

SOĞUK MASERASYONUN KARALAHNA VE CABERNET SAUVIGNON ŞIRALARININ ANTOZİYANİN VE UÇUCU BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Nesrin Merve Çelebi Uzkuç¹, Burcu Şişli¹, Yonca Karagül Yüceer¹,
Aslı Bayhan², Ayşegül Kırca Toklucu^{1*}

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Çanakkale

²Vinero Bağcılık, Çanakkale

Geliş / Received: 19.03.2018; Kabul / Accepted: 14.06.2018; Online baskı / Published online: 19.07.2018

Çelebi Uzkuç, N.M., Şişli, B., Karagül Yüceer, Y., Bayhan, A., Kırca Toklucu, A. (2018). Soğuk maserasyonun Karalahna ve Cabernet Sauvignon şıralarının antosiyanın ve uçucu bileşenleri üzerine etkisi. GIDA (2018) 43 (4): 663-676 doi: 10.15237/gida.GD18038

Çelebi Uzkuç, N.M., Şişli, B., Karagül Yüceer, Y., Bayhan, A., Kırca Toklucu, A. (2018). Effect of cold maceration on anthocyanin and volatile compounds of Karalahna and Cabernet Sauvignon grape musts. GIDA (2018) 43 (4): 663-676 doi: 10.15237/gida.GD18038

ÖZ

Bu çalışmada, Karalahna ve Cabernet Sauvignon üzümlerinden elde edilen mayşeye uygulanan soğuk maserasyonun (7-8°C/4 gün) şıranın genel bileşimi, antosiyanın ve uçucu bileşenleri üzerine etkileri incelenmiştir. Şıraların antosiyanın kompozisyonları Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi, uçucu bileşenleri ise Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi ile belirlenmiştir. Toplam monomerik antosiyanın (TMA) ve toplam fenolik madde miktarları (TFM) ile renk yoğunluğu ve renk tonu değerleri ise spektrofotometrik yöntemlerle saptanmıştır. Karalahna şırasının TMA içeriği başlangıçta 89.4 mg/L iken, soğuk maserasyonla 145.1 mg/L düzeyine ulaşmıştır. Cabernet Sauvignon şırasının TMA içeriği ise 169 mg/L'den 358 mg/L'ye yükselmiştir. Şıralarda malvidin-3-glukozit hakim antosiyanın olup, soğuk maserasyon işlemi sonunda Karalahna ve Cabernet Sauvignon şıralarında miktarı sırasıyla 1.3 ve 1.7 katına çıkmıştır. Örneklerde 17 alkol, 8 ester ve 7 adet diğer bileşikler olmak üzere toplam 32 adet uçucu bileşik tespit edilmiş olup, yüksek alkollerin ve esterlerin konsantrasyonunun soğuk maserasyon sonunda artış gösterdiği saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Soğuk maserasyon, antosiyanın, fenolik, uçucu bileşen, Karalahna, Cabernet Sauvignon

EFFECT OF COLD MACERATION ON ANTHOCYANIN AND VOLATILE COMPOUNDS OF KARALAHNA AND CABERNET SAUVIGNON GRAPE MUSTS

ABSTRACT

In this study, effects of cold maceration (7-8°C/4 days) on general properties, anthocyanins and volatile compounds of musts obtained from mashes of Karalahna and Cabernet Sauvignon grapes were investigated. Anthocyanin compositions and volatile compounds were determined by High Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography, respectively. Total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic compounds (TFM), color intensity and color hue values were determined by spectrophotometric methods. TMA content of musts increased from 89.4 mg/L to 145.1 mg/L and from 169 mg/L to 358 mg/L after cold maceration for Karalahna and Cabernet Sauvignon, respectively. Malvidin-3-glucoside was the main anthocyanin in must samples and its concentration after cold maceration was found as 1.3 and 1.7 times higher in Karalahna and Cabernet Sauvignon musts, respectively. In the musts a total of 32 volatile compounds (17 alcohols, 8 esters, 7 others) were detected and concentrations of higher alcohols and esters were increased by cold maceration.

Keywords: Cold maceration, anthocyanin, phenolic, volatile, Karalahna, Cabernet Sauvignon

* Yazışmalardan sorumlu yazar/ Corresponding author

✉ aysegulkirca@comu.edu.tr

☎ (+90) 286 218 0018

☎ (+90) 286 218 0541

GİRİŞ

Soğuk maserasyon, kırmızı şarap üretiminde alkol fermentasyonu öncesinde uygulanan ve üzümün yapısında yer alan renk maddelerinin, fenolik bileşiklerin ve aroma maddelerinin şıraya geçişinin sağlandığı bir ön işlemdir. Özellikle kırmızı şarabın renginden sorumlu olan antosiyaninlerin üzüm kabuğundan şıraya geçişinde büyük bir öneme sahiptir (Gómez-Míguez vd., 2007). Maserasyon işleminde, çatlatılan üzümler belirli sıcaklıkta belirli sürelerle kabuk ve çekirdekleri ile beklemeye bırakılmaktadırlar. Sıcaklığın artışı kabuk ve çekirdeklerden fenolik maddelerin şıraya geçişini arttırırken, oksidatif enzimatik reaksiyonların gerçekleşmesine ve şıranın esmerleşmesine yol açmaktadır. Bu nedenle maserasyon işleminin düşük sıcaklıkta ve optimum sürede gerçekleştirilmesi kaliteli kırmızı şarap üretiminde oldukça önemlidir (Canbaş ve Cabaroglu, 2000).

Antosiyaninler ve kabukta bulunan diğer bileşiklerin ekstraksiyonu; kimyasal (su, alkol, SO₂), biyolojik (maya, enzim faaliyeti) ve fiziksel (ısı ve kütle transferleri) bazı faktörlerden etkilenmektedir. Şeker, organik asit, antosiyaninler gibi suda çözünür bileşiklerin ekstraksiyonunda su solvent görevi üstlenirken; etanol alkol fermentasyonu sonucunda açığa çıkarak, özellikle fenolik bileşiklerin çözünerek şıraya geçişine yardımcı olmaktadır (Reynolds, 2010).

Soğuk maserasyon uygulamasında mayşe düşük sıcaklıklarda (2-15°C), 2 ile 14 gün arasında değişen sürelerde bekletilmektedir (Aleixandre-Tudo ve du Toit, 2018). Maserasyonun düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesindeki amaç, bozulma etmeni olan mikroorganizmalar (laktik asit ve asetik asit bakterileri) ile renk ve aroma kaybına yol açan enzimlerin faaliyetlerini sınırlamaktır (Sincar, 2010). Bu koşullar altında sıcaklık maya faaliyeti için elverişli olmadığından, suda çözünür renk maddeleri, fenolikler ve aroma bileşiklerinin ekstraksiyonu etanolsüz ortamda gerçekleşebilmektedir (Ribéreau-Gayon vd., 2006a; Şener ve Kalkan Yıldırım, 2012). Soğuk maserasyon işlemi daha çok suda çözünür bileşiklerin (antosiyaninler ve düşük molekül

ağırlıklı tanenler) üzüm kabuğundan ekstrakte edilerek şıraya geçmesini sağlamaktadır. Büyük molekül ağırlıklı tanenler ise, alkolde daha iyi çözündükleri için alkol fermentasyonunun başlamasıyla şıraya daha kolay geçmektedirler (González-Neves vd., 2013). Güven (2008), soğuk maserasyonun olumlu etkilerini; mayşenin akışkanlık kazanması, pektolitik enzimlerin etkisiyle başlayan renk verimi, kuru madde artışı ve meyvemsi-üzümsü aromanın yoğunlaşması olarak ifade etmiştir.

Literatürde mayşeye farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan soğuk maserasyon sonrasında elde edilen kırmızı şaraplarda antosiyanin, fenolik bileşik ve uçucu bileşen konsantrasyonlarındaki değişimlerin araştırıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Casassa vd., 2015; Panprivech vd., 2015; Ortega-Heras vd., 2012; Gordillo vd., 2010; Kelebek vd., 2010; De Santis ve Frangipane, 2010; Heredia vd., 2010; González-Neves vd., 2010; Gómez-Míguez vd., 2007). Örneğin, Gómez-Míguez vd. (2007), Şiraz kırmızı üzüm çeşidinde 15°C de 7 günlük soğuk maserasyon uygulamasının antosiyanin ve diğer fenolik maddelerin ekstraksiyonunu arttırdığını; daha koyu kırmızı renge sahip ve daha az esmerleşmeye uğrayan şarapların elde edildiğini ortaya koymuşlardır. De Santis ve Frangipane (2010) ise, 8°C'de 4 gün süren soğuk maserasyon uygulamasıyla kırmızı şarap üretiminde geleneksel maserasyon tekniğine kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda antosiyanin ve uçucu bileşen içeren şarapların üretildiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde, Kalecik Karası üzümlerinden soğuk maserasyon tekniği (7°C/5 gün) ile elde edilen şarapların uçucu bileşen ve antosiyanin içeriklerinin daha yüksek düzeyde olduğu ve duyuşal değerlendirmelerde panelistler tarafından daha çok tercih edildiği belirlenmiştir (Sincar, 2010). Kelebek vd. (2010) ise, Öküzgözü üzümlerinden soğuk maserasyon yöntemi (7°C/5 gün) ile üretilen şarapların renk yoğunluğu, toplam fenol bileşikleri ve tanen içeriklerinin daha yüksek düzeyde olduğunu ortaya koymuşlardır. Diğer taraftan, Lukic vd. (2017) Hırvatistan'a özgü kırmızı bir üzüm çeşidi olan Teran ile yaptıkları çalışmalarında soğuk maserasyon (5°C'de 5 gün) ile elde edilen şarapların toplam

antosiyenin içeriklerinin klasik maserasyona kıyasla daha düşük olduğunu ifade etmişlerdir.

Soğuk maserasyon tekniğinin uygulanmasında tercih edilen yöntemler de dikkat çeken araştırma konularındandır. Üzümlerin düşük sıcaklıkta bir depoda bekletilmesiyle, soğutucu sistemlerle veya kuru buz (CO₂) kullanılarak mayşenin soğutulması mümkün olmaktadır. Malbec üzümlerinden kırmızı şarap üretiminde kuru buz ile gerçekleştirilen soğuk maserasyon uygulamasının antosiyanin ve fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda olumlu sonuçlar verdiği ifade edilmiştir (Casassa ve Sari, 2015). Diğer yandan, González-Neves vd. (2015) fermentasyon öncesinde kuru buz ilavesi ile soğuk maserasyon (10°C/5 gün) uygulaması sonrasında Tannat çeşidi üzümlerden elde ettikleri kırmızı şarapların antosiyanin içeriklerinin maserasyon uygulanmayan kontrol örneklerinden daha düşük düzeyde olduğunu belirlemişlerdir.

Soğuk maserasyon uygulamasının doğrudan şıranın antosiyanin ve uçucu bileşen kompozisyonu üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalar oldukça azdır. Mevcut araştırmaların da genellikle beyaz üzüm çeşitlerinde veya şarap örneklerinde gerçekleştirildiği görülmektedir (Canbaş ve Cabaroğlu, 2000; Selli vd., 2003). Bu çalışmada, soğuk maserasyon işleminin Bozcaada'ya özgü bir üzüm çeşidi olan Karalahna ile Fransız menşei Cabernet Sauvignon kırmızı üzüm şıralarının önemli karakteristik özellikleri üzerine etkileri ortaya konmuştur. Cabernet Sauvignon, başta Avrupa olmak üzere dünyanın pek çok bölgesinde yaygın olarak yetiştirilmekte olup, bordo şarap sınıfında en bilinen üzüm çeşididir. Çekirdekli, asidik, ufak taneli olmakla birlikte oldukça koyu renkte sert kabuğa sahiptir. Genetik yapısı itibarıyla 'Cabernet Franc' ve 'Sauvignon Blanc' türlerinden köken aldığı bilinmektedir (Jackson, 2008). Bozcaada'ya özgü olan Karalahna üzüm çeşidinin ise taneleri yuvarlak ve iri, koyu mor renkli, kalın kabuklu olup, tane içi etli ve renksizdir. Karalahna üzümlerinden üretilen şarapların rengi oldukça koyu yakut kırmızı olduğundan, bu şaraplardan ülkemizde uzun yıllar açık renkli şarapların renk islahında yararlanılmıştır (Anlı, 2006). Literatürde

Karalahna şırasının antosiyanin dağılımı ve uçucu bileşen kompozisyonu ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yönden çalışmanın özgün değeri ile literatüre katkı sağlamasının yanında, şarap üreticilerine de faydalı olacağı düşünülmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada Çanakkale Bozcaada'ya özgü yerli bir üzüm çeşidi olan Karalahna ve yabancı menşei Cabernet Sauvignon üzümleri kullanılmıştır. Karalahna çeşidi üzümler Bozcaada'da bulunan Talay Şarapçılık'a ait bağlardan, Cabernet Sauvignon çeşidi üzümler ise Eceabat/Çanakkale'de bulunan Vinero Bağcılık San. ve Tic. A.Ş.'nin sahip olduğu bağlardan uygun hasat döneminde elle hasat edilerek işletmeye (Vinero Şarap; Eceabat) getirilmiştir.

Yöntem

İşletmeye alınan üzümler sapsız olarak ayrılarak mayşeye işlendikten sonra, 25 litrelik cam damacanalara alınarak 15 mg/L SO₂ ilavesi yapıp, soğuk maserasyon uygulaması için 7-8°C'de 4 gün süreyle bekletilmiştir. Soğuk maserasyon işleminden önce ve sonra olmak üzere, mayşe örneklerinden iki aşamada örnekleme yapılmış ve alınan örnekler analizler gerçekleştirilene kadar -18°C'de dondurularak muhafaza edilmiştir. Çalışma iki tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

Fiziksel ve kimyasal analizler

Şıra örneklerinde pH (pH-metre, Sartorius PB-11 - Almanya), toplam asitlik, kurumadde ve kül tayini (Ough ve Amerine, 1988), indirgen şeker miktarı (OIV, 2018) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Toplam monomerik antosiyanin (TMA) miktarı:

Şıraların TMA içeriği, Fuleki ve Francis (1968) tarafından önerilen ve Giusti ve Wrolstad (2001) tarafından geliştirilen pH-diferansiyel yöntemine göre belirlenmiştir. Örneklerin TMA miktarı malvidin-3-glikozit cinsinden "mg/L" olarak hesaplanmıştır.

Toplam fenolik madde (TFM) miktarı

Şıra örneklerinde TFM miktarı Singleton ve Rossi (1965) tarafından önerilen Folin-Ciocalteu metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Yöntem, fenolik bileşiklerin alkali ortamda Folin-Ciocalteu ayracını indirgemesi ve oluşan mavi rengin spektrofotometrede ölçümü prensibine dayanmaktadır. TFM miktarını belirleyebilmek için gallik asit kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisinden ($R^2=0.991$) yararlanılmış ve sonuçlar gallik asit cinsinden "mg/L" olarak verilmiştir.

Renk yoğunluğu ve renk tonu değerleri

Örneklerin 420 nm, 520 nm ve 620 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin saf suya karşı ölçümüne dayalı olarak renk yoğunluğu ve renk tonu değerleri hesaplanmıştır (Ribéreau-Gayon vd., 2006b).

Antosiyenin kompozisyonu

Şıra örneklerinin antosiyenin dağılımları Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu, Kyoto, Japonya) ile belirlenmiştir. Analizde ters faz (reverse phase) C18 kolonu (250 x 4.6 mm, 5 µm; Phenomenex Inc. Los Angeles, CA, ABD) ve diyot dizilim dedektör (DAD) kullanılmıştır. Mobil faz olarak A: Asetonitril (%100) ve B: *o*-fosforik asit:asetik asit:asetonitril:su (1:10:5:84; v/v/v/v) karışımı kullanılmış olup, gradient akış söz konusudur. Akış hızının 1 mL/dk olduğu sistemde, Dıblan (2013) tarafından modifiye edilen gradient akış profili (Çizelge 1) kullanılmış olup, elüsyon süresi 36 dk ve enjeksiyon hacmi 30 µL'dir. Örnekler saflaştırma işlemi uygulanmadan, yalnızca 0.20 µm'lik membran filtreden geçirilerek doğrudan cihaza enjekte edilmiş ve elde edilen kromatogramlar 520 nm dalga boyunda değerlendirilmiştir.

Elde edilen antosiyenin pikleri, standart maddelerin geliş süresi ve dedektörde elde edilen UV spektrumlarının karşılaştırılması ile tanımlanmıştır. Bu amaçla 4 adet antosiyenin standardı (Fluka, MO, ABD) kullanılmıştır. Bunlar; malvidin-3-glikozit (Mv-3-Glu), peonidin-3-glikozit (Peo-3-Glu), delfinidin-3-glikozit (Dp-3-Glu), siyanidin-3-glikozittir (Cy-3-Glu). Antosiyenin standartları asitli suda (% 0.01 HCl) çözündürülerek hazırlanmış ve her bir antosiyenin

standardı için en az 5 veriye dayalı kalibrasyon eğrileri (Mv-3-Glu, $R^2=0.966$; Peo-3-Glu, $R^2=0.999$; Dp-3-Glu, $R^2=0.999$; Cy-3-Glu, $R^2=0.999$) oluşturulmuştur.

Çizelge 1. Mobil faz gradient akış profili
Table 1. Mobile phase gradient flow profile

Süre (dk) Time (min)	%A	%B
0	1	99
10	12	88
16	22	78
25	50	50
30	1	99
35	1	99

Uçucu bileşen kompozisyonu

Şıra örneklerinde bulunan uçucu bileşenlerin tanımlanması ve miktarlarının belirlemesi için Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC-MS) (GC 6890N, MS 5975C, Agilent Technologies, Wilmington, DE, ABD) kullanılmış olup, uçucu bileşenlerin izolasyonu amacıyla katı faz mikroekstraksiyon tekniği (SPME) uygulanmıştır (Molina vd., 2007; Varela vd., 2009). Analiz koşulları aşağıdaki gibidir:

Kolon: Polar olmayan HP5 kolonu (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA)

Taşıyıcı gaz: Helyum, 1.2 mL/dk,

Fırın programı: Başlangıç sıcaklığı 40°C'de 2 dk, Ramp1: 2°C/dk, 120°C de 3 dk, Ramp2: 8°C/dk, 250°C de 2 dk,

MS şartları: Kapiler arayüz (capillary interface) sıcaklığı 280°C, iyonizasyon enerjisi (ionization energy): 70 eV; kütle aralığı (mass range) 35 ile 350 amu, tarama hızı (scan rate) 4.45 scans/s

Uçucu bileşenlerin izolasyonu amacıyla; amber renkli 40 mL'lik SPME vialindeki (Supelco, Bellefonte, PA, ABD) 5 mL şıra örneğinin üzerine 10 µL iç standart karışımı ve 1 g NaCl ilave edilmiş ve vorteks (Grant Bio, Hillsborough, İngiltere) ile karıştırıldıktan sonra 40°C'deki su banyosunda 20 dakika bekletilmiştir. 20 dakikanın sonunda SPME fiberi (2 cm-50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS stable flex, Bellefonte, PA, ABD) vialin tepeboşluğuna batırılarak 40°C'de 20 dakika süre ile uçucu bileşenlerin fiber

üzerinde toplanması sağlanmış ve GC-MS'e enjeksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Uçucu bileşenlerin tanımlanmasında National Institute of Standards and Technology (NIST, 2008) ve Wiley Registry of Mass Spectral Data (Wiley, 2005) kütüphanelerinden yararlanılmıştır. Madde miktarlarının belirlenmesi için alkol ve ester olmak üzere iki farklı iç standart kullanılmıştır: 4-metil 2-pentanol (4M2P; Aldrich, MO, ABD) ve metil nonanoat (MN; Sigma-Aldrich, MO, ABD). Uçucu bileşenlerden alkollerin konsantrasyonu 4M2P piki; esterler ve diğer bileşikler ise MN pikine dayalı olarak hesaplanmıştır. Hekzanoik asit konsantrasyonu 60 iyonuna dayalı olarak iyon ekstraksiyonu ile tespit edilmiştir. Uçucu maddelerin miktarlarının belirlenmesi için aşağıda verilen Eşitlik 1 kullanılmıştır. İç standart karışımında çözügen olarak etil alkol kullanılmış olup, karışım 1 mL'sinde 0.1 µL metil nonanoat ve 1 µL 4-metil 2-pentanol içermektedir.

$$\text{Madde miktarı} = (\text{Cis} \times \text{Ax}) / \text{Ais} \quad (1)$$

Cis: İç standart maddenin konsantrasyonu

Ax: Aranan maddenin pik alanı

Ais: İç standart maddenin pik alanı

İstatistiksel Değerlendirme

Elde edilen sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesinde IBM SPSS Statistics (version 22) yazılımından yararlanılmıştır. Maserasyon öncesi ve sonrasında şıralar arasındaki farklılıklar eşlenik t testi (Paired-Samples T Test) ile belirlenmiştir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Soğuk maserasyonun şıraların genel bileşimine etkisi

Karalahna ve Cabernet Sauvignon üzüm mayşelerinden, soğuk maserasyon öncesi ve sonrasında elde edilen şıraların genel bileşimi Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Karalahna ve Cabernet Sauvignon üzümü mayşelerinden soğuk maserasyon öncesi ve sonrasında elde edilen şıraların genel özellikleri

Table 2. General properties of musts obtained before and after the cold maceration of Karalahna and Cabernet Sauvignon mash

Özellik Properties	Karalahna		Cabernet Sauvignon	
	Maserasyon öncesi <i>Before</i> <i>maceration</i>	Maserasyon sonrası <i>After</i> <i>maceration</i>	Maserasyon öncesi <i>Before</i> <i>maceration</i>	Maserasyon sonrası <i>After</i> <i>maceration</i>
pH	3.15±0.01 ^a	3.11±0.01 ^a	3.95±0.01 ^a	4.10±0.00 ^b
Toplam asit* (g/L) <i>Total acidity</i>	6.64±0.34 ^a	7.46±0.49 ^b	4.35±0.23 ^a	4.91±0.26 ^b
Kurumadde (g/L) <i>Drymatter</i>	244.52±32.96 ^a	275.63±29.25 ^a	134.69±54.46 ^a	173.50±9.35 ^a
Kül (g/L) <i>Ash</i>	2.56±0.49 ^a	2.57±0.13 ^a	3.18±0.31 ^a	3.21±0.54 ^a
TMA (mg/L)	89.45±1.15 ^a	145.14±0.62 ^b	169.27±3.70 ^a	358.45±1.23 ^b
TFM (mg/L)	1387.27±4.54 ^a	1791.82±18.18 ^b	993.60±15.90 ^a	1634.55±34.05 ^b
Renk yoğunluğu <i>Color density</i>	4.45±0.09 ^a	5.48±0.04 ^b	5.01±0.01 ^a	9.24±0.02 ^b
Renk tonu <i>Color hue</i>	0.85±0.01 ^a	0.87±0.01 ^b	1.11±0.01 ^a	0.91±0.02 ^b

Sonuçlar ortalama±standart hata biçiminde verilmiştir. * Tartarik asit cinsinden

Her üzüm çeşidi için aynı satırda bulunan farklı harfler ortalamaların istatistiksel açıdan farklı olduğunu göstermektedir (P≤0.05).

Data given as mean±standard error. * Given as tartaric acid

Different letters in the same horizontal line for each grape variety display the significant differences (P≤0.05).

Çizelge 2'de görüldüğü gibi soğuk maserasyon işlemi sonunda Karalahna üzüm şirasının pH değerinde istatistiksel açıdan önemli bir değişim görülmezken, Cabernet Sauvignon şirasının pH değerinde bir miktar yükseliş olduğu belirlenmiştir. Toplam asitlik değerlerinin ise, soğuk maserasyon uygulaması sonunda her iki üzüm çeşidine ait şıralarda arttığı saptanmıştır. Şıraların kurumadde ve kül içerikleri, beklenildiği gibi soğuk maserasyon işlemi sonunda kabuk ve çekirdekten şıraya geçen maddeler sonucu artış göstermiş ancak bu farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır.

Karalahna ve Cabernet Sauvignon şıralarının toplam monomerik antosiyanin (TMA) içerikleri sırasıyla 89.45 ve 169.27 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). Soğuk maserasyon işlemi sonrasında, Karalahna şirasının TMA içeriğinin 145.14 mg/L'ye, Cabernet Sauvignon şirasında ise 358.45 mg/L'ye yükseldiği saptanmıştır. Görüldüğü gibi, soğuk maserasyon işlemi şıraların toplam monomerik antosiyanin içeriklerinde 1.6 ve 2.1 kat düzeyinde artış sağlamıştır. Benzer şekilde, Syrah (Şiraz) üzümünde yapılan bir çalışmada soğuk maserasyon işlemiyle (15°C'de 7 gün) şıranın TMA içeriğinin 136.74'ten 309.31 mg/L'ye yükselerek, 2.2 kat artış gösterdiği belirtilmiştir (Gómez-Míguez vd., 2007). Teran üzümünden klasik maserasyonla elde edilen şaraplarda TMA içeriği 452.8 mg/L iken soğuk maserasyon (5°C/5 gün) şarabında ise 360.5 mg/L olarak bulunmuştur (Lukic vd., 2017). Literatürde monomerik antosiyaninlerin konsantrasyonunun, maserasyonun ilk 3-4 günü maksimum seviyeye ulaştığı ve daha sonra ekstraksiyon süresince azalma gösterdiği bildirilmiştir (Gómez-Míguez vd., 2007; Singleton ve Trousdale, 1992). Bu durum, maserasyon sürecinde antosiyanin bileşiklerinin oksidasyon, hidroliz, kondenzasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarına katılmasının yanı sıra ortamda bulunan mayaların yüzeyine tutunabilmesi (adsorpsiyon) veya üzümlerin katı parçacıklarına bağlanabilmesiyle açıklanabilmektedir (Aleixandre-Tudo ve du Toit, 2018).

Soğuk maserasyon uygulamasıyla şıraların TFM içeriklerinin de arttığı saptanmıştır. Karalahna üzümüne ait şırada TFM içeriğinde %29.2'lik bir

artış meydana gelirken, Cabernet Sauvignon şirasında ise 4 günlük soğuk maserasyon uygulaması sonunda %64.5'lik bir artış olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde, Emir üzümüne kabuk maserasyonu uygulaması sonucunda şıranın toplam fenol bileşikleri indisinin %14.3 düzeyinde artış gösterdiği belirlenmiştir (Canbaş ve Cabaroğlu, 2000). Gómez-Míguez vd. (2007) de, Şiraz üzümlerine soğuk maserasyon uygulamasında (15°C/7gün) maserasyonun ilk 4 günü toplam polifenolik maddelerin ekstraksiyon hızının daha yüksek olduğunu, ancak bu aşamadan sonra yavaşlayarak sabit bir seyir gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Başka bir çalışmada ise, Cabernet Sauvignon üzümlerinde alkol fermentasyonundan önce farklı sürelerle uygulanan soğuk maserasyon işleminin (10°C/0-10 gün) fenolik maddelerin ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiş ve daha uzun maserasyon süresi ile birlikte gallik asit, (+)kateşin, (-)epikateşin gibi önemli fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunun da artış gösterdiği belirlenmiştir (Panprivech vd., 2015).

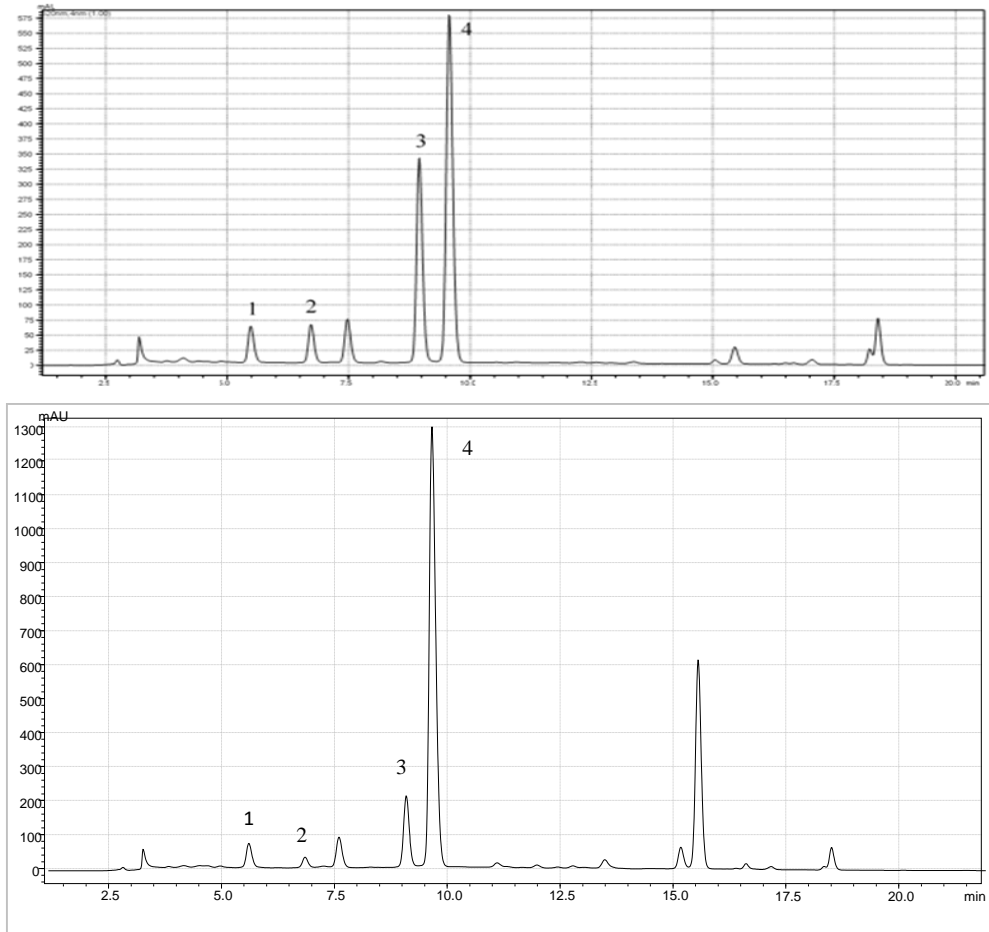
Şıraların renk özelliklerini belirlemek amacıyla, soğuk maserasyon öncesi ve sonrasında rengin yoğunluğunu (miktarını) gösteren renk yoğunluğu değerleri ile oksidasyonun bir göstergesi olarak kabul edilen renk tonu değerleri belirlenmiştir. Şıraların TMA içeriklerindeki artış düzeylerine paralel olarak renk yoğunluğu değerleri de, soğuk maserasyon sonunda artış göstermiştir. Karalahna ve Cabernet Sauvignon şıralarının TMA içeriklerindeki 1.6 ve 2.1 kat düzeyinde artışa karşılık, renk yoğunluğu değerlerinde de sırasıyla 1.23 ve 1.84 kat düzeyinde artış meydana gelmiştir. Renk tonu değerlerinin ise iki üzüm şirasında da maserasyon işleminden sonra farklı oranlarda azaldığı saptanmıştır. Literatürde de şıraya uygulanan soğuk maserasyon sonrasında renk değerlerinde benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Örneğin, Cabernet Sauvignon üzümlerinde alkol fermentasyonundan önce uygulanan soğuk maserasyon işleminin farklı günlerinde (0-1-4-7-10 gün/10°C) takip edilen renk yoğunluğu değerlerinin maserasyon süreci boyunca artış gösterdiği belirlenmiştir (Panprivech vd., 2015). Aynı çalışmada, renk tonu değerinin ise maserasyonun 1. gününde 0.86 iken, 4. günün sonunda 0.42'ye düştüğü saptanmıştır.

Soğuk maserasyonun şıraların antosiyanin kompozisyonuna etkisi

Karalahna ve Cabernet Sauvignon üzüm mayşelerinden soğuk maserasyon öncesi ve sonrasında elde edilen şıra örneklerinin antosiyanin dağılımları HPLC ile belirlenmiş ve miktarları hesaplanmıştır. Şıralarda, definidin-3-glukozit (Dp-3-Glu), siyanidin-3-glukozit (Cy-3-Glu), peonidin-3-glukozit (Peo-3-Glu) ve malvidin-3-glukozit (Mv-3-Glu) olmak üzere 4 adet antosiyanin bileşiği tanımlanarak konsantrasyonları belirlenmiştir.

Karalahna ve Cabernet Sauvignon üzümüne ait soğuk maserasyon sonrasında antosiyaninlerin dağılımını gösteren HPLC kromatogramları (520 nm) Şekil 1'de verilmiştir. Söz konusu

kromatogramlar incelendiğinde, Mv-3-Glu'nun Karalahna ve Cabernet Sauvignon şıralarında baskın antosiyanin çeşidi olduğu anlaşılmaktadır. Karalahna şırasında Mv-3-Glu konsantrasyonu soğuk maserasyon öncesinde şırada bulunan antosiyaninlerin %42'sini, maserasyon sonrasında ise %44'ünü oluşturmaktadır (Çizelge 3). Cabernet Sauvignon şırasında ise soğuk maserasyon öncesinde şırada bulunan antosiyaninlerin %53'ünü, sonrasında %50'sini Mv-3-Glu'nun oluşturduğu saptanmıştır. Mv-3-Glu, kırmızı üzümlerde hakim antosiyanin olmakla birlikte, konsantrasyonunun üzüm çeşidine bağlı olarak %50-90 aralığında değişebildiği belirtilmektedir (Ribéreau-Gayon vd., 2006b).



Şekil 1. Karalahna ve Cabernet Sauvignon şıralarına ait 520 nm'de HPLC kromatogramları (1: Dp-3-Glu, 2: Cy-3-Glu, 3: Peo-3-Glu, 4: Mv-3-Glu)

Figure 1. HPLC chromatograms of Karalahna and Cabernet Sauvignon musts at 520 nm (1: Dp-3-Glu, 2: Cy-3-Glu, 3: Peo-3-Glu, 4: Mv-3-Glu)

Mv-3-Glu konsantrasyonu soğuk maserasyon işlemi ile Karalahna sırasında 53.21 mg/L'den 66.47 mg/L'ye, Cabernet Sauvignon sırasında ise 79.26 mg/L'den 132.45 mg/L'ye yükselmiştir. Benzer şekilde, Gil-Muñoz vd. (2009), soğuk maserasyonla elde edilen Cabernet Sauvignon şaraplarının Mv-3-Glu miktarının kontrole göre daha yüksek düzeyde olduğunu ortaya koymuşlardır. Ancak, literatürde aksi sonuçların elde edildiği çalışmalar da mevcuttur. Örneğin bir araştırmada, soğuk maserasyonla elde edilen kırmızı şarapların Mv-3-Glu konsantrasyonu 172.1 mg/L iken, klasik maserasyon ile üretilenlerde 269.8 mg/L olarak ifade edilmiş ve aradaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur (Lukic vd., 2017). Başka bir araştırmada ise klasik ve soğuk maserasyon teknikleriyle üretilen Cabernet Sauvignon şaraplarında Mv-3-Glu konsantrasyonunda önemli bir değişim saptanmamıştır (Bayram vd., 2017).

Karalahna'ya ait üzüm sırasında antosiyanin konsantrasyonları sırasıyla Mv-3-Glu>Peo-3-Glu>Dp-3-Glu>Cy-3-Glu şeklinde saptanmıştır. Soğuk maserasyon sonunda maddelerin konsantrasyonlarının farklı oranlarda artış gösterdiği ancak bu sıralamanın korunduğu görülmektedir. Karalahna çeşidinde soğuk maserasyon ile Cy-3-Glu, Peo-3-Glu ve Mv-3-Glu yaklaşık 1.3 katına çıkarken, Dp-3-Glu konsantrasyonu ise 1.2 katına ulaşmıştır. Cabernet

Sauvignon şirasına ait antosiyanin konsantrasyonlarının da Karalahna'da olduğu gibi soğuk maserasyon sonunda farklı oranlarda arttığı görülmektedir. Soğuk maserasyon ile Dp-3-Glu konsantrasyonu 5.5 katına, Cy-3-Glu 1.8 katına, Peo-3-Glu 1.6 katına ve Mv-3-Glu 1.7 katına ulaşmıştır. Karalahna'dan farklı olarak, antosiyanin konsantrasyonları maserasyon öncesinde Mv-3-Glu>Peo-3-Glu>Cy-3-Glu>Dp-3-Glu şeklinde iken, soğuk maserasyon işleminden sonra Dp-3-Glu 5.5 katına yükselerek, Cy-3-Glu'n önüne geçtiği belirlenmiştir. Şiraz üzümünde fermentasyon öncesi uygulanan soğuk maserasyonun (15°C/7 gün) şiranın antosiyanin dağılımına etkisinin incelendiği bir araştırmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Gómez-Míguez vd., 2007). Maserasyon süresince antosiyanin kompozisyonunun incelendiği çalışmada, maserasyonun 4. günü; Mv-3-Glu'n 2.5, Peo-3-Glu'n 1.8, Cy-3-Glu'n 1.5 ve Dp-3-Glu'n ise 2.2 katına yükseldiği ortaya konmuştur. González-Neves vd. (2016), Tannat, Şiraz ve Merlot üzümleri ile klasik (kontrol), enzimatik ve soğuk maserasyon olmak üzere farklı üretim tekniklerinin şarapların antosiyanin kompozisyonları üzerine etkilerini araştırmışlar ve soğuk maserasyon tekniği ile üretilen Tannat ve Merlot şaraplarının antosiyanin fraksiyonlarında kontrol örneklerine göre artış olduğunu belirlemişlerdir.

Çizelge 3. Soğuk maserasyonun şıraların antosiyanin kompozisyonu üzerine etkisi
Table 3. Effect of cold maceration on anthocyanin composition of musts

	Karahna		Cabernet Sauvignon	
	Maserasyon öncesi	Maserasyon sonrası	Maserasyon öncesi	Maserasyon sonrası
Anthocyanins	<i>Before maceration</i>	<i>After maceration</i>	<i>Before maceration</i>	<i>After maceration</i>
Dp-3-Glu	5.36±0.21 ^a	6.59±0.06 ^b	1.51±0.11 ^a	8.33±0.10 ^b
Cy-3-Glu	4.30±0.08 ^a	5.55±0.04 ^b	1.75±0.06 ^a	3.17±0.08 ^b
Peo-3-Glu	23.53±0.31 ^a	31.03±0.17 ^b	11.99±0.15 ^a	19.67±0.18 ^b
Mv-3-Glu	53.21±0.66 ^a	66.47±0.53 ^b	79.26±0.79 ^a	132.45±1.11 ^b

Sonuçlar ortalama±standart hata biçiminde verilmiştir. Antosiyanin konsantrasyonları mg/L cinsinden hesaplanmıştır.

Aynı satırda bulunan farklı harfler ortalamaların istatistiksel açıdan farklı olduğunu göstermektedir (P≤0.05).

Data given as mean±standard error. Anthocyanin concentrations were calculated as mg/L.

Different letters in the same horizontal line display the significant differences (P≤0.05).

Soğuk maserasyonun şıranın uçucu bileşen kompozisyonuna etkisi

Şıralarda saptanan uçucu bileşenler ve konsantrasyonları Çizelge 4'te verilmiştir. Şıralarda belirlenen uçucu bileşenleri yüksek alkoller, esterler ve diğer bazı uçucu bileşenler oluşturmaktadır. Karalahna üzümünde 11 adet alkol, 6 adet ester ve 6 adet diğer uçucu bileşenler olmak üzere toplam 23 adet uçucu bileşen saptanmıştır. Cabernet Sauvignon üzümünde ise 12 adet alkol, 4 adet ester ve 3 adet diğer uçucu bileşenler olmak üzere toplam 19 adet uçucu bileşen belirlenmiştir.

Genel olarak, iki üzüm çeşidinin uçucu bileşen değerleri incelendiğinde, yüksek alkollerin soğuk maserasyon sonunda artış gösterdiği görülmektedir. Örneğin, şarap aromasına olumlu katkı sağlayan ve çiçeksi aromaya sahip feniletik alkol bileşiği, Karalahna şırasında 177.42'den 205.28 µg/L'ye yükselirken, Cabernet Sauvignon şırasında 29.76'dan 36.86 µg/L'ye çıkmıştır.

1-Hekzanol, 2-hekzen-1-ol ve (Z) 3-hekzen-1-ol üzümün yapısından şıraya katılan ve otsu aroma ile karakterize edilen altı karbonlu bileşikler olup, elde edilen şaraba karakteristik ham meyve aroması kazandırmaktadırlar (Ribéreau-Gayon vd., 2006b). Karalahna üzümünde bulunan 2-hekzen-1-ol'un, Cabernet Sauvignon'da ise (Z) 3-hekzen-1-ol'un soğuk maserasyon sonunda azaldığı belirlenmiştir.

Diğer yandan, Karalahna ve Cabernet Sauvignon şıralarında uçucu bileşenlerin büyük bölümünü 1-hekzanol bileşiğinin oluşturduğu görülmektedir. Karalahna şırasında soğuk maserasyon öncesinde 1048.46 µg/L olan 1-hekzanol konsantrasyonu, maserasyon sonunda 1883.12 µg/L'ye ulaşmıştır. Cabernet Sauvignon şırasında ise bu miktar 2721.79 µg/L'den 3381.43 µg/L'ye yükselmiştir. Benzer şekilde, maserasyon uygulanan Emir üzümü şıralarında altı karbonlu bu bileşiklerin daha yüksek konsantrasyonda bulunduğu Canbaş ve Cabaroğlu (2000) tarafından da ortaya konmuştur. Soğuk maserasyonla Teran

üzümlerinden elde edilen kırmızı şaraplarda da benzer sonuçlar bulunmuştur (Lukic vd., 2017).

Meyvemsi aromadan sorumlu ester bileşiklerinin de soğuk maserasyon işlemi sonrasında arttığı görülmektedir. Şıralarda belirlenen ester bileşiklerinin toplam konsantrasyonu Karalahna çeşidinde 77.9 µg/L'den 120.4 µg/L'ye, Cabernet Sauvignon çeşidinde ise 22.2 µg/L'den 119.9 µg/L'ye çıkmıştır. Görüldüğü gibi, maserasyon uygulamasıyla ester bileşikleri Karalahna çeşidinde 1.5 kat artarken, Cabernet Sauvignon şırasında 5.4 katlık bir artış göstermiştir.

Üzüm şıralarında tespit edilen ester bileşiklerinden en yüksek konsantrasyona sahip olan etil asetat olmuştur. Soğuk maserasyon uygulaması sonunda etil asetat konsantrasyonu Karalahna şırasında 1.2 katına çıkarken, Cabernet Sauvignon şırasında ise 6.9 katına ulaşmıştır. Bu artış, soğuk maserasyon işlemi süresince mayşe sıcaklığı her ne kadar fermentasyon için uygun olmasa da, mayaların faaliyetinden kaynaklanmış olabilir. Nitekim *Kloeckera apiculata* veya *Hanseniaspora uvarum* gibi maya türlerinin faaliyeti sonucu önemli miktarda etil asetatın açığa çıkabildiği bilinmektedir (Reynolds, 2010).

İki çeşide ait şıraların hekzanal ve (E) 2-hekzanal miktarlarının Karalahna şırasında artarken, Cabernet Sauvignon şırasında ise azaldığı saptanmıştır. 3-Hidroksi-2-bütanon, 3-metil bütanoik asit ve nonanal bileşikleri Karalahna şırasında belirlenirken, Cabernet Sauvignon şırasında tespit edilememiştir. Benzer şekilde; üzümün kabuğunda bulunan ve gül benzeri ya da sitrus aromalarıyla tanımlanan bir terpen bileşiği olan geraniol de Karalahna şırasında belirlenmiştir. Üzümün olgunlaşmasıyla birlikte geraniol konsantrasyonunun da arttığı, fermentasyon işlemiyle şaraba geçişinin kolaylaştığı bilinmektedir (Baron vd., 2017). Diğer yandan, hekzanoik asit ise Cabernet Sauvignon çeşidinde azalırken, Karalahna şıralarında belirleme sınırının altında bulunmuştur.

Çizelge 4. Soğuk maserasyonun şıraların uçucu bileşen kompozisyonu üzerine etkisi
 Table 4. Effect of cold maceration on volatile composition of musts

Uçucu bileşenler <i>Volatile compounds</i>	Aroma Tanımlayıcıları <i>Aroma descriptors</i>	Karalahna		Cabernet Sauvignon	
		Maserasyon öncesi <i>Before maceration</i>	Maserasyon sonrası <i>After maceration</i>	Maserasyon öncesi <i>Before maceration</i>	Maserasyon sonrası <i>After maceration</i>
Alkoller <i>Alcohols</i>					
3-Metil-1 butanol <i>3-Methyl-1 butanol</i>	-	41.60±5.28 ^a	91.59±24.89 ^a	TE	TE
2-Metilbütan-1-ol <i>2-Methylbutan-1-ol</i>	-	104.06±3.84 ^a	238.25±15.00 ^b	TE	TE
1-Pentanol <i>1-Pentanol</i>	Balsamik ¹ <i>Balsamic</i>	TE	TE	19.31±3.41 ^a	29.74±0.70 ^a
(Z) 2-Penten-1-ol <i>(Z) 2-Penten-1-ol</i>	-	TE	TE	17.52±2.31 ^a	21.74±0.67 ^a
(Z) 3-Hekzen-1-ol <i>(Z) 3-Hexen-1-ol</i>	-	109.74±0.21 ^a	118.49±2.71 ^a	136.28±1.72 ^a	88.12±1.72 ^b
2-Hekzen-1-ol <i>2-Hexen-1-ol</i>	Yeşil, çimen ² <i>Green, grass</i>	390.94±10.64 ^a	170.57±1.61 ^b	TE	TE
1-Hekzanol <i>1-Hexanol</i>	Yeşil, çimen ¹ <i>Green, grass</i>	1048.46±21.97 ^a	1883.12±0.92 ^b	2721.79±54.08 ^a	3381.43±38.14 ^a
2-Heptanol <i>2-Heptanol</i>	Portakal ¹ , meyvemsi ² <i>Orange, fruity</i>	23.71±0.43 ^a	32.50±0.35 ^b	TE	TE
1-Heptanol <i>1-Heptanol</i>	Tatlı ³ , limon ¹ , yağsı ⁴ <i>Sweet, lemon, oily</i>	29.09±0.68 ^a	161.49±2.64 ^b	4.77±0.16 ^a	25.28±1.38 ^b
1-Okten-3-ol <i>1-Octen-3-ol</i>	Mantar ¹ <i>Mushroom</i>	35.23±1.45 ^a	66.32±0.43 ^b	13.58±2.97 ^a	21.94±1.78 ^a
6-Metil-5-hepten-2-ol <i>6-Methyl-5-hepten-2-ol</i>	-	7.90±0.65 ^a	11.80±0.07 ^a	TE	TE
(s)-3-Etil-4- metilpentanol <i>(s)-3-Ethyl-4- methylpentanol</i>	-	TE	TE	63.89±18.84 ^a	114.96±6.16 ^a
Benzilalkol <i>Benzylalcohol</i>	Sitrus, tatlı ² <i>Citrus, sweet</i>	11.36±1.85 ^a	14.64±1.69 ^a	36.46±7.72 ^a	56.30±0.22 ^a
1-Oktanol <i>1-Octanol</i>	Sitrus, gül ³ <i>Citrus, rose</i>	TE	TE	10,95±2,42 ^a	40,38±1,02 ^b
Feniletılalkol <i>Phenylethylalcohol</i>	Gül, bal ¹ <i>Rose, honey</i>	177.42±26.01 ^a	205.28±15.28 ^a	29.76±13.33 ^a	36.86±2.38 ^a
(6Z)-Nonen-1-ol <i>(6Z)-Nonen-1-ol</i>	-	TE	TE	TE	80.14±14.40
1-Nonanol <i>1-Nonanol</i>	-	TE	TE	29.66±2.38 ^a	142.82±18.90 ^b
Esterler <i>Esters</i>					

Soğuk maserasyonun şıraların antosiyanin ve uçucu bileşenlerine etkisi

Çizelge 4. devam
Table 4. continued

Etilasetat <i>Ethylacetate</i>	Meyve ¹ , tatlı ³ <i>Fruit, sweet</i>	47.18±3.59 ^a	69.57±16.83 ^a	14.88±10.74 ^a	102.71±30.21 ^b
İzobütül asetat <i>Isobutyl acetate</i>	-	5.79±1.66 ^a	5.49±1.22 ^a	TE	TE
İzoamil asetat <i>Isoamyl acetate</i>	Muz ⁵ <i>Banana</i>	11.25±0.57 ^a	22.96±5.07 ^a	TE	TE
Etil hekzanoat <i>Ethyl hexanoate</i>	Elma kabuğu, meyvemsi ⁵ <i>Apple peel, fruity</i>	2.12±0.65 ^a	5.88±1.21 ^b	TE	TE
Hekzilasetat <i>Hexylacetate</i>	Armut ¹ , elma ⁴ <i>Pear, apple</i>	9.79±0.69 ^a	15.31±0.36 ^b	TE	5.52±0.42
2-Metiloktanoik asit metil ester <i>2-Methyloctanoic acid methyl ester</i>	-	TE	TE	2.69±0.99 ^a	3.19±0.22 ^a
Fenil etil asetat <i>Phenyl ethyl acetate</i>	-	1.79±0.20 ^a	1.23±0.25 ^a	TE	TE
Bütülbütanoat <i>Butylbutanoate</i>	-	TE	TE	4.65±1.97 ^a	8.57±1.35 ^a
Diğerleri <i>Others</i>					
3-Hidroksi-2-bütanon <i>3-Hydroxy-2-butanone</i>	-	12.72±1.88 ^a	9.00±2.71 ^a	TE	TE
Hekzanal <i>Hexanal</i>	-	45.13±7.76 ^a	80.23±16.74 ^a	18.86±7.24 ^a	13.91±2.30 ^a
(E) 2-Hekzenal <i>(E) 2-Hexenal</i>	-	43.47±5.10 ^a	53.28±10.24 ^a	14.62±1.19 ^a	10.92±1.74 ^a
Bütanoik asit, 3-metil <i>Butanoic acid, 3-methyl</i>	-	2.95±0.30 ^a	2.16±0.60 ^a	TE	TE
Hekzanoik asit <i>Hexanoic acid</i>	Peynir, ransit, yağsı ³ <i>Cheese, rancid, oily</i>	TE	TE	3.22±2.25 ^a	1.02±0.06 ^a
Nonanal <i>Nonanal</i>	Yağ, sitrus, yeşil ⁵ <i>Oil, citrus, green</i>	3.66±0.48 ^a	3.62±0.71 ^a	TE	TE
Geraniol <i>Geraniol</i>	Sitrus ⁴ <i>Citrus</i>	14.70±0.97 ^a	11.60±0.73 ^a	TE	TE

Sonuçlar ortalama ±standart hata biçiminde verilmiştir. Uçucu bileşen konsantrasyonları µg/L cinsinden verilmiştir. TE: Tespit edilemedi.

Her üzüm çeşidi için aynı satırda bulunan farklı harfler ortalamaların istatistiksel açıdan farklı olduğunu göstermektedir (P≤0.05).

Data are given as mean±standard error. Volatile compound concentrations are given as mg/L. TE: Not detected.

¹Soares vd. (2015), ²Tao ve Li (2009), ³Jiang vd. (2013), ⁴Cai vd. (2014), ⁵Wang vd. (2016).

Different letters in the same horizontal line for each grape variety display the significant differences (P≤0.05).

Kabuk maserasyonunun üzüm şırasının aroma bileşikleri üzerindeki etkilerinin araştırıldığı sınırlı sayıda çalışmanın genellikle beyaz üzüm çeşitlerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Örneğin, 15°C'de 12 saat süreyle uygulanan kabuk maserasyonunun Bornova Misket ve Narince beyaz üzüm şıralarının serbest aroma bileşenleri

üzerindeki etkilerinin incelendiği bir çalışmada yüksek alkollerin miktarı maserasyonla artarken, esterlerin miktarında önemli bir değişim gözlenmemiştir (Selli vd., 2003). Diğer bir çalışmada ise Emir üzümünden 15°C'de 7 saat süre ile maserasyon uygulaması sonrası elde edilen şıranın aroma maddeleri incelenmiş ve kontrol

örneğiyle kıyaslandığında maserasyonla elde edilen şıranın serbest ve bağlı aroma maddelerinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Maserasyon uygulaması sonucunda şıradaki serbest aroma maddelerinde %91.6, bağlı aroma maddelerinin toplam miktarında ise %20.3 düzeyinde artış gözlenmiştir. Araştırmacılar, maserasyon uygulamasıyla şırada bulunan yüksek alkollerin %46.6 oranında arttığını saptamışlardır (Canbaş ve Cabaroğlu, 2000).

SONUÇ

Karalahna ve Cabernet Sauvignon üzüm mayşelerine fermentasyon öncesi uygulanan soğuk maserasyon işlemi (7-8°C/4 gün) sonucunda, toplam antosiyanin ve fenolik madde yönünden daha zengin ve renk yoğunluğu yüksek şıralar elde edilmiştir. Şıralarda belirlenen Mv-3-Glu, Peo-3-Glu, Cy-3-Glu, Dp-3-Glu monomerik antosiyanin konsantrasyonları da maserasyon işlemi sonucu artış göstermiştir. Ayrıca, uygulanan soğuk maserasyon işlemi ile şıraların uçucu bileşen kompozisyonunda önemli değişimler meydana gelmiş ve alkoller ile özellikle asetat esterlerinde artışlar gözlenmiştir. Soğuk maserasyonla elde edilen şıraların meyvemsi, çiçeğimsi aromalarla karakterize edilen uçucu bileşenler yönünden daha zengin olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, soğuk maserasyon uygulaması ile üretilecek şarapların da yüksek antosiyanin içeriği ile renk stabilizasyonu açısından güçlü olması ve daha zengin aroma profili sergilemesi öngörülmektedir. Bu konuda elde ettiğimiz sonuçlar literatürle benzerlik göstermekle birlikte, üzüm çeşidine ve üretimi amaçlanan şaraba uygun olan sıcaklık ve sürenin optimizasyonu üzerine daha fazla araştırmaya ihtiyaç bulunmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen proje (114 O 431) sonuçlarının bir kısmından oluşmaktadır. Çalışma kapsamında kullanılan Cabernet Sauvignon üzümlerini ve tesis imkânı sağlayan Vinero Bağcılık (Eceabat, Çanakkale) ile Karalahna üzümlerini temin ettiğimiz Talay Şarapçılık (Bozcaada, Çanakkale)'a destekleri için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Aleixandre-Tudo, J.L., du Toit, W. (2018). Cold maceration application in red wine production and its effects on phenolic compounds: A review. *LWT -Food Sci. Technol.* 95, 200–208.
- Anlı, R.E. (2006). *Bağlar Güzeli Üzüm ve Üzüm Kültürü*. Yapı Kredi Kültür Sanat Yayıncılık Ticaret ve Sanayi A.Ş., İstanbul, Türkiye, 240 s.
- Baron, M., Prusova, B., Tomaskova, L., Kumsta, M., Sochor, J. (2017). Terpene content of wine from the aromatic grape variety 'İrsai Oliver' (*Vitis vinifera* L.) depends on maceration time. *Open Life Sci.* 12, 42–50.
- Bayram, M., Öztürk, B., Anlı, R.E. (2017). The effect of cold maceration on the phenolic composition of red wines. 40th World Congress of Vine and Wine. *BIO Web of Conferences* 9, 04006.
- Cai J., Zhu B.Q., Wang Y.H., Lan Y.B., Reeves M., Duan C.Q. (2014). Influence of pre-fermentation cold maceration treatment on aroma compounds of Cabernet Sauvignon wines fermented in different industrial scale fermenters. *Food Chem.* 154, 217–229.
- Canbaş, A., Cabaroğlu, T. (2000). Kabuk maserasyonunun beyaz emir üzümünden elde edilen şıranın aroma maddeleri bileşimine etkisi. *Turkish J. Agric. For.* 24, 191–198.
- Casassa, L. F., Bolcato, E. A., Sari, S. E. (2015). Chemical, chromatic, and sensory attributes of 6 red wines produced with prefermentative cold soak. *Food Chem.* 174, 110–118.
- Casassa, L. F., Sari, S. E. (2015). Sensory and chemical effects of two alternatives of prefermentative cold soak in Malbec wines during winemaking and bottle ageing. *Int. J. Food Sci. Technol.* 50(4), 1044–1055.
- De Santis, D., Frangipane, M.T. (2010). Effect of prefermentative cold maceration on the aroma and phenolic profiles of a Merlot red wine. *Ital. J. Food Sci.* 22, 47–53.
- Dıblan, S. (2013). Kalecik Karası üzümlerden (*Vitis Vinifera* L.) üretilen kırmızı üzüm suyunun çeşitli durultma yardımcı maddeleri ile durultulması ve durultmanın üzüm suyu rengi üzerine etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri

- Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye, 101 s.
- Fuleki, T., Francis, F.J. (1968). Quantative methods for analysis. 2. Determination of total anthocyanin and degradation index in cranberries. *J. Food Sci.* 33, 78–83.
- Gil-Muñoz, R., Moreno-Pérez, A., Vila-López, R., Fernández-Fernández, J. I., Martínez-Cutillas, A., Gómez-Plaza, E. (2009). Influence of low temperature prefermentative techniques on chromatic and phenolic characteristics of Syrah and Cabernet Sauvignon wines. *Eur. Food Res. Technol.* 228(5), 777–788.
- Giusti, M.M., Wrolstad, R.E. (2001). Unit F1.2. Anthocyanins. Characterization and Measurement with UV-visible Spectroscopy, In: *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, the USA, pp. 1–13.
- Gómez-Míguez, M., Gonzáles-Miret, M.L., Heredia, F.J. (2007). Evolution of colour and anthocyanin composition of Syrah wines elaborated with pre-fermentative cold maceration. *J. Food Eng.* 79, 271–278.
- González-Neves, G., Favre, G., Gil, G., Ferrer, M., Charamelo, D. (2015). Effect of cold prefermentative maceration on the color and composition of young red wines cv. Tannat. *J Food Sci. Technol.* 52(6), 3449–3457.
- González-Neves, G., Favre, G., Piccardo, D., Gil, G. (2016). Anthocyanin profile of young red wines of Tannat, Syrah and Merlot made using maceration enzymes and cold soak. *Int. J. Food Sci. Technol.* 51(1), 260–267.
- González-Neves, G., Gil, G., Barreiro, L., Favre, G. (2010). Pigment profile of red wines cv. Tannat made with alternative winemaking techniques. *J. Food Compos. Anal.* 23(5), 447–454.
- González-Neves, G., Gil, G., Favre, G., Baldi, C., Hernández, N., Traverso, S. (2013). Influence of winemaking procedure and grape variety on the colour and composition of young red wines. *South African J. Enol. Vitic.* 34, 138–146.
- Gordillo, B., López-Infante, M.I., Ramírez-Pérez, P., González-Miret, M.L. and Heredia, F.J. (2010). Influence of prefermentative cold maceration on the color and anthocyanic copigmentation of organic Tempranillo wines elaborated in a warm climate. *J. Agric. Food Chem.* 58, 6797–6803.
- Güven, S. (2008). *Şarap Üretimi ve Kalite Kontrolü*. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayın No: 74, Çanakkale, Türkiye, 316 s.
- Heredia, F. J., Escudero-Gilete, M. L., Hernanz, D., Gordillo, B., Meléndez-Martínez, A. J., Vicario, I. M., González-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 Chem.* 118(2), 377–383.
- Jackson, R.S. (2008). *Wine Science: Principles and Applications*, Third Edition. Elsevier, Canada, 789 p.
- Jiang B., Xi Z, Luo M., Zhang Z. (2013). Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China. *Food Res. Int.* 51, 482–489.
- Kelebek, H., Selli, S., Canbaş, A. (2010). Öküzgözü üzümlerinden kırmızı şarap üretiminde soğuk maserasyon uygulamasının antosiyaninler üzerine etkisi. *Tar. Bil. Der.* 16, 287–294.
- Lukic, I., Budic-Leto, I., Bubola, M., Damijanic, K., Staver, M. (2017). Pre-fermentative cold maceration, saignée, and various thermal treatments as options for modulating volatile aroma and phenol profiles of red wines. *Food Chem.* 224, 251–261.
- Molina, A.M., Swiegers, J.H., Varela, C., Pretorius, I.S., Agosin, E. (2007). Influence of wine fermentation temperature on the synthesis of yeast-derived volatile aroma compounds. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 77, 675–687.
- NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library. (2008). National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD. 20899.
- OIV (2018). Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis Volume 1, International Organisation of Vine and Wine, Paris, 520 p.

- Ortega-Heras, M., Pérez-Magariño, S., González-Sanjosé, M. L. (2012). Comparative study of the use of maceration enzymes and cold prefermentative maceration on phenolic and anthocyanic composition and colour of a Mencia red wine. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie-Food Sci. and Technol.* 48(1), 1–8.
- Ough, C.S. Amerine, M.A. (1988). *Methods for Analysis of Musts and Wines*. 2nd Edition, Wiley, New York, the USA, 400 p.
- Panprivech, S., Lerno, L.A., Brenneman, C.A., Block, D.E., Oberholster, A. (2015). Investigating the effect of cold soak duration on phenolic extraction during Cabernet Sauvignon fermentation. *Molecules* 20, 7974–7989.
- Reynolds, A.G. (2010). *Managing Wine Quality. Volume 2: Oenology and wine quality*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 651 p.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D. (2006a). *Handbook of Enology: The Microbiology of Wine and Vinifications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 497 p.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D. (2006b). *Handbook of Enology, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 441 p.
- Selli, S., Cabaroğlu, T., Canbaş, A., Erten, H., Nurgel, C. (2003). Effect of skin contact on the aroma composition of the musts of *Vitis vinifera* L., cv Muscat of Bornova and Narince grown in Turkey. *Food Chem.* 81, 341–347.
- Sincar, Ö. (2010). Kalecik Karası üzümünden kırmızı şarap üretiminde soğuk maserasyon uygulamasının aroma ve antosiyanin bileşikleri üzerine etkileri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana, Türkiye, 63 s.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 144–153.
- Singleton, V.L., Trousdale, E.K. (1992). Anthocyanin-tannin interaction explaining differences in polymeric phenols between white and red wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 43, 63–70.
- Soares R.D., Welke J.E., Nicolli K.P., Zanús M., Caramão E.B., Manfroi V., Zini C.A. (2015). Monitoring the evolution of volatile compounds using gas chromatography during the stages of production of Moscatel sparkling wine. *Food Chem.* 183, 291–304.
- Şener, H., Kalkan Yıldırım, H. (2012). Influence of different maceration time and temperatures on total phenols, colour and sensory properties of Cabernet Sauvignon wines. *Food Sci. Technol. Int.* 19, 523–533.
- Tao Y.S., Li H. (2009). Active volatiles of Cabernet Sauvignon wine from Changli County. *Health* 3, 176–182.
- Varela, C., Siebert, T., Cozzolino, D., Rose, L., McLean, H., Henschke, P.A. (2009). Discovering a chemical basis for differentiating wines made by fermentation with “wild” indigenous and inoculated yeasts: Role of yeast volatile compounds. *Aust. J. Grape Wine Res.* 15, 238–248.
- Wang J., Capone D. L., Wilkinson K. L., Jeffery D.W. (2016). Chemical and sensory profiles of rosé wines from Australia. *Food Chem.* 196, 682–693.
- Wiley Registry of Mass Spectral Data (2005). 7th Edition (Fred. W. McLafferty). ISBN: 978-0471473251.