

Emir Üzümünden Geleneksel Yöntemle Üretilen Doğal Köpüren Şarabın Aroma Bileşiklerinin Belirlenmesi

Turgut Cabaroğlu¹, Adnan Bozdoğan², Kemal Şen³, Merve Darıcı¹¹Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Sarıçam, Adana²Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Fakiuşağı, Osmaniye³Nevşehir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Nevşehir

Geliş Tarihi (Received): 26.08.2012, Kabul Tarihi (Accepted): 02.11.2012

M Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): tcabar@cu.edu.tr (T. Cabaroğlu)

☎ 0 322 338 69 97 📠 0 322 338 66 14

ÖZET

Bu çalışma, emir üzümünden geleneksel yöntemle (şampanya yöntemi) üretilen doğal köpüren şarapların aroma bileşiklerini ve duyuşal özelliklerini belirlemek amacıyla ele alınmıştır. Aroma bileşiklerinin miktarlarının belirlenmesi ve tanımlanması alev iyonlaşma dedektörlü gaz kromatografisi - kütle spektrometresi (GC-MS/FID) ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; köpüren şarapta 21 adet ester, 19 adet yüksek alkol, 10 adet uçucu asit, 4 adet uçucu fenol, 4 adet keton, 4 adet laktan, 2 adet terpen, 1 adet uçucu kükürlü bileşik ve 1 adet furan bileşiği olmak üzere toplamda 66 adet aroma bileşiği tanımlanmıştır. Toplam aroma konsantrasyonu 160,5 mg/L olarak hesaplanmıştır. Koku aktiflik değerlerine göre, Emir üzümünden elde edilen doğal köpüren şarabın aromasına en büyük katkıyı etil oktanoatın yaptığı, bu bileşiği sırasıyla, etil hekzanoat, etil dekanoat, 4-vinil guaiacol, etil bütanoat, 2-fenil etil asetat, izoamil asetat ve izoamil alkolün izlediği tespit edilmiştir. Öte yandan, köpüren şaraplar hem duyuşal hem de köpürme özellikleri bakımından "iyi" olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Emir, Aroma bileşiği, Koku aktif bileşikler, Köpüren şarap

Aroma Compounds in Sparkling Wine of Emir Grapes Produced by Traditional Method

ABSTRACT

In this study, aroma compounds of sparkling wine produced with traditional method (Champagne method) obtained from Emir grape and its sensory properties were investigated. Aroma compounds were quantified and identified by gas chromatography (GC)-flame ionisation detection and GC-mass spectrometry. According to results, a total of 66 aroma compounds were identified and quantified including 21 esters, 19 alcohols, 10 volatile acids, 4 volatile phenols, 4 ketones, 4 lactones, 2 terpenes, 1 volatile sulfurs, and 1 furan. The total concentration of aroma compounds was 160.5 mg/L. According to odor activity values, the most important contributors to the aroma of a natural Sparkling wine was ethyl octanoate and followed by ethyl hexanoate, ethyl decanoate, 4-vinyl guaiacol, ethyl butanoate, 2-phenyl ethyl acetate, isoamyl acetate, isoamyl alcohol, respectively. On the other hand, sparkling wines were evaluated as "good" in terms of sensory and foaming properties.

Key Words: Emir, Aroma compounds, Odour-active compounds, Sparkling wine

GİRİŞ

İçerisinde çok miktarda CO₂ gazı bulunan şaraplar köpüren şarap olarak adlandırılır. Bu şaraplar iki

aşamada üretilir. İlk aşamada, belli karakteristik özelliklere sahip temel şaraplar elde edilir. İkinci aşamada ise şaraba CO₂ ve dolayısıyla köpürme özelliği kazandırılır. Köpüren şaraplar CO₂ kazandırma işleminin

yapılış şekline göre; doğal ve yapay olmak üzere 2 gruba ayrılır. Doğal köpüren şaraplar ise üretim yöntemlerine göre; şişe fermantasyonuyla üretilen (geleneksel yöntem) ve tank fermantasyonuyla üretilen köpüren şaraplar olarak 2 grup altında toplanır [1]. Ayrıca köpüren şaraplar, ilave edilen şeker miktarına göre; 0-6 g/L : Ekstra brüt, <15 g/L : Brüt, 12-20 g/L: Ekstra sek, 17-35 g/L : Sek, 33-50 g/L : Dömi sek, >50 g/L'den daha fazla olursa tatlı köpüren şarap olarak sınıflandırılmaktadır [2]. Ülkemizde doğal köpüren şaraplar ticari olarak tank fermantasyonuyla üretilmektedir. Ancak, şişe fermantasyonuyla doğal köpüren şarap üretimi yapılmamaktadır. Doğal köpüren şarap üretiminde, şaraba maya ve şeker ilave edilerek ikinci bir fermantasyon gerçekleştirilir. İkinci fermantasyondan sonra şarap maya tortusu üzerinde dinlendirilir. Dinlendirme işlemi sırasında mayalar otolize olur ve amino asitler, peptitler, proteinler, polisakkaritler, nükleik asitler, enzimler ve aroma bileşikleri gibi şarabın duyuşal özelliklerine olumlu katkıları olan birçok bileşik meydana gelir. Bu bileşikler içerisinde aromanın önemli bir yeri vardır [3-5]. Bu maddeler genel olarak burun ve geniz yoluyla algılanır ve lezzet üzerinde etkili olurlar. Kimyasal yapılarına göre başlıca aroma bileşikleri; esterler, yüksek alkoller, terpen bileşikleri, uçucu asitler, laktonlar, aldehit ve ketonlar, asetaller, uçucu fenoller, kükürtlü bileşikler ve azotlu bileşiklerdir [6]. Şarapta bulunan aroma bileşikleri, kaynaklarına göre dört grupta toplanabilir. Bunlar, (1) meyveden kaynaklanan aroma bileşikleri (çeşit aroması), (2) işleme sırasında uygulanan teknolojik işlemlerden ileri gelen aroma bileşikleri (pre-fermentatif aroma bileşikleri), (3) fermentasyon sırasında oluşan aroma bileşikleri (fermentatif aroma bileşikleri), (4) olgunlaştırma sırasında oluşan aroma bileşikleri (post-fermentatif aroma bileşikleri) olarak sıralanmaktadır [7]. Bu maddeler GC-MS gibi enstrümental cihazlarla kalitatif ve kantitatif olarak hassas bir şekilde belirlenebilir.

Ülkemizin Nevşehir-Ürgüp çevresi bağcılığın yaygın olduğu bir bölgemizdir. Bu bölgede yetiştirilen Emir üzümü orta büyüklükte, sarımsı yeşil renkte ve ince kabukludur. Bu çeşitten iyi kalitede beyaz şarap elde edilir. Bu üzüm çeşidi ve bu çeşitten elde edilen beyaz şaraplardaki aroma bileşikleri üzerinde bazı çalışmalar yapılmıştır [8-10]. Ancak, bu üzümde elde edilen doğal köpüren şaraplardaki aroma bileşikleri üzerinde yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışma, ilk defa deneme amaçlı olarak, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Pilot Şarap İşletmesinde geleneksel yöntemle üretilen Emir doğal köpüren şarabının aroma bileşiklerini ve duyuşal özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Denemelerde Nevşehir-Ürgüp yöresinde yetiştirilen beyaz Emir üzümü kullanılmıştır. Temel şarap üretiminde ticari bir kuruluştan temin edilen *S. cerevisiae* 'Zymoflore VL1' (Bordeaux, Fransa) mayası

kullanılmıştır. Şişede gerçekleştirilen fermantasyonda *S. bayanus* 'Lalvin' (Montreal-Kanada) mayası kullanılmıştır.

Metot

Doğal Köpüren şarap üretimi

Doğal köpüren şarap üretimi şişe fermantasyonu yöntemiyle (geleneksel yöntemle) Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Pilot Şarap İşletmesi'nde gerçekleştirilmiştir [11]. Öncelikle Emir şarabı elde edilmiş, durultma ve filtrasyon işlemlerinden sonra şaraplar şeker ve maya ilave edilerek köpüren şarap şişelerinde 12 ay süreyle ikinci fermantasyona ve maya üzerinde dinlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Şaraplar kerevetlere yerleştirilerek tortunun mantar üzerine toplanması sağlanmış ve tortu alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Eksilen kısım daha önce tortusu alınmış şarapla tamamlanmıştır. Daha sonra brüt tipi üretilen doğal köpüren şarap mantarlanmış ve tellenmiştir.

Doğal Köpüren Şaraplar Üzerinde Yapılan Analizler

Genel Bileşim Analizleri

Doğal köpüren şaraplarda toplam ve indirgen şeker, toplam ve serbest SO₂, toplam kuru madde, uçur asit, alkol, yoğunluk ve toplam asit tayinleri yapılmıştır [12].

Aroma Bileşikleri Analizi

Temsili (Representatif) Test Yöntemiyle Ekstraksiyon Çözgeninin Seçimi

Panel

Köpüren şaraptaki aroma bileşiklerinin ekstraksiyonunda kullanılacak en uygun çözgenin belirlenmesi amacıyla aroma ekstraktları üzerinde temsili test yöntemi kullanılmıştır. Doğal köpüren şarap örneklerinin ve bunların aroma ekstraktlarının duyuşal analizleri 11 kişilik eğitilmiş bir panelist grubu tarafından yapılmıştır.

Örneklerin hazırlanması ve panelistlere sunumu

Doğal köpüren şaraptan 5 mL alınmış ve örnekler 25 mL'lik kahverengi kapaklı cam şişeler içerisinde özel olarak kodlandıktan sonra panelistlere sunulmuştur. Örnekteki aroma bileşiklerinin ekstraksiyonunda iki farklı çözgen (diklorometan, pentan/diklorometan 2:1 h/h) kullanılmıştır. Bu çözgenlerle elde edilen ekstraktlar özel kağıt koklama çubuklarına (SARL H.Granger-Veyron, France) absorbe edildikten sonra 1 dakika bekletilerek çözgenlerin uçması sağlanmıştır. Daha sonra bu koklama çubukları da, örnekler gibi üç farklı 25 mL'lik kahverengi kapaklı cam şişeler içerisinde konularak panelistlere sunulmuştur. Daha sonra panelistlerden temsili test için örneklerin ve ekstraktlarının karşılaştırılması istenmiştir. Temsili test değerlerinin saptanmasında benzerlik testi ve aroma yoğunluk testi uygulanmıştır.

Benzerlik testi

Panelistlerden bu testte, örnek ile bu örneğe ait ekstrakt kokularının birbirine ne kadar benzer olduğunu belirlemeleri istenmiştir [13].

Aroma yoğunluk testi

Benzerlik testinde olduğu gibi bu kez panelistlerden örnek ile bu örneğe ait aromatik ekstraktın koku yoğunluklarının karşılaştırılması istenmiştir. Her iki testten elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Benzerlik testi ve aroma yoğunluk testi sonucu elde edilen veriler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Şarap örnekleri için yapılan benzerlik testi ve aroma yoğunluk testi sonuçları

Test Türü	Pentan/Diklorometan (2:1)	Diklorometan	F
Benzerlik testi	40.1	67.0	*
Aroma yoğunluk testi	51.4	83.0	*

*: % 5 önem düzeyinde fark vardır.

Tablo 1'de görüldüğü gibi doğal köpüren şarap örnekleri için yapılan temsili testler sonucunda hem benzerlik testi değerleri hem de aroma yoğunluk testi değerleri açısından diklorometan çözgeni ile yapılan ekstraksiyondan elde edilen şarap ekstraktı en yüksek puanları almış, buna karşın pentan/diklorometan (2:1) ile yapılan ekstrakt ise en düşük puanları almıştır. Diklorometan ve diğer çözgenle yapılan ekstraksiyon sonuçları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Örneklerin benzerlik ve yoğunluk testleri sonucunda elde edilen değerler oldukça yüksek bulunmuştur. Rega ve ark. [14] portakal suyu örneklerinin aromatik ekstraktlarında benzerlik oranının 51 ile 63 arasında değiştiğini, Mehinagic ve ark. [15] elmadan elde edilen ekstrakta ise 49.1 ile 57 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Aroma Bileşiklerinin Ekstraksiyonu

Aroma bileşiklerinin ekstraksiyonu Blanch ve ark. [16] ve Priser ve ark. [17]'na göre yapılmıştır. Elde edilen ekstrakt 6000 d/d 0°C'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Bu işlem sonucu iki faza ayrılmış olan ekstraktan aroma bileşiklerini içeren çözgen fazı alınarak "Vigreux" damıtma kolonunda 46°C'de 1 mL kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Konsantre halde elde edilen sıvı doğrudan GC-MS sistemine enjekte edilerek aroma bileşikleri ve aroma-aktif bileşikler belirlenmiştir. Ekstraksiyonlar üç tekerrürlü olarak yapılmıştır.

GC-MS Koşulları

Aroma bileşiklerinin miktarı, tanımlanması ve aktif bileşiklerin belirlenmesi "Agilent 6890N" marka gaz kromatografisi, buna bağlı "Agilent 5975B VL MSD" kütle spektrometresinde eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde kolon çıkışı özel bir ayırıcı (Dean switch) yardımıyla eşit olarak ikiye ayrılmıştır; birinci kısım FID'ye, ikinci kısım MSD'ye gitmektedir. Böylece aynı zamanda miktar tayini ve tanımlama yapılmıştır.

Aroma bileşiklerinin miktar tayininde, "Agilent 6890N" marka alev iyonlaşma dedektörlü (FID) gaz kromatografisi kullanılmıştır. Aroma bileşiklerinin ayrımı DB-WAX kapiler kolon (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjektör sıcaklığı 220°C, dedektör sıcaklığı 250°C, kolon sıcaklığı, 40°C'de 4

dakika beklemeden sonra, dakikada 2°C artarak 220°C ye ve daha sonra dakikada 3°C artarak 245°C ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika sabit kalacak şekilde programlanmıştır. Cihaza enjekte edilen miktar 3 µL'dir. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Helyumun akış hızı 3.3 mL/dakika olarak ayarlanmıştır.

Aroma bileşiklerinin tanısında yukarıda belirtilen gaz kromatografisine bağlı "Agilent 5975B VL MSD" marka kütle spektrometresi kullanılmıştır. Enjektör tipi, taşıyıcı gazı ve sıcaklık programı gaz kromatografisi ile aynı koşulları taşımaktadır. Kütle spektrometresinin iyonlaşma enerjisi 70 eV, iyon kaynağı sıcaklığı 250°C, kuadrupol sıcaklığı 120°C tutularak, 1 saniye aralıklarla 29-350 kütle/yük (m/e) arasında tarama yapılmıştır [18,19]. Piklerin tanısı, kütle spektrometresi cihazında bulunan kütüphanelerden (Wiley 7.0, NIST 98 ve Flavor 2L), aroma bileşiklerinin saf standartlarından ve Kovats indeks değerlerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Tanımlanan her bir aroma bileşiğinin Kovats indeks değeri C12-C32 arasındaki tüm alkanları içeren bir çözeltinin yukarıda belirtilen kolon ve gaz kromatografisi koşullarında, enjeksiyonu gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Piklerin tanısından sonra aroma bileşiklerinin konsantrasyonları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır [20].

Koku Aktiflik Değerinin Hesaplanması

Bir şarabın karakteristik kokusunu veren bileşikleri belirlemek için o şaraptaki koku aktif bileşikleri saptamak gerekir. Tanımlanan bileşiklerin birçoğu aktif bileşikler olmayabilir. Aktif bileşiklerin belirlenmesinde değişik yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerden birisi de GC-MS de tanımlanan aroma bileşiğinin "Koku Aktiflik Değeri"nin belirlenmesidir. Bu değer bileşiğin şaraptaki konsantrasyonunun algılanma eşik değerine bölünmesiyle elde edilir [21]. Değer 1'in üzerinde ise aktif bileşik kabul edilir ve değer yükseldikçe aktiflik artar. Bu bileşiklerin toplamı büyük oranda şarabın karakteristik aromasını verir.

Duyusal Analizler

Doğal köpüren şarapların hem köpürme özelliklerini [22,23] hem de duyuşal özelliklerini [24] belirlemek amacıyla, 8 panelistin katılımıyla duyuşal değerlendirme yapılmıştır. Köpürme özelliklerinde en düşük puan 8, en

yüksek puan 23 tür. Duyusal özelliklerde 36: yetersiz, 55: kabul edilebilir, 80: iyi, 85: çok iyi ve 100 mükemmel puan olarak değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Doğal Köpüren Şarapların Genel Bileşimi

Emir doğal köpüren şarabının genel bileşimi Tablo 2'de verilmiştir.

Emir üzümünden geleneksel yöntemle elde edilen doğal köpüren şarapların indirgen şeker miktarı 7.2 g/L olarak bulunmuştur. Ayrıca alkol miktarı 11.5%, asitliği tartarik asit cinsinden 6 g/L, serbest SO₂ miktarı 14 mg/L, toplam SO₂ miktarı 53 mg/L, uçar asit miktarı 0.6 g/L ve toplam kuru madde miktarı 24.1 g/L olarak saptanmıştır. Bulunan değerler doğal köpüren şarap için literatürde verilen değerlerle karşılaştırıldığında uyumlu bulunmuştur.

Tablo 2. Doğal köpüren şarabın genel bileşimi

Analizler	Doğal Köpüren Şarap
Alkol (%)	11.5
Yoğunluk (g/L)	0.9918
Asitlik (% Tartarik asit cinsinden)	6.0
pH	3.01
İndirgen şeker (g/L)	7.2
Serbest SO ₂ (mg/L)	14
Toplam SO ₂ (mg/L)	53
Uçar asit (g/L)	0.6
Toplam kuru madde (g/L)	24.1

Doğal Köpüren Şarapların Aroma Bileşikleri

Emir doğal köpüren şarabında tanımlanan ve miktarları belirlenen aroma bileşikleri Tablo 3'te verilmiştir.

Doğal köpüren şarapta yapılan aroma bileşikleri analizleri sonucunda, 21 adet ester, 19 adet alkol, 10 adet uçucu asit, 4 adet uçucu fenol, 4 adet keton, 4 adet lakton, 2 adet terpen, 1 adet uçucu kükürtlü bileşik ve 1 adet furan bileşiği, olmak üzere toplamda 66 adet aroma maddesi tanımlanmıştır. Toplam aroma maddesi konsantrasyonu 155142.2 µg/L olarak hesaplanmıştır. Aroma bileşiklerinin büyük bir bölümünü 109721.8 µg/L ile yüksek alkoller oluşturmaktadır. Yüksek alkoller içerisinde ise izoamil alkol 51844.7 µg/L konsantrasyonla en fazla bulunan yüksek alkol bileşiğidir. Yüksek alkollerle sırasıyla esterler (36936.8 µg/L), uçucu asitler (3418.7 µg/L), laktonlar (2857.3µg/L), uçucu fenoller (1101.8 µg/L), ketonlar (826.2 µg/L), terpenler (194.7 µg/L), furan bileşiği (58.8 µg/L) ve uçucu kükürt bileşikleri (25.8 µg/L) takip etmektedir.

Esterler genç şaraplara meyvemsi hoş kokular kazandıran ve büyük çoğunluğu alkol fermentasyonu sırasında mayaların ikincil metabolizmasından oluşan bileşiklerdir [6,25]. Doğal köpüren şarap örneğinde tanımlanan ester bileşikleri içerisinde yağ asidi esterleri önemli bir yer tutmaktadır. Bu bileşikler içerisinde

miktarsal olarak etil hidrojen süksinat (15092.8 µg/L) bileşiği ön plana çıkmış, bu bileşiği sırasıyla etil dekanat (5662.8 µg/L), etil laktat (4723.6 µg/L), etil-dimalat (4551 µg/L), 2-fenil etil asetat (2084.8 µg/L) bileşikleri takip etmiştir.

Alkol bileşikleri bakımından doğal köpüren şarap örneğinde izoamil alkol (51844.7 µg/L) ilk sırada yer alırken bu bileşiği 2-fenil etanol (48911.8 µg/L), 2-metil-1-propanol (5933.8 µg/L) bileşikleri takip etmiştir.

Doğal köpüren şarapta tanımlanan, uçucu asitler içerisinde 1138,3 µg/l ile asetik asit ilk sırada yer almış, bunu dekanik asit (833.5 µg/L), oktanoik asit (639.4 µg/L) takip etmiştir.

Doğal köpüren şarapta tanımlanan uçucu fenol bileşikler içerisinde, 4-vinilguaiacol (700.02 µg/L) bileşiği ön plana çıkmıştır. 4-vinilguaiacol, baharatımsı, fenolik, tütsü benzeri kokularla karakterize edilmektedir [26]. Bu bileşik daha çok fıçıda bekletilen şaraplarda görülmektedir. Bu bileşiğin algılanma eşik değeri 40 µg/l olarak bildirilmiştir [27]. Görüldüğü gibi bulunan değer algılanma eşiklerinin oldukça üzerindedir. Emir üzümünün ve şarabının bu ve benzeri fenolik bileşikler içerdiği Cabaroğlu ve ark. [9, 28] tarafından da bildirilmiştir.

Tang ve Jenings [29] yaptıkları bir çalışmada lakton bileşiklerinin oluşumunda yağ asitlerinin önemli bir rol oynadığını bildirmişlerdir. Laktonlar bulunduğu ürüne meyvemsi kokular kazandıran bileşiklerdir [29]. Doğal köpüren şarap örneğinde 4 adet lakton bileşiği tanımlanmış ve bu bileşikler içerisinde miktarsal açıdan pantolaktan (2668.2 µg/L) ilk sırada yer almıştır.

Kükürtlü bileşikler methionin varlığında ve mayaların metabolizması sonucu oluşan bileşiklerdir [31]. Doğal köpüren şarap örneğinde sadece methionol tanımlanmış ve miktarı ise 25.82 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu bileşiğin karakteristik kokusunun pişmiş lahanaya olduğu bildirilmiştir [32]. Bu bileşikler şaraba yüksek konsantrasyonlarda kötü kokular kazandırır. Köpüren şarapta belirlenen değer oldukça düşük düzeydedir.

Doğal Köpüren Şarabın Aromasında Etkili Olan Bileşikler

Emir köpüren şarabında belirlenen bileşiklerin konsantrasyonları ve algılanma eşik değerleri dikkate alınarak koku aktiflik değerleri belirlenmiş ve değeri 1'in üzerinde olan bileşikler Tablo 4'te verilmiştir.

Alifatik asitlerin etil esterleri, doğal köpüren şarapların aroma profilinde önemli gruplardan biridir [34]. Emir üzümünden elde edilen doğal köpüren şarapta miktarsal olarak alkol grubu bileşikler ön plana çıkmasına rağmen, gerek sayı gerek miktar bakımından esterlerin en önemli aroma bileşikler olduğu saptanmıştır. Özellikle aromatik açıdan nötr çeşitlerden elde edilen şaraplarda esterler ayrı bir öneme sahiptirler.

Tablo 3. Emir doğal köpüren şarabında belirlenen aroma bileşikleri

Aroma Bileşikleri	R1a	IDb	µg/L
<i>Esterler</i>			
Etil bütanoat	1034	A	223.3
Etil izovalerat	1054	A	23.9
İzoamil asetat	1016	A	136.8
Etil hekzanoat	1230	A	517.2
Etil pürivat	1267	B	316.8
Etil laktat	1334	A	4723.6
Etil oktanoat	1436	A	738.4
Etil-3-hidroksi-bütanoat	1540	B	400.2
Etil 3-metiltiyo-propanoate			124.2
Etil malonat	1550	A	30.6
Dietil bütanedioat	1668	B	75.9
Etil dekanooat	1634	A	5662.8
Dietil süksinat	1690	B	525.6
Etil-4-hidroksi bütanoat	1794	B	233
2-Fenil etil asetat	1815	A	2084.8
Etil-di-malat	2001	B	4551
Etil-2-hidroksi-3-fenilpropanoat	2226	C	211.9
Etil hegzadekanoat	2229	A	52.3
Dietil tartarat	2307	A	932.2
Etil hidrojen süksinat	2368	B	15092.8
Etil-5-okzo-2-pirolidinkarboksilat	2550	C	279.5
Toplam			36936.8
<i>Alkoller</i>			
1-Propanol	1030	A	358.8
2-Metil-1-propanol	1081	A	5933.8
1-Bütanol	1132	A	105.3
İzoamil alkol	1211	A	51844.7
4-Metil-hekzanoal	1190	A	39.1
2-Metil-1-bütanol	1214	A	29.7
2-Metil-3-pentanol	1320	A	49.8
1-Pentanol	1263	A	31.7
4-Metil-2,3-pentandiol	1320	C	23.2
1-Hekzanoal	1328.6	A	227.3
3-Etoksi-1-propanol	1390	C	41.9
(Z)-3-hekzen-1-ol	1354	A	93.2
2-Hekzanoal	1406	B	28.5
1-Okten-3-ol	1490	B	121.3
3-Etil-2-pentanol	1543	B	5.7
2,3-Bütandiol	1545	B	423.2
Benzil alkol	1788	A	131.2
2-Fenil etanol	1912	A	48911.8
4-Hidroksi-benzenetanol	2938	B	1321.6
Toplam			109721.8
<i>Uçucu Asitler</i>			
Asetik asit	1393	A	1138.3
Propanoik asit	1552	A	12.9
2-Metil-propanoik asit	1575	B	3.4
Bütanoik asit	1631	A	238.3
3-Metil-bütanoik asit	1672	B	172
Hekzanoik asit	1826	A	69.4
Oktanoik asit	2038	A	639.4
Dekanoik asit	2254	A	833.5
Tetradekanoik asit	2706	B	66
Hekzadekanoik asit	2886	A	245.7
Toplam			3418.9
<i>Uçucu Fenoller</i>			
4-Amino fenol	1524	C	80.7
4-Vinilguaiacol	2167	B	700
2,6-Dimetoksi-fenol	2293	B	260.8
Asetovanilon	2746	A	60.3
Toplam			1101.8

Tablo 3. Emir doğal köpüren şarabında belirlenen aroma bileşikleri (Devam)

Aroma Bileşikleri	RIa	IDb	µg/L
<i>Laktonlar</i>			
γ-Bütrolakton	1580	A	18.4
Pantolakton	2006	B	2668.2
γ-Nonalakton	2063	A	100.5
4-Etoksikarbonil- γ -bütrolakton	2172	B	70.2
Toplam			2857.3
<i>Ketonlar</i>			
3-Hidroksi-2-bütanon	1290	B	632.7
4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	1312	B	107.8
2H-piran-2,6(3H)-dion	1932	C	15.5
3-Hidroksi-4-fenil-2-bütanon	2259	B	70.2
Toplam			826.2
<i>Uçucu Kükürt Bileşikleri</i>			
Methionol	1745	B	25.8
Toplam			25.8
<i>Terpenler</i>			
Vitispiran	1507	B	33.8
Skualen	3064	B	161
Toplam			194.8
<i>Furan Bileşikleri</i>			
Furfural	1477	A	58.8
Toplam			58.8
GENEL TOPLAM			155142.2

Tablo 4. Emir üzümünden elde edilen doğal köpüren şarapta belirlenen bazı önemli bileşiklerin algılanma eşikleri ve koku aktiflik değerleri

Bileşikler	Algılanma Eşiği* (µg/L)	Şaraptaki Miktarı (µg/L)	Aroma Aktiflik Değeri	Duyusal Tanımlama
Etil oktanoat	5	738.42	147	Armut, Ananas
İzoamil asetat	30	136.77	4	Muz, Meyve, Tatlı
Etil hekzanoat	14	517.16	36	Yeşil elma, Çilek
Etil Bütanoat	20	223.29	11	Elma, Meyve, Ananas
Etil İzovalerat	3	23.87	7	Elma, Ananas, Meyve
Etil Dekanoat	200	5662.78	28	Üzüm, Meyve,
2-fenil etil asetat	250	2084.76	8	Çiçeksi, Bal
İzoamil alkol	30000	51844.71	>1	Alkol, Muz, Tatlı
4-vinilguaiacol	40	700.2	17	Baharat, Tütsü benzeri

*:Ferreira ve ark. [33]

Tablo 4'te de görüldüğü gibi Emir üzümünden elde edilen doğal köpüren şarabın aromasına en büyük katkıyı etil oktanoatın yaptığı, bu bileşiği sırasıyla, etil hekzanoat, etil dekanat, etil bütanoat, 4-vinil guaiacol, 2-fenil etil asetat, izoamil asetat ve izoamil alkolün izlediği tespit edilmiştir. Aktifliği en yüksek olan etil oktanoat, şaraba armut ve ananas aroması kazandırmaktadır. Diğer bileşiklerden etil bütanoat ve etil izovalerat meyvemsi aroma, izoamil asetat ve izoamil alkol muz benzeri aroma, 4-vinilguaiacol ise baharat ve tütsü benzeri aroma ile karakterize edilmektedir. Aroma aktif esterlerin dağılımına bakıldığında yağ asitlerinin etil esterlerinin, yüksek alkollerin asetatlarına göre daha etkin olduğu görülmektedir.

Duyusal Değerlendirme

Emir üzümünden elde edilen doğal köpüren şarabın duyusal özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan "Köpürme Özellikleri Testi" ve "Puanlama Testi" sonucunda bazı önemli bulgular elde edilmiştir. Puanlama testi sonucuna göre; doğal köpüren şarap

duyusal özellikleri açısından 100 puan üzerinden ortalama 87 puan, köpürme özellikleri testine göre ise 23 puan üzerinden ortalama 18 puan almıştır. Hem duyusal hem de köpürme özellikleri bakımından şaraplar "iyi" olarak değerlendirilmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada, Emir üzümlerinden geleneksel yöntemle üretilen doğal köpüren şarapların aroma bileşikleri belirlenmiştir. Doğal köpüren şarapta 66 adet aroma bileşiği saptanmış ve bunlar içerisinde aromatik açıdan en önemli bileşiklerin esterler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tespit edilen bileşiklerin büyük oranda alkol fermantasyonu sırasında açığa çıkan bileşikler olduğu görülmüştür. Belirlenen aroma bileşiklerinin koku aktiflik değerlerine göre 9 adet aktif bileşik belirlenmiş ve bu bileşikler içerisinde etil oktanoat, etil hekzanoat, etil dekanat ve 4-vinil guaiacolün şarabın aroması üzerinde önemli rol oynadıkları saptanmıştır. Elde edilen verilerden Emir şarabının aromatik açıdan özellikle meyve kokuları açısından oldukça güçlü olduğu, hafif tütsü benzeri bir koku içerdiği ve bu özellikleriyle doğal

köpüren şarap üretimine uygun bir çeşit olduğu söylenebilir.

TEŞEKKÜR

Projeyi destekleyen Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (ZF2011BAP27) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Canbaş, A., 1983. Köpüren Şaraplar Çeşitleri ve Teknolojisi. Tekel Enstitüleri, Yayın No: Tekel 278 EM/002, İstanbul, 15s.
- [2] Anon., 2004. Are You A Connoisseur of Champagne. The Ultimate Wine-Tasting Magazine, No: 5, Bordeaux, 112p.
- [3] Feulliat, M., Charpentier, C., 1982. Autolysis of yeasts in champagne. *American Journal of Enology and Viticulture* 33: 6-13.
- [4] Martinez-Rodriguez, A., Carrascosa, A, V., Martin-Alvarez, P.J., Moreno-Arribas, V., Polo, M.C., 2002. Influence of the yeast strain on the changes of the amino acids, peptides and proteins during sparkling wine production by the traditional method. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 29: 314-322.
- [5] Azondanlou, R., Darbellay C., Luisier J.-L., Villetaz J., Amadó, R., 2003. Development of a model for quality assessment of tomatoes and apricots. *Lebensmittel-Wissenschaft Technologie* 36: 223–233.
- [6] Etievant, P.X., 1991. Wine. -in: MAARSE, H. (Ed.) Food and beverages. Marcel Dekker. Inc., New York, pp. 483–546.
- [7] Bayanove, C., Baumes, R. L., Crouzet, J., Gunata, Z., 1998. Aromas, ed. C. Flanzzy, in *Oenologie*, Paris, TEC and DOC, 164-235.
- [8] Cabaroğlu, T., 1995. Nevşehir ve Ürgüp Yöresinde Yetiştirilen Beyaz Emir Üzümünün ve Bu Üzümünden Elde Edilen Şarapların Aroma Bileşikleri Üzerine Araştırmalar. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, Adana. 152s.
- [9] Cabaroğlu, T., Canbaş, A., Baumes, R., Bayanove, C., Lepoutre, J.P., Gunata, Z., 1997. Aroma composition of a white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir as affected by skin contact. *Journal of Food Science* 62: 680–683.
- [10] Canbaş, A., Cabaroğlu, T., Erten, H., Nurgel, C., Selli, S., 2001. Önemli Bazı Üzüm Çeşitlerinin Şaraplık Değerlerinin Belirlenmesi ve Elde Edilen Şarapların Kalitesinin Geliştirilmesi Üzerine Araştırmalar. TÜBİTAK-TOGTAG/TARP-1858.
- [11] Bozdoğan, A., Canbas, A, 2011. Influence of yeast strain, immobilization and aging time on the changes of free amino acids and amino acids in peptides in bottle-fermented sparkling wines obtained from *Vitis vinifera* cv. Emir. *International Journal of Food Science and Technology* 46: 1113-1126.
- [12] Anon., 2005. Reference Methods for Analysis of Wines. Official Journal of European Communities, Council Regulation (EEC) No:1990R2676-EN-2005,194s.
- [13] Van Ruth, S.M., Roozen, J.P., Posthumus, M.A., 1995. Instrumental and sensory evaluation of the flavour of dried French beans (*Phaseolus vulgaris*) influenced by storage conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 69: 1909-1914.
- [14] Rega, B., Fournier, N., Guichard, E., 2003. Solid Phase Microextraction (SPME) of orange juice flavor: odor representativeness by direct gas chromatography olfactometry (D-GC-O). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 7092-7099.
- [15] Mehinagic, E., Royer, G., Bertrand, D., Symoneaux, R., Jourjon, F., 2004. Prediction of apple sensory quality by physical measurements. *Postharvest Biology and Technology* 34: 257-269.
- [16] Blanch, G.P., Reglero, G., Herraiz, M., Tabera, J., 1991. A comparison of different extraction methods for the volatile components of grape juice. *Journal of Chromatographic Science* 29: 11-15.
- [17] Priser, C., Etievant P.X., Nicalous S., Bruno., 1997. Representative champagne wine extracts for gas chromatography olfactometry analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 3511-3514.
- [18] Schneider, R., Baumes, R., Bayanove, C., Razungles, A., 1998. Volatile compounds involved in the aroma of sweet fortified wines (Vins doux naturels) from Grenache Noir. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46: 3230-3237.
- [19] Schneider, R., Razungles, A., Augier, C., Baumes, R., 2001. Monoterpenic and norisoprenoid glycoconjugates of *Vitis vinifera* L. cv. 62 Melon B. as precursors of odorants in Muscadet wines. *Journal of Chromatography A* 936: 145-157.
- [20] Van den Dool H. and Kratz P. D., 1963. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography* 11: 463-471.
- [21] Cabaroğlu, T., Canbaş, A., Lepoutre, J., P., Gunata, Z., 2002. Free and bound volatile composition of red wines of *Vitis vinifera* L. cv. Öküzgözü and Boğazkere grown in Turkey. *American Journal of Enology and Viticulture* 53: 64-68.
- [22] Office International De La Vigne Et Du Vin., 1994. OIV standard for the international wine competitions, Bull. O.I.V., 67: 551-597.
- [23] Crettenand, J., 1999. Wine-Tasting. Vigne et Vin Publications Internationales, Bordeaux- France.
- [24] Gallart, M., Tomas, X., Suberbiola, G., Lopez-Tamames, E., Buxaderas, S., 2004. Relationship between foam parameters obtained by the gas-sparging method and sensory evaluation of sparkling wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 84: 127–133.
- [25] Verstrepen, K.J., Derdelinckx, G., Verachtert, H., Delvaux, F.R., 2003. Yeast flocculation: what brewers should know. *Applied Microbiology Biotechnology* 61: 197-205.
- [26] Mahattanatawee, K., Rouseff, R., M. V. Filomena, Naim, M., 2005. Identification and aroma impact of norisoprenoids in orange juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 393-397.

- [27] Guth, H., 1997. Quantification and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 3027-3032.
- [28] Cabaroğlu, T., Canbaş, A., Lepoutre, J., P., Gunata, Z., 2002. Aroma compounds of *Vitis vinifera* L. cv. Emir grown in central Anatolia. *Journal International Des Sciences Da La Vigne Et Du Vin* 36(4): 213-219.
- [29] Tang, C.S., Jennings, W.G., 1967. Volatile components of apricot. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 15: 24-28.
- [30] Issanchou, S., Schlich, P., Guichard, E., 1989. Odour profiling of the components of apricot flavour. Description by correspondence analysis. *Science des Aliments* 9: 351-370.
- [31] Bayonove, C., Baumes, R., Crouzet, J., Gunata, Z., 2000. Aromas. In: *Enología Fundamentos científicos tecnológicos*, AMV, pp. (137-176), Mundi-Prensa, ISBN: 84-v8476-074-X, Madrid.
- [32] Falqué, E., E. Fernández, D. Dubourdieu. 2001. Differentiation of white wines by their aromatic index. *Talanta* 54: 271–281.
- [33] Ferreira, V., Ortín, N., Escudero, A., López, R., Cacho, J., 2002. Chemical characterization of the aroma of grenache rose wines: aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 50: 4048–4054.
- [34] Bosch-Fusté, J., Riu-Aumatell, M., Guadayol, J.M., Caixach, J., López-Tamames, E., Buxaderas, S., 2007. Volatile profiles of sparkling wines obtained by three extraction methods and gas chromatography–mass spectrometry analysis. *Food Chemistry* 105: 428–435.
-