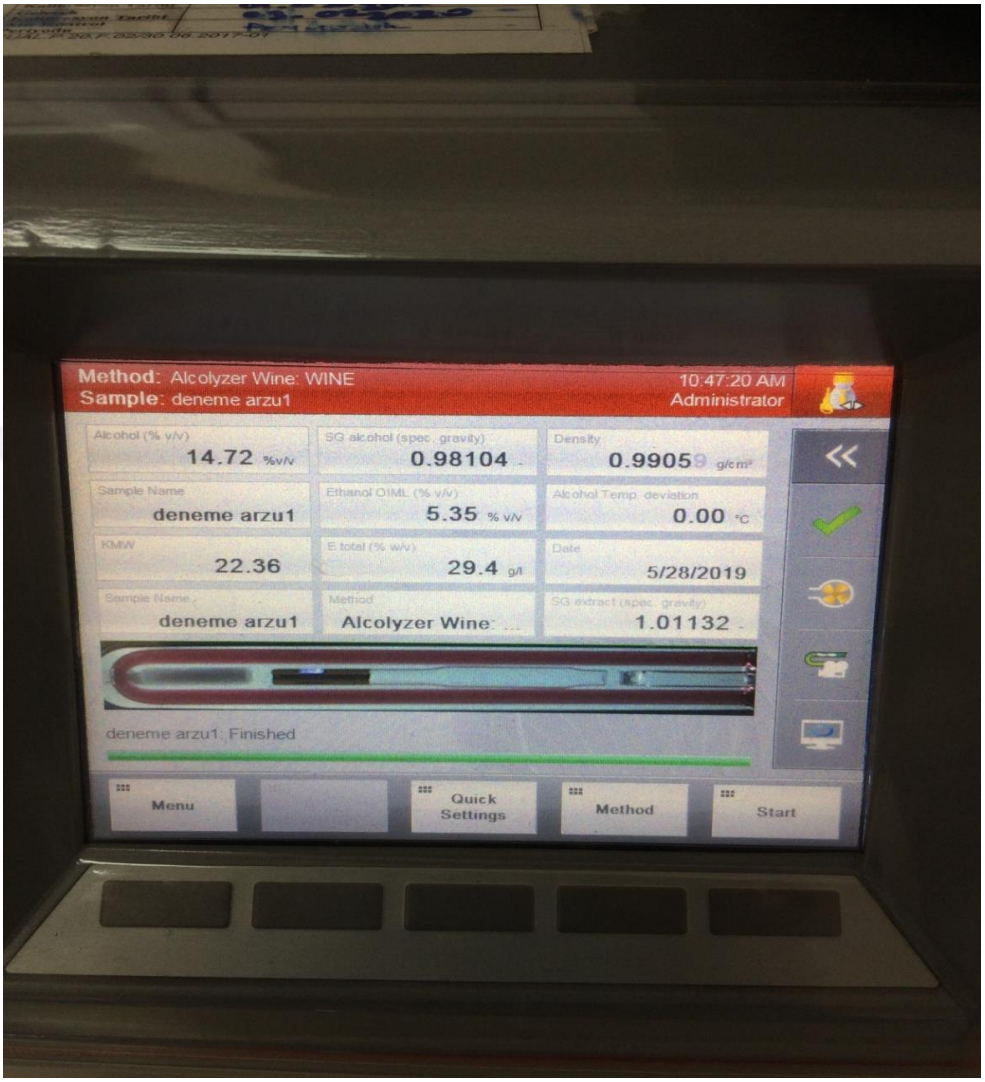
Ek Resim 4. Şarköy Yöresi Günlük Ortalama Nispi Nem (%)

Gün/Ay	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.4	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	7.1	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0
3	6.1	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	7.7	0.0	6.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1.1	14.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
6	0.0	0.0	1.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	4.7
7	0.0	0.0	2.0	2.8	4.4	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	0.0	1.6	10.2	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0.0	16.6	0.0	1.2	0.0	0.0	5.5
11	0.0	10.8	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	33.3
12	3.1	7.8	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6	0.0	3.2
13	0.0	0.0	2.3	0.0	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.0	5.3	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8	0.0	35.4	0.0	0.0	0.0
15	0.0	3.7	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
16	0.0	0.0	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.7
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	4.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	4.7
18	4.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6
19	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.8	13.1	19.2
20	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.1	0.2
21	22.7	1.2	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	16.6	0.0	0.0
22	26.3	6.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.2	0.0
23	6.2	0.9	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24	0.0	0.0	10.7	0.0	0.0	0.0	13.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
25	0.0	7.0	0.2	0.0	6.4	0.0	3.1	0.0	0.0	1.3	0.0	21.2
26	0.0	0.0	0.7	0.0	24.8	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	1.3	0.9
27	0.0	3.8	1.3	0.0	0.2	15.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0
28	0.0	12.2	1.0	0.0	0.0	6.8	0.0	0.0	0.0	0.0	7.8	0.0
29	0.0		6.6	0.0	0.0	21.4	6.3	0.0	5.8	0.0	13.0	0.0
30	0.0		0.0	0.0	0.0	2.3	0.0	0.0	5.4	0.0	0.2	0.3
31	0.0		0.0		0.0		0.0	0.0		0.0		0.0

Ek Resim 5. Şarköy Yöresi Günlük Toplam Yağış Miktarı (mm)



Ek Resim .6.Mayanın Çoğaltılması



Ek Resim.7.Anton Paar Marka Cihazla Alkol Tayini



Ek Resim 8. Aroma Maddelerinin Ekstraksiyonu



Ek Resim.9. Duyusal Analiz Değerlendirmesi