ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Ali TETİK

ÖKÜZGÖZÜ ŞARAPLARINDA SIKMA İŞLEMİNİN AROMA MADDELERİ VE FENOL BİLEŞİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖKÜZGÖZÜ ŞARAPLARINDA SIKMA İŞLEMİNİN AROMA MADDELERİ VE FENOL BİLEŞİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Mehmet Ali TETİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 02/05/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.

……	…….	……..
Doç. Dr. Serkan SELLİ	Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU	Doç. Dr. Haşim KELEBEK
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No :

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: ZF-2013-YL-2

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖKÜZGÖZÜ ŞARAPLARINDA SIKMA İŞLEMİNİN AROMA MADDELERİ VE FENOL BİLEŞİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Mehmet Ali TETİK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Serkan SELLİ
Yıl : 2014, Sayfa: 67
Jüri : Doç. Dr. Serkan SELLİ
: Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
: Doç. Dr. Haşim KELEBEK

Bu çalışmada, Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların aroma maddeleri ve antosiyanin bileşimleri üzerine sıkma uygulamasının etkisi incelenmiştir.

Şarapların aroma maddeleri diklorometan çözgeni kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğiyle ekstrakte edilmiş ve GC-MS yardımıyla tanımlanmıştır. Antosiyanin bileşikleri analizlerinde zıt fazlı diyot array dedektörlü HPLC cihazı kullanılmıştır.

Elde edilen bulgulara göre sıkma uygulaması şarapların aroma maddeleri ve antosiyanin bileşimini artırmıştır. Aroma maddelerinin büyük bir kısmını alkoller ve ester bileşikleri, antosiyaninlerin önemli bir kısmını ise malvidin-3-glikozit oluşturmuştur. Duyusal analiz sonuçlarına göre sıkıma işlemi uygulanmadan elde edilen Öküzgözü serbest şıra şarabı, sıkma işlemi uygulanmış şaraba göre panelistler tarafından daha çok tercih edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Öküzgözü, şarap, aroma maddeleri, antosiyaninler, sıkma.

ABSTRACT

MSc THESIS

INFLUENCE OF THE PRESSING ON THE AROMA AND ANTHOCYANINS COMPOUNDS OF OKUZGOZU WINES

Mehmet Ali TETİK

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serkan SELLİ
Year : 2014, Pages: 67
Jury : Assoc. Prof. Dr. Serkan SELLİ
: Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
: Assoc. Prof. Dr. Haşim KELEBEK

In this study, the effect of prefermentative pressing effect on the aroma and anthocyanin compounds of the wines made from cv. Öküzgözü were investigated.

Aroma compound were extracted with liquid-liquid extraction using dichloromethane solvent and then analysed by gas chromatography (GC)-mass spectrometry (MS). Anthocyanin compositions were detected by high performance liquid chromatography with diode array dedector (HPLC-DAD).

According to results, pressing increased the amount of total aroma and anthocyanin compounds in wines. Alcohols and ester were the largest groups of aroma compounds in wines. The majority of anthocyanins were found in glucoside form as malvidin. Based on sensory analysis, wine produced with the free-run juice was the most preferred by panellists.

Key Words: cv. Okuzgozu, wine, aroma compounds, anthocyanins, pressing.

TEŞEKKÜR

Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan, araştırmalarım ve tezimin yazımı süresince yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Serkan SELLİ' ye, jüri üyesi olarak tezimi değerlendiren Saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU' na ve Doç. Dr. Haşim KELEBEK' e, tezimin hazırlanması sırasında tüm aşamalarda bana yardımcı Arş. Gör. Selin Nazmiye YABACI' ya, Berfu GELEN' e, Müge CANATAR'a ve tüm öğrenim hayatım boyunca maddi-manevi büyük fedakârlıklar yaparak benim bu noktaya gelmemi sağlayan eşime ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VI
ŞEKİLLER DİZİNİ VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR X
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 5
3. MATERYAL VE YÖNTEM 13
3.1. Materyal 13
3.1.1. Hammadde 13
3.1.2. Araç ve Gereçler 13
3.2. Yöntem 15
3.2.1. Üzümün Şaraba İşlenmesi 15
3.2.2. Şıra ve Şaraplarda Yapılan Analizler 17
3.2.2.1. Toplam Asit Tayini 17
3.2.2.2. pH Tayini 17
3.2.2.3. Kuru Madde Tayini 17
3.2.2.4. İndirgen Şeker Tayini 17
3.2.2.5. Toplam Fenol Bileşikleri (OY280) İndisi 18
3.2.2.6. Renk Yoğunluğu Tayini (RY) 18
3.2.3.7. Renk Tonu Tayini 18
3.2.3.8. Yoğunluk Tayini 18
3.2.3.9. Alkol Tayini 18
3.2.3.10. Uçar Asit Tayini 19
3.2.3.11. Kükürt Dioksit Tayini 19
3.2.3.12. Renk Analizi 19
3.2.3. Şaraplarda Antosiyaninlerin HPLC Yöntemi ile Tayini 19

3.2.3.1. Örneklerin Hazırlanması 19
3.2.3.2. Antosiyanin Bileşiklerinin Analizi ve Tanımlanması 20
3.2.3.3. HPLC Koşulları 20
3.2.4. Aroma Maddelerinin Analizi ve Tanımlanması 20
3.2.4.1. GC-MS ve GC-O Koşulları 22
3.2.5. Duyusal Analizler 24
3.2.6. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler 25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 27
4.1. Şıranın Genel Bileşimi 27
4.2. Alkol Fermantasyonunu Gidişi 28
4.3. Şarapların Genel Bileşimi 29
4.4. Sıkma İşleminin Aroma Maddeleri Üzerine Etkisi 32
4.5 Öküzgözü Şarabının Aroma-Aktif Bileşikleri 43
4.6. Sıkma İşleminin Antosiyaninler Üzerine Etkisi 45
4.6. Şarapların Duyusal Özellikleri 50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 53
KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 67

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Duyusal analiz formu 25
Çizelge 4.1. Öküzgözü şırasının genel bileşimi 27
Çizelge 4.2. Şarapların genel bileşimi 30
Çizelge 4.3. Şarapların aroma maddeleri bileşimi 33
Çizelge 4.4. Öküzgözü şarabının aroma-aktif bileşikleri 44
Çizelge 4.5. Öküzgözü şaraplarındaki antosiyaninlerin bileşimleri 47
Çizelge 4.6. Öküzgözü şaraplarının duyusal analiz sonuçları 47

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. Denemelerde kullanılan Öküzgözü üzümleri 13
Şekil 3.2. Analizlerde kullanılan spektrofotometre 14
Şekil 3.3. Antosiyanin tayininide kullanılan HPLC cihazı 14
Şekil 3.4. Kırmızı şarap üretiminde uygulanan işlemler 16
Şekil 3.5. Aroma maddelerinin ekstraksiyonu 21
Şekil 3.6. Vigreux düzeneğinde konsantrasyon işlemi 22
Şekil 3.7. Mikro konsantrasyon düzeneği 22
Şekil 3.8. Analizlerde kullanılan GC-MS cihazı 24
Şekil 4.1. Alkol fermantasyonunun gidişi 28
Şekil 4.2. Sıkma işlemi ile elde edilen şarabın aroma maddelerinin GC-MS kromatogramı 40
Şekil 4.3. Serbest şıradan elde edilen şarabın aroma maddelerinin GC-MS kromatogramı 41
Şekil 4. 4. Öküzgözü şaraplarının antosiyaninlerinin 520 nm' de alınan kromatogramı 45
Şekil 4.5. Duyusal analiz sonuçlarının örümcek ağı diyagramı 50

SİMGELER VE KISALTMALAR

GC	: Gaz kromatografisi
MS	: Kütle spektrometresi
GC-MS-O	: Gaz kromatografisi- kütle spektrometresi-olfaktometri
GC-O	: Gaz kromatografisi-olfaktometri
HPLC	: Yüksek basınç sıvı kromatografisi
AEDA	: Aroma ekstrakt seyreltme analizi
LRI	: Alıkonma indisi
KS	: Koku seyreltme faktörü
Mpa	: Mega paskal
SO_2	: Kükürt dioksit

1. GİRİŞ

Şarap bir kısmı veya tamamı ezilmiş taze üzümlerin veya üzüm şırasının etil alkol fermantasyonuna terk edilmesi sonucu elde edilen alkollü bir içkidir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000).

Üzümün bileşimi ile şarabın kalitesi arasında yakın bir ilişki vardır. Şarabın kalitesi öncelikle hammaddeye bağlıdır. Üzümün bileşimi bağcılık yapılan bölgenin iklim koşulları, toprak yapısı ve coğrafyası gibi değiştirilemeyen faktörlerin ve üzüm çeşidi, anaç, bağcılık tekniği ve bağbozumu gibi değiştirilebilen faktörlerin etkisi altındadır (Amerine ve ark., 1972; Kelebek, 2009). Üzüm yapısında bulunan başlıca bileşenler şekerler, organik asitler, fenol bileşikleri (antosiyaninler, tanenler vb.), aroma maddeleri, pektik maddeler, azotlu maddeler, vitaminler ve enzimlerdir (Farkas, 1988).

Kalite üzerinde etkili olan bir diğer faktör ise işleme tekniğidir. Bir bölgede yetiştirilen herhangi bir üzümün en iyi işleme yöntemi, uzun yıllar alan teknolojik araştırmalar gerektirir. Kalite üzerinde etkili olan bir diğer faktör ise alkol fermantasyonundan sonra şarabın dinlendirme ve olgunlaştırma koşullarıdır (Anlı, 2004; Cabaroğlu ve ark., 2006; Kelebek, 2009).

Aroma maddeleri gıdalarda tüketici beğenisi ve tercihini belirlemede önemli bir yere sahiptir. Şarapta aroma ise, çeşitler arasındaki farklılığı belirleyen, bir şarabı diğerlerinden ayırmaya yarayan, kaliteyi ve karakteristik özelliği belirleyen en önemli faktörlerden biridir (Bao ve Zhenwen, 2010). Bu maddelerin en önemli özelliği, litredeki miktarının miligram veya nanogram arasında değişen çok az oranlarda bile duyusal olarak algılanmaları ve kalite üzerinde belirleyici rol oynamalarıdır (Cabaroğlu, 2003; Selli ve ark., 2004; Bao ve Zhenwen, 2010). Bu özellik aroma maddelerine büyük önem kazandırır (Cabaroğlu, 2003). Bugüne kadar şaraplarda 800'den fazla uçucu bileşik belirlenmiştir. Bunlardan başlıcaları; esterler, yüksek alkoller, terpen bileşikleri, asitler, laktonlar, karbonil bileşikler, asetaller, uçucu fenoller, uçucu kükürtlü bileşikler ve uçucu azotlu bileşiklerdir (Selli ve ark., 2011; Sagratini ve ark., 2012).

Şarapta bulunan aroma maddeleri kaynaklarına göre dört grupta toplanırlar;

- Çeşit ile ilgili aroma
- Fermantasyondan önce oluşan aroma maddeleri
- Fermantasyon sırasında oluşan aroma maddeleri
- Olgunlaşma sırasında oluşan aroma maddeleri (Cabaroğlu, 1995).

Alkollü içeceklerdeki aroma maddelerinden bir kısmı hammaddeden ortama geçerken (birincil aroma maddeleri), bir kısmı ise fermantasyon sırasında (ikincil aroma maddeleri) oluşurlar (Pisarnitskii, 2001; Clarke ve Bakker, 2004). Fermantasyon öncesi uygulanan işlemler (soğuk maserasyon, sıkma vb.) aroma maddeleri üzerinde etkili olmaktadır (Anlı, 2004; Cabaroğlu ve ark., 2006; Kalkan Yıldırım ve Şener, 2010). Bu maddeler arasında şarap aromasına ikincil aroma maddelerinin etkisi (kontrol edilebilirliği açısından) dikkat çekicidir ve sıkma işlemi, üzümden şaraba aktarmak istediğimiz maddelerin miktarını doğrudan olarak etkilediği için çok önemlidir (Clarke ve Bakker, 2004).

Kırmızı şaraplarda kalite üzerine etkili olan en önemli bileşenlerden birisi de fenol bileşikleridir. Bu bileşikler kırmızı şarabın tadını, rengini ve kalitesini etkileyen önemli bir parametredir. Şarabın olgunlaşmasında rol oynayan bu bileşikler, yapısında bir tane benzen halkası içerir ve bir ya da daha fazla hidroksil grubu taşır (Ortega-Heras, 2012). Ayrıca fenol bileşikler siyah üzümlerin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların renkleri ve duyusal özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır. Fenol adıyla bilinen benzen, fenolik bileşiklerin en basit halidir (Kelebek ve ark., 2011). Fenol bileşenlerinin miktarı üzüm çeşidine, üzümlerin olgunluk durumuna, bağcılık yapılan yörenin toprak ve iklim koşullarına ve yetiştirmeye ilişkin sulama, gübreleme vb. uygulamalarına göre değişmektedir (Navarro ve ark., 2008; Cangi ve ark., 2011; Kelebek ve ark., 2011).

Kırmızı şaraplarda en önemli fenol bileşikleri antosiyaninler ve tananlerdir. Antosiyaninler, siyah üzümlerdeki renk pigmentleridir ve meyve eti renkli bazı çeşitler (tenturier) dışında üzümlerin yalnız kabuklarında bulunurlar. Bu bileşikler üzüm ve şarapların kendilerine özgü kırmızı, mavi ve mor tonlardaki renklerini veren, suda ve şırada az, alkolde çok çözünen doğal renk maddeleridir (Kelebek ve ark., 2011; Atanackovic ve ark., 2012). Üzüm ve şaraplardaki başlıca antosiyaninler;

siyanidin, delfinidin, peonidin, malvidin ve bu bileşiklerin asetil ve kumaril esterlerinden oluşmaktadır. Malvidin-3-glikozit üzüm ve şaraplardaki karakteristik renkten sorumlu temel bileşiktir. Şarap yapımı sırasında üzümlerin ezilmesi, sıkılması, maserasyonu, fermentasyonu, antosiyaninlerin miktarı üzerinde etkili olmaktadırlar (Ginjom ve ark., 2011; Jordao ve ark., 2011).

Öküzgözü üzümü ülkemizin kaliteli şarap veren kırmızı şaraplık çeşitleri arasında yer almaktadır. Öküzgözü Elazığ, Malatya ve Gaziantep yörelerinde yetiştirilir. Bu üzüm toplam fenol bileşikleri ve antosiyanin bakımından zengin bir çeşittir (Cabaroğlu ve ark., 2002; 2006). Yuvarlak ve koyu renklidir; yapılı, kalıcı, kırmızı meyvemsi, dolgun, hafif tanenli özellikleriyle yıllandırılmaya uygundur. Öte yandan, bu üzüm yörede yetiştirilen Boğazkere üzümleriyle de karıştırılarak şaraba işlenmektedir (Akman ve Yazıcıoğlu, 1960; Canbaş ve ark.,1995).

Şarap yapımında uygulanacak işlemler ve bunların uygulama biçimi, hammadde başta olmak üzere çeşitli faktörlere göre değişir. Şarapçılıkta ise belli bir hammaddenin nasıl işleneceği çeşitli faktörleri dikkate alarak gerçekleştirilen teknolojik işlemlerle belirlenir. Bu teknolojik işlemlerden bir tanesi de sıkma işlemidir. Üzümün ezilmesinden sonra kendiliğinden ayrılan şıra ‘serbest şıra’, üzümden elde edilen en kaliteli şıradır ve kaliteli şaraba işlenir. Serbest şıra ayrıldıktan sonra cibrenin belli bir basınç uygulanarak sıkılması ile elde edilen şıra ‘pres şırası’ dır ve daha düşük kaliteli şaraplara işlenir. Sıkma işlemi sonucu elde edilen her şıra bileşim ve kalite yönünden farklılıklar gösterir. Serbest akış şarabının pres şarabına oranla alkol derecesi, tanen, kuru madde miktarı ve uçar asit miktarı bakımından farklılık gösterdiği bilinmektedir (Darias-Martin ve ark., 2004).

Önceki çalışmalarda Maggu ve ark. (2007) Sauvignon Blanc şırasında sıkma ve kabuk maserasyon işleminin şıranın fenol asitleri ve tiyoller üzerine etkisini araştırmışlardır. Patel ve ark. (2010) Sauvignon Blanc şarabında şıraya uygulanan sıkma işleminin bazı polifenol bileşikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Selli ve ark. (2011) Emir üzümünden elde edilen serbest ve pres şırasının genel bileşimi ve aroma maddelerini kıyaslamışlardır.

Önceki çalışmalarda görüldüğü gibi sıkma işleminin şarapların aroma, fenol bileşikleri ve antioksidan kapasitesi üzerine etkileri konusunda kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada ülkemizin önemli şaraplık çeşitlerinden Öküzgözü üzümlerinin kırmızı şaraba işlenmesi sırasında sıkma işleminin aroma ve fenol bileşikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Öte yandan, serbest şıradan elde edilen Öküzgözü şaraplarının aroma-aktif bileşikleri GC-MS-Olfaktometri cihazıyla belirlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Aroma ve fenol bileşikleri gıdalarda tüketici beğenisi ve tercihini belirlemede önemli bir yere sahiptirler. Çok çeşitli maddelerden oluşan aroma ve fenol bileşikleri gıdanın duyusal özelliklerinin belirleyen önemli kalite ölçütleridir. Bu bileşikler şarapta olduğu gibi diğer gıdalarda da iz miktarlarda bulunduklarından, bunların belirlenmesinde çok hassas yöntem ve cihazlar kullanılmaktadır (Cabaroğlu, 1995; Ebeler ve ark., 2000; Selli ve ark., 2006).

Kırmızı şarapların renginden ve aromasından sorumlu olan bileşiklerin şaraba geçmesini sağlamak için bir takım işlemler uygulanmaktadır. Bunlar cibre fermentasyonu, soğuk maserasyon, sıkma vb. işlemlerdir. Bu işlemler şarapların aroma ve fenol bileşikleri üzerinde etkili olmaktadır (Maggu ve ark., 2007; Selli ve ark., 2011).

Kinzer ve Schreier (1980), fermente edilmemiş şıra ve şaraplarda bulunan uçucu bileşiklerin yapısına farklı pres sistemlerinin etkisini araştırdıkları çalışmalarında; Vidalı pres, (A), Silindirik Willmes pres (B) ve presleme yardım malzemesi + B metodu (C) olmak üzere 3 farklı pres sistemi kullanmışlardır. Yapılan çalışmada türe özgü farklı aroma maddeleri, terpen alkoller ve presleme fraksiyonları içinde bulunan “terpen oksitler” in miktarlarının presleme ile arttığını belirlemişlerdir. Bu bileşiklerin miktarlarının sisteme A ve sistem B’de birbirine yakın sistem C’de ise %34-45 daha az olarak belirlenmiştir. Presleme boyunca pres miktarındaki artış ilgili şaraplardaki etil esterler ve asetatların miktarında artış meydana getirmiş ve bu bileşiklerin miktarları ise sistem C’den elde edilen şaraplarda daha yüksek bulunmuştur.

Cheynier ve ark. (1993), Chardonnay ve Pinot noir şıralarından presleme ekipmanları kullanarak şampanya üretimi sırasında şıranın oksidasyonunu belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada ticari pres araçları kullanmışlar ve düzenli aralıklarla presleme işlemi boyunca örnekleme yapmışlardır. Aynı üzümlerden elde edilen şıralar karşılaştırılmış ve kontrollü koşullar altında okside edilmiştir. Oksidasyonun önemli kısmı pres içinde olmuştur. Preslemenin başlangıcında şıradaki oksijen tüketimi litrede 300-400 µmol olarak belirlenmiş iken presleme sonunda elde edilen

şıra da ise fenolik bileşikler büyük miktarda ve son derecede okside olarak bulunmuştur. Ayrıca oksidasyon ve ekstraksiyonun derecesi kullanılan presin türüne, aynı zamanda da presleme yönetimine, özellikle de pres için verilen zamana bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

Canbaş ve ark. (2000), Ankara yöresinin Kalecik karası, Elazığ yöresinin Öküzgözü ve Boğazkere üzümleri üzerinde yaptıkları çalışmada, kırmızı şarap yapımında uygulanan cibre fermantasyonu süresinin çeşide bağlı olarak değiştiğini ve Öküzgözü çeşidi 6 gün, Boğazkere çeşidi için 3-6 gün ve Kalecik karası çeşidinde ise 6-10 günlük sürelerin uygun olacağını bildirmişlerdir.

Mateus ve ark. (2001), yüksekliğe bağlı iklim koşullarının üzümlerin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların fenol bileşikleri üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada, yükseklik arttıkça antosiyanin bileşikleri miktarının arttığını, ancak, profil olarak farklılık göstermediğini ve renksiz fenol bileşikleri miktarının ise azaldığını belirlemişlerdir.

Fuleki ve ark. (2003), üzüm suyunda kateşinler ve prosiyanidinlerin içeriğinin presleme metodu, pastörizasyon, çeşit ve bağbozumunun etkisini araştırdıkları çalışmada flavan-3-ol bileşiğinin azalan sırayla presleme, çeşit, pastörizasyon ve bağ bozumundan etkilendiğini belirtmişlerdir. Soğuk presleme ve maserasyon işleminin birlikte uygulaması sırasında flavan-3-ol bileşiği az, sıcak presleme sonrası 60^0C' de 60 dakika maserasyonda ise flavan-3-ol ekstraksiyonun en etkili metot olduğu belirtilmiştir.

Darias- Martin ve ark. (2004), iki farklı sıkma yönteminin beyaz şarap yapımında şıra kalitesine etkisini araştırdıkları çalışmada membran presler kullanmışlardır. Denemelerin bir tanesinde ezme ve çöp ayırma işleminden sonra sıkma işlemi yapılmıştır. Diğer yöntemde ise presin içerisinde üzümlere bir maserasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Maserasyon işlemi olan sıkma yöntemi, şırada fenolik madde miktarını arttırmıştır.

Gomez-Miguez ve ark. (2005), dokuz farklı beyaz şaraplarda farklı kabuk maserasyon süreleri (2, 4, 6, 8, 12, 18 ve 24 saat) ve sıcaklıkları (5, 10 ve 20 ^{0}C)' nı uygulayarak yaptıkları çalışmada, şıra ve şarapların fenolik bileşimleri üzerine

etkilerini araştırmışlardır. Uzun süreli kabuk maserasyonu (12 saatten fazla) kafeik asit gibi diğer fenolik bileşiklerin seviyesini önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir.

Villano ve ark. (2006), şaraptaki antioksidan aktivitesi üzerine bazı şarap uygulamalarının etkisini değerlendirdikleri çalışmalarında, kırmızı şaraplar için maserasyon, beyaz şaraplar için ise sıkma basıncı, durultma ve membran filtrasyon işlemlerinin etkilerinin araştırmışlardır. Beyaz şarapta sıkma basıncı artıkça antioksidan etkinliği de artış göstermiştir. Maserasyon süresi ise kırmızı şaraptaki antioksidan potansiyeli üzerinde olumlu bir etki yaratmıştır. Durultma işlemi ise şarabın fenolik bileşimi ve antioksidan aktivitesini etkilememiştir. Toplam fenolik madde içeriği maserasyon ve sıkma işlemleri boyunca artmıştır ve artan sıkma basıncı ise fenollerin ekstraksiyonunu artırmıştır.

Selli ve ark. (2006), Türkiye de yetiştirilen yerli üzüm çeşidi olan Bornova misketi üzümünden yapılan beyaz şarabın aroma bileşenleri ve bu şarabın aromatik profili üzerine maserasyon işleminin (15^0C de 6 ve 12 saat) etkilerini araştırdıkları çalışmalarında duyusal analizler sonucunda 6 saatlik maserasyon süresi uygulanan, yüksek oranda meyvemsi aromaya sahip olan şarap daha çok tercih edilmiştir. Kabuk maserasyonu uygulaması ise toplam aroma maddelerinin miktarını arttırmıştır.

Gomez- Miguez ve ark. (2007), *Vitis vinifera cv.* Zalema çeşidinden üretilen beyaz şaraplarının uçucu bileşenleri üzerine gaz kromatografi–olfaktometri ve kantitatif analiz teknikleri ile yaptıkları çalışmada, kantitatif analizler sonucu kimyasal çalışmalar ile 71 uçucu bileşik belirlenmiş, bunların 23 tanesinin konsantrasyonunun eşik değerlerinin üzerinde olduğu bildirilmiştir. Koku aktiflik değerlerine göre en güçlü kokular fermentatif bileşiklerdir, genellikle yağ asitleri ve bunların etil esterleridir. İki norizoprenoid (β-damesenon ve β-ionon), iki alkol (izoamilalkol ve β-fenil etilalkol), 3 uçucu tiyol (4-merkapto-4-metil-2-pentanon, 3-merkaptohekzil asetat ve 3-merkapto-1-hekzanol) ve 2 karbonil bileşik (izoamil asetat, fenilasetaldehit)'in koku aktiflik değerleri 1 den büyük bulunmuştur. GC-O sonucunda, 5 ester (izoamil asetat, etil hekzanoat, etil bütirat, etil izovalerat ve etil oktanoat), izoamil alkol ve β-damasenon Zalema şaraplarının en güçlü aroma aktif bileşikleri olduğu saptanmıştır.

Maggu ve ark. (2007), ticari Marlboroug (Yeni Zelanda) bağlarında elde edilen üzümleri kullanarak yapmış oldukları çalışmada, maserasyon işlemi ve sıkma işleminde uygulanan basınç miktarının Sauvignon Blanc şırasında bulunan (3-hekzen-1-ol), 2-metoksi-3-izobütilprazin (IBMP), fenolik bileşikler ve glutatyon miktarlarına etkilerini araştırmışlardır. Bu araştırmada, üzüm sıkılması sırasında uygulanan basınç miktarı, suda çok iyi çözülebilen IBMP'i çok az miktarda etkilemiştir. Uzun maserasyon süresi (32 saat) şırada bulunan IBMP ve çeşitli aroma maddelerinin iyi bir şekilde kabuktan ayrılmasını sağlamıştır. Araştırmacılar, sıkma boyunca uygulanan basıncın arttırılmasıyla, bu bileşiklerin konsantrasyonlarının daha da arttığını bildirmişlerdir.

Gil-Munoz ve ark. (2009), 2007 yılı Şiraz ve Cabernet Sauvignon üzümlerinden elde edilen şarapların fenolik özellikleri üzerine fermantasyon öncesi soğuk maserasyon uygulamasının etkisini araştırmışlardır. Soğuk maserasyon tekniğinin özellikle Cabernet Sauvignon şarabında rengi oldukça zenginleştirdiği saptanmıştır. Araştırmacılar, her iki şarap renginin tanığa göre daha iyi olmasına rağmen, maserasyon sırasında uygulanan enzimlerin de rengi iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Öte yandan, Cabernet Sauvignon şaraplarının renk karakteristiklerinin Şiraz'dan oldukça farklı olduğu belirlenmiştir.

Lund ve ark. (2009), Sauvignon Blanc şarabının anahtar aroma bileşiklerinin tüketici tercihi bakımından önemini belirlemek amacıyla bazı kimyasal analizler yapmışlardır. Araştırmacılar, Marlborough Sauvignon Blanc şarabında diğer bölgelerin şaraplarına göre yüksek miktarda 2 adet uçucu tiyol bileşiği, 3-merkaptohekzan-1-ol, 3-merkaptohekzil asetat ve 3-izobutil-2-metoksipirazin bileşiklerini içerdiklerini tespit etmişlerdir.

Boselli ve ark. (2010), beyaz üzümlerden (Chardonnay, Grechetto ve Orvieto) vakum pres yöntemiyle elde ettikleri şıranın fenolik profilini araştırmışlardır. Denemelerde iki farklı 250 hL' lik membran pres kullanılarak vakum altında sıkma işlemi yapmışlar ve kullanılan vakum altında sıkma yönteminin şıranın toplam fenol içeriğini % 16 oranında arttırdığını belirlemişlerdir.

Heredia ve ark. (2010), soğuk maserasyon uygulamasının Şiraz şarabının renk ve fenolik bileşikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar soğuk

maserasyon uygulamasının şarapların antosiyanin ve flavonoller gibi renkli fenol bileşiklerini istatistiksel olarak önemli düzeylerde artırdığını bildirmişlerdir.

Patel ve ark. (2010), Sauvignon blanc üzümünde bulunan tiyol içeriğine sıkma işleminin (0.25-1.0 bar arasında) etkisini araştırmışlardır. Sauvignon blanc şaraplarında tropikal ve çarkıfelek meyve kokusuna katkısı bulunan bileşiklerin 3-merkaptohekzan-1-ol (3MH) ve 3-merkaptohekzil asetat (3MHA) olduğunu bildirilmiştir. Bu bileşiklerin miktarının pres şıradan yapılan şarapta daha düşük olduğu belirlenmiştir ve sıkma işleminin şarapların bileşiminde önemli değişikliklere neden olduğu saptanmıştır.

Tao ve ark. (2010), Çin'in Changli bölgesinde Cabernet Sauvignon şaraplarının tipik aroma yoğunluğu tahminini yaptıkları çalışmalarında Changli şehrindeki Cabernet Sauvignon şaraplarının koku aktifliklerini tanımlamada birkaç doğrusal çoklu regresyon modelleri kullanmışlardır. Örnek şarapların aroma bileşikleri katı faz mikroekstraksiyon-gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile analiz edilmiş ve 65 aroma bileşiği tespit edilmiştir. Bu aroma bileşikleri ile koku aktif değerleri OAV> 0.5 den yüksek bulunmuştur.

Ginjom ve ark. (2011), tüm şarap üretim aşamalarının Queensland (Avustralya) kırmızı şarabının fenolik bileşikleri üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında fenol bileşiklerinin %75'ine yakınına malvidin-3-glikozit ve türevleri oluşturmuştur. %25'e yakın kısmı ise temel antosiyanin olmayan fenolik bileşiklerden: gallik asit, sirinjik asit, etil gallat, kaftarik asit, kutarik asit, kafeik asit, kumarik asit, kateşin ve kuersetin oluşturmuştur. Antosiyaninlerin polimerizasyonu şarap üretim prosesleri boyunca aşamalı olarak meydana gelmiş ve saptanan fenolik bileşiklerin en yüksek konsantrasyonu fermantasyon boyunca belirlenmiş ve daha sonrasında ise ya sabit kalmış ya da azalma göstermiştir.

Selli ve ark. (2011), Emir üzümünden elde edilen serbest şıra ve pres şıralarının aroma bileşiklerini karşılaştırdıkları çalışmada, pres şıranın toplam aroma içeriğinin serbest şıraya göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada sıkma işleminin şıranın aroma bileşenlerini artırdığı, ancak bu işlemin toplam fenolik bileşikleri arttırarak şarap yapımda şıra kalitesini düşürdüğü belirlenmiştir. Şıralarda aroma bileşikleri içerisinde 3-hekzen-1-ol, (E)-2-hekzen-1-ol, izobütanol, izoamil

alkol, ve 2-fenil etanol en fazla miktarda bulunan aroma maddeleri olduğu saptanmıştır.

Capone ve ark. (2012), Sauvignon Blanc üzümlerinde 3-merkaptohekzan-1-ol gibi "tropik" ve "narenciye" kokusu veren önemli tiyol bileşiği üzerine ezme, sıkma ve depolama koşullarının etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada 3-merkaptohekzan-1-ol (3-MH) öncül bileşikleri olan, 2-S-glutatyonilkaftarik asit (GRP), glutatyon (GSH) ve C_6 bileşiklerinin miktarları farklı zamanlarda ölçülmüştür. Depolama sırasında tiyol öncülleri olan glutatyon ve (*E*)-2-hekzenal miktarı azalmış, 2-S-glutatyonilkaftarik asit ve C_6 alkoller ise depolama sırasında artmıştır. Sıkma işlemi yapılmış örneklerde ise özellikle tamamen indirgenmiş C_6 bileşikler ve hekzen-1-ol gibi tiyol öncül konsantrasyonları daha yüksek tespit edilmiştir.

Chen ve ark. (2012), kırmızı şarapların fenolik bileşikleri üzerine yüksek basınç işleminin etkisini araştırdıkları çalışmalarında, genç kırmızı şaraplarda olgunlaşma işlemini etkilemek için ultra yüksek basınç uygulaması yapılmıştır. Fenolik asitler, flavan-3-ol ve proantosiyanidinlerdeki değişikler ters fazlı yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (RP-HPLC) ile belirlenmiştir. Flavan-3-ol miktarı yüksek basıncın etkisiyle azalırken, fenolik asitlerin miktarı ise artmıştır.

Capone ve ark. (2013), Negroamaro ve Primitivo üzümlerinden elde edilen tipik İtalyan Apulian şaraplarının GC/MS ve elektronik burun ile yapılan aroma analizlerinde iki farklı yerli tipik Apulian şaraplarının uçucu aromalarını (Negroamaro ve Primitivo) katı faz ekstrasiyon ve eletronik burun ile birleştirilmiş gaz kromatografi kütle spektrometresi yöntemiyle analiz etmişler ve elde edilen 18 bileşik kendi koku eşik değerlerinin üzerinde tespit edilmiştir. Primitivo şarapları hem bileşim olarak hem de kimyasal bileşiklerin yüzde oranlarına göre önemli ölçüde Negroamaro şaraplarından farklı bulunmuştur.

Gallego ve ark. (2013), İspanya da Castilla La Mancha bölgesinde yetiştirilen üç kırmızı üzüm çeşitlerinden (Moravia Dulce, Rojal ve Tortosi) elde edilen şarapların fenolik bileşikleri, renk özellikleri ve antioksidan aktivitesi üzerine yaptıkları çalışmada şarapların antosiyanin profillerinde Moravia Dulce ve Tortosi şaraplarında malvidin-3-glikozit, Rojal şaraplarında ise peonidin-3-glikozit' i baskın olarak belirlemişlerdir. Toplam resvaretrol miktarı ise Rojal ve Moravia Dulce

şaraplarında özellikle yüksek miktarda bulunmuştur. Bütün şaraplar fenolik içeriğe bağlı olarak dikkat çekici antioksidan aktivite göstermişlerdir. Renk ise, Moravia Dulce ve Tortosi şaraplarında normal değerlerde bulunmuştur. Öte yandan, Rojal şaraplarında ise antosiyaninler ve özellikle renk özelliklerinin daha düşük konsantrasyonu nedeniyle, gül şarabı olarak kabul edilmiştir.

Jiang ve ark. (2013), Cabernet Sauvignon ve Merlot çeşitlerinin aroma maddelerine dört farklı (Yuquanying of Ningxia, (NXYQY); Xiangning of Shanxi, (SXXN); Changli of Hebei, (HBCL); Shacheng of Hebei, (HBSC) bölgenin etkisini araştırmak için yaptıkları çalışmada, Cabernet Sauvignon ve Merlot şaraplarında toplam 58 uçucu bileşikler tespit etmişlerdir. HBSC (Hebei of Changli) bölgesinden elde edilen Cabernet Sauvignon şaraplarında aroma bileşiklerinin yüksek düzeyde olduğu, Merlot şarabında ise daha düşük bulunduğu belirtilmiştir. Tespit edilen uçucu bileşiklerden alkoller aroma bileşikleri içinde en çok bulunan grup olup, bunları esterler ve yağ asitleri takip etmiştir. Cabernet Sauvignon şarapları Merlot şaraplarına göre yüksek seviyede aroma bileşikleri içerdiği belirlenmiştir. Koku aktiflik değerlerine göre ise etil oktanoat, etil hekzanoat, izoamil asetat, etil asetat, 2-feniletanol, 3- (metiltiyo)-1-propanol ve izoamil alkol bu şarapların etkili kokularını oluşturmuşlardır. Aroma bileşiklerinin veri analizine göre uçucu bileşikler bölge faktörlerinden etkilenmişlerdir.

Kilmister ve ark. (2014), Avustralya' da yetiştirilen Şiraz üzümlerinden elde ettikleri şaraplarda antosiyanin ve tanen miktarlarını araştırmışlardır. Şaraplarda antosiyanin ve tanen konsantrasyonunun, şarapların rengini ve polimerik pigment oluşumunu etkilediğini bildirmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Bu çalışmada, 2011 yılı Elazığ yöresine ait 1000kg Öküzgözü üzümleri (Şekil 3.1) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Denemelerde kullanılan Öküzgözü üzümleri

3.1.2. Araç ve Gereçler

Uygun olgunlukta bağbozumu yapılan Öküzgözü üzümleri 20 kg'lık plastik kasalar içerisinde Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Pilot Şarap İşletmesine getirilmiştir.

Alkol fermantasyonu, silindir şeklindeki, 250 litrelik paslanmaz çelik tanklarda gerçekleştirilmiştir.

Kükürtleme işleminde % 5'lik sıvı SO_2 çözeltisinden yararlanılmıştır.

pH ölçümünde "WTW Inolab" marka pH-metre kullanılmıştır.

Sıkma işlemi için Vaslin-Bucher marka (Fransa) pnömatik pres kullanılmıştır.

Şarap şişesi olarak, 750 ml'lik yeşil renkli şişeler kullanılmıştır ve şişeler yarı otomatik bir kapama makinasında mantar tapalarla kapatılmıştır.

Şıra ve şarapların berraklaştırılmasında “Kubota-Japan” marka santrifüj kullanılmıştır.

Spektrofotometrik ölçümlerde “Schimadzu UV-1201 (Japan)” marka spektrofotometreden yararlanılmıştır.

Şarapların renk ölçümlerinde Hunter Lab Color Quest (USA) marka renk ölçer kullanılmıştır.

Aroma maddelerinin analizinde HP 6890N GC ve HP 5975B marka kütle spektroskopisi kullanılmıştır.

Fenol bileşikleri analizinde Agilent 1100 Series marka DAD dedektör HPLC kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Analizlerde kullanılan spektrofotometre



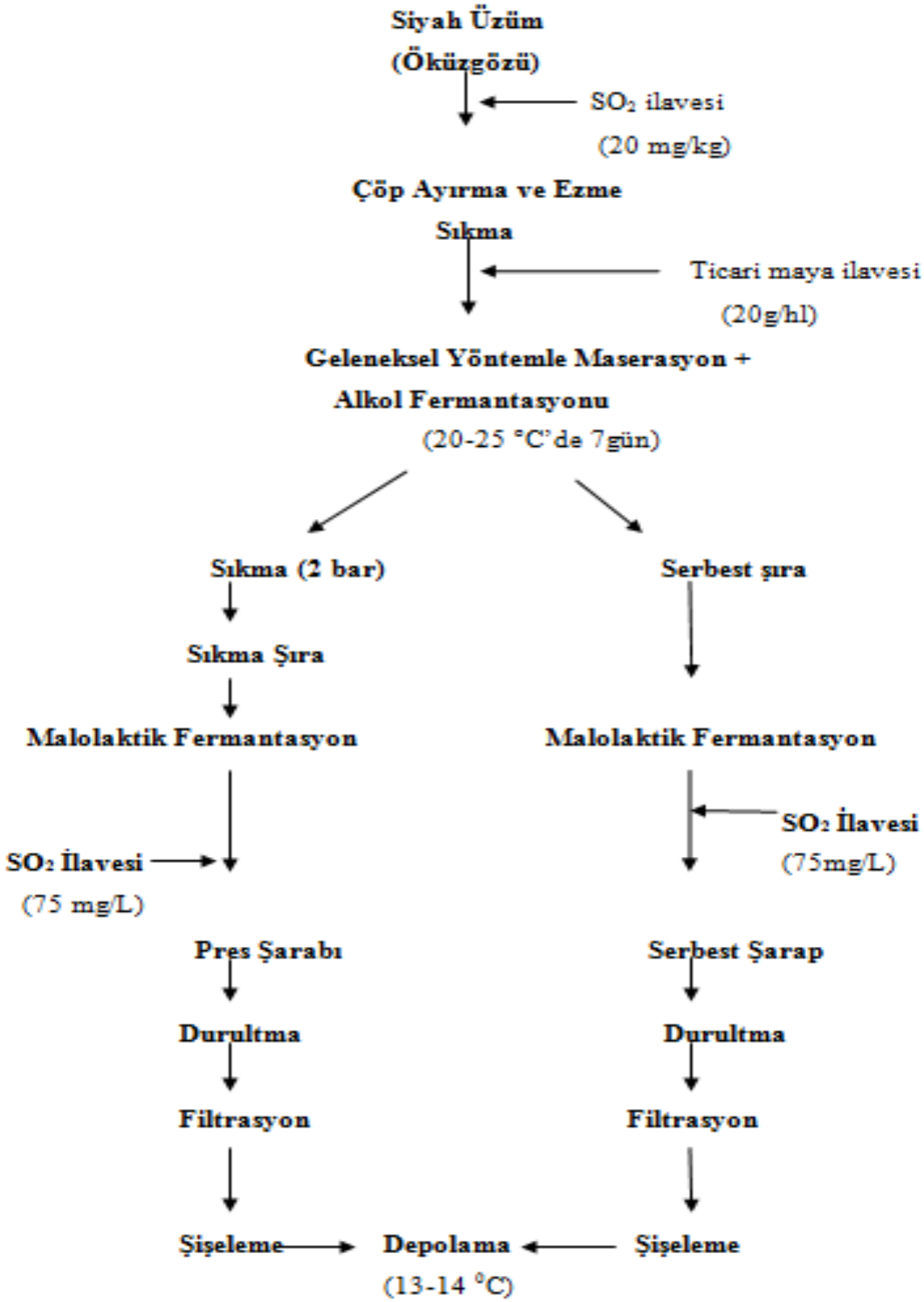
Şekil 3.3. Antosiyanin tayininide kullanılan HPLC cihazı

3.2. Yöntem

3.2.1. Üzümün Şaraba İşlenmesi

Elazığ yöresinden olgunluk aşamasında kesilip işletmeye taşınan Öküzgözü üzümleri, geleneksel şarap yapım tekniğine göre şaraba işlenmiştir. Denemelerde 7 günlük cibre fermantasyonu uygulanmıştır. Üzümler, çöp ayırma işleminden sonra, ezilerek daha sonra 20 mg/kg SO_2 hesabıyla kükürtlenip cibre fermantasyonuna bırakılmıştır. Ortama alkol fermantasyonu için 20 g/hl olacak şekilde "Zymoflore F15" (Laffort Enologie, Fransa) ticari maya ilave edilmiştir. Cibre fermantasyonu sırasında sıcaklık 20-25°C arasında tutulmuştur. Cibre fermantasyonu süresince, kabın yüzeyinde bulunan kitle günde iki kez kırılmış ve alttan alınan şıra üstten verilmek suretiyle karıştırılıp homojen hale getirilmiştir. Alkol fermantasyonu gidişi yoğunluk tayini yapılarak izlenmiştir. Alkol fermantasyonu sonunda serbest şıra havalandırma yapılarak ayrı bir tanka aktarılmıştır. Geri kalan cibre ise sıkma işlemi için Vaslin-Bucher marka (Fransa) pnömatik pres kullanılarak 2 bar basınç altında (kademeli olarak) sıkılmıştır. Sıkma işleminde sonra serbest ve pres şıralar ayrı tanklarda malolaktik fermantasyonun gerçekleşmesi için 20°C'lik bir mahzene alınmıştır. Malolaktik fermantasyondan sonra şaraplar yeniden aktarılmış ve yaklaşık 75 mg/l SO_2 hesabıyla kükürtlenmiştir. Daha sonra şaraplar durultulmuş, filtre edilmiş ve 750 ml' lik şişelerde şişelenmiştir. Şarap örnekleri analiz öncesine kadar 13-14 ^{0}C' lik mahzende muhafaza edilmiştir.

Çalışmada değişken olarak sıkma işlemi ele alınmış, aroma ve renk üzerinde etkili olacak diğer tüm faktörler sabit tutulmuştur.



Şekil 3.4. Kırmızı şarap üretiminde uygulanan işlemler

3.2.2. Şıra ve Şaraplarda Yapılan Analizler

Şırada toplam asitlik, pH (Ough ve Amerine, 1988; Anon, 1990), indirgen şeker (Anon., 1990), toplam fenol bileşikleri, renk yoğunluğu ve renk tonu (Ough ve Amerine, 1988; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000), şaraplarda ise şıralardaki bu analizlere ek olarak yoğunluk, alkol, uçar asit (Anon., 1990), kurumadde (Akman, 1962), toplam tanen, serbest ve toplam SO_2 analizleri (Ough ve Amerine, 1988; Anon., 1990) yapılmıştır.

3.2.2.1. Toplam Asit Tayini

Toplam asit tayini, üzüm şırası veya şarap örneği N/10'luk NaOH ile pH değeri 8.2 olana kadar titre edilmek suretiyle belirlenmiştir. Sonuçlar g/l olarak verilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.2. pH Tayini

Şıra ve şarapların pH'sı doğrudan cam elektrotlu pH-metre kullanılarak ölçülmüştür (Jackson ve Schuster, 1987; Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.3. Kuru Madde Tayini

Kuru madde tayininde, 10 ml üzüm şırası kurutma kaplarına alınarak 100 ± 5 °C' de etüvde kurutulmuş ve yapılan tartımlar sonucunda g/l olarak kuru madde bulunmuştur (Akman, 1962; Ough ve Amerine, 1988).

3.2.2.4. İndirgen Şeker Tayini

İndirgen şeker tayini, Carrez çözeltileri ile rengi giderilen ve durultulan şırada Luff-Schoorl yöntemine göre yapılmıştır (Anon, 1990).

3.2.2.5. Toplam Fenol Bileşikleri (OY280) İndisi

Örnekler 1/100 oranında sulandırılmış ve spektrofotometrede 280 nm dalga boyundaki optik yoğunluğu saptanmıştır (Canbaş, 2006).

3.2.2.6. Renk Yoğunluğu Tayini (RY)

Örneklerin, 1 mm genişliğindeki küvetlerde, 420 nm ve 520 nm ve 620 nm'lerde saf suya karşı absorbansları belirlenmiş ve bunların toplamı (OY_{420}+OY_{520}+OY_{620}) renk yoğunluğu (RY) olarak verilmiştir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000; Canbaş, 2006).

3.2.3.7. Renk Tonu Tayini

Örneklerin, 1 mm genişliğindeki küvetlerde, 420 nm ve 520 nm'lerde saf suya karşı absorbansları belirlenmiş ve bunların oranları (OY_{420}/OY_{520}) renk tonu olarak verilmiştir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000; Canbaş, 2006).

3.2.3.8. Yoğunluk Tayini

Yoğunluk, 20 ^{o}C'de piknometre ile tayin edilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.3.9. Alkol Tayini

Alkol miktarı, damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvının piknometre ile bulunan yoğunluğundan, özel çizelgeler yardımıyla, önce ağırlık (g/l) sonra da hacim (%h) olarak bulunmuştur (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.3.10. Uçar Asit Tayini

Buharlı damıtma yöntemine göre yapılmış ve sonuçlar g/l olarak verilmiştir (Anon., 1990).

3.2.3.11. Kükürt Dioksit Tayini

Şaraplarda bulunan toplam ve serbest kükürt dioksit, taşıyıcı azot gazı yardımı ile hidrojen peroksit çözeltisinde toplanıp N/100'lük NaOH ile titre edilmek suretiyle belirlenmiştir (Ough ve Amerine, 1988; Anon., 1990).

3.2.3.12. Renk Analizi

Renk analizi (L*= 100 beyaz, L*= 0 siyah, +a* = kırmızı, -a* = yeşil, +b* = sarı, -b* = mavi) 10 mm'lik optik küvetlerde Hunter Lab ColorQuest XE cihazında yapılmıştır (Saxena ve ark., 2010; Figueiredo-González ve ark., 2014).

3.2.3. Şaraplarda Antosiyaninlerin HPLC Yöntemi ile Tayini

3.2.3.1. Örneklerin Hazırlanması

Öküzgözü üzümünden elde edilen şaraptan 1 ml alınarak 6 ml'lik LC-18 Superclean (Supelco) kartuştan geçirilmiş ve böylece antosiyaninlerin reçineye bağlanmaları sağlanmıştır. Kartuştan 18 ml H_2O-HCl (99.9/0.1; h/h) çözeltisi geçirilerek ortamdaki şekerler uzaklaştırılmıştır. Daha sonra kartuştan 6 ml H_2O-MeOH-HCl (35/65/0.1; h/h/h) çözeltisi geçirilerek reçineye bağlanan antosiyaninler çözeltiye alınmıştır. Elde edilen antosiyanin çözeltisi vakum altında döner evaporatörde 25 ^{o}C'de kuruyuncaya kadar konsantre edilmiştir. Bu işlem sonunda evaporatör cidarında yapışmış halde bulunan antosiyaninlerin üzerine H_2O-HCl (99.9/0.1; h/h) çözeltisinden 3 ml ilave edilerek, antosiyaninler stabilize edilmiş ve bu çözelti HPLC'ye enjekte edilerek antosiyanin bileşimleri belirlenmiştir.

3.2.3.2. Antosiyanin Bileşiklerinin Analizi ve Tanımlanması

Antosiyaninlerin tanısı, kullanılan standart maddelerin alıkonma zamanları ve spektrumlarından ve literatür verilerinden yararlanılarak yapılmıştır. Antosiyaninlerin miktarının belirlenmesi amacıyla delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit standartları (Extrasynthese, Fransa) kullanılmıştır. Her bir standart için beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanıp HPLC' ye enjekte edilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve elde edilen eğrilerden hesaplamalar yapılarak bileşiklerin miktarları belirlenmiştir.

3.2.3.3. HPLC Koşulları

Şaraptaki antosiyaninlerin belirlenmesinde çift pompalı, çift dalga boylu ve diod array dedektörlü, "Agilent 1100" (USA) marka HPLC kullanılmıştır.

Analizlerde kullanılan HPLC'nin özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Kullanılan kolon: Beckman Ultrasphere C_{18} ODS (250 x 4.6 mm x 5µm)
- Enjekte edilen miktar: 20 µl
- Mobil faz : A= % 5 Formik asit + % 95 Su
  B= % 5 Formik asit + % 95 Metil alkol
- Akış hızı: 1 ml/dak
- Dalga boyu: 520 nm
- Dedektör tipi: Diyot array dedektör

3.2.4. Aroma Maddelerinin Analizi ve Tanımlanması

Aroma analizlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniği uygulanmıştır. Ektraksiyon her bir örnekte üç kez tekrarlanmak üzere diklorometan (CH_2Cl_2) çözgeni ile yapılmıştır. Her ekstraksiyon işleminde 100 ml şarap örneği kullanılmıştır. Şarap içerisine 50 ml diklorometan çözgeni ve 30 µg iç standart (4-nonanol) eklenerek, bu karışım 500 ml'lik bir erlene alınmıştır. Erlendeki karışım azot gazı altında 4-5 °C'de

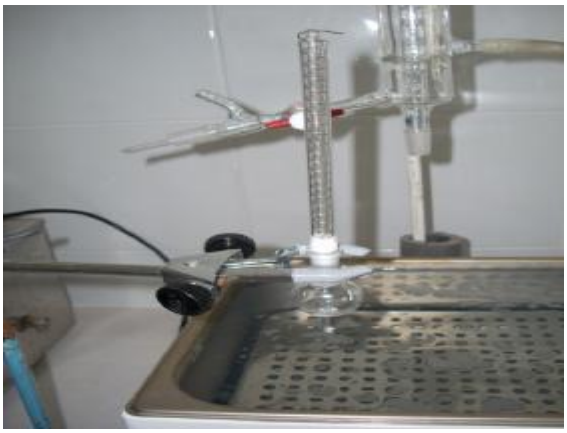
1 saat süreyle manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır (Selli ve ark., 2004). Bu işlem sonucu, erlen içeriği 4 ºC' de 10 dakika (6000 rpm'de) santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra aroma maddelerini içeren çözgen fazı alınarak, Vigreux konsantratör ile 40 °C'de 1 ml kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Konsantre halde elde edilen ekstrakt gaz kromatografisi (GC)-kütle spektrometresi (MS)'ne enjekte (3 µl) edilerek, aroma maddeleri belirlenmiştir. Enjeksiyon aşamasından önce aromatik ekstrakt ve şarap örneklerinin aroması duyusal yöntemlerle uzman panelistler tarafından karşılaştırılmış ve böylece ekstraksiyon yönteminin güvenilirliği (representative test) kontrol edilmiştir. Aroma maddelerinin tanımlanmasında GC-MS'in hafızasında bulunan Wiley 7.0 ve NIST aroma maddeleri kütüphanesi, standart maddeler ve Kovats indeksleri kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Aroma maddelerinin ekstraksiyonu



Şekil 3.6. Vigreux düzeneğinde konsantrasyon işlemi



Şekil 3.7. Mikro konsantrasyon düzeneği

3.2.4.1. GC-MS ve GC-O Koşulları

Aroma maddelerinin miktarı, tanımlanması ve aroma-aktif bileşiklerin belirlenmesinde “Agilent 6890N” marka gaz kromatografisi ve buna bağlı “Agilent 5975B MS” kütle spektrometresi ile “Gerstel ODP-2” marka olfaktometri kullanılmıştır.

Aroma maddelerinin ayırımı DB-Wax kolon (30 m x 0.25mm i.dx 0.5 μm, J&W Scientific-Folsom, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C, kolon sıcaklığı 40 °C’de 10 dakika beklemeden sonra her bir dakikada 4 °C artırılarak 220 °C’ye ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Helyumun akış hızı 3,2 ml/dakika’dır. Elektron enerjisi 70 Ev ve kütle aralığı da 35-425

m/z'dir.

GC-Olfaktometri analizleri "Agilent 6890N" marka gaz kromatografisine bağlı gerçekleştirilmiştir. Olfaktometrik analizinde Aroma Ekstrakt Seyreltme Analizi (AEDA: Aroma Extract Dilution Analysis) kullanılmıştır. Bu yöntemde aromatik ekstrakt çözgen yardımıyla her defasında 1:1 oranında olmak üzere seyreltilmiş ve koklama işlemi için GC-MS-Olfaktometriye enjekte edilmiştir. Kokunun hissedilmediği anda seyreltme işlemine son verilmiştir (Söllner ve Schieberle, 2009; Pino ve Queris, 2011). Koklama sırasında burun içinin kurumaması için özel bir düzenek yardımıyla olfaktometri portuna nemli hava verilmiştir ve bu sayede panelistlerin kokulara duyarlılığı artırılmıştır.

Hesaplama

Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin konsantrasyonları, iç standart yöntemiyle aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$Ci=(A_i / A_{st}) \times C_{st} \times RF \times HF$

Ci :Bileşiğin konsantrasyonu

A_i : Bileşiğin pik alanı

A_{st} : İç standardın pik alanı

C_{st} : İç standardın konsantrasyonu (34 µg/100 ml)

RF :Cevap faktörü (Cevap faktörü 1 olarak alınmıştır)

HF :Hesaplama faktörü (Örnek miktarının litreye çevrilmesi için faktör:10)



Şekil 3.8. Analizlerde kullanılan GC-MS cihazı

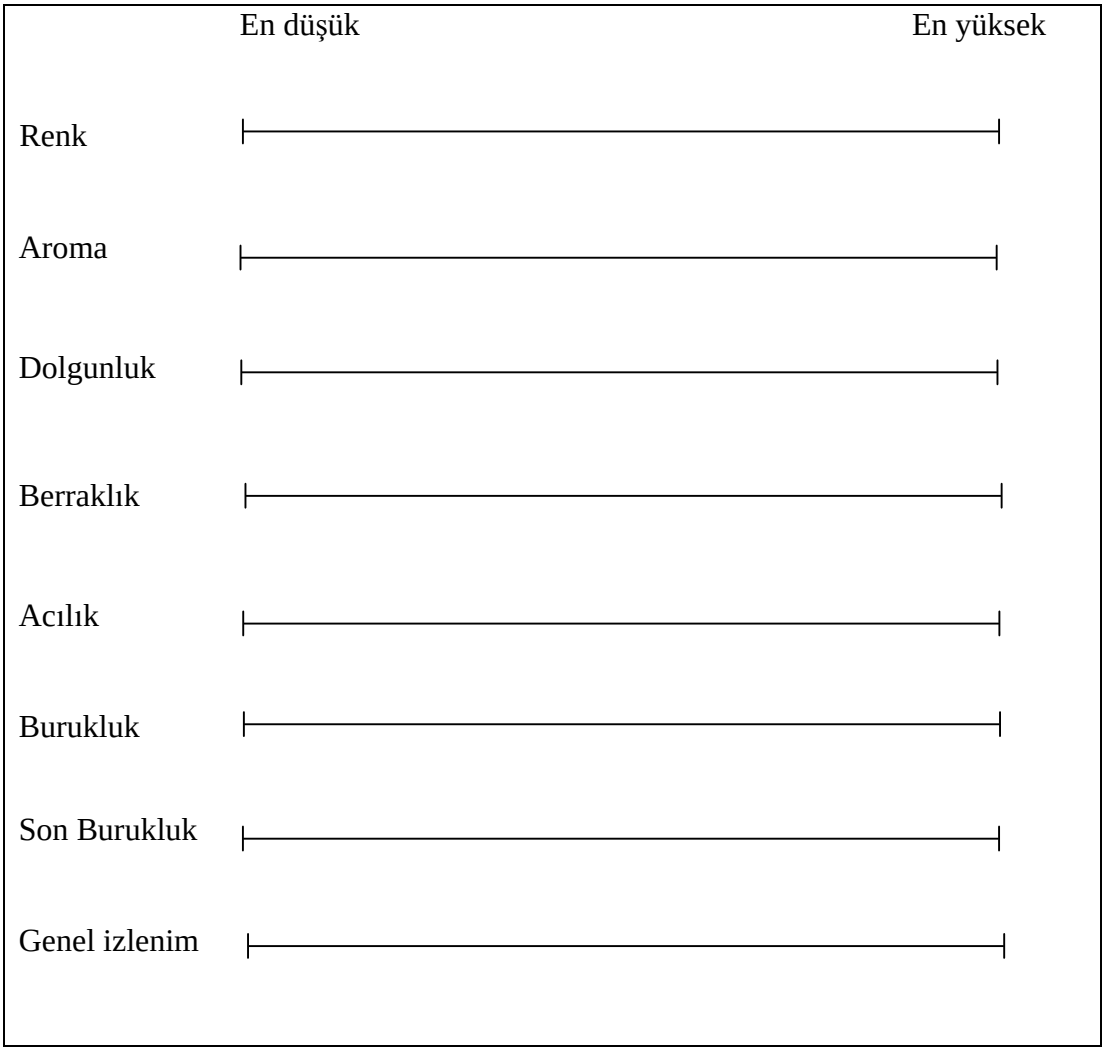
3.2.5. Duyusal Analizler

Şarap örneklerinin duyusal olarak değerlendirilmesinde lezzet profil analizi yöntemi uygulanmıştır. Önceden belirlenen her bir özellik için 10 puanlık skala kullanılmış ve duyusal analiz 10 kişiden oluşan uzman bir panelist grubu tarafından değerlendirilmiştir (Amerine ve ark., 1972; Altuğ ve Elmacı, 2005).

Lezzet profili analizinde, şarap örnekleri sırasıyla jüri üyelerine sunulmuş ve örneklerin çeşitli özelliklerine göre 10 puan üzerinden puanlandırılması istenmiştir. Analizlerde kullanılan form Çizelge 3. 1'de verilmiştir. Analizlerden elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak örümcek ağı diyağramı üzerinde değerlendirilmiştir.

Çizelge 3. 1. Duyusal analiz formu

Adı Soyadı: Tarih:



3.2.6. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler

Araştırma sonucunda elde edilen bulgular varyans analizine tabi tutulmuş ve önemli bulunan farklılıklara Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Bu amaçla " Windows SPSS 18 Software" kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Şıranın Genel Bileşimi

Öküzgözü üzümünden elde edilen şıranın genel bileşimi Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1.Öküzgözü şırasının genel bileşimi

ANALİZLER	
Toplam asitlik(g/l)*	5.58±1.20
pH	3.30±0.02
Şeker (g/l)	250±2.53
Toplam fenol bileşikleri (OY280)	40.8±0.60
Renk yoğunluğu (OY420+OY520+OY620)	0.67±0.21
Renk tonu (OY420/OY520)	1.32±0.01
%OY420	42.9±0.16
%OY520	32.4±0.22
%OY620	41.7±0.21

* tartarik asit cinsinden

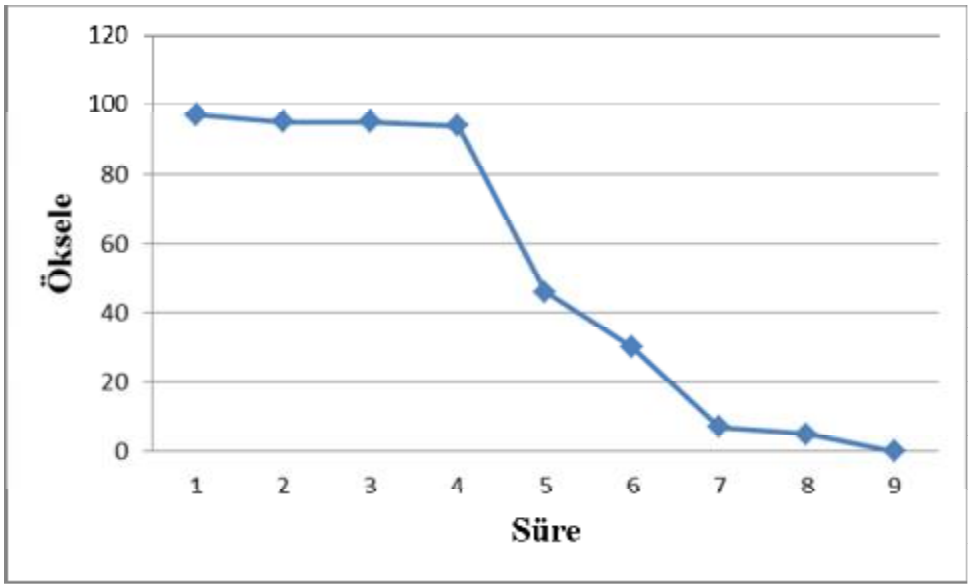
Öküzgözü şırasında toplam asitlik tartarik asit cinsinden 5.58 g/l ve pH 3.30 olarak belirlenmiştir. Selli ve ark. (2004) Kalecik karası üzümünden elde edilen şıranın toplam asitlik miktarını tartarik asit cinsinden, 8.3-9.3 g/l arasında, pH değerinin ise 3.5-3.6 arasında olduğunu belirlemişlerdir. Puertas ve ark. (2008) Tempranillo üzümünden elde edilen serbest şırada toplam asitliği tartarik asit cinsinden 3.82 g/l ve pH' yı 3.84 olarak saptamışlardır. Jiang ve ark. (2010) Çin'in Loes Plateau bölgesinde üretilen Cabernet Sauvignon üzümünden elde edilen şırada pH değerini 3.1, Chardonnay üzümünden elde edilen şırada ise pH değerini ise 3.7 olarak belirlemişlerdir. Garcia-Carpintero ve ark. (2011) Bobal üzümünden elde

edilen şırada toplam asitliğin tartarik asit cinsinden 4.01-6.37 g/l arasında değiştiği belirtilmiştir.

Öküzgözü şırasında şeker miktarı 250 g/l olarak bulunmuştur. Ribereau-Gayon ve ark. (2000) ise şaraplık üzümlerdeki şeker miktarının 150-250 g/l arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Selli ve ark. (2004) Kalecik karası üzümünden elde edilen şırada indirgen şeker miktarının ise 191- 195 g/l arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Jiang ve ark. (2010) Cabernet Sauvignon üzümünden elde edilen şırada toplam şeker miktarını 194 g/l, Chardonnay üzümünden elde edilen şırada ise 185.3 g/l olarak belirtmişlerdir. Kelebek ve ark., (2010) Öküzgözü şırasında indirgen şeker miktarını 220.9 g/l olarak saptamışlardır.

4.2. Alkol Fermantasyonunu Gidişi

Şırada alkol fermantasyonu sabah ve öğleden sonra olmak üzere günde iki defa öksele derecesi ve sıcaklık değeri ölçümleri yapılarak izlenmiştir. Şekil 4.1. de görüldüğü gibi şıranın başlangıç öksele derecesi 97'dir.



Şekil 4.1. Alkol fermantasyonunun gidişi

Şırada alkol fermantasyonu 3. gün başlamış ve 9. günde tamamlanmıştır. Alkol fermantasyonu sırasında sıcaklık ortalama 22-25 ^{o}C arasında değişmiştir.

4.3. Şarapların Genel Bileşimi

Öküzgözü üzümünden elde edilen serbest şıra şarabı ve sıkma işlemi sonucunda elde edilen şarabın bileşimi Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Şarabın alkol miktarı serbest şarapta 12.5 (%h/h) iken; sıkma işlemiyle elde edilen şarapta ise 12.6 (%h/h) olarak belirlenmiştir. Alkol oranı üzüm çeşidine dolayısıyla da olgun üzümlerdeki şeker konsantrasyonlarına bağlıdır (Canbaş, 2006). Şaraplarda alkol miktarının hacim olarak %8-17 arasında değiştiği ve şarabın dayanıklılığı için alkol oranının %10'un altına düşmemesi gerektiği bildirilmiştir (Ough ve Amerine, 1988; Kelebek, 2009). Kelebek ve ark. (2010) Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şaraplarda alkol oranını 11.5-12.7 (%h/h) arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Patel ve ark. (2010) Sauvignon Blanc üzümünden elde edilen serbest şarapta alkol oranın 12.88-13.29 (%h/h), düşük sıkma işlemi uygulanmış şarapta 12.94-13.54 (%h/h), yüksek sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 12.59-13.54 (%h/h) arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Gallego ve ark. (2013) İspanya'daki kırmızı şaraplar üzerine yaptıkları çalışmada alkol oranın Moravia Dulce şarabında 12.91-13.10 (%h/h), Rojal şarabında 12.46-12.87 (%h/h), Tortosi şarabında ise 12.70-13.01 (%h/h) aralığında değiştiğini belirlemişlerdir.

Sıkma işlemi ile elde edilen şarapta toplam asitlik tartarik asit cinsinden 6.0 g/l olarak belirlenmiş ve bu değer serbest şaraptaki asitliğe göre daha düşük bulunmuştur. pH' ise sıkma işlemi uygulanan şarapta 3.57 olarak belirlenmiş bu oran serbest şaraptaki değere göre daha yüksektir. Asitlik şarabın tat ve dayanıklılığı üzerinde etkili olmaktadır. Puertas ve ark. (2008) ise Tempranillo üzümünden elde edilen kontrol şarabın toplam asitliğini tartarik asit cinsinden 6.14 g/l, pH' yı 3.68; sıkma işlemi uygulanmış serbest şarapta ise, toplam asitliği 6.13 g/l, pH 3.70 olarak belirlemişlerdir. Kelebek ve ark. (2010) ise Öküzgözü üzümünden elde edilen şarapta toplam asitliğin 5.93-6.63 g/l arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Patel ve ark. (2010) Sauvignon Blanc üzümünden elde edilen serbest şarapta toplam asitliğin tartarik asit cinsinden 7.86-8.85 g/l, düşük sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 6.42-6.63g/l, yüksek sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 6.22-6.84 g/l arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Selli ve ark. (2011) Emir üzümünden sıkma işlemi ile

elde edilen şırada toplam asitliği 7.06 g/l, serbest şırada ise, 7.15 g/l olarak bulmuşlardır. Gallego ve ark. (2013) ise Moravia Dulce şarabında pH değerinin 3.67-3.83, Rojal şarabında 3.69-3.85, Tortosi şarabında ise 3.80-3.87 aralığında değiştiğini saptamışlardır.

Çizelge 4.2. Şarapların genel bileşimi

ANALİZLER	SERBEST ŞARAP	SIKMA ŞARABI	F
Yoğunluk (20/20 ^{0}C)	0.9926±0.001	0.9916±0.001	*
Alkol (% h/h)	12.5±0.1	12.6±0.1	ö.d
Kurumadde (g/l)	22.5±0,8	23.8±0.6	ö.d
pH	3.46±0.5	3.57±1.2	ö.d
Toplam asitlik$^+$(g/l)	6.7±0.4	6.0±0.9	*
Uçar asit^{++} (g/l)	0.37±0.02	0.40±0.01	ö.d
Toplam fenol bileşikleri indisi (OY 280)	50.4±0.1	53.3±0.12	ö.d
İndirgen şeker (g/l)	2.6±0.14	2.8±0.1	ö.d
Kül (g/l)	1.9±0.07	2.2±0.14	ö.d
Toplam SO_2 (mg/l)	54±2.8	70±3.5	*
Serbest SO_2 (mg/l)	32±3.7	54±1.9	*
Tanen (g/l)	1.58±0.25	2.09±0.2	*
Renk yoğunluğu (OY_{420}+OY_{520}+OY_{620})	1.14±0.02	1.28±0.02	ö.d
Renk tonu (OY420/OY520)	0.95±0.01	1.09±0.01	ö.d
%OY_{420}	30.19±0.12	32.48±0.07	ö.d
%OY_{520}	51.18±0,08	55.56±0.07	*
%dA	79.13±1.24	55.64±1.0	*
L*	3.49±1.05	6.02±1.43	*
a*	20.21±1.02	30.06±1.23	*
b*	5.93±1.48	9.89±1.95	*

$^+$tartarik asit cinsinden, $^{++}$ asetik asit cinsinden, F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatiksel olarak önemlidir: * $p<0.05$, öd: önemli değil.

Toplam fenol bileşikleri indisi miktarı sıkma işlemi ile elde edilen şaraplarda daha yüksek bulunmuştur. Toplam fenol bileşikleri indisi sıkma işlemi ile elde edilen şarapta 53.3, serbest şarapta ise 50.4 olarak bulunmuştur. Tanen miktarı ise sıkma işlemi ile elde edilen şarapta 2.09 g/l, serbest şarapta ise 1.58 g/l olarak

bulunmuştur. Puertas ve ark. (2008) Tempranillo üzümünden elde edilen kontrol şarabın toplam fenol bileşikleri indisi değerini 51.8, sıkma işlemi uygulanmış serbest şarapta ise toplam fenol bileşikleri indisi değerini ise 74.0 olarak belirlemişlerdir. Kelebek (2009) Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında tanen miktarı 2.78-2.89 g/l ve Elazığ bölgesi şaraplarında 2.09-2.81 g/l arasında olduğunu belirtmiştir. Selli ve ark. (2011) Emir üzümünden sıkma işlemi ile elde edilen şırada toplam fenol bileşikleri indisini 14.7, serbest şırada ise 12.3 olarak bulmuşlardır. Çalışmadaki değerlerimiz daha önceki çalışmalardaki verilerle uyum içerisindedir.

Renk yoğunluğu ve renk tonu sıkma işlemi uygulanan şarapta sırasıyla 1.28 ve 1.09 olarak bulunmuştur. Serbest şarapta ise bu değerler sırasıyla 1.14 ve 0.95 olarak tespit edilmiştir. Ribereau-Gayon ve ark. (2000) renk yoğunluğunun üzüm çeşidine ve şarap yapım tekniğine bağlı olarak 0.3-1.8 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. % dA değerleri sırasıyla sıkılmış şarap ve serbest şarap için 55.64 ve 79.13 olarak bulunmuştur. Bu değerin yüksek olması parlak kırmızı rengin baskın olduğunu ifade etmektedir (Ribereau-Gayon ve ark.2000).

Denemelerde elde edilen yoğunluk serbest şarapta 0.9926, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 0.9916 olarak belirlenmiştir. Kuru madde miktarları ise serbest şarapta 22.5 g/l, sıkma işlemi uygulanan şarapta ise 23.8 g/l olarak belirlenmiştir. Kelebek (2009) Denizli bölgesi şaraplarında kuru madde miktarının 20.6-22.6 g/l arasında ve Elazığ bölgesi şaraplarında ise kuru madde miktarının 20.2-22.9 g/l arasında değiştiğini bildirmiştir.

Şarapta hâkim olan rengin belirlenmesinde yapılan ölçümlerden $\%OY_{420}$ sarı, $\%OY_{520}$ kırmızı rengin % miktarını göstermektedir. Serbest şıra şarabında $\%OY_{420}$ değeri %30.19, $\%OY_{520}$ değeri %51.18 olarak bulunmuştur. Sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise $\%OY_{420}$ değeri %32.48, $\%OY_{520}$ değeri ise %55.56 olarak bulunmuştur. Kelebek ve ark. (2010) Denizli bölgesinden elde edilen Öküzgözü şaraplarında $\%OY_{420}$ değerinin % 23.47-26.40, $\%OY_{520}$ değerinin ise %65.41-69.92 arasında, Elazığ bölgesinden elde edilen şaraplarda ise $\%OY_{420}$ değerinin %24.55-32.83 arasında, $\%OY_{520}$ değerinin ise %50.52-68.92 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Fanzone ve ark. (2012) Malbec şarabında $\%OY_{420}$ değeri %33.8-36.1 arasında, $\%OY_{520}$ değeri ise %51.5-52.7 arasında değiştiğini; Cabernet Sauvignon

şaraplarında ise $\%OY_{420}$ değeri %34.7-38.3 arasında, $\%OY_{520}$ değeri ise 50.1-53.3 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Şaraplarda Hunter lab cihazı ile yapılan renk analizinde serbest şarapta L* değeri 3.49, a* değeri 20.21, b* değeri ise 5.93 olarak bulunmuştur. Sıkma işlemi uygulanan şarapta ise L* değeri 6.02, a* değeri 30.06, b* değeri ise 9.89 olarak belirlenmiştir. Burada verilen L*=100 değeri beyaz rengi, L*=0 değeri siyah rengi, +a* değeri kırmızı rengi, -a* değeri ise yeşil rengi, +b* değeri sarı rengi, -b* değeri ise mavi rengi ifade etmektedir. Larrauri ve ark. (1999) İspanyol kırmızı şaraplarında (Joven, Crianza, Reserva) L* değerinin 3.7-9.9 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Lago-Vanzela ve ark. (2013) hibrit BRS Violeta üzüm çeşidinden elde edilen kırmızı şaraplarda L* değerinin 1.10-5.20 arasında, a* değerinin 8.64-30.94 arasında, b* değerinin ise 1.91-9.01 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde, Selli ve ark. (2011) presleme işleminin şırada L*, a*, b* değerlerinin serbest şıraya göre değiştirdiğini bildirmişlerdir.

Şarapların indirgen şeker, uçar asit, kül, toplam SO_2, serbest SO_2 miktarları daha önceki çalışmalarla uyum içerisindedir (Selli ve ark. 2004; Kelebek ve ark. 2010).

4.4. Sıkma İşleminin Aroma Maddeleri Üzerine Etkisi

Öküzgözü şaraplarının aroma maddeleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Aroma maddelerinin tanımlanmasında kütle spektroskopisinin kütüphanesi (MS), aroma maddeleri standartları (Std) ve alıkonma indisi (LRI) değerlerinden faydalanılmıştır. Aroma maddelerinin kromatogramları ise Şekil 4. 2. ve Şekil 4. 3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Şarapların aroma maddeleri bileşimi

No	LRI[a]	Aroma	Serbest	Pres	Tanımlama	F[1]
		Alkoller			LRI,MS,Std	
1	1034	1-Propanol	2535	2783	LRI,MS,Std	ö.d.
2	1117	İzobütil alkol	6313	7487	LRI,MS,Std	*
3	1119	1-Bütanol	364	433	LRI,MS,Std	ö.d.
4	1157	1- Penten-3-ol	116	171	LRI,MS,Std	*
5	1170	4- Penten-2-ol	44.9	71.1	LRI,MS,Tent	*
6	1224	İzoamil alkol	73747	94409	LRI,MS,Std	*
7	1313	(*Z*)-2- Penten- 1-ol	116	72.4	LRI,MS,Std	*
8	1347	1- Hekzanol	605	980	LRI,MS,Std	*
9	1364	3-Etoksi-1-Propanol	75.7	113	LRI,MS,Tent	ö.d.
10	1450	1-Heptanol	20.3	50.5	LRI,MS,Std	ö.d.
11	1576	2,3-Bütandiol	5299	7205	LRI,MS,Std	*
12	1738	Metionol	244	262	LRI,MS,Std	ö.d.
13	1912	Benzil alkol	124	343	LRI,MS,Std	*
14	1950	2- Fenil etanol	11326	13559	LRI,MS,Std	*
15	2783	Homovanilil alkol	107	246	LRI,MS,Tent	*
16	2937	4-Hidroksi-benzen etanol	524	527	LRI,MS,Tent	ö.d.
		Toplam	**101560.9**	**128712**		
		Esterler				
17	1132	İzoamil asetat	384	154	LRI,MS,Std	*
18	1238	Etil hekzanoat	417	539	LRI,MS,Std	*
19	1321	Etil laktat	9885	12142	LRI,MS,Std	*
20	1439	Etil oktanoat	432	430	LRI,MS,Std	ö.d.
21	1483	Etil-3-hidroksi bütanoat	170	198	LRI,MS,Std	ö.d.
22	1544	Etil-2-hidroksi hekzonat	88.5	58.0	LRI,MS,Tent	ö.d.
23	1668	Dietil süksinat	4722	5082	LRI,MS,Std	*
24	1682	Etil dekanoat	151	210	LRI,MS,Std	ö.d.
25	1796	Etil-4-hidroksi bütanoat	499	878	LRI,MS,Std	*
26	1851	Fenil etil asetat	416	473	LRI,MS,Std	ö.d.
27	2070	Dietil-DL-malat	24.7	33.9	LRI,MS,Tent	*
28	2315	Etil-2-hidroksi-3-fenil propanoat	77.9	127	LRI,MS,Tent	ö.d.
29	2360	Monoetil süksinat	13491	16303	LRI,MS,Std	*
30	2612	Etil vanilat	376	478.9	LRI,MS,Std	ö.d.
		Toplam	**31134.1**	**37048.8**		

Çizelge 4.3.'ün devamı

		Asitler				
31	1584	Propanoik asit	90.6	130	LRI,MS,Std	ö.d.
32	1642	Bütanoik asit	35.6	49.2	LRI,MS,Std	ö.d.
33	1686	Pentanoik asit	375	361	LRI,MS,Std	ö.d.
34	1863	Hekzanoik asit	1525	1737	LRI,MS,Std	ö.d.
35	1917	Heptanoik asit	38.4	44.7	LRI,MS,Std	ö.d.
36	1929	*(E)*-2-Hekzanoik asit	21.6	22.9	LRI,MS,Tent	ö.d.
37	2091	Oktanoik asit	2488	2203	LRI,MS,Std	ö.d.
38	2157	Nonanoik asit	371	437	LRI,MS,Std	ö.d.
39	2264	Dekanoik asit	716	692	LRI,MS,Std	ö.d.
40	2517	Dodekanoik asit	297	330	LRI,MS,Std	ö.d.
41	2733	Tetradekanoik asit	374	500	LRI,MS,Std	ö.d.
42	2756	Pentadekanoik asit	192	193	LRI,MS,Std	ö.d.
43	2862	Hekzadekanoik asit	437	579	LRI,MS,Std	*
44	3181	Oktadekanoik asit	173	288	LRI,MS,Std	ö.d.
		Toplam	**7134.2**	**7566.8**		
		Aldehit ve Ketonlar				
45	1321	Asetoin	1002	1991	LRI,MS,Std	ö.d.
46	1351	4- Hidroksi-2-bütanon	40.0	154	LRI,MS,Std	*
47	1334	4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	10.5	s	LRI,MS,Tent	*
		Toplam	**1052.5**	**2145**		
		Asetal Bileşiği				
48	1478	(*Z*)-5-Hidroksi-2-metil-1,3-diokzan	24.9	26.9	LRI,MS,Tent	ö.d.
		Toplam	**24.9**	**26.9**		

Çizelge 4.3.'ün devamı

		Laktonlar				
49	1610	γ - Bütirolakton	4363	4722	LRI,MS,Std	ö.d.
50	2028	Pantolakton	30.6	36.3	LRI,MS,Std	*
51	2088	γ- Heptalakton	371	29.8	LRI,MS,Std	*
52	2241	4-Etoksi karbonil-γ-bütanolakton	334	270	LRI,MS,Tent	ö.d.
		Toplam	**5098.6**	**5058.1**		
		Fenoller				
53	2039	Fenol	24.1	29.9	LRI,MS,Std	ö.d.
54	2048	4-Etil gaiakol	36.1	71.1	LRI,MS,Std	*
55	2053	3-Metil fenol	-	43.4	LRI,MS,Tent	*
56	2078	2,4- Dimetil fenol	30.6	73.1	LRI,MS,Tent	ö.d.
57	2212	4- Vinil gaiakol	450.2	1176.4	LRI,MS,Std	*
58	2248	3,4- Dimetil fenol	-	22.2	LRI,MS,Tent	*
59	2296	Siringol	319	415.7	LRI,MS,Std	ö.d.
60	2616	Asetovanilon	279.9	393.9	LRI,MS,Std	ö.d.
		Toplam	**1139.9**	**2225.6**		
		Genel Toplam	**147145.1**	**182783.2**		

LRI: Linear alıkonma indeksi DB-WAX kapilar kolon üzerinde hesaplanmıştır; Konsantrasyon: µg/l olarak 3 farklı injeksiyon sonuçları ortalamasıdır; Tanımlama: A: LRI (Linear alıkonma indeksi), B: MS (Kütle spektrometresi kütüphanesi), C: Std (Standart kimyasal madde), D: MS Tent (MS ile tentatif tanımlama); s: saptanamadı; *F: Varyans analizine göre farklılık durumu. ö.d. : $p<0.05$ önem düzeyinde önemsizdir. *: İki örnek arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.05$).

Çizelge 4.3.' de görüldüğü gibi hem serbest ve hem de sıkma işlemi uygulanmış şaraplarda toplam 60 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Aroma maddelerinin toplam miktarı serbest şıra şarabında 147.1 mg/l, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 182.8 mg/l'dir. Sıkma işlemi, Öküzgözü şarabında toplam aroma maddelerini %24.2 oranında artırmıştır. Önceki çalışmalarda benzer şekilde presleme işleminin şıra ve şaraplarda aroma maddeleri miktarını arttırdığı bildirilmiştir (Kinzer ve Schreier, 1980; Maggu ve ark., 2007; Patel ve ark., 2010 ve Selli ve ark.,2011).

Yüksek alkoller ve esterler şarapta miktar olarak en fazla bulunan aroma maddeleridir. Bu bileşikler serbest şıradan elde edilen şarapta toplam aroma maddelerinin % 90.2'sini, sıkma işlemi sonucu elde edilen şarapta ise % 90.7'sini oluşturmuştur. Bu bileşikler içerisinde her iki şarap örneğinde de yüksek alkollerden izoamil alkol ve esterlerden ise monoetil süksinat miktar olarak en fazla bulunmuştur. Özellikle esterler şarap aromasına yaptıkları pozitif katkılardan dolayı önemli bileşiklerdir. Önceki çalışmalarda da İspanyol (Garcia-Carpintero ve ark., 2014), Güney Afrikan (Weldegergis ve ark., 2011) ve Türk (Selli ve ark., 2004) şaraplarında da yüksek alkollerin ve esterlerin baskın bileşikler oldukları bildirilmiştir.

Yüksek Alkoller: Alkol fermantasyonu yan ürünü olan yüksek alkoller aroma maddeleri içerisinde miktar olarak önemli bir yere sahiptir. Yüksek alkoller alkol fermantasyonu sırasında Ehrlich veya karbonhidrat sentezi yollarıyla oluşurlar ve alkollü içeceklerde aroma maddelerinin en temel öğesidirler (Henschek ve ark., 1993).

Her iki şarap örneğinde de 16 adet yüksek alkol belirlenmiştir. Yüksek alkollerin toplam miktarı serbest şarapta 101.56 mg/l, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 128.71 mg/l' dir. Sıkma işlemi uygulaması şarapta yüksek alkollerin miktarını % 26.7 oranında artırmıştır. Şaraplarda yüksek alkollerin toplam miktarı 300 mg/l' nin altında bulunmuştur. Ribereau-Gayon ve ark. (2000) şaraplarda yüksek alkollerin toplam miktarının 300 mg/l' nin altında olduğu zaman şaraba istenilen aromayı kazandırırken, 400 mg/l' nin üzerinde bu bileşiklerin koku ve tadı olumsuz etkilediğini bildirmişlerdir. Moreno-Perez ve ark. (2013) Cabernet sauvignon, Şiraz ve Monastrell şaraplarında yüksek alkol miktarının 300 mg/l altında olduğunu belirtmişlerdir.

Yüksek alkoller içerisinde izoamil alkol miktar olarak en fazla bulunmuş, bunu 2-feniletil alkol ve izobütil alkol izlemiştir. İzoamil alkolün miktarı serbest şıra şarabında 73.74 mg/l iken, sıkma işlemi uygulanan şarapta bu miktar 94.4 mg/l' ye, 2-fenil etil alkol miktarı ise 11.3 mg/l'den 13.6 mg/l'ye yükselmiştir. Algılanma eşik değeri (150 mg/l) oldukça yüksek olan izoamil alkol, şaraplarda eşik değerinin üzerinde bulunduğunda şaraplarda aromayı olumsuz etkilemektedir. 2-

Fenil etil alkol ise bir aromatik alkoldür ve şaraplara hoşa giden çiçeksi kokular kazandırır (Lopez ve ark., 1999). İzobütil alkol miktarı ise sıkma işlemi ile birlikte 6.3 mg/l'den 7.5 mg/l'ye yükselmiştir. İzobütil alkol koku algılanma eşik değerinin üzerindeki miktarlarda şaraplara acımsı ve hoş olmayan aromalar kazandırmaktadır (Tao ve ark., 2009). Nykanen ve Suomalainen (1989) alkollü içkilerde 2-feniletanol'ün miktarında şıra bileşimi, maya şusu ve fermantasyon sıcaklığının etkili olduğunu bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Galanakis ve ark. (2013) sıcaklık ve preslemenin alkol fermantasyon üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmalarında 30^0C sıcaklıkta 1 atm basınç altında yapılan preslemede elde edilen izobütil alkol miktarı 10 mg/l iken, 2 atm basınç altında yapılan preslenmiş şarapta ise bu miktar 12 mg/l'ye yükselmiştir. Selli ve ark. (2011) Emir üzümünden serbest ve presleme ile elde edilen şıralarının aroma maddelerini kıyasladıkları çalışmada, serbest şırada alkol bileşikleri miktarının 701.7 µg/l ve presleme ile elde edilen şırada ise 1618.6 µg/l olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, presleme işleminin şırada yüksek alkol miktarını %13 düzeyinde artırdığını belirlemişlerdir. Patel ve ark. (2010) 0.25 ve 1 atm basınç altında pres şıradan elde edilen şarapta 3-merkapto-hekzanol miktarının serbest şırada elde edilen miktarın yarısından daha az olduğunu belirlemişlerdir. 3-merkapto-hekzanol'ün en düşük miktarı 980 ng/l, en yüsek miktarı ise 11100 ng/l'dir.

Esterler: Esterler şaraba karakteristik bir özellik kazandıran meyvemsi kokuları verirler. Denemelerde kullanılan her iki şarap örneğinde de toplam 14 adet ester bileşiği belirlenmiştir. Ester bileşiğinin toplam miktarı sıkma işlemi uygulanmış şarapta 37.04 mg/l, serbest şıra şarabında ise 31.14 mg/l olarak belirlenmiştir. Esterler içerisinde miktar olarak en fazla monoetil süksinat, etil laktat ve dietil süksinat bulunmuştur. Bu üç bileşiğin toplam miktarı şaraplardaki toplam ester miktarının % 90.3'ünü oluşturmaktadır. Koku algılanma eşik değeri (100 mg/l) oldukça yüksek olan etil laktat şaraplarda yağımsı kokulara neden olmaktadır (Bavčar ve ark., 2011). Etil laktat'ın miktarı serbest şıra şarabında 9885 µg/l iken sıkma işlemi ile birlikte bu miktar 12142 µg/l'ye yükselmiştir. Dietil süksinat ise şaraplarda meyvemsi ve çiçeksi kokular veren ve koku algılanma eşik değeri (100 mg/l) oldukça yüksek olan diğer bir bileşiktir (Bavčar ve ark., 2011). Bu bileşiğin

miktarı serbest şıra şarabında 4722 µg/l, sıkma işlemi ile bu miktar 5082 µg/l'ye yükselmiştir. Monoetil süksinat miktarı ise serbest şıra şarabındaki miktarı 13.49 mg/l iken, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise miktarı 16.30 mg/l'ye yükselmiştir. Sıkma işlemi bu bileşiklerin miktarını serbest şıra şarabına göre önemli düzeyde arttırmıştır. Önceki çalışmalarda, Kinzer ve Schreier (1980) sıkmada presleme gücünün arttırılmasının şaraplarda ester bileşiklerinin özellikle etil esterlerin miktarını arttırdığını bildirmişlerdir. Öte yandan, esterlerin miktarı fermantasyon süresince şıranın fiziko kimyasal bileşimi ve fermantasyon koşulları gibi değişik faktörlerden etkilenmektedir (Capone ve ark. 2013).

Uçucu asitler: Uçucu asitlerin oluşumu şıranın bileşimi ve fermantasyona bağlı olarak değişmektedir (Moreno-Perez ve ark. 2013). Bu bileşikler maya ve bakteriler tarafından fermantasyon boyunca sentezlenmektedirler (Lee ve ark. 2006). Uçucu asitler şarap aromasına 4-10 mg/l arasında konsantrasyonlarda hafif ve hoş aroma vermekte, 20 mg/l'nin üzerindeki konsantrasyonlarda ise aromayı olumsuz etkilemektedirler. Bu bileşikler düşük konsantrasyonlarda şaraplara peynir ve krema kokusu kazandırırken, yüksek konsantrasyonlarda ise ekşimiş ve ağır kokular kazandırmaktadırlar (Tao ve ark., 2009; Jiang ve ark., 2010). Uçucu asitlerin miktarı sıkma işlemi uygulanan şarapta 7566.8 µg/l, serbest şıra şarabında ise 7134.2 µg/l olarak tespit edilmiştir. Sıkma işlemi uçucu asit miktarını % 6.1 oranında arttırmıştır. Görüldüğü gibi şarapların toplam asit miktarı olumsuz kokular kazandıracak değerlerin altında bulunmaktadır. Gallart ve ark. (1997) uçucu asitlerin şıraya meyvelerin katı kısmından geçtiklerini ve bu asitlerin büyük bir kısmının alkol fermantasyonu sırasında oluştuğunu bildirmişlerdir. Denemelerde uygulanan sıkma işlemi sonucunda katı kısımların fazla geçmesi sonucu asitlerin miktarının arttığı düşünülmektedir.

Oktanoik ve hekzanoik asit şarap örneklerinde miktar olarak en fazla bulunan uçucu asitlerdir Bu bileşikler içerisinde sadece hekzadekanoik asit miktarında saptanan değişim istatiksel olarak önemli bulunmuştur. Oktanoik asit miktarı sıkma işlemi ile uygulanan şarapta 2203 µg/l, serbest şıra şarabında ise 2488 µg/l olarak belirlenmiş ve sıkma işlemi oktanoik asit miktarında azalmaya neden olmuştur. Hekzanoik asit miktarı ise serbest şıra şarabında 1525 µg/l, sıkma işlemi uygulanmış

şarapta ise 1737 µg/l olarak belirlenmiştir. Selli ve ark. (2011) toplam asit miktarını pres şırada 442.5 µg/l, serbest şırada ise 308.3 µg/l olarak belirlemişler, ayrıca uçucu asitlerin üzüm çeşidi, presleme ve kabuk maserasyonu gibi faktörlerden etkilendiklerini belirtmişlerdir.

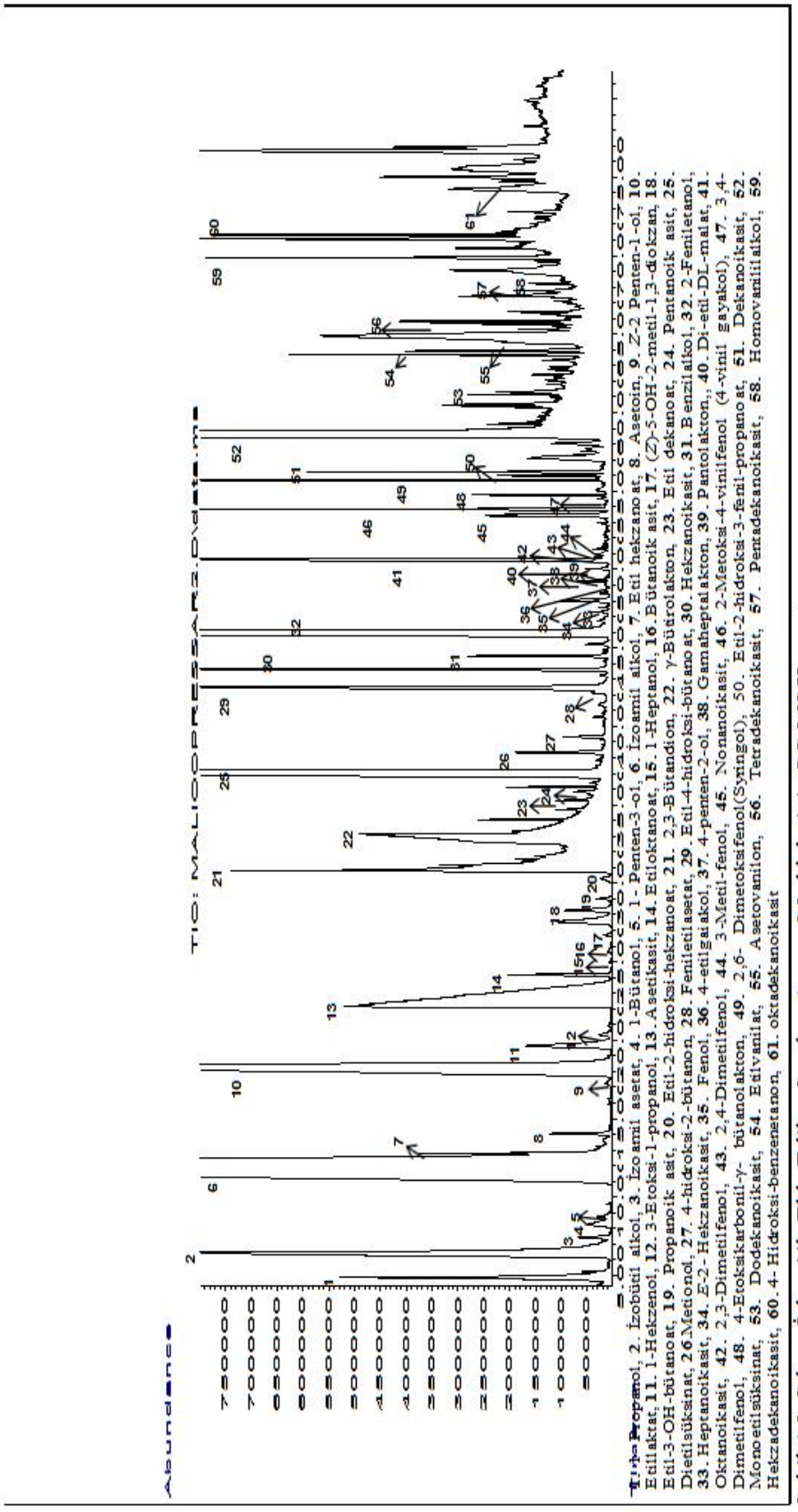
Karbonil bileşikleri: Şarapta toplam 3 adet karbonil bileşiği bulunmuştur. Keton bileşiği içerisinde asetoin miktar olarak en fazla bulunan karbonil bileşiğidir ve şaraplarda hoş olmayan yağımsı ve kızarmış ekmek kokuları vermektedir (Selli ve ark., 2004). Serbest şıra şarabında asetoin miktarı 1002 µg/l, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 1991 µg/l olarak bulunmuştur. Sıkma işlemi asetoin miktarını % 98.7 oranında arttırmıştır. Sıkma işlemiyle asetoin miktarında oluşan bu önemli artış, şaraba olumsuz kokular kazandırmaktadır. Asetoinin oluşumunda fermantasyon sırasında mayalar önemli rol oynamaktadır. *Saccharomyces cerevisiae* cinsi mayalar şarapta en fazla birkaç mg/l' ye kadar asetoin oluşturma yeteneğine sahipken, *Apiculata* cinsi mayalar ise 200 mg/l' ye kadar asetoin oluşturabilmektedir (Romano ve ark. 1997). Sıkma işlemi ile birlikte karbonil bileşiklerin miktarında artış görülmüştür. Öte yandan, serbest şıradan elde edilen şarapta 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon (10.5 µg/l) belirlenmiş. Sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise bu bileşik belirlenmemiştir.

Laktonlar: Şaraplarda γ-bütirolakton, pantolakton, γ-heptalakton, 4-etoksi karbonil-γ-bütanolakton lakton bileşleri olarak belirlenmiştir. Lakton bileşiklerinin miktarı γ-bütirolakton ve pantolakton bileşiklerinin miktarı sıkma işlemi ile birlikte artmıştır. Düşük koku algılanma eşik değerine (20 µg/l) sahip γ-bütirolakton bileşiği şaraplara karamel-tereyağı kokuları vermektedir (Bavčar ve ark., 2011). γ-bütirolakton bileşiği lakton bileşiklerinin önemli bir kısmını oluşturmuştur ve serbest şıra şarabında miktarı 4363 µg/l, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 4722 µg/l olarak belirlenmiştir. Sıkma işlemi lakton miktarını % 8.2 oranında arttırmıştır. Selli ve ark. (2011) presleme işlemi yapılmış şırada lakton bileşikleri içerisinde γ-bütirolakton bileşiğinin baskın olarak bulunduğunu belirlemişler ve bu bileşiğin miktarının presleme işlemi ile birlikte arttığını belirtmişlerdir.

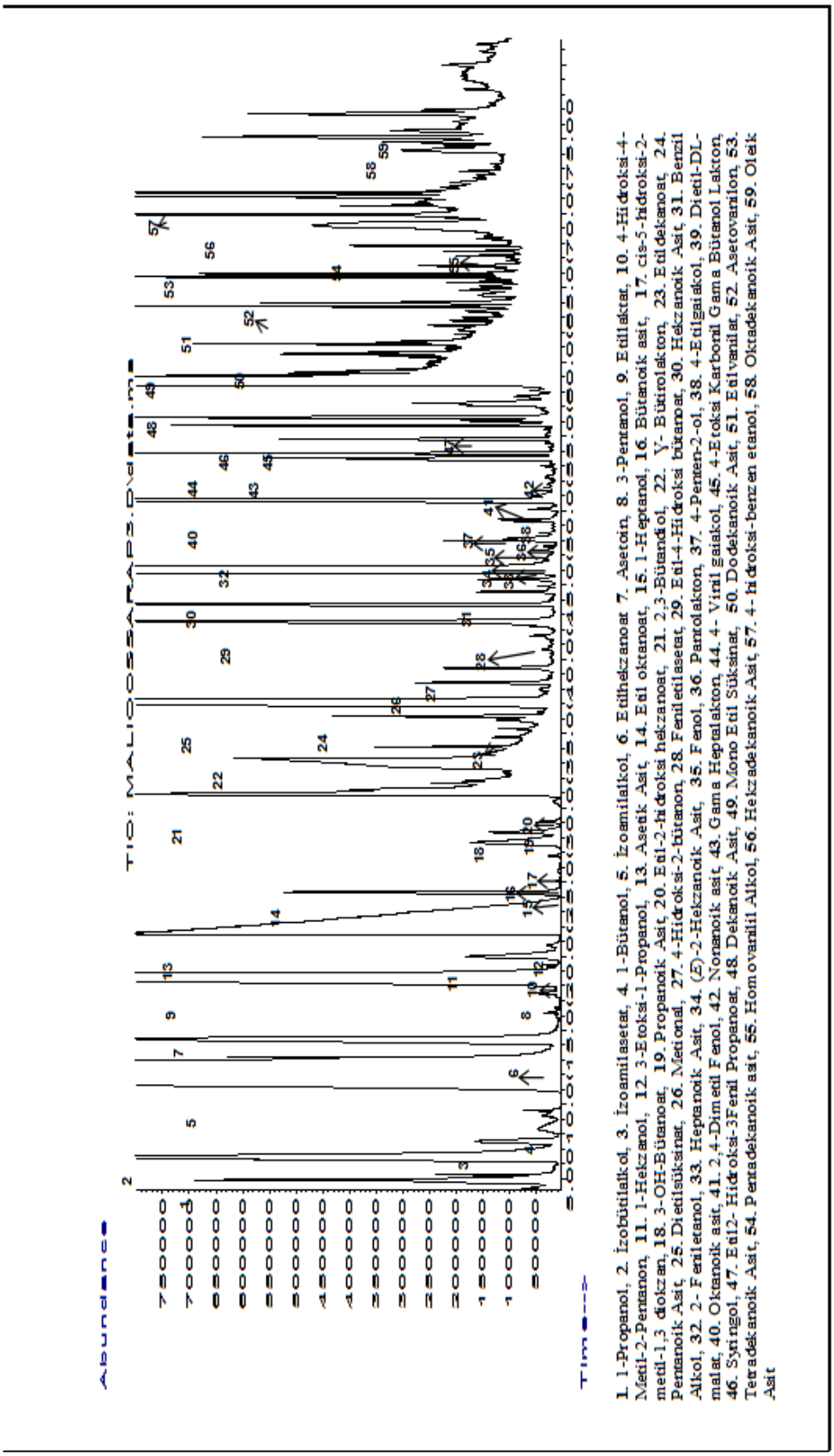
Uçucu fenoller: Uçucu fenoller şarap aromasının karakteristik aromasının oluşumunda etkili bileşiklerdir. Şarap üzerindeki etkileri ise bu bileşiklerin

konsantrasyonlarına bağlı olarak pozitif veya negatif etki olarak görülmektedir. (Chatonnet ve ark., 1992, 1993; Bavčar ve ark., 2011). Serbest şıradan elde edilen şarapta fenol, 4-etil gaiakol, 2,4-dimetil fenol, 4-vinil gaiakol, siringol ve asetovanilon belirlenirken; sıkma işlemi ile elde edilen şarap ise bu bileşiklere ilaveten 3-metil fenol ve 3,4-dimetil fenol bileşiklerini de içermiştir. Uçucu fenollerin toplam miktarı serbest şıra şarabında 1139.9 µg/l, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 2225.6 µg/l'dir. Sıkma işlemi uçucu fenollerin miktarını % 95.3 oranında arttırmıştır. 4-Vinil gaiakol miktarı 725 µg/l üzerinde çıktığında şaraplarda istenmeyen kokulara meydana gelmektedir (Chatonnet ve ark., 1992, 1993; Bavčar ve ark., 2011). Sıkma işlemi uygulanmış şarapta 4-Vinil gaiakol miktarı 1176.4 µg/l olarak bulunmuştur. Sıkma işlemi uçucu fenollerin toplam miktarında artış görülmüştür.

Asetal bileşiği: Asetal bileşiği olarak şaraplarda sadece (*Z*)-5-hidroksi-2-metil-1,3-diokzan belirlenmiştir. Bu bileşiğin miktarı serbest şıra şarabında 24.9 µg/l, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 26.9 µg/l olarak bulunmuştur. Sıkma işlemi ile bu asetal bileşiğinin miktarında artış meydana gelmiştir. Bu bileşik önceki çalışmalarda Kalecik karası şarabında da belirlenmiştir (Selli ve ark., 2004).



Şekil 4.2. Sıkma İşlemi ile Elde Edilen Şarabın Aroma Maddelerinin GC-MS Kromatogramı



1. 1-Propanol, 2. İzobütilalkol, 3. İzoamilasetat, 4. 1-Bütanol, 5. İzoamilalkol, 6. Etilhekzanoat 7. Asetoin, 8. 3-Pentanol, 9. Etillaktat, 10. 4-Hidroksi-4-Metil-2-Pentanon, 11. 1-Hekzanol, 12. 3-Etoksi-1-Propanol, 13. Asetik Asit, 14. Etil oktanoat, 15. 1-Heptanol, 16. Bütanoik asit, 17. cis-5-hidroksi-2-metil-1,3 dioksan, 18. 3-OH-Bütanoat, 19. Propanoik Asit, 20. Etil-2-hidroksi hekzanoat, 21. 2,3-Bütandiol, 22. γ- Bütirolakton, 23. Etildekanoat, 24. Pentanoik Asit, 25. Dietilsüksinat, 26. Mationat, 27. 4-Hidroksi-2-bütanon, 28. Feniletilasetat, 29. Etil-4-Hidroksi bütanoat, 30. Hekzanoik Asit, 31. Benzil Alkol, 32. 2- Feniletanol, 33. Heptanoik Asit, 34. (*E*)-2-Hekzanoik Asit, 35. Fenol, 36. Pantolakton, 37. 4-Penten-2-ol, 38. 4-Etilgaiakol, 39. Dietil-DL-malat, 40. Oktanoik asit, 41. 2,4-Dimetil Fenol, 42. Nonanoik asit, 43. Gama Heptalakton, 44. 4- Vinil gaiakol, 45. 4-Etoksi Karbonil Gama Bütanol Lakton, 46. Syringol, 47. Etil2- Hidroksi-3Fenil Propanoat, 48. Dekanoik Asit, 49. Mono Etil Süksinat, 50. Dodekanoik Asit, 51. Etilvanilat, 52. Asetovanilon, 53. Tetradekanoik Asit, 54. Pentadekanoik asit, 55. Homovanilil Alkol, 56. Hekzadekanoik Asit, 57. 4- hidroksi-benzen etanol, 58. Oktadekanoik Asit, 59. Oleik Asit

Şekil 4.3. Serbest Şıradan Elde Edilen Şarabın Aroma Maddelerinin GC-MS Kromatogramı

4.5 Öküzgözü Şarabının Aroma-Aktif Bileşikleri

Öküzgözü üzümünden elde edilen şıradan elde edilen serbest şarabın aroma-aktif bileşikleri, bu bileşiklerin verdiği kokular ve koku seyreltme (KS) faktörleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Aroma-aktif bileşiklerin belirlenmesinde hassas olfaktometrik yöntemlerden biri olan "Aroma Ekstrakt Seyretme Analizi (AESA)" yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde aşamalı olarak çözgen ile seyreltilen aromatik ekstrakt, GC-MS-Olfaktometri cihazına enjekte edilip koklanmakta ve herhangi bir kokunun hissedilmediği seyreltmede analiz tamamlanmaktadır. Seyreltme derecesi "koku seyreltme değeri (KS)" olarak ifade edilmektedir. Yüksek KS değerine sahip aroma maddesinin, aroma aktiflik derecesi de yüksek olmaktadır (Schieberle, 1995; Fickert ve Schieberle, 1998; López ve ark, 1999; Pino ve Queris, 2011). Analizde duyusal analizlerden yüksek puan alan serbest şıra şarabı kullanılmıştır.

Şarapta toplam 10 adet aroma-aktif bileşik belirlenmiş ve bunlardan 8 tanesi tanımlanmıştır. Ayrıca şarapta toplam 2 adet (LRI:1098, LRI:1404) tanımlanamayan aroma-aktif bileşik saptanmıştır. Bu bileşikler piklerin genellikle çok küçük ve/veya sahip oldukları kütle/yük (m/z) oranlarından dolayı GC/MS cihazında tanımlanamamışlardır. Şarabın aroma-aktif bileşikleri koku seyreltme değeri (KS) 4-256 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.4. Öküzgözü şarabının aroma-aktif bileşikleri

NO	LRI	BİLEŞİK	KOKUSU	KS DEĞERİ
1	1098	Tanımlanamayan	Kimyasal, yağımsı	4
2	1132	İzoamil asetat	Muz, meyve	4
3	1238	Etil hekzanoat	Meyvemsi	16
4	1321	Asetoin	Yağımsı	16
5	1404	Tanımlanamayan	Bozulmuş, peynir kokusu	8
6	1439	Etil oktanoat	Meyvemsi	256
7	1851	Fenil etil asetat	Meyvemsi	64
8	1863	Hekzanoik asit	Fermente, İlaç kokusu	4
9	1950	2- Fenil etanol	Çiçeksi	32
10	2048	4-Etil gaiakol	Fenolik, çiçeksi	4

Öküzgözü şarabında aroma-aktif yüksek alkol olarak 2-fenil etanol (çiçeksi) belirlenmiştir. 2-Fenil etanol'ün KS değeri 32 olarak bulunmuştur. Bu alkol bileşiği Kalecik karası şarabında da aroma-aktif bileşik olarak belirlenmiş olup, bu şaraba çiçeksi-gül kokuları kazandırdığı bildirilmiştir (Selli ve ark., 2004). Rodriguez-Bencomo ve ark. (2013) ise Muscat üzümünden elde edilmiş şarapta yaptıkları çalışmada 2-fenil etanol bileşiğini aroma-aktif bileşik olarak belirlemişler ve bu bileşiğin KS değerlerini ise kontrol ve enzim ilaveli şarapların her ikisinde de 64 olarak belirtmişlerdir.

Ester bileşikleri içerisinde izoamil asetat (muz, meyve), etil oktanoat (meyvemsi), fenil etil asetat (taze meyvemsi) ve etil hekzanoat (meyvemsi) olmak üzere 4 adet aroma-aktif bileşik belirlenmiştir. Ester bileşiklerinin KS değerleri sırasıyla 4, 256, 64 ve 16 olarak bulunmuştur. Ester bileşikleri Öküzgözü şarabında aroma-aktif bileşiklerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bu bileşikler şaraplara verdiği meyvemsi ve çiçeksi kokular nedeniyle önemli bir aroma grubudur. Bu bileşikler sahip oldukları düşük algılanma eşik değerlerinden dolayı şarapların aromasına pozitif katkıları oldukça yüksektir. Rodriguez-Bencomo ve ark. (2013) Muscat üzümünden elde şaraplar da etil oktanoat ve etil hekzanoat bileşiklerini

aroma-aktif bileşik olarak belirlemişlerdir. López ve ark. (1999) ise Merlot, Cabernet Sauvignon ve Grenache üzümlerinden elde edilen şaraplarda izoamil asetat, etil oktanoat ve fenil etil asetat bileşiklerini aroma-aktif bileşikler olarak saptamışlardır. Benzer şekilde, Fang ve ark. (2006) da Pinot Nior şaraplarında etil oktanoat, fenil etil asetat ve etil hekzanoat bileşiklerini aroma-aktif bileşikler olarak belirlemişlerdir.

Asit bileşikleri içerisinde hekzanoik asit, Öküzgözü şarabında belirlenen aroma-aktif asit bileşiğidir. Bu bileşiğin KS değeri ise 4 olarak bulunmuştur. Önceki çalışmalarda Kotseridis ve Baumers (2000) aynı şekilde Cabernet Sauvignon ve Merlot şaraplarında yaptıkları çalışmalarında aroma-aktif bileşik olarak hekzanoik asidi belirlemişler ve bu bileşiğin KS değerini ise Cabernet Sauvignon ve Merlot şaraplarında sırasıyla 5 ve 5 bulmuşlardır. Bu bileşikler ayrıca Tempranillo ve Grenache şaraplarında da aroma-aktif bileşik olarak saptanmıştır.

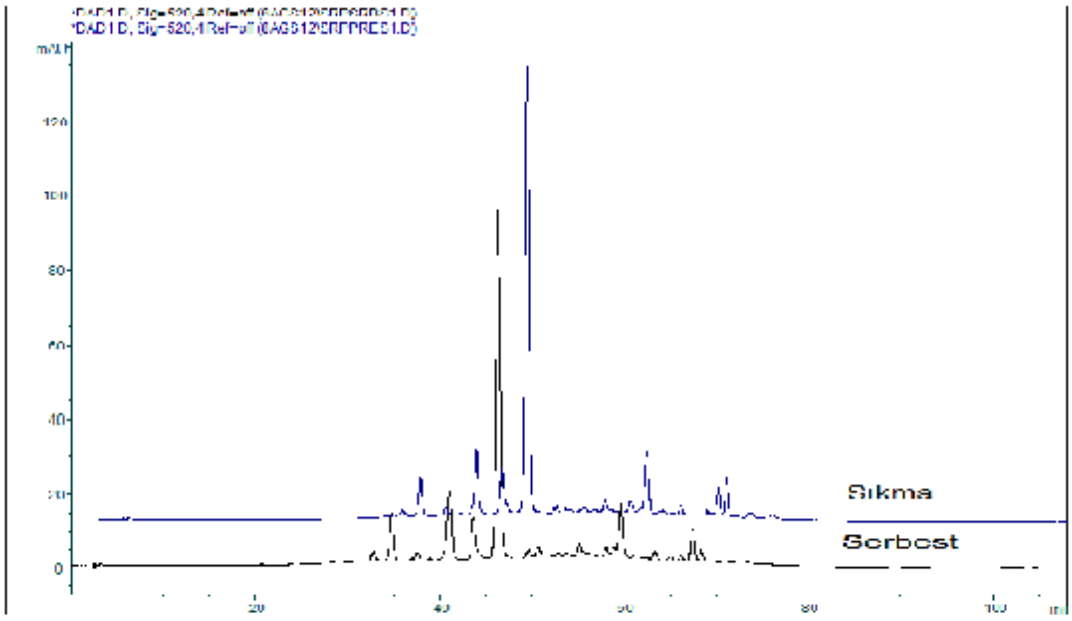
Öküzgözü şarabında aroma-aktif karbonil bileşiği olarak asetoin belirlenmiştir. Bu bileşik şaraba yağımsı koku kazandırmaktadır ve KS değeri 16'dır. Önceki çalışmalarda López ve ark. (1999) Merlot, Cabernet Sauvignon ve Grenache şaraplarında ve Kalecik karası şarabında (Selli ve ark., 2004) asetoini aroma aktif bileşik olarak belirtmişlerdir.

4-Etil gaiakol (fenolik, çiçeksi) Öküzgözü şarabında aroma-aktif uçucu fenol bileşiği olarak bulunmuştur. Bu bileşiklerin KS değeri 4'tür. Benzer şekilde, López ve ark. (1999) 4-etil gaiakol'ün Merlot, Cabernet Sauvignon ve Grenache üzümlerinden elde edilen şaraplarda aroma-aktif fenol bileşikleri olarak belirtmişlerdir.

4.6. Sıkma İşleminin Antosiyaninler Üzerine Etkisi

Öküzgözü şaraplarının antosiyanin bileşikleri Çizelge 4.5' de ve bu bileşiklerin 520 nm' de HPLC kromatogramı Şekil 4.4' de verilmiştir. Çizelge 4.5' te görüldüğü gibi şaraplarda 5 adet antosiyanin -3-glikozit, 5 adet antosiyanin-3-asetil glikozit ve 5 adet antosiyanin-3-*p*-kumaril glikozit olmak üzere toplam 15 adet antosiyanin bileşiği belirlenmiştir. Antosiyanin bileşikleri içerisinde malvidin-3-

glikozit ve bu bileşiğin asetil ve kumaril esterleri Öküzgözü şaraplarında rengin temelini oluşturmaktadır.



1.Delfinidin-3-glikozit; **2.**Siyanidin-3-glikozit: **3.** Petunidin-3-glikozit; **4.** Peonidin-3-glikozit; **5.** Malvidin-3-glikozit; **6.** Delfinidin-3-asetil glikozit; **7.** Siyanidin-3-asetil glikozit; **8.** Petunidin-3-asetil glikozit; **9.** Peonidin-3- asetil glikozit; **10.** Malvidin-3-asetil glikozit; **11.** Delfinidin-3-p-kumaril glikozit; **12.** Siyanidin-3-p-kumaril glikozit; **13.** Petunidin-3-p-kumaril glikozit; **14.** Peonidin-3-p-kumaril glikozit; **15.** Malvidin-3-p-kumaril glikozit

Şekil 4.4. Öküzgözü şaraplarının antosiyaninlerinin 520 nm' de alınan kromatogramı

Antosiyaninlerin glikozit forumdaki bileşikleri sıkma işlemi uygulanmış şarapta antosiyaninlerin toplam miktarının %84.5'ini, serbest şıradan elde edilen şarapta ise % 82.2'sini oluşturmaktadır. Antosiyaninlerin toplam miktarı ise sıkma işlemi uygulanmış şarapta 334.08 mg/l, serbest şıradan elde şarapta ise 298.11 mg/l olarak bulunmuştur. Öküzgözü şaraplarında toplam antosiyanin miktarının yıllara ve üzümlerin yetiştiği bölgelere göre değiştiği ve 141.9 mg/l ile 703.9 mg/l arasında olduğu bildirilmiştir (Kelebek ve ark., 2006; 2010). Önceki çalışmalarda cibre fermantasyon ve sıkma işleminin fenol bileşiklerinin ekstraksiyonunu etkilediği bildirilmektedir (Kelebek ve ark., 2010; Boselli ve ark., 2010). Gao ve ark. (1997). Pinot Nior üzümünden elde edilen serbest ve pres şıra karışımının ekstrakte edilen antosiyaninleri yüksek miktarda içerdiğini belirtmişlerdir. Selli ve ark. (2004)

Kalecik karası şarabında toplam antosiyanin miktarını 1998 yılında 136 mg/l ve 1999 yılında 180 mg/l olarak bildirirken; Kelebek ve ark. (2010) ise soğuk maserasyon uygulanan Öküzgözü şarabında toplam antosiyanin miktarını 284.15 mg/l, kontol şarabında ise antosiyanin miktarını 243.6 mg/l olarak belirtmişlerdir. Gomez-Miguez ve ark. (2005) Şiraz şaraplarında farklı maserasyon tekniklerinin antosiyanin bileşikleri üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında geleneksel maserasyon tekniği uygulanan şarapta toplam antosiyanin bileşiğinin miktarını 229.16 mg/l, karbonik maserasyon işlemi uygulanan şarapta ise 112.18 mg/l olarak belirtmişlerdir.

Çizelge 4.5. Öküzgözü şaraplarındaki antosiyaninlerin bileşimleri

ANTOSİYANİNLER	**Pik No**	**SERBEST (mg/l)**	**% Oran**	**SIKMA (mg/l)**	**% Oran**	***F**
Delfinidin-3-glikozit	1	19.15±0.04	6.4	15.93±0.26	4.8	*
Siyanidin-3-glikozit	2	3.41±0.04	1.1	2.59±0.13	0.8	*
Petunidin-3-glikozit	3	31.37±0.08	10.5	29.97±0.97	9.0	ö.d.
Peonidin-3-glikozit	4	18.46±0.40	6.2	21.25±0.10	6.4	*
Malvidin-3-glikozit	5	170.68±0.21	57.3	202.39±0.82	60.6	*
Delfinidin-3-asetil glikozit	6	4.44±0.32	1.5	2.36±0.04	0.7	*
Siyanidin-3-asetil glikozit	7	2.42±3.41	0.8	1.31±0.04	0.4	ö.d.
Petunidin-3-asetil glikozit	8	3.75±0.57	1.3	4.26±0.08	1.3	ö.d.
Peonidin-3-asetil glikozit	9	2.99±0.64	1.0	3.98±0.02	1.2	ö.d.
Malvidin-3-asetil glikozit	10	23.26±0.42	7.8	29.57±0.24	8.9	*
Delfinidin-3-*p*-kumaril glikozit	11	2.85±0.01	1.0	3.31±0.03	1.0	*
Siyanidin-3-*p*-kumaril glikozit	12	0.00±0	0	0.53±0.05	0.2	*
Petunidin-3-*p*-kumaril glikozit	13	1.63±0.24	0.5	1.53±0.08	0.5	*
Peonidin-3-*p*-kumaril glikozit	14	1.85±0.03	0.6	2.22±0.03	0.7	ö.d.
Malvidin-3-*p*-kumaril glikozit	15	11.84±0.02	4.0	12.88±0.04	3.9	*
Toplam		**298.11**		**334.08**		*

*F: Varyans analizine göre farklılık durumu. ö.d. : $p<0.05$ önem düzeyinde önemsizdir, % Oran: Bileşiklerin toplam bileşikler içerisindeki % oranıdır.

Yine benzer şekilde Spranger ve ark. (2004) şaraplardaki antosiyanin miktarının şarap üretim tekniklerine göre önemli düzeyde değiştiğini bildirmişlerdir.

Sıkma işlemi uygulaması şarapların toplam antosiyanin miktarını diğer şaraba göre % 12.06 oranında arttırmıştır. Kelebek ve ark. (2006) Boğazkere ve Öküzgözü şaraplarında farklı maserasyon uygulamasının antosiyaninler üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında 3 günlük maserasyon işlemi uygulanmış Boğazkere şarabında antosiyanin konsantrasyonu 238 mg/l, 6 günlük maserasyon işlemine tabi tutulmuş şarapta 308.7 mg/l, 10 günlük maserasyon işlemi uygulanmış şarapta ise antosiyanin içeriği 269 mg/l olarak belirtilmiştir. Öküzgözü şarabında ise 3 günlük maserasyon uygulanan şarapta antosiyanin miktarı 163.4 mg/l, 6 günlük maserasyon uygulanan şarapta 180.2 mg/l ve 10 günlük maserasyon uygulanmış şarapta ise 141.9 mg/l olarak belirtilmiştir. Kelebek ve ark. (2010) Denizli ve Elazığ bölgelerindeki Öküzgözü üzümünden elde edilen şaraplarda toplam antosiyanin miktarını Denizli bölgesinde 2005 yılına ait şarapta 447.64 mg/l, aynı bölgede 2006 yılına ait şarapta ise 703.88 mg/l olarak, Elazığ bölgesinde 2005 yılına ait şarapta ise toplam antosiyanin miktarını 382.5 mg/l, 2006 yılına ait şarapta ise bu miktarı 598.38 mg/l olarak belirtmişlerdir.

Antosiyaninler içerisinde glikozit formunda olanlar antosiyaninlerin önemli bir kısmını oluşturmuştur. Glikozit formundaki antosiyaninlerin toplam miktarı serbest şıradan elde edilen şarapta 243.07 mg/l iken, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise bu miktar 273.13 mg/l' ye yükselmiştir. Öte yandan, Kelebek ve ark. (2010) Öküzgözü üzümünden elde edilen şaraplarda glikozit formundaki antosiyaninlerin toplam miktarının kontrol şarabında 200.6 mg/l iken soğuk maserasyonla elde edilen şarapta ise 234.48 mg/l olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi bizim denemelerimizde glikozit formundaki antosiyanin miktarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde, Santos ve ark. (2013) 425MPa altında preslenmiş şarapta glikozit formundaki toplam antosiyanin miktarı 31.39 mg/l' iken 500MPa altında preslenmiş şarapta ise bu miktarın 39.2 mg/l'ye yükseldiğini bildirmişlerdir.

Malvidin-3-glikozit antosiyaninler içerisinde en baskın bileşiktir. Bu bileşiğin miktarı serbest şıradan elde edilen şarapta 170.68 mg/l ve sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 202.39 mg/l olarak belirlenmiştir. Bu bileşiğin miktarı serbest şarapta

toplam antosiyanin miktarının % 57.3'ünü, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise bu miktar toplam antosiyaninin % 60.6'sını oluşturmuştur. Ginjom ve ark. (2011) fermente edilmiş şaraplarda monomerik antosiyaninlerin büyük bir kısmını oluşturan malvidin-3-glikozit miktarının şarap üretim proseslerinde 200 mg/l'nin üzerinde belirlemişlerdir. Diğer monomerik glikozit antosiyanin formları (peonidin, delfinidin ve petunidin) 25mg/l'nin altında düşük miktarlarda bulunmuştur. Ayrıca fermantasyon işleminden önce ezme işlemi uygulanmış şaraplarda antosiyanin miktarı düşük miktarda bulunmuştur. Gao ve ark. (1997) Pinot Noir üzümlerinden elde edilen ısıtılmış ve preslenmiş şıradaki malvidin-3-glikozit miktarının (599 mg/l) yüksek miktarda bulmuşlardır daha sonra ise pres şıra ile serbest şıradan elde edilen şırada ise malvidin-3-glikozit miktarını 127 mg/l olarak belirlemişlerdir ve malvidin-3-glikozit miktarı 2 günlük fermantasyon sonunda ise %30 oranında azalmıştır. Kelebek ve ark. (2010) Öküzgözü üzümünden elde edilen tanık şarabında malvidin-3-glikozit miktarı 145.70 mg/l ve soğuk maserasyonla elde edilen şarapta ise bu miktar 174.22 mg/l olarak belirlenmiştir. Bu bileşik tanık şarapta toplam antosiyaninlerin % 59.8'ini ve soğuk maserasyonla elde edilen şarapta ise % 63'ünü oluşturmuştur. Çizelge 4.5.' de görüldüğü gibi yaptığımız çalışmada her iki şarapta da glikozit formunda malvidin-3-glikozitten sonra miktar olarak en fazla petunidin-3-glikozit bulunmuş ve bunu delfinidin-3-glikozit izlemiştir. Siyanidin-3-glikozit en düşük konsantrasyonda bulunan glikozit yapıda antosiyanin olup, bu bileşiğin serbest şıradan elde edilen şarapta 3.41 mg/l iken, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 2.59 mg/l olarak belirlenmiştir. Kelebek ve ark. (2010) Öküzgözü üzümünden elde edilen tanık şarabında siyanidin-3-glikozit miktarı 2.17 mg/l, soğuk maserasyon şarabında ise bu miktar 2.54 mg/l olarak belirtilmiştir.

Yaptığımız çalışmada antosiyanin bileşiklerinin asetil formunda delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin olmak üzere 5 adet antosiyanin belirlenmiştir. Serbest şıradan elde edilen şarapta asetil formundaki antosiyaninlerin toplam miktarı 36.86 mg/l iken sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise bu miktar 41.48 mg/l'ye yükselmiştir. Sıkma işlemi bu bileşiklerin miktarını %12.53 oranında artırmıştır. Önceki çalışmalarda, Kelebek ve ark. (2010) Öküzgözü üzümünden elde edilen kontol şarabında asetil formundaki antosiyaninlerin toplam miktarını 24.05

mg/l, soğuk maserasyonla elde edilen şarapta ise bu miktarı 27.41 mg/l olarak belirlemişlerdir. Santos ve ark. (2013) 425MPa altında preslenmiş şarapta asetil formundaki toplam antosiyanin miktarı 21.33 mg/l' iken 500MPa altında preslenmiş şarapta ise bu miktarı 26.81 mg/l olarak bildirmişlerdir. Serbest şıradan elde edilen şarapta delfinidin-3-asetil glikozit, petunidin-3-asetil glikozit, peonidin-3-asetil glikozit miktar olarak malvidin-3-asetil glikozitten sonra en fazla bulunan bileşiklerdir. Sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise petunidin-3-asetil glikozit, peonidin-3-asetil glikozit, delfinidin-3-asetil glikozit miktar olarak malvidin-3-asetil glikozitten sonra en fazla bulunan bileşiklerdir. Sıkma işlemi petunidin-3-asetil glikozit ve peonidin-3-asetil glikozit bileşiklerinin miktarını arttırmıştır.

Öküzgözü şaraplarında belirlenen antosiyanin bileşiklerinin kumaril formu olarak delfinidin-3-p-kumaril glikozit, siyanidin-3-p-kumaril glikozit, petunidin-3-p-kumaril glikozit, peonidin-3-p-kumaril glikozit, malvidin-3-p-kumaril glikozit bileşikleri belirlenmiştir. Kumaril formundaki antosiyaninler serbest şıradan elde edilen şarapta 18.17 mg/l, sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 20.47 mg/l olarak belirlenmiştir. Santos ve ark. (2013) 9 ve 12 aylık depolama sonunda yapılan analizlerde 425 MPa ve 500 MPa altında preslenmiş şaraplarda peonidin-3-*p*-kumaril glikozit ve malvidin-3-*p*-kumaril glikozit olarak 2 adet kumaril formundaki antosiyanin bileşiği belirlemişlerdir. Bu bileşikler 425MPa ve 500MPa altında preslenmiş şaraplarda sırasıyla toplam antosiyaninlerin % 3.15'ini ve % 3.38'ini oluşturmaktadır. Bu bileşikler içerisinde malvidin-3-*p*-kumaril glikozit asetil formunda olduğu gibi en baskın bileşiktir. Bu bileşiğin miktarı serbest şıradan elde edilen şarapta 11.84 mg/l iken sıkma işlemi uygulanmış şarapta ise 12.88 mg/l çıkmıştır. Siyanidin-3-*p*- kumaril glikozit bileşiği sıkma işlemi uygulanmış şarapta 0.53 mg/l olarak düşük miktarda bulunmuş olup bu bileşik serbest şıradan elde edilen şarapta ise belirlenememiştir.

4.6. Şarapların Duyusal Özellikleri

Şarap örneklerinin duyusal olarak değerlendirilmesinde lezzet profil analizinden elde edilen veriler Çizelge 4.6.' da ve örümcek ağı diyagramında (Şekil

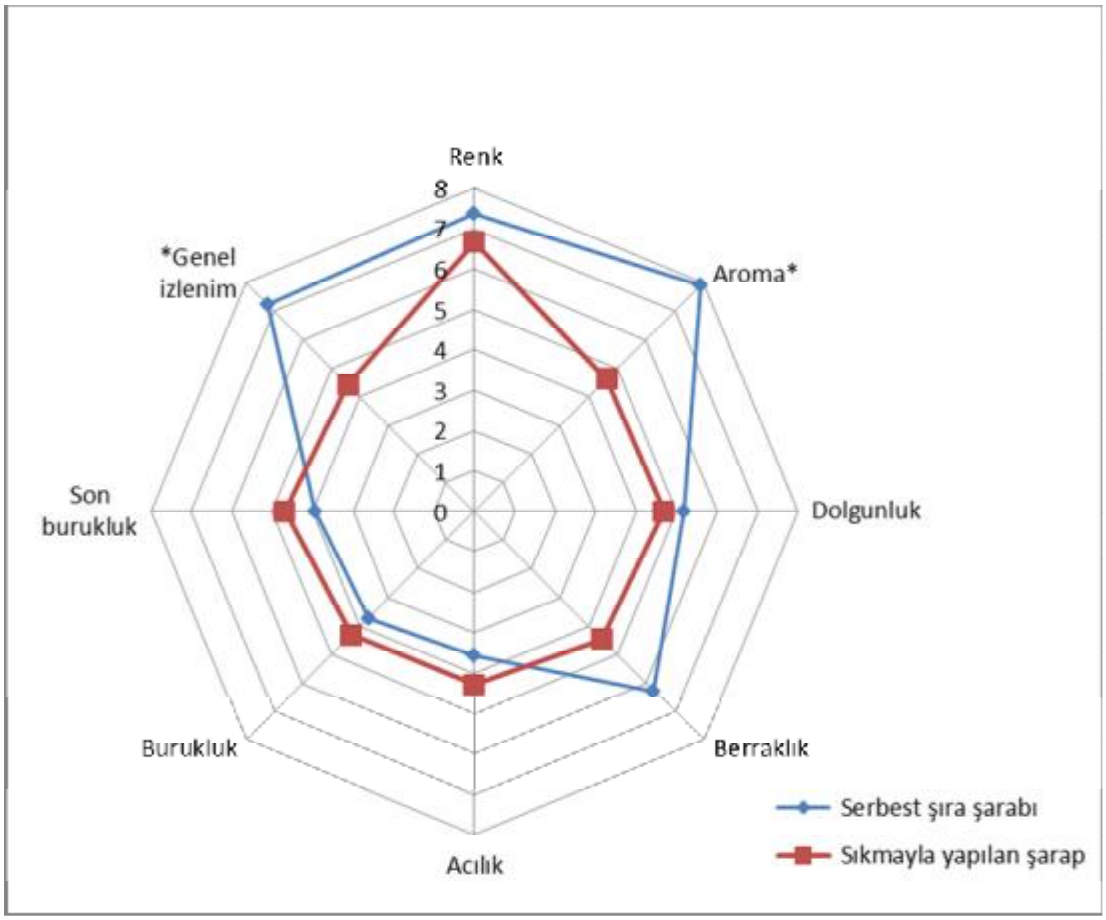
4.8.) gösterilmiştir. Lezzet profili analizinde şaraplar renk, aroma, dolgunluk, berraklık, acılık, burukluk, son burukluk ve genel izlenim açısından panelistler tarafından değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.6. Öküzgözü şaraplarının duyusal analiz sonuçları

Duyusal Parametreler	**Sıkma İle Elde Edilen Şarap**	**Serbest Şarap**	***F**
Renk	6.67	7.37	ö.d.
Aroma	4.63	7.9	*
Dolgunluk	4.68	5.19	ö.d.
Berraklık	4.45	6.27	ö.d.
Acılık	4.28	3.55	ö.d.
Burukluk	4.31	3.71	ö.d.
Son burukluk	4.69	3.93	ö.d.
Genel izlenim	4.42	7.24	*

*F: Aynı satırdaki değerler arasındaki fark istatiksel olarak önemlidir ($p<0.05$). ö.d. : önemli değil

Lezzet profili analizinde her iki şarap örneği arasında aroma ve genel izlenim açısından önemli bir farklılık bulunmuştur. Serbest şıradan elde edilen şarap aroma ve genel izlenim açısından sıkma işlemi uygulanmış şaraba göre daha yüksek puanlar almış ve panelistler tarafından daha çok beğenilmiş ve tercih edilmiştir. Sonuçlar istatiksel olarak da ($p<0.05$) önemli bulunmuştur.



Şekil 4.5. Duyusal analiz sonuçlarının örümcek ağı diyagramı

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırmada, Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların aroma maddeleri, ve antosiyanin bileşimleri incelenmiş ve fermantasyon öncesi uygulanan sıkma işleminin bu bileşikler üzerine etkileri araştırılmıştır.

Bu araştırmada elde edilen bulguları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür:

1) Şarapta aroma maddelerinin önemli bir kısmını yüksek alkoller ve esterler oluşturmuştur. Sıkma işlemi uygulanmış şarapta 61 adet ve sıkma işlemi uygulanmamış serbest şarapta ise 61 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Sıkma işlemi uygulaması aroma maddeleri miktarını önemli düzeyde artırmıştır. Sıkma işlemi özellikle alkoller, esterler, asitler ve uçucu fenoller miktarında etkili olmuştur.
2) Serbest şıradan elde edilen şarapta aroma-aktif bileşikler olarak meyvemsi kokulardan sorumlu etil oktanoat ve fenil etil asetat en yüksek KS değerlerine sahip aroma maddeleridir. Sıkma işlemi bu bileşiklerin miktarını çok fazla etkilememiştir.
3) Öküzgözü şaraplarında 5 adet antosiyanin -3-glikozit, 5 adet antosiyanin-3-asetil glikozit ve 5 adet antosiyanin-3-*p*-kumaril glikozit olmak üzere toplam 15 adet antosiyanin bileşiği belirlenmiştir. Antosiyanin bileşikleri içerisinde malvidin-3-glikozit ve bu bileşiğin asetil ve kumaril esterleri Öküzgözü şaraplarında rengin temelini oluşturmaktadır. Sıkma işlemi bu bileşiklerin miktarını önemi düzeyde arttırmıştır.
4) Duyusal değerlendirmelerde lezzet profil analizine göre serbest şıra şarabı, aroma ve genel izlenim açısından sıkma işlemi uygulanmış şaraba göre anlamlı düzeyde farklılık içermiştir ve daha çok tercih edilmiştir.

Bu bulgular göz önünde bulundurularak, ülkemizin önemli kırmızı şaraplık çeşitlerinden biri olan Öküzgözü üzümleri üzerinde benzer araştırmalar sürdürülmeli ve elde edilen verilerle bu çeşidin karakteristik özelliklerine daha belirgin bir nitelik

kazandırılmalıdır. Serbest şıralar kalite şaraplara işlenmeli ve sıkma ile elde edilen şarapla kalite kayıtlarının engellenmesi amacı ile karıştırılmamalıdır. Öte yandan, sıkma uygulamalarında farklı pres sürelerinin araştırılması bu çeşidin aroma, aroma-aktif ve antosiyanin profilinin geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

AKMAN, A., ve YAZICIOĞLU, T., 1960. Fermantasyon Teknolojisi, Cilt 2, Şarap Kimyası ve Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:160, 604s.

AKMAN, A.V., 1962. Şarap Analiz Metotları. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, No:33, Ankara (272)s.

ALTUĞ, T. ve ELMACI, Y., 2005. Gıdalarda Duyusal Değerlendirme. Ege Üniveristesi Mühendislik Fakültesi Gıda Müh. Bölümü, Meta Basım Bornova, İzmir, 92s.

AMERINE, M.A., BERG, H.W., and CRUES, W.V., 1972. The Technology of Winemaking. The AVI Publishing Company Inc, Vesport, Connecticut.

ANLI, E., 2004. Farklı Şarap İşleme Yöntemlerinin Kalecik Karası Şarabının Fenol Bileşimi ve Antioksidan Kapasitesi, Gıda, 29(6): 451-455.

ANONYMOUS, 1990. Recueil des Methodes Internationales D'Analyse des Vins et des Mouts, Office International de la Vigne et du Vin, Paris, 368.

ATANACKOVIC, M., PETROVIC, A., JOVIC, S., GOJKOVIC- BUKARICA, L., BURSAC, M., and CVEJIC, J., 2012. Influence of Winemaking Techniques on The Resveratrol Content, Total Phenolic Content and Antioxidant Potential of Red Wines. Food Chemistry, 131: 513-518.

BAO, J., and ZHENWEN, Z., 2010. Volatile Compounds of Young Wines From Cabernet Sauvignon, Cabert Gernischet and Chardonnay Varieties Grown in The Loess Plateau Region of China, Molecules ISSN,1420-3049, 15: 9184-9196.

BAVČAR, D., BAŠA ČESNİK, H., ČUŠ, F., VANZO, A., and GAŠPERLİN, L., KOŠMERL, T., 2011. Impact of Alternative Skin Contact Procedures on the Aroma Composition of White Wine. South of African journal Viticulture, 32: 190-203.

BOSELLI, E., LECCE, G.D., ALBERTI, F., and FREGA, N.G., 2010. Nitrogen Gas Affects The Quality and The Phenolic Profile of Must Obtained From Vacuum-Pressed White Grapes. Food Science and Technology, 43: 1494-1500.

CABAROĞLU T., 1995. Nevşehir- Ürgüp Yöresinde Yetiştirilen Beyaz Emir Üzümünün ve Bu Üzümden Elde Edilen Şarapların Aroma Maddeleri Üzerinde Araştırmalar. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enst. Doktora Tezi, Adana, 156s..

CABAROĞLU, T., CANBAŞ, A., LEPOUTRE, P.J., ve GUNATA, Z., 2002. Free and Bound Volatile Composition of Red Wines of Vitis Vinifera L. cv. Öküzgözü and Boğazkere Grown in Turkey. Am. J. Enol. Vitic., 53(1): 64-67.

CABAROĞLU, T., 2003. Üzümlerde Aroma Maddeleri ve Şarapçılık Açısından Önemi. Gıda, 28(6): 599-605.

CABAROĞLU,T., ERTEN, H., ÜNAL, Ü., ve BOZDOĞAN, A., 2006. Cibre Fermantasyonu Süresinin Öküzgözü ve Boğazkere Üzümlerinden Karıştırılarak Elde Edilen Şarapların Fenol Bileşikleri ve kalitesi Üzerine Etkisi. Gıda, 31 (2): 77-85.

CANBAŞ, A., ÜNAL, Ü., DERYAOĞLU, A., ERTEN, H., ve CABAROĞLU, T. 1995.Elazığ Yöresi Şaraplık Öküzgözü ve Boğazkere Üzümleri Üzerinde Teknolojik Araştırmalar. I. 1988 ve 1989 Yılı Denemeleri. Gıda, 20(5): 281- 288.

CANBAŞ, A., ERTEN, H., CABAROĞLU, T., NURGEL, C., ve SELLİ, S., 2000. Önemli Bazı Üzüm Çeşitlerinin Şaraplık Değerlerinin Belirlenmesi ve Elde Edilen Şarapların Kalitesinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Türkiye Tarımsal Araştırma Projesi Sempozyumu, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, ANKARA, 1-17.

CANBAŞ, A., 2006. Şarap Teknolojisi Ders Notları. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi(Yayınlanmadı), Adana, 163s.

CANGİ, R., SARAÇOĞLU, O., ULUOCAK, E., KILIÇ, D., ve ŞEN, A., 2011.Kazova (Tokat) Yöresinde Yetiştirilen Bazı Şaraplık Üzüm Çeşitlerinde Olgunlaşma Sırasında Meydana Gelen Kimyasal Değişmeler. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1(3): 9-14.

CAPONE, L.D., BLACK, A.C., and JEFFERY, W.D., 2012. Effect on 3-Mercaptohexan-1-ol Precurspr Concentrations From Prolonged Storage of Sauvignon Blanc Grapes Prior to Crushing and Pressing. Food Chemistry, 122: 195-202.

CAPONE, S., TUFARIELLO, M., and SICILIANO, P. 2013. Analytical Characterisation of Negroamaro Red Wines by “Aroma Wheels”. Food Chemistry. 141:2906-2915.

CHATONNET, P., DUBOURDIEU, D., BOIDRON, J.N., and PONS, M., 1992. The Origins of Ethylphenols in Wine. Journal of the Science of Food and Agriculture, 60(2): 165-178.

CHATONNET, P., DUBOURDIEU, D., BOIDRON, J.N., and LAVIGNE, V., 1993. Synthesis of Volatile Phenols by Saccharomyces cerevisiae in Wines. Journal of the Science of Food and Agriculture, 62(2): 191-202.

CHEN, X., YILIN-YOU, L. L., MAO, B., ZHAO, W., and ZHAN, J., 2012. The Effects of Ultra-high Pressure Treatment on the Phenolic Composition of Red Wines. South African Journal Enological Viticulture, 33: 203-213.

CHEYNIER, V., MASSON, G., RIGAUD, J., and MOUTOUNET, M., 1993. Estimationof Must Oxidation During Pressing in Champagne. American Journal Enology and Viticulture, 44: 393-399.

CLARKE, R.J., and BAKKER, J., 2004. Wine Flavour Chemistry. Blackwell Publishing Oxford, 324, U.K.

DARIAS-MARTIN, J., DIAZ-GONZALEZ, D., and DIAZ-ROMERO, C., 2004. Influence of Two Pressing Processes on The Quality of Must in Wine Production. Journal of Food Engineering, 63: 335-340.

EBELER, E.S., TERRIEN M.B., and BUTZKE C.E., 2000. Analysis of Brandy Aroma by Solid Phase Microextraction and Liquid-Liquid Extraction. Journal of the Science of Food and Agriculture, 80: 625-630.

FANG, Y., and QIAN, M.C., 2006. Quantification of Selected Aroma-Active Compounds in Pinot Noir Wines from Different Grape Maturities. Journal of Agriculture Food Chemistry, 54: 8567-8573.

FANZONE, M., PENA-NEIRA, A., GIL, M., JOFRE, V., ASSOF, M., and ZAMORA, F., 2012. Impact of Phenolic and Polysaccharidic Composition on Commercial Value of Argentinean Malbec and Cabernet Sauvignon Wines. Food Research International, 45: 402-414.

FARKAS, J., 1988. Technology and Biochemistry of Wine Volume 1, Gorden and Breach Sci. Pub. New York, (388)s.

FICKERT, B., and SCHIEBERLE, P., 1998. Identification of The Key Odorants in Barly Malt (caramalt) Using GC/MS Tecniques and Odour Dilution Analyses, Nahrung 42, Nr: 6: 371-375.

FIGUEIREDO-GONZÁLEZ, M., CANCHO-GRANDE, B., SIMAL-GÁNDARA, J., TEIXEIRA, N., MATEUS, N., and DE FREITAS, V., 2014. The PhenolicChemistry and Spectrochemistry of Red Sweet Wine-making and Oak-aging. Food Chemistry, 152: 522-530.

FULEKI, T., JORGE, and RICARDO-DA-DILVA, J.M., 2003. Effects of Cultivar and Processing Method on the Contents of Catechin and ProcyanidinsinGrape Juice. Journal of Agricultural and Food Chemıstry, 51: 640-646s.

GALANAKIS, C.M., KORDULIS, C., KANELLAKI, M., KOUTINAS, A.A., BEKATOROU, A., and LYCOURGHIOTIS, A., 2013. Effect of Pressure and Temperature on Alcoholic Fermantation by Saccharomyces cerevisiae İmmobilizef on γ-Alumina Pellets. Bioresource Technology, 114: 492-498.

GALLART, M., FRANCIOLI, S., VIU-MARCO, A., LÓPEZ-TAMAMES, E., and BUXADERAS, S., 1997. Determination of Free Fatty Acids and Their Ethyl Esters in Musts and Wines. Journal of Chromatography A, 776: 283-291.

GALLEGO, M.A., PALOMO, E.S., GUTIE´RREZ, I.H., and VIN˜AS., M.A.G., 2013. Polyphenolic composition of Spanish red wines made from Spanish Vitis vinifera L. red grape varieties in danger of extinction**.** European Food Research and Technology , 236: 647–65.

GAO, L., GIRARD, B., MAZZA, G., and REYNOLDS, A.G., 1997. Changes in Anthocyanins and Color Characteristics of Pinot Noir Wines During Different Vinifications Processes. Journal Agriculture Food Chemsitry, 45: 2003-2008.

GARCIA-CARPINTERO, E.G., SÁNCHEZ –PALOMO, E., and VİNAS, M.A., 2011. Aroma Characterization of Red Wines *cv.* Bobal Grape Variety Grown in La Mancha Region. Food Research International, 44: 61-70.

GARCIA-CARPINTERO, E.G., SÁNCHEZ-PALOMO, E., and VINÁS, M.A.G., 2014. Volatile Composition of Bobal Red Wines Subjected to Alcoholic/Malolactic Fermentation with Oak Chips. LWT- Food Science and Technology, 55: 586-594.

GIL-MUNOZ, R., MORENO-PÉREZ, A., VILLA-LOPEZ, R., FERNANDEZ-FERNANDEZ, J.I., MARTINEZ-CUTILLAS, A., and GOMEZ-PLAZA, E., 2009. Influence of Low Temperature Prefermentative Techniques on Chromatic and Phenolics Characteristics of Syrah and Cabernet Sauvignon Wines. European Food Research and Technology, 228(5): 777-782.

GINJOM, I., D'ARCY, B., CAFFIN, N., and GIDLEY, M., 2011. Phenolic Compound Profiles in Selected Red Queensland Red Wines at All Stages of The Winemaking Process. Food Chemistry, 125: 823-834.

GOMEZ-MIGUEZ, M.J., GONZALEZ-MIRET, M.L., HERNANZ, D., FERNANDEZ, M. A., VİCARIO, I. M., and HEREDIA, F.J., 2005. Effects of Prefermentative Skin Contact Conditions on Colour and Phenolic Content of White Wines, Journal of Food Engineering, 78: 238-245

GOMEZ-MIGUEZ, M.J., CACHO, J. F., FERREIRA, V., VICARIO, I. M., and HEREDIA, F.J. 2007. Volatile Componenets of Zalema White Wines. Food Chemistry. 100: 1464-1473.

HEREDIA, F.J., ESCUDERO-GILETE, M.L., HERNANZ, D., GORDILO, B.,MELENDEZ MARTINEZ, A.J., VICARIO, I.M., and GONZALEZ-MIRET, M.L., 2010. Influence of the Refrigeration Technique on the Colour and Phenolic Composition of Syrah Red Wines Obtained by Pre-fermentative Cold Maceration. Food Chemistry, 118, 377-383.

HENSCHKE, P.A., and JINAREK, V., 1993. Yeast-Metabolism in Nitrojen Compounds. Wine Microbiology and Biotechnology, "Ed. G. M. Fleet" Harword Academic pres. Chur, Switzerland. 507s.

JACKSON, D., and SCHUSTER, D., 1987. The Production of Grapes & Wine in Cool Climates. Butterworts Horticultural Books, 150-153.

JIANG, B., and ZHANG, Z., 2010. Volatile Compounds of Young Wines from Cabernet Sauvignon, Cabernet Gernischet and Chardonnay Varieties Grown in the Loess Plateau Region of China. Molecules, 9184-9196.

JIANG, B., XI, Z., LUO, M., and ZHANG, Z., 2013. Comparison on Aroma Compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot Wines From Four Wine Grape-Growing Regions in China, Food Research International, 51: 482- 489.

JORDAO, A.M., SIMOES, S., CORREIA, A.C., and GONCALVES, F.J., 2011. Antioxidant Activity Evolution During Portuguese Red wine Vinification and Their Relation With The Proanthocyanidin and Anthocyanin Composition. Journal of Food Processing and Preservation ISSN 1745-4549.

KALKAN YILDIRIM, ve H., ŞENER, H., 2010. Farklı Mayşe Fermantasyon Sıcaklığı ve Süresinin Kırmızı Şarabının (Cabernet Sauvignon) Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerine Etkisi, Gıda, 8(5), 12-19.

KELEBEK, H., CANBAŞ, A., CABAROĞLU, T., ve SELLİ, S., 2006. Improvement of Anthocyanin Content in the cv. Öküzgözü Wines by Using Pectolytic Enzymes. Food Chemistry, 334-339.

KELEBEK, H., 2009. Değişik Bölgelerde Yetiştirilen Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası Üzümlerinin ve Bu Üzümlerden Elde Edilen Şarapların Fenol Bileşikleri Profili Üzerinde Araştırmalar. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı- Doktora Tezi 255 s.

KELBEK, H., SELLİ, S., ve CANBAŞ, A., 2010. Characterization of Colored and Colorless Phenolic Compounds in Öküzgözü Wines from Denizli and Elazig Regions Using HPLC-DAD-MS. Industrial Crops and Products, 31:499-508.

KELEBEK, H., SELLİ, S., ve CANBAŞ, A., 2011. Öküzgözü Üzümlerinden Kırmızı Şarap Üretimindem Soğuk Maserasyon Uygulamasının Antosiyaninler Üzerine Etkisi. Tarım Bilimleri Dergisi, 16: 287-294.

KILMISTER, R.L., MAZZA, M., BAKER, N.K., FAULKNER, P., and DOWNEY, M.O. 2014. A role for Anthocyanin in Determining Wine Tannin Concentration in Shiraz. Food Chemistry 152: 475-482.

KINZER, G., and SCHREIER, P., 1980. Influence of Different Pressing Systems Composition of Volatile Constituents in Unfermented Grape Musts and Wines. American Journal Enology and Viticulture, 31:1.

KOTSERIDIS, Y., and BAUMERS, R., 2000. Identification of Impact Odorants in Bordeaux Red Grape Juice, in the Commercial Yeast Used for Its Fermentation, and in the Produced Wine. Journal of Agrıcultural and Food Chemistry, 48 (2): 400-406.

LAGO-VANZELA, E.S., REBELLO, L.P.G., RAMOS, A.M., STRINGHETA, P.C., DA-SILVA, P., GARCIA-ROMERO, E., GOMEZ ALONSO, S., HERMOSIN GUTIERREZ, I., 2013. Chromatic Characteristics and Color-Related Phenolic Composition of Brazilian Young Red wines from The Hybrid Grape Cultivar BRS Violeta ("BRS Rubea" x "IAC 1398-21"). Food Research International, 54: 13-43.

LARRAURI, J. A., SANCHEZ-MORENO, C., RUEREZ, P., and SAURA-CALIXTO, F., 1999. Free Radical Scavenging Capacity in The Aging of Selected Red Spanish Wines. Journal Agricultural and Food Chemistry, 47: 1603-1606.

LEE, S. J., LEE, J. E., KIM, H. W., KIM. S. S., and KOH. K. H., 2006. Develpment of Korean Red Wines Using *Vitis Labrusca* Varieties İnstrumental and Sensory Characterization. Food Chemistry, 94: 385-393.

LÓPEZ, R., FERREIRA, V., HERNÁNDEZ, P., and CACHO, J. F., 1999. Identification of İmpact Odorants of Young Red Wines Made with Merlot, Cabernet Sauvignon and Grenache Grape Varieties: a Comparative Study. Journal of The Science of Food and Agriculture, 79: 1461-1467.

LUND, C.M., THOMPSON M.K., BENKWITZ F., WOHLER M. W., TRIGGS C.M., and GARDNER R., 2009. New Zeland Sauvignon Blanc Distinct Flavor Characteristics: Sensory, Chemical and Consumer Aspects. American Journal of Enology and Viticulture, 60(1): 1-12.

MAGGU, M., WINZ, R., KILMARTIN, P.A., TROUGHT, C.T.M., and NICOLAU, L., 2007. Effect of Skin Contact and Pressure on The Composition of Sauvignon Blanc Must, J.Agric. Food Chem, 55: 10281-10288.

MARGALIT, I. Y., 2004. Concepts in Wine Technology. The Wine Appreciation Guilt, 263, San Francisco.

MATEUS, N., PROENÇA, S., RIBEIRO, P. MACHADO, J.M., and DE FREITAS, V., 2001. Grape and Wine Polyphenolic Composition of Red Vitis Vinifera Varieties Concerning Vineyard Altitude. Ciencia e Technologia de Alimentos, 3(2): 102- 110.

MORENO-PEREZ, A., VILA-LOPEZ, R., FERNANDEZ-FERNANDEZ, J.I., MARTINEZ-CUTILLAS, A., and GIL-MUNOZ, R,, 2013. Influence of Cold Pre-fermentation On The Major Volatile Compounds of Three Varieties. Food Chemistry, 139: 770-776.

NAVARRO, S., LEO´N, M., ROCA-PE´REZ, L., BOLUDA, R., GARCI´A-FERRIZ, L., PE´REZ BERMU´DEZ, P., and GAVIDIA, I., 2008. Characterisation of Bobal and Crujidera Grape Cultivars, In Comparison with Tempranillo and Cabernet Sauvignon: Evolution of Leaf Macronutrients and Berry Composition During Grape Ripening. Food Chemistry, 108: 182-190.

NYKANEN, L., and SUOMALAINEN, A., 1989. Aroma of Beer, Wine and Distiled Alcoholic Bevereges. Reider Publishing Company, London, UK, 405s.

ORTEGA-HERAS, M., PEREZ-MAGARINO, S., and GONZÁLEZ-SANJÓSE, M.L., 2012. Comparative Study of the Use of Maceration Enzymes and Cold Pre-fermentative Maceration on Phenolic and Anthocyanic Composition and Colour of aMencia Red Wine. Food Science and Technology, 48:1-8.

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

PATEL, P., HERBST-JOHNSTONE, M., LEE, A.S., GARDNER, R.C., WEVER, R., NICOLAU, L., and KILMARTIN, P.A., 2010. Influence of Juice Pressing Conditions on Polyphenols, Antioxidants, and Varietal Aroma of Sauvignon Blanc Microferments. Journal of Agrıcultural and Food Chemıstry, 58: 7280-7288.

PINO, J.A., and QUERIS, O., 2011. Characterization of Odor-Active Compounds in Guava Wine. Agricultural and Food Chemistry, 59: 4885-4890.

PISARNITSKII, A.F., 2001. Formation of Wine Aroma: Tones and Imperfections Caused by Minor Components (Review). Applied Biochemistry and Microbiology, 37, 6, 651–659.

PUERTAS, B., GUERRERO,R. F., JURAD, M.S., JIME´NEZ, M.J., and CANTOS-VILLA, E., 2008. Evaluation of Alternative Winemaking Processes for Red Wine Color Enhancement. Food Science and Technology International, 14: 021-027.

RIBÉREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., and DUBOURDIEAU., 2000. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of wine and Stabilization and Treatments. John Wiley and Sons Ltd., England.

RODRIGUEZ-BENCOMO, J.J., SELLİ, S., MUÑOZ-GONZÁLEZ, C., MARTIN-ÁLVAREZ, P.J., and POZO-BAYÓN, M.A., 2013. Application of Glycosidic Aroma Precursurs to Enhance the Aroma and Sensory Profile of Dealcoholised Wines. Food Research International, 450-457.

ROMANO, P., SUZZI, G., COMI, G., ZIRONI, R., and MAIFREDI, M., 1997. Glycerol and other fermentation products of apiculate wine yeasts. Journal of Applied Microbiology, 82: 615-618.

SAGRATINI, G., MAGGI, F., CAPRIOLI, G., CRISTALLI, G., RICCIUTELLI, M., TORREGIANI, E., and VITTORI, S., 2012. Comparative Study of Aroma Profile and Phenolic Content of Montepulciano Monovarietal Red Wines From The Marches and Abruzzo Regions of Italy Using HS-SPME-GC-MS and HPLC-MS. Food Chemistry, 132, 1592-1599.

SANTOS, M.C., NUNES, C., CAPPELLE, J., GONÇALVES, J., RODRIGUES, A., SARAIVA, J.A., and COIMBRA, M.A., 2013. Effect of High Pressure Treatments on the Physicochemical Properties of a Sulphur Dioxide-Free Red Wine. Food Chemistry, 141: 2558-2566.

SAXENA, S., GAUTAM, S., and SHARMA, A., 2010. Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys. Food Chemistry, 118: 391-397.

SCHIEBERLE, P., 1995. Quantitation of İmportant Roast-Smelling Odorants in Popcorn by Stable Isotope Dilution Assays and Model Studies on Flavor Formation During popping. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43: 2442-2445.

SELLİ, S., KÜRKÇÜOĞLU, M., KAFKAS, E., CABAROĞLU, T., CANBAŞ, A., BAŞER, K.H.C., ve COLIN, J.L., 2004. Katı Faz Mikro Ekstarksiyon Teknikleri Kullanılarak Sultaniye Şaraplarında Uçucu Bileşiklerin Belirlenmesi. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, 2-8, Eskişehir.

SELLİ, S., CANBAŞ, A., CABAROĞLU, T., ERTEN, H., and GÜNATA, Z., 2006. Aroma Components of cv. Muscat of Bornova Wines and İnfluence of Skin Contact Treatmen. Food Chemistry, 94: 319-326.

SELLİ, S., BAGATAR, B., ŞEN, K., and KELEBEK, H., 2011. Evaluation of Differences in The Aroma Composition of Free-Run and Pressed Neutral Grape Juices Obtained From Emir (*Vitis vinifera* L.). Chemistry & Biodiversity, Vol.8, 1776-1782.

SOLLNER, K., and SCHIEBERLE, P., 2009. Decoding the Key Aroma Compounds of a Hungarian-type Salami by Molecular Sensory Science Approaches. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57: 4319-4327.

SPRANGER, M.I., CLIMACO, M.C., SUN, B., EIRIZ, N., FORTUNATO, C., NUNES, A., LEANDRO, C., AVELAR, M.L., and BELCHIOR, A.P., 2004. Differentiation of Red Winemaking Technologies by Phenolic and Volatile Composition. Analytica Chimica Acta, 513: 151-161.

TAO, Y., and ZHANG, L.. 2010. Intensit rediction of typical aroma characters of Cabernet Sauvignon wine in Changli County (China). Food Science and Technology, 1550-1556.

VILLANO, D., FERNANDEZ-PACHON, M.S., TRONCOSO, A.M., GARCIA, and PARRİLLA, M.C., 2006. Influence of Enological Practices on The Antioxidant Activity of Wines. Food Chemistry, 95: 394-404.

WELDEGERGIS, B.T., CROUCH, A.M., GÓRECKI, T., and VILLIERS, A., 2011. Solid Phase Extraction in Combination with Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry fort he Detailed İnvestigation of Volatiles in South African Red Wines. Analytica Chimica Acta, 701: 98-111.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Adana’ da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 2005 yılında başladığı Pamukkale Üniversitesi Gıda Mühendisliğ Bölümünü kazandı. 2009 yılında bu bölümden yüksek derece ile mezun oldu. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilimdalı’nda Yüksek Lisans eğitimine başladı ve halende devam etmektedir.