

ÜLKEMİZDE ÜRETİLEN ÖNEMLİ YERLİ VE YABANCI ŞARAPLIK ÜZÜM ÇEŞİTLERİNİN ŞEKER VE ORGANİK ASİT İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ*

Determination of The Sugar and Organic acid Composition in important Native and International Wine Grapes Produced in Turkey

Hatice Funda ŞAN
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Turgut CABAROĞLU
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, 2015 bağbozumu yılında ülkemiz koşullarında şaraplık kaliteleri ile ön plana çıkmış 9 beyaz ve 15 siyah üzüm çeşidinin genel bileşimleri, şeker ve organik asitlerinin dağılımları ve konsantrasyonları araştırılmıştır. Üzümlerin şeker ve organik asit içerikleri HPLC ile belirlenmiş ve kullanılan metod valide edilmiştir.

Yerli ve yabancı beyaz şaraplık çeşitlerde (Yerli: Narince, Emir, Sultaniye, Dökülgen, Bornova Misketi; Yabancı: Chardonnay, Clairette, Semillion, Sauvignon Blanc) SÇKM 19.4-28.2 briks, toplam asit miktarlarının 2.90-5.70 g/L (tartarik asit cinsinden), pH 3.17-4.31, glikoz 100.97-138.47 g/L, fruktoz 101.04-137.28 g/L, sakkaroz 0.08-0.48 g/L, toplam şeker 202.3-276.2 g/L, tartarik asit 3.16-6.06 g/L, malik asit 1.32-2.76, sitrik asit 0.096-0.452 g/L arasında bulunmuştur. Yerli ve yabancı şaraplık siyah çeşitlerde (Yerli: Kalecik Karası, Çal Karası, Adakarası, Öküzgözü, Boğazkere, Papazkarası, Kösetepek; Yabancı: Merlot, Tempranillo, Gamay, Montepulciano, Cabernet Sauvignon, Shiraz, Cabernet Franch, Cinsault) SÇKM 19.0-28.2 briks, toplam asit miktarlarının 3.49-7.61 g/L (tartarik asit cinsinden), pH 3.17-4.37, glikoz 86.92-145.34 g/L, fruktoz 80.48-143.92 g/L, sakkaroz 0.03-0.91 g/L, toplam şeker 167.9-288.6 g/L, tartarik asit 3.02-5.52 g/L, malik asit 1.51-2.87, sitrik asit 0.045-0.218 g/L arasında değişmiştir.

Ülkemiz şaraplık üzüm çeşitlerinde asit miktarlarının beklenen değerlerden biraz düşük olduğu ve bu nedenle bağbozumu zamanına dikkat edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Üzüm, Şeker, Organik Asit, HPLC

ABSTRACT

In this study, concentration and distribution of sugars and organic acids were investigated in 9 white and 15 black wine grapes in 2015 vintage time which come to the fore with the wine quality in Turkey. The content of sugar and organic acids in grapes were determined by HPLC and the used method was validated.

In the native and international white wine grapes (Native: Narince, Emir, Sultaniye, Dökülgen, Bornova Misketi; International: Chardonnay, Clairette, Semillion, Sauvignon Blanc) Soluble dry matter between 19.4-28.2 brix, total

* Aynı başlıklı Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

acidity values 2.90-5.70 (as tartaric acid), pH 3.17-4.31, glucose 100.97-138.47 g/L, fructose 101.04-137.28 g/L, sucrose 0.08-0.48 g/L, total sugar 202.3-276.2 g/L, tartaric acid 3.16-6.06 g/L, malic acid 1.32-2.76 g/L, citric acid 0.096-0.452 g/L were founded. In the native and international red wine grapes (Native: Kalecik Karası, Çal Karası, Adakarası, Öküzgözü, Boğazkere, Papazkarası, Kösetevik; International: Merlot, Tempranillo, Gamay, Montepulciano, Cabernet Sauvignon, Syrah, Cabernet Franch, Cinsault) Soluble dry matter between 19.0-28.2 brix, total acidity values 3.49-7.61 (as tartaric acid), pH 3.17-4.37, glucose 86.92-145.34 g/L, fructose 80.48-143.92 g/L, sucrose 0.03-0.91 g/L, total sugar 167.9-288.6 g/L, tartaric acid 3.02-5.52 g/L, malic acid 1.51-2.87 g/L, citric acid 0.045-0.218 g/L were changed.

Total acidity level of wine grapes produced in Turkey was lower than the values indicated in the literature. For this reason in Turkey special care could be given for vintage time.

Key Words : Grape, Sugar, Organic Acid, HPLC

Giriş

Kaliteli şarap, kaliteli üzümünden elde edilir. Şarabın hammaddesi olan üzümün bileşimi; çeşide, yetiştirme yılına, yetiştirme bölgesine; yetiştirme bölgesinin toprak, iklim koşulları vb. faktörlerden etkilenerek değişim göstermektedir (Ekşi, 1989). İklim; şarap yapımında kullanılacak olan üzümün yetiştirileceği bölgelerde, yıllık ortalama sıcaklığın 14-15°C, yaz aylarında ise 19°C'nin üzerinde, yıllık yağış ortalamasının 650-700 mm civarında olması gerekmektedir. Toprak yapısı; çakıllı, kumlu ve balçık zeminler; sıcaklığı tutup, olgunlaşmayı hızlandırdıklarından, şaraplık üzüm yetiştirilmesine elverişlidir. Güneş ışıklarını dik alan eğimli araziler, üzüm yetiştirilmesi için daha uygun kabul edilmektedir (Boulton ve ark., 1996).

İklim ve toprak yapısı üzümün bileşimini, üzümün bileşimi de ürün kalitesini belirler. Üzümün bileşiminde bulunan organik asitler şekerlerle birlikte ürüne özgü karakteristik tat ve kokunun oluşumuna katkıda bulunurlar. Ayrıca organik asit içeriklerine bakılarak, üzümün olgunlaşma düzeyi, hasat zamanı, mikrobiyel bozulma düzeyi saptanabilmektedir (Fuleki ve ark., 1993).

Ülkemizde yaklaşık 1200 üzüm çeşidi bulunmakta, bu üzümler kurutmalık, sofralık ve şıralık/şaraplık olarak değerlendirilmektedir. Şaraplık üzüm çeşidi olarak ticari değeri olan ve kaliteleri ile ön plana çıkmış 30 civarında üzüm çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan Öküzgözü, Boğazkere, Kalecik Karası, Çal Karası, Papazkarası, Kösetevik, Adakarası Türkiye'de yetiştirilen yerli kaliteli siyah; Emir, Narince, Bornova Misketi, Sultaniye, Dökülgen de kaliteli yerli şaraplık beyaz üzüm çeşitlerindendir. Ülkemizde yetiştirilen kırmızı şaraplık yabancı siyah üzüm çeşitlerine örnek olarak; Cabernet Sauvignon, Merlot, Syrah, Cabernet Franc, Cinsaut, Gamay, Montepulciano, Merlot, Tempranillo; beyaz şaraplık yabancı üzüm çeşitlerine örnek olarak ise; Chardonnay, Clairette, Semillion, Sauvignon Blanc verilebilir.

Ülkemizde üretilen şaraplık üzüm çeşitleri üzerine bugüne kadar yapılan çalışmalarda genel olarak yalnızca üzümlerin toplam şeker ve toplam asit (titrasyon

asitliği) miktarlarına bakılmış ancak gerek şekerlerin gerekse organik asitlerin içeriklerine yönelik detaylı bir çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde üretilen kalite şaraplık özellikleriyle ön plana çıkmış yerli ve yabancı üzüm çeşitlerindeki şekerlerin ve organik asitlerin dağılımı ve miktarlarını belirlemektir.

Materyal ve Metot

Materyal

Bu çalışmada, 2015 bağbozumu yılında, ülkemizde yetiştirilen ve şaraplık kaliteleri ile ön plana çıkmış 5 adet yerli (Bornova Misketi, Dökülgen, Emir, Narince ve Sultaniye), 4 adet yabancı (Chardonnay, Clairette, sauvignon Blanc ve Semillion) beyaz üzüm çeşidi ile 7 adet yerli (Adakarası, Boğazkere, Çal Karası, Kalecik Karası, Kösetevek, Öküzgözü ve Papazkarası), 8 adet yabancı (Cabernet Franch, Cabernet Sauvignon, Cinsault, Gamay, Merlot, Montepulciano, Shiraz ve Tempranillo) siyah üzüm çeşidi kullanılmıştır.

Metot

Üzümlerde şeker ve organik asitlerin analizleri için her bir çeşit ezilmiş ve elde edilen şıradan 100 mL örnek alınmıştır. Şıra önce kaba filtre, sonra 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilerek süzülmüştür. Daha sonra elde edilen şıra 1:10 oranında ultra saf su ile seyreltilmiş ve doğrudan Shimadzu LC-20AD model, SPD-20A UV dedektörü ile ve RID 10A refraktif indeks dedektörü ile HPLC cihazına enjekte edilerek organik asit ve şeker miktarları belirlenmiştir. Taşıyıcı faz olarak 5 mM'lık sülfürik asit çözeltisi kullanılmış ve akış hızı 0.6 ml/dakika olarak ayarlanmıştır. Örneklerdeki şeker konsantrasyonlarının belirlenmesinde dış standart yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla glikoz ve fruktoz (Sigma&Aldrich) standartlarından 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp, HPLC analizleri yapılmış ve elde edilen verilere doğrusal regresyon analizi uygulanarak, eğriyi tanımlayan eşitlik hesaplanmıştır. Bu eşitlik kullanılarak üzüm şıralarındaki şeker miktarları belirlenmiştir. Organik asit konsantrasyonları da aynı yöntemle, tartarik, malik ve sitrik asit standartları kullanmak suretiyle saptanmıştır.

HPLC Koşulları

Şeker ve organik asit miktarının belirlenmesi ve tanımlanması "Shimadzu" marka HPLC kullanılmıştır.

Şeker miktarının belirlenmesinde "Shimadzu" marka refraktif indeks dedektörlü (RID) HPLC kullanılmıştır. Şekerlerin ayrımı Biorad marka karbonhidrat kolonu (300 x 7.8 mm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaza enjekte edilen örnek miktarı 20 µL'dir. Taşıyıcı faz akış hızı 0.6mL/dk'dır.

Organik asit miktarının belirlenmesinde "Shimadzu" marka Ultra Viole dedektörlü (UV) HPLC kullanılmıştır. Dedektörün dalga boyu 210 nm'dir. Organik asitlerin ayrımı Biorad marka karbonhidrat kolonu (300 x 7.8 mm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaza enjekte edilen örnek miktarı 20 µL'dir. Taşıyıcı faz akış hızı 0.6mL/dk'dır. Kullanılan HPLC koşulları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. HPLC koşulları

Kolon	Biorad HPX-87H (300x7.8mm)
Taşıyıcı faz	5 mM'lık sülfürik asit çözeltisi
Akış Hızı (mL/dak.)	0.6 mL/dak.
Numune hacmi (µL)	20 µL
Sıcaklık (°C)	50°C
Dedektör	RID 10A
	SPD-20A UV (210nm)

Geri Kazanım

Geri kazanma işlemi glikoz, fruktoz, sakkaroz, arabinoz, tartarik asit, malik asit ve sitrik asit analizinde kullanılacak yöntemin güvenilirliği, uygunluğu ve % kaçının geri elde edileceğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu bağlamda üzüm şırası örneklerinden tanık örneği alınmak üzere örnek alınmış ve buna belirli miktarda analitik saflıkta glikoz, fruktoz, sakkaroz, arabinoz, tartarik asit, malik asit ve sitrik asit ilave edilmiş ve analizlerde kullanılan yönteminin aynısı uygulanarak HPLC'de ölçümler alınmıştır. HPLC'den elde edilen sonuçlar ile ilave edilen standart miktarları arasında hesaplama yapılarak geri kazanım yüzdesi belirlenmiştir. Çizelge 2'de üzüm şırası örneklerinden elde edilen geri kazanım sonuçları verilmiştir.

Çizelge 2 Geri kazanım verileri

	Üzüm şırası (g/L)	İlave edilen miktar (g/L)	Hesaplanan Değer (g/L)	Okunan Değer (g/L)	Geri kazanım (%)
Glikoz	111.26	20.0	131.26	139.14	106.0
Fruktoz	104.54	20.0	124.54	122.92	98.7
Sakkaroz	0.24	2.0	2.24	2.22	99.2
Arabinoz	-	0.2	0.2	0.202	101.0
Tartarik asit	6.99	10.0	16.99	17.33	102.0
Malik asit	5.81	5.0	10.81	10.73	99.3
Sitrik asit	0.152	1.0	1.152	1.147	99.6

Tayin Limiti (LOD) ve Ölçüm Limiti (LOQ)

HPLC analizinde tayin limiti örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktardır. Ölçüm limiti ise kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük konsantrasyondur. Kromatografik analizlerde tayin limiti sinyal/gürültü oranının 3 katı, ölçüm limiti ise sinyal/gürültü oranının 10 katı olarak ifade edilir (Yılmaztekin ve Cabaroğlu, 2011).

Validasyon Parametreleri

Uygulanan yöntemin validasyon parametreleri Çizelge 3'te özetlenmiştir.

Çizelge 3 Validasyon parametreleri

Parametreler	Glikoz	Frukt oz	Sakkar oz	Arabin oz	Tartar ik asit	Malik asit	Sitrik asit
Ölçüm Aralığı	1.25	1.25	0.125	0.0125	0.05	0.025	0.005
(g/L)	20.0	20.0	2.0	0.20	0.75	0.375	0.075
Geri Kazanım	106.0	98.7	99.2	101.0	102.0	99.3	99.6
r²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998
Tayin Limiti	0.002	0.002	0.00335	0.0023	0.0025	0.002	0.002
(LOD)(mg/100 mL)	37	39		8	4	95	40
Ölçüm Limiti	0.007	0.007	0.01116	0.0079	0.0085	0.009	0.008
(LOQ)(mg/100 mL)	90	98		3		8	0
Alıkonma	11.38	12.39	9.724	13.270	10.899	11.99	9.895
Zamanı (dk.)	6	9				7	

Araştırma Bulguları**Beyaz Şaraplık Yerli ve Yabancı Üzüm Şıralarının Bileşimi**

Beyaz çeşitlerin SÇKM miktarları yerli çeşitlerde 19.40 ile 25.60 briks, yabancı çeşitlerde 21.00 ile 28.20 briks arasında değişmiştir. Yerli çeşitlerde en yüksek SÇKM değeri Emir üzümünde, en düşük ise Dökülgen üzüm çeşidinde; yabancı çeşitlerde ise en yüksek Chardonnay, en düşük ise Clairette üzüm çeşidinde bulunmuştur. Genel olarak ise incelenen 9 üzüm çeşidinde SÇKM miktarı 19.40 ile 28.20 briks arasında değişmiştir.

Beyaz çeşitlerin pH değeri yerli çeşitlerde 3.17 ile 4.31 arasında, yabancı çeşitlerde 3.43 ile 4.11 arasında değişmiştir. Yerli çeşitlerde en yüksek pH değeri Dökülden üzümünde, en düşük ise Narince üzüm çeşidinde; yabancı çeşitlerde ise

en yüksek Semillion, en düşük ise Chardonnay üzüm çeşidinde bulunmuştur. Genel olarak ise incelenen 9 üzüm çeşidinde pH değeri 3.17 ile 4.31 briks arasında değişmiştir.

Beyaz çeşitlerin tartarik asit cinsinden toplam asitlik değerleri yerli çeşitlerde 2.90 ile 5.66 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 3.42 ile 5.70 g/L arasında değişmiştir. Yerli çeşitlerde en yüksek tartarik asit cinsinden toplam asitlik değeri Narince üzümünde, en düşük ise Dökülgen üzüm çeşidinde; yabancı çeşitlerde ise en yüksek Chardonnay, en düşük ise Semillion üzüm çeşidinde bulunmuştur. Genel olarak ise incelenen 9 üzüm çeşidinde tartarik asit cinsinden toplam asitlik değeri 2.90 ile 5.70 g/L arasında değişmiştir.

Beyaz çeşitlerin şeker bileşiminde glikoz değeri yerli çeşitlerde 100.97 ile 127.40 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 107.39 ile 138.47 g/L arasında; fruktoz değerleri yerli çeşitlerde 101.04 ile 136.17 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 119.64 ile 137.28 g/L arasında; sakkaroz değerleri yerli çeşitlerde 0.06 ile 0.47 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 0.19 ile 0.48 g/L arasında değişmiştir. Beyaz çeşitlerin şeker bileşiminde toplam şeker değerleri yerli çeşitlerde 202.3 ile 259.2 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 227.2 ile 276.2 g/L arasında değişmiştir. Beyaz çeşitlerin şeker bileşiminde glikoz/fruktoz oranı yerli çeşitlerde 0.90 ile 1.02 arasında, yabancı çeşitlerde 0.90 ile 1.01 arasında değişmiştir.

Beyaz çeşitlerin organik asit bileşiminde tartarik asit miktarları yerli çeşitlerde 3.16 ile 6.06 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 4.51 ile 6.06 g/L arasında; malik asit miktarları yerli çeşitlerde 1.32 ile 2.76 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 1.77 ile 2.37 g/L arasında; sitrik asit miktarları yerli çeşitlerde 0.096 ile 0.452 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 0.106 ile 0.167 g/L arasında değişmiştir.

Kırmızı Şaraplık Yerli ve Yabancı Siyah Üzüm Şıralarının Bileşimi

Siyah çeşitlerin SÇKM miktarları yerli çeşitlerde 19.00 ile 28.00 briks, yabancı çeşitlerde 19.80 ile 28.00 briks arasında değişmiştir.

Siyah çeşitlerin pH değeri yerli çeşitlerde 3.17 ile 4.03 arasında, yabancı çeşitlerde 3.20 ile 4.37 arasında değişmiştir.

Siyah çeşitlerin tartarik asit cinsinden toplam asitlik değerleri yerli çeşitlerde 3.72 ile 7.57, yabancı çeşitlerde 3.49 ile 7.61 arasında değişmiştir.

Siyah çeşitlerin şeker bileşiminde glikoz miktarları yerli çeşitlerde 86.92 ile 145.34 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 94.08 ile 144.77 g/L arasında; fruktoz miktarları yerli çeşitlerde 80.48 ile 142.30 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 104.21 ile 143.92 g/L arasında; sakkaroz miktarları yerli çeşitlerde 0.03 ile 0.91 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 0.02 ile 0.61 g/L arasında değişmiştir.

Siyah çeşitlerin şeker bileşiminde toplam şeker miktarları yerli çeşitlerde 167.9 ile 288.6 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 198.4 ile 289.3 g/L arasında değişmiştir.

Siyah çeşitlerin şeker bileşiminde glikoz/fruktoz oranı yerli çeşitlerde 0.91 ile 1.07 arasında, yabancı çeşitlerde 0.80 ile 1.04 arasında değişmiştir.

Siyah çeşitlerin organik asit bileşiminde tartarik asit miktarları yerli çeşitlerde 3.02 ile 5.52 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 4.56 ile 5.35 g/L arasında;

malik asit miktarları yerli çeşitlerde 1.81 ile 2.87 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 1.51 ile 2.82 g/L arasında; sitrik asit miktarları yerli çeşitlerde 0.045 ile 0.194 g/L arasında, yabancı çeşitlerde 0.088 ile 0.218 g/L arasında değişmiştir.

Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmada ülkemiz koşullarında ticari ve şaraplık kaliteleri ile ön plana çıkmış 9 beyaz ve 15 siyah üzüm çeşidinin SÇKM, pH, toplam asitlik değerleri, şeker ve organik asitlerinin dağılımı ve konsantrasyonları araştırılmıştır. Üzümlerin şeker ve organik asit içerikleri HPLC ile belirlenmiş ve kullanılan metod valide edilmiştir. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar, aşağıda özetlenmiştir.

Genel olarak ülkemizde üretilen yerli ve yabancı siyah şaraplık çeşitlerin bileşimi dikkate alındığında SÇKM değerlerinin 19.0-28.2 briks, toplam asit miktarlarının 3.49-7.61 g/L, pH değerlerinin 3.17-4.37, toplam şeker miktarlarının 167.9-288.6 g/L arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bulunan bu değerler kalite kırmızı şaraplık siyah üzümlerde istenen ve önerilen bileşim olan 20.5-23.5 briks, 6.5-7.5 g/L toplam asit (tartarik asit cinsinden) ve 3.2-3.4 pH aralığı ile (Boulton ve ark., 1996) karşılaştırıldığında beyaz çeşitlerde olduğu gibi siyah çeşitlerde de toplam asit miktarlarının düşük, pH değerlerinin ise yüksek olduğu, toplam şeker miktarlarının ise nispeten yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ülkemizde üretilen şaraplık yerli ve yabancı beyaz ve siyah üzüm çeşitleri bileşim olarak incelendiğinde özellikle toplam asit miktarlarının bazı çeşitlerde beklenenden düşük olduğu görülmüştür. Bu durum ülkemiz iklim koşullarından kaynaklanmaktadır. Bu dezavantajın giderilmesi için bağlarda mutlaka olgunluk takibi yapılmalı ve özellikle beyaz şaraplık üzümlerde olgunluktan biraz önce, asitlik belirgin iken bağbozumu yapılmalıdır.

Bu çalışma ile ülkemizde üretilen yerli ve yabancı şaraplık üzüm çeşitlerinin genel bileşimleri, şeker ve organik asit miktarları tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda dikkati çeken en önemli bulgu bazı çeşitlerde asit değerlerinin kalite şarap için beklenenden düşük olmasıdır. Gelecekte küresel ısınmayla birlikte ülkemiz koşullarında ortalama sıcaklıkların daha da artacağı öngörülerek özellikle yerel çeşitler üzerinde klon çalışmaları yapılarak kuraklığa dayanıklı genotiplerin adaptasyonunda yarar vardır.

Kaynaklar

- BOULTON, R.B., SINGLETON, V.L., BISSON, L.F., KUNKEE, R.E., 1996. Principles and Practices of Winemaking, Chapman&Hall., New York, 604s.
- EKŞİ, A., 1989. Gıdalarda kimyasal bileşim değişimleri ve kontrolü. Birinci Uluslar Arası Gıda Sempozyumu, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, 89-96s., Bursa.
- FULEKI, T., PELAYO, E. and PALABAY, R. 1993. Carboxylic Acid Composition of Authentic Varietal and Commercial Grape Juices. Journal of AOAC International, 76(3), 591-600.

YILMAZTEKİN., M., CABAROĞLU., T. 2011. Confirmatory Method for the Determination of Volatile Congeners and Methanol in Turkish Raki According to European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: Single-Laboratory Validation. Journal of AOAC International, 94(2): 611-617.