



**FERMANTASYON AŞAMASINDA MEŞE YONGASI İLAVESİNİN ÜZÜM
SİRKESİNİN FENOLİK BİLEŞİK PROFİLİNE KATKISI**

MUSTAFA KAYAOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
Doç. Dr. Mustafa BAYRAM
Ağustos - 2021
Her hakkı saklıdır**

**T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FERMANTASYON AŞAMASINDA MEŞE YONGASI İLAVESİNİN
ÜZÜM SİRKESİNİN FENOLİK BİLEŞİK PROFİLİNE KATKISI**

MUSTAFA KAYAOĞLU

**TOKAT
Ağustos - 2021**

Her hakkı saklıdır

Mustafa KAYAOĞLU tarafından hazırlanan “Fermantasyon Aşamasında Meşe Yongası İlavesinin Üzüm Sirkesinin Fenolik Bileşik Profiline Katkısı” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20 AĞUSTOS 2021 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI’ndaYÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Mustafa BAYRAM
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

.....

Üye
Doç. Dr. Cemal KAYA
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

.....

Üye
Doç. Dr. Özlem AYTEKİN
Sağlık Bilimleri Üniversitesi

.....

ONAY

.....

Prof. Dr. Mehmet GÜNEŞ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü
---/---/20--

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

MUSTAFA KAYAOĞLU

20 Ağustos 2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FERMANTASYON AŞAMASINDA MEŞE YONGASI İLAVESİNİN ÜZÜM SİRKESİNİN FENOLİK BİLEŞİK PROFİLİNE KATKISI

MUSTAFA KAYAOĞLU

**TOKATGAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM
ENSTİTÜSÜ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. MUSTAFA BAYRAM)

Sirke bileşiminde doğal olarak bulunan fenolik bileşiklerin insan sağlığı üzerinde birçok olumlu etkileri bulunmaktadır. Bu çalışmada fermantasyon aşamasında farklı miktarlarda meşe yongası ilavesinin üzüm sirkesinin bazı fizikokimyasal özellikleri, antioksidan kapasite, toplam fenolik bileşik ve bireysel fenolik bileşikleri üzerine olan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Alkol fermantasyonu tamamlanan örnekler 0, 5, 10, 15, 20 g/L miktarında meşe yongası ilave edilerek asetik asit fermantasyonu gerçekleştirilmiştir. Sirke örneklerinde, meşe yongası miktarındaki artışa paralel olarak fenolik madde miktarının (1328.96-1782.29 mg GAE/L) ve ABTS ve DPPH yöntemiyle belirlenen antioksidan aktivitenin arttığı (1753.50-3258.50 mgTE/L ve 199.17-727.78 mg TE/L) belirlenmiştir. Bu çalışma asertifikasyon aşamasında meşe yongası kullanımının zamandan tasarruf sağlayarak, meşe fıçılarda yapılan olgunlaştırma işlemine alternatif olabileceğini göstermiştir.

2021, 57 SAYFA

ANAHTAR KELİMELER: Sirke, Meşe yongası, Fenolik bileşikler, Fermantasyon

ABSTRACT

MASTER THESIS

EFFECTS OF OAK CHIPS ADDITION ON THE PHENOLIC COMPOSITION OF GRAPE VINEGAR IN FERMENTATION PROCESS

MUSTAFA KAYAOĞLU

**TOKAT GAZİOSMANPAŞA UNIVERSITY
GRADUATE EDUCATION INSTITUTE**

DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. MUSTAFA BAYRAM)

Raw material originated phenolic compounds in vinegar composition have many positive effects on human health. In this research, it was aimed to investigate the effect of adding different amounts of oak chips during the fermentation stage on some physicochemical properties, antioxidant capacity, total phenolic compounds and individual phenolic compounds of grape vinegar. Acetic acid fermentation was carried out by adding oak chips in the amount of 0, 5, 10, 15, 20 g/L to the samples whose alcohol fermentation was completed. In the vinegar samples, it was determined that the amount of phenolic substance increased in parallel with the increase in the amount of oak chips (1328.96-1782.29 mg GAE/L). In vinegar samples, it was determined that the amount of phenolic substance (1328.96-1782.29 mg GAE/L), antioxidant activity determined by ABTS and DPPH method (1753.50-3258.50 mgTE/L and 199.17-727.78 mg TE/L) increased in parallel with the increase in the amount of oak chips. In vinegar samples, it was determined that the amount of phenolic substance (1328.96-1782.29 mg GAE/L), antioxidant activity determined by ABTS and DPPH method (1753.50-3258.50 mgTE/L and 199.17-727.78 mg TE/L) increased in parallel with the increase in the amount of oak chips. This study has shown that the use of oak chips in the acetification stage can save time and can be an alternative to the maturation process using oak barrels.

2021, 57 PAGE

KEYWORDS: Vinegar, Oak chips, Phenolic compounds, Fermentation

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi ve katkılarıyla beni yönlendiren akademik çalışma disiplini adaptasyonumu hızlandıran ve her konuda yardımını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Mustafa BAYRAM' a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince ihtiyaç duyduğumuz Syrah üzümlerinin temininde desteğini esirgemeyen Dimes A. Ş.'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan değerli hocam Doç. Dr. Cemal KAYA' ya teşekkür ederim.

Üretim ve analiz sürecinde bilgi ve tecrübeleriyle desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Semra Topuz hanımefendiye teşekkür ederim.

Tüm bu çalışmalar boyunca beni büyük bir özveri ile destekleyen ve her zaman yanımda olan sevgili eşim ve aileme gönülden teşekkür ederim.

MUSTAFA KAYAOĞLU

20 Ağustos 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Sirkenin Tarihçesi.....	3
2.2. Dünyada ve Türkiye’de Sirke Üretimi.....	3
2.3. Sirkenin Sağlık Üzerine Etkileri.....	6
2.4. Sirke Üretiminde Ahşap Kullanımı.....	7
2.5. Meşe Odunu.....	8
2.5.1. Meşe odununun bileşimi.....	8
2.5.2. Meşe odununda bulunan fenolik bileşikler.....	8
2.6. Sirke Üretiminde Ahşap Kullanımı.....	11
2.7. Sirke Üretiminde Meşe Yongası Kullanımı.....	13
2.7.1. Meşe yongası üretimi	13
2.7.2. Meşe yongasının sirkenin fenolik bileşik profiline etkisi.....	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Kimyasal materyal.....	15
3.1.2. Kullanılan alet ekipmanlar	15
3.2. Yöntem.....	15
3.2.1. Kırmızı şarap üretimi.....	15
3.2.2. Sirke üretimi	16
3.2.3. Toplam kuru madde tayini.....	18
3.2.4. Kül tayini	18
3.2.5. Yoğunluk tayini	18
3.2.6. Alkol tayini.....	18
3.2.8. Toplam asitlik tayini.....	18
3.2.9. Uçmayan asit tayini	18
3.2.10. Uçar asit tayini.....	19
3.2.11. Renk tayini.....	19

3.2.12. Toplam fenolik madde miktarı	19
3.2.13. Antioksidan aktivite.....	19
3.2.14 Bireysel fenolik bileşik analizi	20
3.2.15. İstatistiksel analiz	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	22
4.1. Şarabın Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	22
4.2. Asetik Asit Fermantasyonunun İzlenmesi	22
4.3. Sirke Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	23
4.4. Toplam Fenolik Madde Miktarı.....	27
4.5. Antioksidan Kapasite	30
4.6. Bireysel Fenolik Bileşikler.....	32
5. SONUÇ	39
6. KAYNAKLAR	41
7. EKLER.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
±	Artı veya eksi
ABTS	2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) diamonyum tuzu
°C	Santigrat derece
C-C	Karbon bağı
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glikoz
C ₂ H ₅ OH	Etil alkol
CO ₂	Karbondioksit
CH ₃ COOH	Asetik asit
DPPH	2,2 difenil-1-pikrilhidrazil
H ₂ O	Su
NaOH	Sodyum hidroksit
O ₂	Oksijen
β	Beta

Kısaltmalar	Açıklama
AAE	Asetik Asit Eşdeğeri
CE	Kateşin Eşdeğeri
dk	Dakika
EN	Avrupa Standartları
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
GAE	Gallik Asit Eşdeğeri
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi
g	Gram
mg	Miligram
µg	Mikrogram
L	Litre
mL	Mililitre
µL	Mikrolitre

mM	Milimolar
μm	Mikrometre
N	Normalite
nm	Nanometre
pH	Power of Hydrogen
K	Kontrol örneği Sirke
SM5	5 g/L Meşe Yongası İlave Edilmiş Sirke
SM10	10 g/L Meşe Yongası İlave Edilmiş Sirke
SM15	15 g/L Meşe Yongası İlave Edilmiş Sirke
SM20	20 g/L Meşe Yongası İlave Edilmiş Sirke
SPSS	Sosyal Bilimler için İstatistik Programı
TE	Troloks Eşdeğeri
TS	Türk Standartları
yy	Yüzyıl

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. Sirke üretim akım şeması	17
Şekil 4.1. Asetik asit fermantasyon sürecinde toplam asit miktarı ve pH grafiği	23



ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Dünyanın değişik ülkelerinde farklı hammaddelerden üretilen bazı sirke çeşitleri (Şengün ve Kılıç, 2019)	4
Çizelge 2.2. Dünyada sirke ihracatında ilk 20 ülkenin ihracat ve üretim miktarları (Anonim, 2015; Anonim, 2017).....	5
Çizelge 2.3. Türkiye’de üretilen üzüm, sirke ve asetik asitten elde edilen sirke ikameleri (Anonim, 2021b, Anonim, 2021c)	6
Çizelge 2.4. Sirkenin sağlık üzerine etkileri	7
Çizelge 2.5. Meşe tahta dokusunda bulunan uçucu fenoller (Zhang ve ark., 2015).....	9
Çizelge 2.6. Meşe tahta dokusunda bulunan fenolik asitler ve aldehitler (Zhang ark., 2015).....	9
Çizelge 3.1. LC-MS/MS koşulları	21
Çizelge 3.2. LC-MS/MS gradient sistem çözücü konsantrasyonu	21
Çizelge 4.1. Şarabın bazı fizikokimyasal özellikleri	22
Çizelge 4.2. Sirke örneklerinin genel özellikleri	24
Çizelge 4.3. Şarap ve sirke örneklerinin renk değerleri.....	25
Çizelge 4.4. Sirke örneklerinde toplam asitlik, uçmayan asit, uçar asit değerleri (g AAE/L)	27
Çizelge 4.5. Şarap ve sirke örneklerinin toplam fenolik madde miktarları	28
Çizelge 4.6. Şarap ve sirke örneklerinin ABTS●+ ve DPPH● yöntemine göre antioksidan kapasiteleri.....	31
Çizelge 4.7. Fenolik bileşik standartlarına ait LC-MS/MS verileri.....	33
Çizelge 4.8. Şarap ve sirke örneklerinde belirlenen fenolik bileşik miktarları (mg/L)	33

1. GİRİŞ

Eski çağlarda sirke sofralarda tüketilmenin yanında, arazi işlerinde, avda, kara ve deniz seferlerinde serinletici bir içki olarak kullanılmıştır (Elgün, 2011). Sirke başta üzüm olmak üzere meyvelerin alkollü mayşelerinden asetik asit fermantasyonu sonucu elde edilen çeşnili bir gıda maddesidir (Aktan ve Gürarda, 1990). TS 1880 EN 13188 sirke standardına göre; “Tarım kökenli sıvılar veya diğer maddelerden, iki aşamalı alkol ve asetik asit fermantasyonuyla, biyolojik yolla üretilen kendine özgü ürün” şeklinde tanımlanmıştır. Aynı standartta üretiminde kullanılan hammaddelere göre sirke çeşitleri; şarap sirkesi, meyve sirkesi, meyve şarabı sirkesi, elma şarabı sirkesi, alkol sirkesi, tahıl sirkesi, malt sirkesi, aromalı sirke ve diğer sirkeler olarak verilmiştir. Bunlardan şarap (üzüm) sirkesi “biyolojik yolla asetik asit fermantasyonu ile sadece şaraptan (sadece taze üzümünden elde edilen şarap) elde edilen sirke” şeklinde tanımlanmıştır (Anonim, 2003).

Sirkenin kimyasal bileşiminde, organik asitler, alkoller, aminoasitler, fenolik bileşikler, aroma bileşikler bulunmaktadır (Casale ve ark., 2006). Sirkede bulunan bu bileşiklerin çeşit ve miktarları kullanılan hammaddelere fermantasyon yöntemine ve olgunlaştırma sürecine bağlıdır (Valero ve ark., 2005). Sirkenin nihai kalitesini belirleyen kimyasal bileşimi ve organoleptik özellikleri, kullanılan hammadde, üretim yöntemi ve fıçıda olgunlaştırma süresinden etkilenmektedir (Garcia-Parilla ve ark., 1997). Geleneksel yöntemlerle üretilen kaliteli şarap sirkeleri de meşe fıçılarda yaşlandırılmaktadır (Morales ve ark., 2004). İspanya’da üretilen Sherry şarap sirkesi ve İtalya’da üretilen balsamik sirke en çok tanınan geleneksel yöntemle ahşap fıçılarda üretilen sirkelerdir (Tesfaye ve ark., 2004). Geleneksel balsamik sirke ve sherry şarap sirkesi, fermantasyon ve olgunlaştırmanın aynı anda gerçekleştiği bir dizi ahşap fıçıda üretilir (Verzelloni ve ark., 2007; Cerezo ve ark., 2010). Sirke üretiminde kullanımı en yaygın olan fıçılar meşe ağacından yapılan fıçılardır (Perez-Coello ve ark., 1997; Cerezo ve ark., 2014). Meşe ağacından yapılan fıçıların ise başlıca iki kaynağı vardır: Amerikan meşesi (*Quercus alba*) ve Fransız meşesi (*Quercus robur* veya *Quercus petraea*) (Singleton, 1995).

Olgunlaşma esnasında fıçıdan ürüne aroma ve fenolik bileşik geçişi gerçekleşmektedir (Morales ve ark., 2004). Olgunlaştırma sürecinde ahşap fıçının da katkısıyla gelişen organoleptik özellikler sirkeyi çok değerli kılar (Cerezo ve ark., 2010).

Meşe fıçılar sirkeye kattığı organoleptik özelliklerin yanında, sınırlı kullanım ömrü, yüksek maliyet ve olgunlaştırma işleminin uzun zaman gerektirmesi gibi bazı dezavantajlara da sahiptir (Guerrero ve ark., 2011). Meşe fıçılarda olgunlaştırmaya alternatif olarak meşe yongaları kullanılması benzer kaliteye ulaşılabilecek bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Perez-Coello ve ark., 2000; Morales ve ark., 2004; Chinnici ve ark., 2007). Meşe yongası kullanımı daha düşük maliyetle ve daha yüksek kapasiteli fermantasyon gerçekleştirmeye olanak sağlamaktadır (Chinnici ve ark. 2007).

Bu çalışmada, fermantasyon aşamasında meşe yongası ilavesinin üzüm sirkesinin bazı fizikokimyasal özellikleri, toplam fenolik bileşik ve bireysel fenolik bileşikleri üzerine olan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Sirkenin Tarihçesi

Alkollü içecekler açık bir kaptaki bırakıldıklarında kendiliğinden yüzeyde oluşan sirke bakterileri tarafından fermentasyona uğramaları başlangıçta arzu edilmeyen bir durum olarak görülmekteydi. Daha sonra insanlar bu durumdan yararlanmasını öğrenmişler ve sirkeye gereksinim duymaya başlamışlardır (Aktan ve Kalkan, 2011). Sirke çok eski zamanlardan beri lezzet verici, koruyucu ve ilaç olarak kullanılmıştır (Bakır, 2014). Yüzyıllardan beri sirke gıdaların lezzetlendirilmesinde ve muhafazasında kullanılmaktadır (Pinu ve ark., 2016). Sirke yalnızca yemeklerde değil, salata ve aynı zamanda turşu yapımında da kullanılmaktadır. Mayonez, salça, salamura, hardal ve diğer birçok benzeri maddelerin hazırlanmasında ve konserve edilmesinde; ayrıca gıdalarda koruyucu madde olarak kullanılmaktadır. Gıdaların dışında ilaç üretiminde de sirke kullanılmaktadır (Kırcı, 2017).

Eski Mısır'a ait kalıntılardaki bulgulara göre sirkenin M.Ö. 3000 yılına kadar uzanan bir tarihi olduğu görülmektedir. Pastör 1867 yılında "Etud sur le vinaigre adlı" eserinde şarap sirkeleri zarfında bulunduğru asetik asit bakterilerinin kısa çubuk şeklinde bakteriler olduğunu saptamış ve bu bakterilere *Mycoderma aceti* adını vermiştir. Daha sonra Hansen 1878 yılında *Mycoderma aceti*'nin, *Acetobacter aceti* ve *Acetobacter pasteurionum* olmak üzere iki türü olduğunu saptamıştır (Aktan ve Kalkan, 2011).

2.2. Dünyada ve Türkiye'de Sirke Üretimi

Sirkenin ülkelere göre farklı resmi tanımlamaları yapılmış ve bu tanımlamalarda kullanılabilecek hammaddeler belirlenerek sınırlandırılmıştır (Aktan ve Kalkan, 2011). Sirke elde edildiğri hammaddenin özel bileşim ve çeşnisini taşımaktadır (Elgün, 2011). EC 1493/1999 sayılı Avrupa Birliğı Konsey Tüzüğünde şarap sirkelerinin sadece şaraptan asetik asit fermentasyonu ile üretilebileceğri belirtilmiş ve bu sirkelerde asit oranı en az %6 (g/L), alkol oranının ise hacmen en fazla %1.5 olabileceğri belirtilmiştir. Diğer sirkelerde ise asit oranı en az %5 (g/L), alkol oranı ise hacmen en fazla %0.5 olarak belirlenmiştir (Anonim, 1999).

TS 1880 EN 13188 standardında hammaddelere göre sirke çeşitleri:

- | | |
|-------------------------|---|
| a. Şarap sirkesi | f. Tahıl sirkesi |
| b. Meyve sirkesi | g. Malt sirkesi |
| c. Meyve şarabı sirkesi | h. Aromalı sirke |
| d. Elma şarabı | i. Diğer sirkeler olarak verilmiştir (Anonim, 2003) |
| e. Alkol sirkesi | |

Dünyanın değişik bölgelerinde meyve, tahıl, şeker miktarı yüksek gıdalar ve şarap, bira gibi alkollü içecekler kullanılarak çeşitli sirkeler üretilmektedir (Şengün ve Kılıç, 2019). Dünyada değişik ülkelerde farklı hammaddelerden üretilen bazı sirke çeşitleri Çizelge 2.1.'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Dünyanın değişik ülkelerinde farklı hammaddelerden üretilen bazı sirke çeşitleri (Şengün ve Kılıç, 2019)

Sirke Çeşidi	Üretildiği Ülke
Meyve Sirkeleri	
Balsamik sirke	İtalya
Çilek sirkesi	İspanya
Dut sirkesi	Türkiye
Elma sirkesi	Dünya geneli
Hindistan cevizi sirkesi	Güneydoğu Asya
Hurma sirkesi	Japonya, Güney Kore
İncir sirkesi	Türkiye
Vişne sirkesi	Avrupa, ABD
Üzüm sirkesi	Türkiye, Orta Doğu
Hububat Sirkeleri	
Bira sirkesi	Almanya
Kurosu	Japonya
Siyah sirke	Çin, Doğu Asya
Pirinç sirkesi	Japonya, Çin
Domates sirkesi	Japonya, Doğu Asya
Soğan sirkesi	Doğu Asya
Şarap sirkesi	Dünya geneli
Palmiye suyu sirkesi	Afrika, Asya ve Güney Amerika
Diğer Sirkeler	
Bal sirkesi	Avrupa, Afrika, Amerika
Beyaz distile sirke	ABD, Çin
Kombucha	Asya
Malt sirkesi	Kuzey Avrupa
Peynir altı suyu sirkesi	Avrupa

Dünyada sirke ve asetik asitten elde edilen sirke ikameleri ihracatı yapan ilk 20 ülkenin ihracat ve üretim miktarları Çizelge 2.2.'de görülmektedir. Türkiye'nin 2017 yılında ihracatı 4 307 643 L iken, 2020 yılı ihracatı 11 791 786 L olarak gerçekleşmiştir (Anonim, 2017; Anonim 2021a).

Çizelge 2.2. Dünyada sirke ihracatında ilk 20 ülkenin ihracat ve üretim miktarları (Anonim, 2015; Anonim, 2017)

Ülke	İhracat Miktarı (L)	Üretim miktarı (L)
İtalya	125128196	223353419.8
ABD	94896348	
Yunanistan	41602820	44020190.5
Çek Cumhuriyeti	32829450	49661800.5
Almanya	31627159	195887081.2
İspanya	30220851	8879829.8
Hollanda	26140505	31138635.3
Fransa	25708295	85400002.9
Slovakya	24765167	21154382.2
Japonya	16524381	255751247.6
Çin	14767140	1170295087.5
Güney Kore	13439626	58656233.7
Birleşik Krallık	11773392	63325966.6
Avusturya	7925861	9726668.7
Portekiz	7718269	31570799.1
Belçika	6829306	12264435.6
Kanada	5180559	49280320.8
Güney Afrika	5161376	52741051.1
Türkiye	4307643	51464846.4
Brezilya	3603518	273460941.5

Türkiye'de 2019 yılında 30 647 759 L üzüm sirkesi üretimi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.3). 2017 yılında, Türkiye'de üretilen sirke ve asetik asitten elde edilen sirke ikamelerinin % 5.1'i ihraç edilmiştir (Anonim, 2017; Anonim, 2021c).

Çizelge 2.3. Türkiye’de üretilen üzüm, sirke ve asetik asitten elde edilen sirke ikameleri (Anonim, 2021b, Anonim, 2021c)

Yıllar	Üzüm Üretimi (Ton)				Üzüm sirkesi üretimi (L)	Sirke ve sirke ikameleri Üretim (L)
	Toplam	Sofralık	Kurutmalık	Şaraplık		
2005	3 850 000	2 000 000	1 400 000	450 000		30 821 824
2006	4 000 063	2 060 167	1 495 697	444 199		31 980 117
2007	3 612 781	1 912 539	1 217 950	482 292		25 615 441
2008	3 918 442	1 970 686	1 477 471	470 285		53 132 075
2009	4 264 720	2 256 845	1 531 987	475 888		50 970 092
2010	4 255 000	2 249 530	1 543 962	461 508		46 526 145
2011	4 296 351	2 268 967	1 562 064	465 320		43 178 862
2012	4 234 305	2 219 813	1 613 833	400 659		43 003 670
2013	4 011 409	2 132 602	1 423 578	455 229		54 973 707
2014	4 175 356	2 166 749	1 563 480	445 127		54 908 328
2015	3 650 000	1 891 910	1 334 563	423 527		63 464 771
2016	4 000 000	1 990 604	1 536 862	472 534		84 686 045
2017	4 200 000	2 109 000	1 603 000	488 000		83 249 759
2018	3 933 000	1 945 262	1 524 091	463 647	25 867 230	76 762 475
2019	4 100 000	2 050 000	1 559 000	451 000	30 647 759	91 236 409
2020	4 208 908	2 218 056	1 534 499	456 343		

2.3. Sirkenin Sağlık Üzerine Etkileri

Gıdaların lezzetlendirilmesinde ve muhafazasında yüzyıllardır sirke kullanılmaktadır (Pinu ve ark., 2016). Sirkenin antimikrobiyal (Chang ve Fang, 2007), antioksidan (Davalos ve ark., 2005; Fernandez-Mar ve ark., 2012; Budak ve ark., 2014), antidiyabetik (Budak ve ark., 2014; Yusoff ve ark., 2015), antikanserojenik (Nanda ve ark., 2004; Budak ve ark., 2014), antihipertansif (Kondo ve ark., 2001), antikolesterolemik (Fushimi ve ark., 2006) etkilere sahip olduğu belirtilmektedir. Epidemiyolojik bulgulara göre de fenolik bileşiklerce zengin beslenmenin bazı kronik hastalıklara ve koroner kalp hastalığına yakalanma oranını azalttığı da görülmektedir (Davalos ve ark., 2005). Farklı sirkelerin insan sağlığı üzerine etkileri Çizelge 2.4’ te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Sirkenin sağlık üzerine etkileri

Etki		Tedavi	Referans
Antioksidan etki	Lipit ve proteinlerin oksidasyonunu önleme	Oksidatif strese karşı koruma	Fernandez ve ark., 2012; Budak, 2014
Antidiyabetik etki	İnsülin duyarlılığı	Tip 2 ve prediyabetli bireylerde iyileşme	Budak, 2014
Antikanserojen etki	Fenolik bileşiklerin kanser hücrelerinin çoğalmasını doza bağımlı olarak azaltması	Kanserli hücrelerin inhibe edilmesi	Budak, 2014
Antihipertansif etki	Asetik asidin renin-angiotensin sistemi yoluyla kan basıncını azaltması	Hipertansiyon tedavisi	Kondo ve ark., 2001
Antikolesterolemik etki	Asetik asidin serum kolesterolünü ve triacylglycerol konsantrasyonunun azaltması (ratlarda)	Kolesterol kontrolü	Fushimi ve ark., 2006

2.4. Sirke Üretiminde Ahşap Kullanımı

Yüzyıllardır şarap ve diğer içecekleri olgunlaştırmak için tahta fiçiler kullanılmaktadır (Waterhouse ve Towey, 1994). Kaliteli şarap sirkelerinin yıllandırma işlemi akasya, kiraz, kestane ve meşe ağacından yapılan farklı fiçilerde gerçekleştirilebilmektedir. Bunlar arasında kullanımı en yaygın olan ise meşe ağacından yapılan fiçilerdir (Perez-Coello ve ark., 1997; Cerezo ve ark., 2014). Meşe fiçiler Amerikan meşesi (*Quercus alba*) veya Fransız meşesi (*Quercus robur* veya *Quercus petraea*) kullanılarak üretilmektedir. Bu iki türün kimyasal bileşimleri incelenmiş ve birbirinden farklı oldukları tespit edilmiştir (Singleton, 1995). Meşe fiçilerde olgunlaştırma işlemi, şarap ve sirke gibi içeceklerin bazı fizikokimyasal ve duyuşal özelliklerini geliştirmek için kullanılan geleneksel bir uygulamadır. Yapılan çalışmalarda meşe fiçilerden sirkeye fenolik ve aroma bileşiklerinin geçtiği tespit edilmiştir (Teshaye ve ark., 2002; Cerezo ve ark., 2008).

2.5. Meşe Odunu

2.5.1. Meşe odununun bileşimi

Meşe odunu dokusunun bileşimi %40 selüloz, %20 hemiselüloz, %25 lignin, %10 elajitanen, %5 diğer (lipitler, steroller, uçucu bileşenler, mineraller) bileşiklerden oluşmaktadır (Anlı, 1999). Selüloz hücre duvarı yapısında yer alan yapısal polisakkaritlerden ve glikoz ünitelerinin β -1,4 bağları ile bağlanması sonucu oluşmuş bir homopolimerdir (Kurtuluş, 2010). Odunun ısıya en duyarlı bileşeni hemiselülozlardır ve 200-260 °C arasında bozunurlar. Hemiselüloz polimerleri oldukça amorf ve düzensiz dallanmalara sahiptir. Hemiselülozların yapıtaşları farklı şekerlerdir. Hemiselülozlar kendilerini oluşturan şeker birimlerine göre; ksilanlar, mannanlar, arabinoksanlar, glikomannanlar ve glikokksilanlar şeklinde isimlendirilirler (Kurtuluş, 2010). Lignin bitkide kök ve gövdenin sert ve odunsu yapısını oluşturan çapraz bağlı fenolik polimerlerdir. Hücre çeperini oluşturan selüloz misellerin arasını amorf lignin doldurur ve böylece dokuda odunlaşma meydana gelir. Ligninin kimyasal yapısı üç aromatik bileşikten oluşur. Bunlar koniferil alkol, şiringil alkol ve p-kumaril alkoldür (Kurtuluş, 2010). Meşe odunun bileşiminde bulunan polifenolik bileşiklerden elajitanenlerin yapıları bir veya daha fazla heksahidroksidifenol grubunun bir şekerle (genellikle D-glikopiranoz) esterleşmesiyle karakterize edilir. Heksahidroksidifenil kısımları ayrıca oksidatif kenetlenme işleminin bir sonucu olarak C-C bağlarıyla komşu galloil ünitelerine bağlanmaktadır (Zhang ve ark., 2015). Galloil ünitelerinin oksidatif birleşmesiyle gallo tanenler elajitanenlere dönüşürler. Elajitanenler özellikle meşe öz odununda ve kabukta bulunurlar (Gönültaş O., 2008).

2.5.2. Meşe odununda bulunan fenolik bileşikler

Meşe dokusunda bulunan fenolik bileşikler üç ana grupta incelenir;

1. Uçucu fenoller
2. Fenolik asitler ve aldehitler
3. Tanenler
 - a. Hidrolize olabilen tanenler
 - b. Hidrolize olmayan (Kondanse) tanenler (Zhang ve ark., 2015).

2.5.2.1. Uçucu fenoller

Meşe ağaçlarının dokusunda bulunan ve ürüne ekstrakte olabilen basit fenollerdir. 4-vinilfenol ve 4-etilfenol yüksek koku alma eşiğine sahip olduklarından uzun süre olgunlaştırılan ürünlerde hissedilebilir seviyeye ulaşabilirler (Zhang ve ark., 2015). Uçucu fenol bileşikleri düşük miktarlarda da olsalar tipik kokularıyla aromatik kaliteye katkıda bulunmaktadır. Vanilya kokusu veren vanilin ve karanfil kokusu veren öjenol üzümde bulunan uçucu fenol bileşiklerindendir (Canbaş ve Cabaroğlu, 2000).

Çizelge 2.5. Meşe tahta dokusunda bulunan uçucu fenoller (Zhang ve ark., 2015)

Fenolil bileşik	Koku karakteri	Koku alma eşiği (µg / L)
4-vinilfenol	Tıbbi	605
4-etilfenol	Terleyen eğer	425
Guaiacol	Dumanlı baharatlı	25
4-methylguaiacol	Dumanlı baharatlı	65
4-etilguaikol	Kızarmış dumanlı	33
Vajiguaiacol	Karanfil meşe	40

2.5.2.2. Fenolik asitler ve aldehitler

Meşe tahta dokusunda tespit edilen ana fenolik asit bileşikleri hidroksibenzoik asit hidroksisinnamik asitler ve bunların aldehit formlarıdır (Zhang ve ark., 2015). Meşe tahta dokusunda bulunan fenolik asitler ve aldehitler Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Meşe tahta dokusunda bulunan fenolik asitler ve aldehitler (Zhang ark., 2015)

Hidroksibenzoik	Hidroksisinnamik
Gallik asit	<i>p</i> -kumarik asit
Gentisik asit	Kafeik asit
<i>p</i> -hidroksibenzoik asit	Ferulik asit
Protokateşuik asit	Sinapik asit
Şiringik asit	Sinapaldehit
Vanilik asit	Koniferaldehit
<i>p</i> -hidroksibenzoik aldehit	Eugenol
Protokateşuik aldehit	
Şiringaldehit	
Vanilin	

2.5.2.3. Tanenler

Bitkilerin birçok familyasında yaygın olarak bulunurlar. Fenolik hidroksil gurupları ile proteinlerle kararlı çapraz bağlar oluşturan yüksek molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerdir. Gıdalarda bulunan tanenler bu özellikleri ile ağızdaki doku ve salgı proteinleri ile çapraz bağlar oluştururlar. Yüksek tanen içerikli gıdalar ağızda büzücü kuru bir his ve buruk bir tada neden olmaktadır (Deshpande ve ark., 1986; Bakkalbaşı, 2012).

2.5.2.3.1. Hidrolize olabilen tanenler

Sıcak su, asit, baz ve tannaz enzimi ile kolayca hidrolize olabilen tanen gurubudur. Ağaçların kabuklarında, gövdesinde, meyvelerinde ve yapraklarında yaygın olarak bulunurlar. Gallo tanenler ve elaji tanenler olarak iki guruba ayrılırlar. Gallo tanenler, gallik asit ile bir polyol molekülüleri (guinik asit, β -D-glukoz, polihidrik alkol) ile esterleşmesi oluşur. Bitkilerde bulunan gallo tanenlerin çoğu gallik asit ile β -D-glukozun esterleşmesi ile oluşmuştur. Elaji tanenler, gallo tanenlerin galliol guruplarının uygun doğrultuda oksidatif reaksiyonlarla birbirleri ile bağlanması sonucu oluşan hekzahidroksidifennil asidin esterleridir (Bakkalbaşı, 2012). Hidrolizlerinde gallo tanenler gallik asit, elaji tanenler elajik asit verirler. Meşe öz odununda ve kabuğunda daha çok elaji tanenler bulunurlar. Fıçı yapımında kullanılan meşe türlerinde elaji tanenlerin büyük bir kısmını vaskalajin ve kastalajin oluşturur (Gönültaş, 2008).

2.5.2.3.2 Hidrolize olmayan (kondanse) tanenler

Kondanse tanenler doğada bitki dokularında yaygın olarak bulunan ve proantosiyanidin olarak bilinen fenolik bileşiklerdir. Falvan-3-ol ünitelerinin 1-6 interflavan (C-C bağlarla) bağlanması sonucu oluşurlar (Bakkalbaşı, 2012). Ana bileşenleri olan kateşinler (flavan-3-oller) ve lökoantosiyanidinlerin (flavan-3,4-dioller) polimerleşmesi ile oluşmuşlardır (Gönültaş, 2008). Kondanse tanenler hidrolize olmazlar, oksidatif yolla sıcak alkolde ayrılırlar ve renkli antosiyanın pigmenteri verirler (Bakkalbaşı, 2012).

2.6. Sirke Üretiminde Ahşap Kullanımı

Taze meşe tahtasında nem % 65-70 oranındadır. 12-24 aylık kurutma işlemi ile nem % 12-18'e düşer (Anlı, 1999). Sonra çıtlar halinde biçilip bükülerek şekillendirilir. İç kısmı açık bir ateşe maruz bırakılmak suretiyle kızartılır (Chinnici ve ark., 2007). Meşe tahtasının açık ateşe maruz bırakılması ile kızartma derecesine bağlı olarak çeşitli hidrotermoliz ve piroliz reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlarla lignin, hemiselüloz ve elajitanenlerde dahil belli ölçüde ahşap bileşenleri bozulmaktadır. Lignin, fenilpropanoid alkollerden (koniferil alkol, şiringil alkol) oluşan üç boyutlu bir polimerdir. Kızarmış tahtada bu alkollerden sinamik asitler, benzoik asitler ve aldehitler, hidrolitik ve oksidatif süreçlerle oluşmaktadır (Zhang ve ark., 2015).

Fiçıda olgunlaştırma süresi boyunca; bir kısım tanenler (gallotanenler, elajitanenlerin hidrolizi ile oluşan elajik ve gallik asitler), ligninin parçalanması sonucu oluşan fenolik asitler ve fenolik aldehitler, serbest fenolik asitler (vanilik, şirincik, ferulik asit), fiçının yakılması esnasında selülozun dönüşümü sonucu ortaya çıkan furfural ve hidroksimetilfurfural türü bileşikler fiçıdan ürüne geçer (Anlı, 1999; Bayram ve ark., 2014).

Cerezo ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada farklı odun fiçıların olgunlaştırma aşamasında sirke kalitesini nasıl etkilediğini belirlemeyi amaçlamışlardır. Bu nedenle sirkeyi; akasya, kiraz, kestane ve meşe ağacından yapılmış fiçılarda olgunlaştırmaya bırakmışlardır. Balsamik ve kırmızı şarap sirkeleri olmak üzere iki çeşit sirkeyi incelemişlerdir. Meşe fiçılarla olgunlaştırma sonunda 2-furfuraldehid, protokateşialdehit ve vanilin konsantrasyonunun önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir. Çalışmada sirke, kiraz ağacı odunlarından elde edilen fiçılarda olgunlaştırıldığında taksifolin adlı bileşiğe ilk defa rastlamışlardır. Ayrıca ellajik asit bileşeninin, kestane ve meşe fiçılarda olgunlaştırılan numuneler için karakteristik bir bileşik olduğunu belirlemişlerdir. Örnekleri sınıflandırmak için odun tipi ve yaşlanma süresinin bir fonksiyonu olan fenolik bileşikleri doğrusal diskriminant analiziyle belirlemişlerdir. Odunun sirke kalitesi üzerindeki etkisinin, üçgen testlerinde duyular tarafından algılanacak kadar açık olduğunu belirlemişlerdir. Odunsu, tatlı ve vanilyalı tanımlayıcıların meşe ağacındaki olgunlaştırılmış sirke için en yüksek puanları aldığını bildirmişlerdir. Öte yandan, kiraz

ağacında olgunlaştırma, kırmızı meyve öz niteliklerini belirleyen işaretleyicileri arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu sonuçlara göre, sirke olgunlaştırılmasında kullanılan odunun hem kimyasal bileşimi hem de duyuşal özellikleri belirlediğini kanıtlamışlardır.

Tesfaye ve ark. (2002) Sherry şarap sirkesinin meşe fiçılarda (Amerikan meşe fıçı) 2 yıl olgunlaştırma süresinde fenolik bileşiklerde meydana gelen değişiklikleri incelemişlerdir. Bu sürede fiçıdan sirkeye fenolik bileşik ekstraksiyonu ile toplam fenolik miktarı önemli ölçüde artmıştır. Toplam fenolik içerik başlangıçta 530 mg/L iken 90. günde 650 mg/L ye, 360. günde 710 mg/L ye, 720. günde 1025 mg/L ye ulaşmıştır. Meşeden kaynaklı vanilin, şiringaldehit, koniferaldehit miktarlarında önemli artışlar gözlenmiştir.

Del Signore (2011) ahşap fiçılarda olgunlaştırılan balsamik sirkelerde yaptığı araştırmada olgunlaştırma süresi, fiçıların hacmi, ahşabın türü, ahşabın coğrafi kökeni, fıçı üretiminde uygulanan ısı işlemleri ve fiçının tekrar kullanım sayısının birbirine sıkı bağlı parametreler olduğunu birbirinden bağımsız olarak değerlendiremeyeceklerini bildirmiştir. Küçük fiçılarda 15 gün olgunlaştırmanın büyük fiçılarda 90 gün olgunlaştırmaya göre daha etkin olduğunu bildirmiştir. Ayrıca kızartma işlemi uygulanan fiçılarda bir haftada ulaşılan aromatik etkiye kızartma işlemi uygulanmamış fiçılarda on haftadan daha uzun sürede ulaşıldığını bildirmiştir.

Bertelli ve ark. (2015) farklı yaşlanma süreleri uygulanarak meşe fiçılarda geleneksel yöntemle üretilen balsamik sirkelerde yaptıkları çalışmada toplam fenolik madde miktarının, toplam tanen miktarının ve antioksidan aktivitenin yaşlanma süresine bağlı olarak arttığını belirlemişlerdir.

Meşe fiçılar yüzyıllar boyunca kullanılmasına rağmen bazı dezavantajlara da sahiptir.

- Fıçıda olgunlaştırma işlemi çok uzun zaman almaktadır
- Fıçılar çok fazla alan kaplamaktadır
- Yüksek kapasiteli fermantasyon gerçekleştirilememektedir
- Sıcaklık kontrolü ve fermantasyon sonunda fiçıların temizlenmesi zordur
- Birkaç kullanım sonra değiştirilmesi gerekmektedir

- Maliyeti çok yüksektir
- Fıçılara zamanla *Brettanomyces* ve *Dekkera* gibi istenmeyen mikroorganizmalar kontamine olabilmektedir (Chinnici ve ark., 2007; Cerezo ve ark., 2008; Martin ve Sun, 2013).

2.7. Sirke Üretiminde Meşe Yongası Kullanımı

Meşe fıçı kullanımında karşılaşılan olumsuzlukları giderebilmek için sirkelerin olgunlaştırılmasında kullanılan alternatif yöntemlerden biri olan meşe yongası kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Cano-Lopez ve ark., 2007). Sirke üretiminde gelişen yeni teknikler ve meşe yongası kullanımı ile sirke ile temas eden yüzey alanının artmasıyla fıçılarda olgunlaştırılan sirkelere benzer organoleptik özellikler ulaşılabilirken fıçı kullanımına göre bazı ekonomik avantajlar sağlanabilmektedir.

Meşe yongası uygulaması küçük ahşap parçaların, (chips) paslanmaz çelik tanklarda bulunan sirkeye eklenmesiyle yapılmaktadır. Bu uygulama ile maliyetler düşmekte ve olgunlaştırma süresi azalmaktadır (Cano-Lopez ve ark., 2007; Chinni ve ark., 2007).

2.7.1. Meşe yongası üretimi

İki ayrı botanik menşee bağlı Amerikan (*Quercus alba*) ve Fransız (*Quercus petrae*, *Quercus robur*) meşe ağaçları küçük parçalara ayrılarak yongalara hazırlanır. Ön işlem olarak fıçı imalatında uygulanan işlemlere benzer şekilde hava ile kurutma suda kaynatma ve ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Fıçı imalatından farklı olarak ısıtma işlemi elektrikli veya kızıl ötesi fırınlarda konveksiyonla farklı sıcaklık ve sürelerde kavrularak yapılır (Teskaya ve ark., 2004). Yongaların kızartılmasıyla lignin ve selüloz gibi polimerler; fenoller, aldehitler, furfural türevleri ve laktonlar gibi birçok bileşiğe parçalanırlar (Bozalongo ve ark., 2007). Amerikan ve Fransız meşe ağacı türlerinden üç farklı boyutta (küçük, orta, büyük) ve dört farklı kızartma derecesinde (hafif, orta, orta ağır, ağır) meşe yongaları hazırlanmaktadır (Teskaya ve ark., 2004; Bozalongo ve ark., 2007; Rodriguez-Bencomo ve ark., 2008).

2.7.2. Meşe yongasının sirkenin fenolik bileşik profiline etkisi

Yongalara uygulanan ısıtma işlemleri lignin, selüloz ve elajitanenler gibi polimerler fenoller, aldehitler, furfural türevleri ve laktonlar gibi bir çok bileşiğe parçalanırlar ve

bu bileşikler olgunlaştırma süresince ürüne geçer (Bozalongo ve ark., 2007). Yonganın boyutu, botanik menşei, coğrafi kökeni, Kızartma türü, kullanım dozajı gibi faktörler ürüne geçişi etkilemektedir (Rodriguez-Bencomo ve ark., 2008)

Tesfaye ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada %2 (g/mL) kaynatılmış, kızartılmış ve orta boy meşe yongası kullanarak Sherry şarap sirkelerini 90 gün boyunca olgunlaştırmışlardır. İlk 15 günde toplam fenolik içeriğin hızlı bir şekilde yükseldiğini ve kalan sürede çok fazla değişmediğini tespit etmişlerdir. Başlangıçta 43 mg/L olan toplam fenolik madde miktarı 15. günde 708 mg/L ye yükseldiğini, 90. günde ise 713 mg/L olduğunu belirlemişlerdir.

Tesfaye ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, ilk 15 günde bireysel fenolik bileşiklerden gallik asit ve vanilik asit miktarının hızlı bir şekilde arttığını tespit etmişlerdir. Kalan olgunlaştırma süresi boyunca gallik asit dışında diğer fenolik bileşik miktarlarında artış gözlemlenmemiştir. Çalışmada Sherry şarap sirkelerinin meşe yongası ile olgunlaştırılmasında 15 günlük sürenin fenolik bileşiklerin üründe istenen seviyeye gelmesi için uygun olduğu belirtilmiştir.

Guerrero ve ark. (2011) mikrooksijenasyon ve meşe yongası uygulamasıyla olgunlaştırma süreci hızlandırılan Sherry şarap sirkelerinin fenolik ve aromatik bileşik profili ve duyu özelliklerini incelemiştir. Sirkeye uygulanan oksijenin dozu ve meşe yongası kullanımı meşe fiçılarda olgunlaştırmaya benzer şekilde, fenolik bileşikler ve uçucu bileşikler açısından önemli değişikliklere neden olmuştur. Ayda, 5 g/L meşe yongası ve 70 mL/L oksijen uygulamasının meşe fiçılarda olgunlaştırma işlemine alternatif olabileceği bildirilmektedir. Önerilen metotla meşe fiçılarda olgunlaştırma yöntemine kıyasla zamanda % 86 azalma sağlandığı bildirilmiştir.

Cerezo ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada yongaların kavrulmasının sirkedeki fenolik ve aromatik bileşikler üzerine etkisini araştırmışlardır. Ürünün duyu özelliklerine etkileri için fenolik aldehitler arzu edilirse, yongaların kavrulması gerektiği, tersine, amaç flavonoid açısından zengin bir ürün elde etmekse, yongaların kavrulmaması gerektiği sonucuna varmışlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada sirke üretimi için, Denizli bölgesinde yetiştirilen Syrah üzüm çeşidi kullanılmıştır. Alkol fermantasyonu için kullanılan maya (*Saccharomyces cerevisiae*) Laffort (Fransa) firmasından, asetik asit femantasyonu aşamasında starter kültür olarak kullanılan pastörize edilmemiş sirke Özkaleli Gıda A.Ş'den, meşe yongası (*Quercus robur*, *Quercus petraea*, orta kavrulmuş, 5-10 mm, nemlendirilmiş-kurutulmuş) Pronektar (Fransa) firmasından temin edilmiştir. Sirkelerin üretimi, depolanması ve analizleri Gaziosmanpaşa Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Kimyasal materyal

Sodyum hidroksit Merck (Almanya), etanol Tetkim (Bursa), gallik asit, 6-Hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit (Troloks), 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) diamonyum tuzu (ABTS), 2,2 difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) Sigma-Aldrich (Almanya), Folin-Ciocalteu reaktifi, sodyum karbonat (Na_2CO_3), potasyum peroksidisülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan alet ekipmanlar

Araştırmanın farklı aşamalarında hassas terazi (Radwag, AS 220 R2, Polonya), inkübatör (Memmert, Almanya), vorteks (Velp Scientifica, İtalya), manyetik karıştırıcı (Biosan, MSH 300, Letonya), saf su cihazı (Merck, Millipore, Almanya), UV-VIS Spektrofotmetre (PG Instrument, T80+, İngiltere), LC-MS/MS (Shimadzu, Japonya), destilasyon ünitesi (Laborteknik, Ankara) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

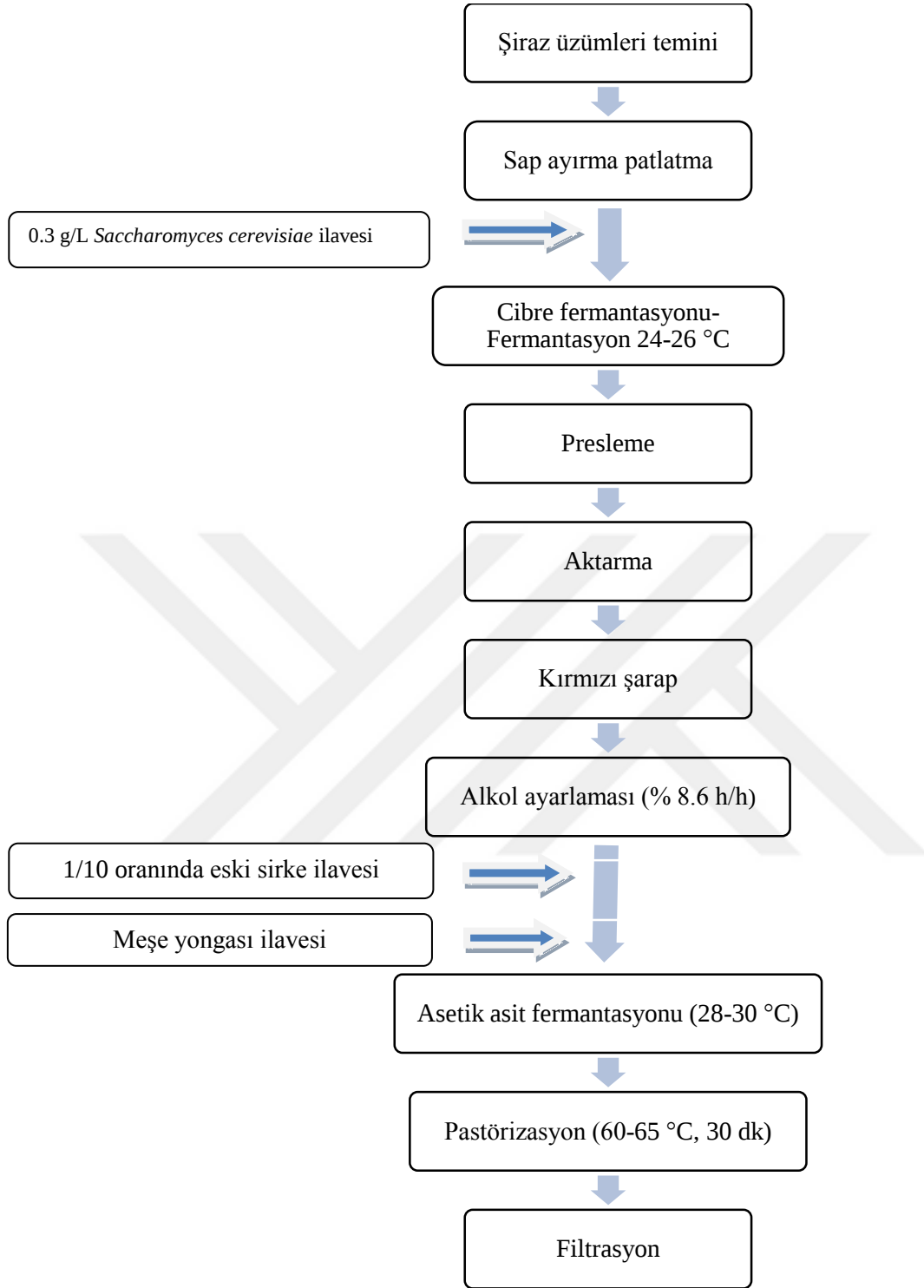
3.2.1. Kırmızı şarap üretimi

Denizli yöresinden temin edilen Syrah üzümlerine sap ayırma ve patlatma-parçalama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen mayşeye 30 ppm SO_2 ilave edilmiş ve alkol fermantasyonunu başlatmak için 0.3 g/L miktarında maya [*Saccharomyces cerevisiae*

(Laffort, Fransa)] ilavesi yapılarak ve 24-26°C'de alkol fermantasyonu gerçekleştirilmiştir. Şarap üretiminde 7 gün maserasyon yapılmış ve cibre her gün karıştırılmıştır. Yoğunluk 1 g/cm³'ün altına düşünce aktarma işlemi uygulanmıştır.

3.2.2. Sirke üretimi

Elde edilen kırmızı şaraptan basit yavaş yöntemle (yüzey kültür yöntemi) 2 litrelik cam kavanozlar kullanılarak sirke üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için önce şarapların alkol oranı hacmen % 8.6'ya ayarlanmıştır. Asetik asit fermantasyonunun başlaması için pastörize edilmemiş sirkeden %10 oranında şaraba ilave edilerek, karışım 2 litrelik kavanozlara alınmıştır. Bu aşamada kavanozlara 5, 10, 15, 20 g/L miktarında meşe yongası ilave edilmiştir. Asetik asit fermantasyonu 28-30 °C'de gerçekleştirilmiştir. pH ve toplam asit miktarı analizleri ile asetik asit fermantasyonunun seyri takip edilmiştir. Asit artışı durduğunda fermantasyona son verilmiştir. Asetik asit fermantasyonundan sonra üretilen üzüm sirkesi 60-65 °C'de 30 dk pastörize edilmiş ve filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Sirkeler analiz edilinceye kadar buzdolabı koşullarında muhafaza edilmiştir. Meşe yongası ilave edilmeyen kontrol örneği K, ve 5, 10, 15, 20 g/L meşe yongası ilave edilen örnekler ise sırasıyla M5, M10, M15, M20 olarak adlandırılmıştır. Çalışmada üretimler 2 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Sirke üretim akım şeması Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Sirke üretim akım şeması

3.2.3. Toplam kuru madde tayini

Darası alınmış bir kurutma kabına, 10 mL örnek konulup, kaynar su banyosunda 30 dakika bırakıldıktan sonra değişmez ağırlığa kadar 103 ± 2 °C’de etüvde kurutulmuş ve toplam kuru madde miktarı belirlenmiştir. Sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 2011).

3.2.4. Kül tayini

Kül tayini 500-525°C’de kül fırınında yapılmıştır. Kül fırınında kurutulup desikatörde oda sıcaklığına soğutulan krozelere 10 mL örnek alınmış ve elektrikli ısıtıcıda ön yakma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra kül fırınında değişmez ağırlığa kadar yakma işlemi gerçekleştirilmiş ve desikatörde oda sıcaklığına soğutularak hassas terazi ile kül miktarı belirlenmiştir. Sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 2011).

3.2.5. Yoğunluk tayini

Sirkelerde yoğunluk 20 °C’de piknometrik yöntemle tayin edilmiştir (Kılıç, 1976).

3.2.6. Alkol tayini

Örnekler NaOH ile nötralizasyon işlemi sonrasında damıtmaya tabi tutulmuş ve damıtığın özgül ağırlığı piknometre ile belirlenmiştir. Alkol miktarı ise özgül ağırlık-alkol miktarı tablosundan hacim (h/h) alkol olarak ifade edilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.7. pH tayini

Örneklerin pH’sı cam elektrotlu HANNA Instruments markalı pH metre kullanılarak belirlenmiştir (Akbaş, 2008).

3.2.8. Toplam asitlik tayini

Toplam asitlik, 5 mL sirke örneği üzerine 10 mL saf su ilave edilmiş ve pH 8.2 oluncaya kadar 0.1 N NaOH ile titre edilmesi suretiyle belirlenmiştir. Sonuçlar, asetik asit cinsinden (g/L) olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 2011).

3.2.9. Uçmayan asit tayini

Uçmayan asit tayini için bir beher içerisine 5 mL sirke örneği konulmuş ve su banyosunda kuruyuncaya kadar suyu uçurulmuştur. Daha sonra beher içerisine 10 mL

su ilave edilerek tekrar su banyosuna alınmış ve bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. En son 10 mL su ilave edilerek 0.1 N NaOH ile titre edilmiştir. Sonuçlar, asetik asit cinsinden (g/L) olarak verilmiştir (Kılıç, 1976).

3.2.10. Uçar asit tayini

Uçar asit miktarı, toplam asit miktarından uçmayan asit miktarı çıkarılarak belirlenmiştir. Sonuçlar, asetik asit cinsinden (g/L) olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 2011).

3.2.11. Renk tayini

Sirke örneklerinde renk tayini Minolta CR300 renk ölçer cihazı (Hunter kolorimetresi) ile L*, a*, b* değerleri ölçülerek belirlenmiştir.

3.2.12. Toplam fenolik madde miktarı

Toplam fenolik madde tayininde Folin-Ciocalteau yöntemi kullanılmıştır. 1 mL örnek 3 mL saf su ile seyreltilmiştir. Seyreltik örnekten 0.1 mL alınmış, 0.2 mL Folin-Ciocalteau reaktifi ve 2 mL saf su ilave edilmiş ve 3 dk bekletilmiştir. Üzerine %20'lik 1 mL sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi ilave edilerek vorteks ile karıştırma işlemi uygulanmış ve karışım oda sıcaklığında 1 saat inkübasyona bırakılmıştır. Daha sonra karışımın spektrofotometre ile 765 nm'de absorbansı ölçülmüştür. Gallik asitin değişik derişimleri (0, 50, 10, 150, 250, 500 mg/L) ile hazırlanan standart grafiğinden faydalanılarak, örnekteki toplam fenolik madde miktarı gallik asit eşdeğeri cinsinden mg/L olarak belirlenmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.13. Antioksidan aktivite

3.2.13.1 Katyon radikali giderme aktivitesi (ABTS●+)

Çalışmada elde edilen örneklerin antioksidan aktivitesi Re ve ark (1999) tarafından geliştirilen yöntemle belirlenmiştir. Öncelikle 7 mM ABTS (19.2 mg ABTS, 5 mL saf su) ve 2.45 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3.3 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 5 mL saf su) çözeltileri karıştırılarak ABTS radikali stok çözeltisi hazırlanmıştır. Karışım karanlık bir ortamda oda sıcaklığında 16 saat bekletilmiştir. 0.5 mL stok çözeltisi 734 nm de 0.700 ± 0.02 absorbans değeri verecek şekilde 40 mL etil alkol ile seyreltilerek ABTS çalışma çözeltisi hazırlanmıştır. 1 mL örnek 14 mL saf su ile seyreltilmiş ve seyreltik örnekten 40 µL alınarak 4 mL

ABTS çalışma çözeltisi ilave edilmiş ve vorteks ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışım reaksiyonun gerçekleşmesi için karanlık bir ortamda oda sıcaklığında 6 dk bekletilmiştir. Spektrofotometre ile karışımın 734 nm deki absorbansları ölçülmüştür. Standart olarak kullanılan troloksun değişik derişimleri (0, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 500 mg/L) ile hazırlanan kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak örneklerin katyon radikali giderme aktivitesi mg TE/g olarak hesaplanmıştır.

3.2.13.2 Serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH●)

Blasi ve ark (2016) tarafından uygulanan serbest radikal giderme aktivitesi (DPPH) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için, 5.91 mg DPPH 250 mL% 96' lık etil alkol ile karıştırılarak 0.06 mM DPPH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti 4 °C'de karanlık bir ortamda 1 saat bekletilmiştir. 1 mL örnek 14 mL saf su ile seyreltilmiş ve seyreltik örnekten 100 µL alınarak 3.9 mL DPPH çözeltisi ilave edilmiş ve vorteks ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım karanlık bir ortamda oda sıcaklığında 30 dk bekletilmiş ve spektrofotometre ile 517 nm de absorbansı ölçülmüştür. Standart olarak kullanılan troloksun değişik derişimleri (0, 15, 30, 60, 120, 240, 250 mg/L) ile hazırlanan kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak örneklerin serbest radikal giderme aktiviteleri mg TE/g olarak hesaplanmıştır.

3.2.14 Bireysel fenolik bileşik analizi

Şarap ve sirke örneklerinde bulunan hidroksisinamik asitlerden; *p*-kumarik asit, 4-hidroksibenzoik asit, sinapik asit, ferulik asit, kafeik asit, hidroksibenzoik asitlerden; gallik asit, vanilik asit, gentisik asit, flavanollerden; (-)- epigallokateşin gallat, kateşol, kuersetin, epikateşin, flavanoid olan rutin, sinamik asit laktonu olan kumarin, kafeik ve kinik asit esterleri olan klorojenik asit, ve kinik asit miktarları kantitatif olarak LC-MS/MS cihazı ile belirlenmiştir. Analizi yapılacak olan fenolik bileşiklerin standartları Sigma-Adrich firmasından sağlanmıştır. Standartların stok çözeltileri metanolde çözündürülerek 1mg/L olarak hazırlanmış ve -18 °C saklanmıştır.

Analizi yapılacak olan şarap ve sirke örnekleri 200 µL alınıp üzerine 3800 µL metanol ilave edilerek seyreltme işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 5 µL alınarak 0.22 µm'lik (Millex-HV) membran fitrede süzölmüştür. Elde edilen filtratlar

LC-MS/MS cihazının örnekleyici viallerine yerleştirilmiştir. LC-MS/MS koşulları Çizelge 3.1’de, gradient sistem çözücü konsantrasyonu Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. LC-MS/MS koşulları

LC-MS/MS koşulları	
Ekipman	Shimadzu
Degazör	DGU-20A _{3R}
Pompa	LC-30AD
Otomatik Örnekleyici	SIL-30AC
Kolon Fırını	CTO-10AS _{VP}
Kolon	3 µm, C 18 (2.1mm x 150mm)
Fırın Sıcaklığı	40 °C
Kütle Spektrometresi	LC-MS-8050
Mobil Faz A	Saf su+5mM Amonyum format
Mobil Faz B	Metanol+5mM Amonyum format
Akış Hızı (mL/dk)	0.4

Çizelge 3.2. LC-MS/MS gradient sistem çözücü konsantrasyonu

Süre (dk)	Mobil Faz A (%)	Mobil Faz B (%)
0	95	5
8	5	95
8-12	5	95
12.01	95	5
12.01-14.99	95	5

3.2.15. İstatistiksel analiz

Araştırma sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi SPSS (versiyon 20.0) istatistik paket programı yardımıyla Duncan testi kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Şarabın Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

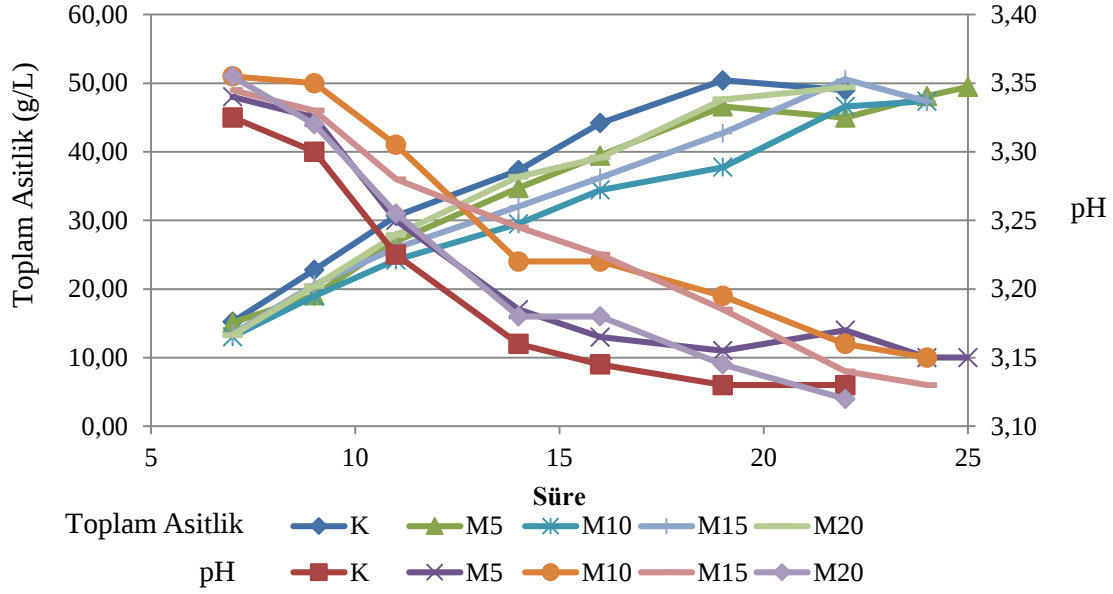
Çalışmada Syrah cinsi üzümlerinden şarap üretimi gerçekleştirildikten sonra asetik asit fermentasyonu için şarapların alkol oranı % 8.6'ya ayarlanmıştır. Şarabın bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Şarabın bazı fizikokimyasal özellikleri

Analizler	
Kuru madde (g/L)	13.18 ±0.32
pH	3.79 ±0.00
*Toplam asitlik (g/L)	2.97±0.26
*Uçmayan Asit (g/L)	2.67±0.00
*Uçar Asit (g/L)	0.30±0.00
Alkol (% h/h)	8.60±0.00
Kül (g/L)	1.93±0.31
Yoğunluk (g/cm ³)	0.9979±0.0002
* Asetik asit cinsinden	

4.2. Asetik Asit Fermantasyonunun İzlenmesi

Asetik asit fermentasyonu sıcaklık, titrasyon asitliği ve pH ölçümleri yapılarak izlenmiştir. Sirke örneklerinde 7. günde zar oluşumu gözlenmiştir. Toplam asitlik K örneğinde 19. gün, M15 ve M20 örneğinde 22. gün, M10 örneğinde 24. gün ve M5 örneğinde 25. günde en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Fermantasyon başlangıcında pH değeri 3.79, toplam asitlik 2.67 g/L olarak tespit edilmiştir. 19-25 gün süren fermentasyon sonunda pH değerleri 3.12-3.15 arasında, toplam asitlik ise asetik asit cinsinden 47.33-49.45 g/L aralığında tespit edilmiştir. Fermantasyon sürecinde toplam asit miktarı ve pH grafiği Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Asetik asit fermantasyon sürecinde toplam asit miktarı ve pH grafiği

Elde edilen sirkelerden kontrol örneğinde 19. günde, M15 ve M20 örneğinde 22. günde, M10 örneğinde 24. günde, M5 örneğinde 25. günde toplam asitlik en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Üst oksidasyonu önlemek için asit oluşumunun yavaşladığı veya asit oluşumun durduğu örneklerde fermantasyona son verilmiştir.

Ünal (2007) yavaş yöntem ile Dimitri üzümünden elde ettikleri sirkelerde asetik asit fermantasyonu 37 ile 47 gün arasında tamamlanmıştır.

4.3. Sirke Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

Sirke örneklerinin genel özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Kuru madde miktarı kontrol örneğinde 14.69 g/L, meşe yongası ilave edilen M5, M10, M15, M20 örneklerinde sırasıyla 15.60 g/L, 14.96 g/L, 15.38 g/L, 15.04 g/L olarak tespit edilmiştir. TS 1880 sirke standardına üzüm sirkelerinde en az 8 g/L alarak bildirilen kuru madde miktarı ile ilgili, 2004 yılında yayınlanan TS 1880 EN 13188 sirke standardında herhangi bir sınır değeri bildirilmemiştir (Anonim, 2003). Ünal (2007) Dimitri üzümünden elde ettiği sirkelerin kuru madde miktarlarını 12.17-12.60 g/L aralığında bildirmiştir. Akbaş (2008) piyasadan temin ettiği 11 ticari üzüm sirke örneğinde kuru madde miktarını 8.75-17.25 g/L olarak tespit etmiştir. Tekin (2014)

yaptığı çalışmada piyasadan temin ettiği 12 farklı üzüm sirke örneğinde kuru madde miktarını 4.08-24.50 g/L olarak bildirmiştir.

Sirkede kül, anyonik ve katyonik iyonlardan oluşan yanmayan maddelerin toplamıdır. Kül içerisinde katyonik iyonlar kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum, demir, bakır, alüminyum, kurşun, çinko, arseniktir. Anyonik iyonlar ise sülfatlar, fosfatlar, karbonat ve klorürlerdir (Cabaroğlu, 1991; Akbaş, 2008; Bayram ve ark., 2018). Çalışmadaki örneklerden kontrol örneğinde kül miktarı 3.43 g/L olarak tespit edilmiş, meşe yongası ilave edilen M5, M10, M15, M20 örneklerinde ise sırasıyla 2.87-2.76-2.67-2.58 g/L olarak belirlenmiştir. TS 1880 sirke standardına üzüm sirkelerinde en az 0.8 g/L olarak bildirilen kül miktarı ile ilgili, 2004 yılında yayınlanan TS 1880 EN 13188 sirke standardında herhangi bir sınır değeri bildirilmemiştir (Anonim, 2003). Akbaş (2008), 11 ticari sirke örneğinde kül miktarını 1.71-3.56 g/L aralığında belirlemiştir. Ünal (2007) Dimitri üzümünden elde ettiği sirkelerin kül miktarını 1.70-1.79 g/L olarak tespit etmiştir.

Çizelge 4.2. Sirke örneklerinin genel özellikleri

	Kuru Madde (g/L)	Kül (g/L)	Yoğunluk (g/cm ³)	Alkol (% h/h)	pH
K	14.69 ±0.78 ^b	3.43±0.16 ^a	1.0145±0.0015 ^{ab}	<0.05	3.13 ±0.02 ^a
M5	15.60 ±0.16 ^a	2.87±0.15 ^b	1.0145±0.0009 ^{ab}	<0.05	3.15 ±0.01 ^a
M10	14.96 ±0.47 ^{ab}	2.76±0.13 ^b	1.0136±0.0008 ^{ab}	<0.05	3.15 ±0.04 ^a
M15	15.38 ±0.48 ^{ab}	2.67±0.27 ^b	1.0149±0.0004 ^a	<0.05	3.13 ±0.00 ^a
M20	15.04 ±0.71 ^{ab}	2.58±0.18 ^b	1.0133±0.0006 ^b	<0.05	3.12 ±0.03 ^a

Kontrol sirke örneklerinde yoğunluk değeri 1.0145 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Meşe yongası ilave edilen M5, M10, M15, M20 sirke örneklerinde ise yoğunluk değeri sırasıyla 1.0145-1.0136-1.0149-1.0133 g/cm³ olarak tespit edilmiştir. Budak ve Güzel Seydim (2010) Uluğbey karası üzümünden elde ettiği sirkede yoğunluğu 1.0224 g/cm³ olarak tespit etmiştir. Akbaş (2008) yaptığı çalışmada 11 ticari sirke örneğinin yoğunluk değerinin 1.0078-1.0139 g/cm³ aralığında olduğunu belirtmiştir.

Sirkede alkol miktarı kalite ve verimliliğin önemli ölçütlerindendir. İyi yürütülen bir asetik asit fermantasyonunda ortamdaki alkolün tamamına yakını sirke asidine okside olur (Aktan ve Kalkan, 2011). Ortamda hiç alkol kalmaması durumunda üst oksidasyon gerçekleşir ve asetik asit bakterileri enerji ihtiyaçlarını karşılamak için asetik asidi parçalamaya başlarlar. Üst oksidasyonu önlemek için alkol miktarı hacmen % 0.5'in altına düştüğünde fermantasyon sonlandırılır (Türker, 1963; Bayram ve ark., 2018). Elde edilen sirke örneklerinin tamamında alkol oranı % 0.05 in altında belirlenmiştir.

Elde edilen sirke örneklerinde pH değeri 3.16-3.23 aralığında belirlenmiştir. Gerbi ve ark. (1998), yaptıkları çalışmada 65 sirke örneğinde pH değerlerinin 2.36-3.0 aralığında olduğunu belirlemişlerdir.

Antosiyaninler, kırmızı üzüm ve sularının karakteristik kırmızı renklerinden sorumlu pigment grubudur (Dilban, 2013). Sirkelerde renk oksidasyon ve yıllandırmanın bir göstergesidir. Oksijen ile temas sirkelerde istenmeyen kahverengi renk oluşmasına neden olmaktadır (Garcia-Parrilla ve ark., 1998; Ünal, 2007). Çalışmada elde edilen şarap ve sirke örneklerinin renk analizi sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Şarap ve sirke örneklerinin renk değerleri

	ŞARAP	K	M5	M10	M15	M20
L*	11.15±0.19a	9.73±0.27d	10.02±0.34c	10.26±0.27bc	11.17±0.19a	10.31±0.16b
a*	5.09±0.46a	1.95±0.46c	3.03±0.87b	3.25±0.85b	4.84±0.16a	3.28±0.25b
b*	8.91±0.13d	10.31±0.24a	9.97±0.22b	10.01±0.45b	9.25±0.34c	9.89±0.24b

Kolorimetrede okunan L* değeri 0'dan 100'e siyahtan beyazlığa değişimi ifade etmektedir. Parlaklığı ifade eden L* değerinin asetik asit fermantasyonu sonunda kontrol örneğinde diğer sirke örneklerinden önemli miktarda azaldığı belirlenmiştir. Meşe yongası ilave edilen sirke örneklerinin kontrol örneğinden daha parlak görünüme sahip olduğu saptanmıştır. Kolorimetrede okunan a* değeri (+) kırmızılığı, (-) yeşilliği ifade etmektedir. a* değerinin de fermantasyon sonunda kontrol örneğinde diğer sirke örneklerine kıyasla önemli oranda azaldığı görülmektedir. Siyah üzüm kabuğunda önemli miktarda bulunan antosiyaninler cibre fermantasyonuyla oluşan alkolün de

etkisiyle çözünerek şaraba geçmektedir. Antosiyaninler meyve ve sebzelerin kendine özgü pembe, kırmızı, mor ve maviye kadar geniş bir aralıkta renklerini oluşturan doğal renk maddeleridir. Antosiyaninler kimyasal yapılarına bağlı olarak pH değişiklikleriyle birlikte yapısal değişimlere uğramakta ve farklı renk özelliği göstermektedirler (Cemeroğlu, 2001; Ersus ve Yurdagel, 2006). Olgunlaştırma işleminde meşe yongası kullanımı meşe kaynaklı fenolik bileşiklerin geçişiyle oksidasyon sonucu aroma ve renkte meydana gelen olumsuz etkileri azaltmaktadır (Bozalongo, 2007; Bayram, 2014). L* ve a* değerlerinde oluşan farklılığın antosiyaninlerde meydana gelen değişimler ve meşe yongasından sirkeye geçen fenolik bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kolorimetrede okunan b* değerinde (+) sarılığı, (-) maviliği ifade etmektedir. b* değerinin fermantasyon sonunda yükseldiği, en fazla artışın kontrol örneğinde gerçekleştiği görülmektedir. Asetifikasyon süresince oksijenle temasın renk üzerindeki olumsuz etkilerinin kontrol örneğinde daha fazla görüldüğü, meşe yongası ilave edilen sirke örneklerinde ise bu etkinin azaldığı tespit edilmiştir.

Öztürk (2015) 450 mL kara havuç suyuna 150 mL üzüm suyu ilave ederek yaptığı çalışmada L* değerini şarapta 0.40 sirke 0.11-0.12 aralığında, a* değerini şarapta 2.23 sirke 0.49-0.44 aralığında, b* değerini ise şarapta 0.42 sirke 0.11-0.12 aralığında belirlemiştir. Öztürk (2015)'ün yaptığı çalışmada asetifikasyon sürecinde parlaklığın ve kırmızılığın benzer şekilde azaldığı, b* değerinin de azaldığı görülmektedir.

Sirkede bulunan organik asitlerin türü ve miktarı kullanılan hammadde ve üretim yöntemine bağlıdır. Sirkede bulunan en önemli organik asit fermantasyon sürecinde etil alkolün oksidasyonu sonucu miktarı giderek artan asetik asittir. Sirkelerde titrasyon yoluyla belirlenen asitlik, serbest halde bulunan mineral ve organik asitlerin (asetik asit, tartarik asit, malik asit, süksinik asit vb.) miktarını verir (Aktan ve Kalkan, 2011, Bayram ve ark., 2018). Çalışmada elde edilen sirke örneklerinde tespit edilen toplam asitlik, uçmayan asitlik ve uçar asitlik bulguları Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sirke örneklerinde toplam asitlik, uçmayan asit, uçar asit değerleri (g AAE/L)

	Toplam asitlik	Uçmayan Asit	Uçar Asit
K	48.96±4.11 ^a	4.06±1.27 ^a	44.90
M5	49.45±6.86 ^a	4.33±1.02 ^a	45.12
M10	47.39±3.26 ^a	3.36±0.78 ^a	42.51
M15	47.33±0.09 ^a	4.15±2.02 ^a	43.18
M20	49.39±2.31 ^a	5.39±1.21 ^a	44.00

Elde edilen sirkelerden toplam asitlik değeri en yüksek M5 örneğinde 49.45 g/L, en düşük M15 örneğinde 47.33 g/L olarak belirlenmiştir. Kontrol örneğinde ise 48.96 g/L olarak tespit edilmiştir. Kontrol örneği ve meşe yongası ilave edilen örnekler arasında toplam asitlik miktarındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($P>0.05$). TS 1880 EN 13188 sirke standardına ek olarak çıkarılan Nisan 2004 tarihli tadilin Türkiye başlıklı sapmasında “Ülkemizde üretilen sirkelerin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) litrede 40 gramdan az olmamalıdır” şeklinde belirtilmektedir. Tekin (2014) yaptığı çalışmada 12 farklı üzüm sirkesi örneğinde toplam asitliği 4.04-5.72 g/100 mL olarak belirlemiştir. Ünal (2007), Dimitri üzümünden elde ettiği sirkelerde toplam asitliği 41.4-65.9 g/100 mL olarak tespit etmiştir. Akbaş (2008) yaptığı çalışmada piyasada bulunan 12 farklı firmaya ait sirke örneklerinde toplam asitlik miktarını 39.6-53.6 g/L aralığında belirlemişlerdir.

Çalışmada elde edilen sirke örneklerinde uçmayan asit miktarı 3.36-5.39 g/L aralığında tespit edilmiştir. Uçar asit miktarı ise 42.51-45.12 g/L aralığında belirlenmiştir. Akbaş (2008) yaptığı çalışmada uçmayan asit miktarını 0.7-4.5 g/L aralığında uçar asit miktarını 35.6-52.1 g/100 mL aralığında belirlemişlerdir.

4.4. Toplam Fenolik Madde Miktarı

Çalışmada elde edilen şarap ve sirke örneklerinde belirlenen toplam fenolik madde miktarları Çizelge 4.5’ te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Şarap ve sirke örneklerinin toplam fenolik madde miktarları

	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/L)
ŞARAP	1403.36±22.40 ^d
K	1328.96±49.53 ^e
M5	1438.56±21.75 ^d
M10	1513.23±37.68 ^c
M15	1613.49±26.52 ^b
M20	1782.29±40.23 ^a

İnsan sağlığına antioksidan özellikleriyle son derece olumlu etkileri bulunan fenolik bileşikler, meyve ve sebzelerin tat, aroma, renk gibi özellikleri üzerinde etkili sekonder metabolitlerdir. Bu özelliklerinden dolayı sirkenin kalitesi üzerindeki etkileri büyük ilgi görmektedir (Hallaç Türk ve ark., 2009; Mas ve ark., 2014). Asetifikasyon aerobik bir süreçtir ve ortamda bulunan oksijen miktarı bakteri gelişimini etkilemektedir. Üretim yöntemine bağlı olarak ortamda bulunan oksijen miktarı fenolik bileşik miktarını da etkilemektedir (Mas ve ark., 2014). Andlauer ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada sirke üretiminde asetik asit fermantasyonu sürecinde fenolik bileşik miktarında azalma olduğunu bildirmişlerdir. Kırmızı şarap sirkelerinde asetifikasyon aşamasında %13 oranında azalma olduğunu tespit etmişlerdir. Hallaç Türk ve ark. (2009) kırmızı üzüm suyu ve sirkede yaptıkları çalışmada toplam fenolik madde miktarını üzüm suyunda 708.17 mg/L, sirkede ise 198.19 mg/L olarak belirlemişlerdir.

Bu çalışmada da geçmişte yapılan araştırmalara benzer şekilde asetifikasyon aşaması sonrasında fenolik bileşiklerde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Şarapta toplam fenolik madde miktarı 1403.36 mg/L iken, kontrol örneği sirkelerinde 1328.96 mg/L olarak belirlenmiştir. Meşe yongası ilave edilen M5, M10, M15, M20 örneklerinde toplam fenolik madde miktarı sırasıyla 1438.56 mg/L, 1513.23 mg/L, 1613.49 mg/L, 1782.29 mg/L olarak tespit edilmiştir. Şarabın toplam fenolik madde miktarı istatistiksel olarak M5 sirkesiyle benzer ($P>0.05$), kontrol sirkesi ve diğer sirkelerden farklı ($P<0.05$), olduğu belirlenmiştir. Sirke örneklerinde meşe yongalarından sirkeye ekstrakte olan fenolik bileşiklerin, yonga miktarındaki artışa paralel olarak arttığı gözlenmiştir. İlave

edilen meşe yongası miktarındaki her 5 g'lık artışın sirke örneklerinde toplam fenolik madde miktarında istatistiksel açıdan önemli bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Meşe yongası ilave edilen tüm örneklerde toplam fenolik madde miktarı kontrol örneğinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Cerezo ve ark. (2008) farklı ahşaplardan yeni imal edilmiş fiçılar kullanarak kırmızı şaraplardan sirke üretimi gerçekleştirmişlerdir. Asetifikasyon daha önce kullanılmamış bu ahşap fiçılarda gerçekleştirmişlerdir. 45 günlük asetifikasyon sürecinde farklı asitlik derecelerinde örnekler alınarak analiz etmişlerdir. Meşe fiçılarda gerçekleştirilen asetifikasyon sürecinde toplam fenolik madde miktarını başlangıç % 0.8 asitlikte 1847.9 mg GAE/L, %2 asitlikte 1796.4 mg GAE/L, %4 asitlikte 1775.2 mg GAE/L, asetifikasyonun sonlandırıldığı %6 asitlikte ise 1714.6 mgGAE/L olarak tespit etmişlerdir. Akasya fiçılarda toplam fenolik madde miktarı ölçüm yapılan %0.8-%2-%4-%6 asitliklerde sırasıyla 1923.6-1853.9-1787.3-1817.58 mgGAE/L olarak belirlemişlerdir. Kestane fiçılarda ölçüm yapılan asitlik derecelerinde 1781.2-1743.8-1744.85-1587.3 mg GAE/L olarak belirlemişlerdir. Kirazdan yapılan fiçılarda ise 1911.5-1817.6-1849.4-1882.7 mg GAE/L olarak tespit etmişlerdir.

Tesfaye ve ark. (2004) Sherry şarap sirkelerini asetifikasyondan sonra % 2 (w/v) oranında meşe yongası ilave ederek 90 gün boyunca olgunlaştırma işlemine tabi tutmuşlardır. Sirkelerin başlangıç fenolik madde miktarları 43 mg/L iken, 15. günde 708 mg/L ye yükseldiğini, olgunlaştırmanın devam ettiği 90. güne kadar ise belirgin bir artışın olmadığını belirlemişlerdir. Fenolik madde miktarını 30. günde 697 mg/L, 60. günde 697 mg/L, 90. günde 713 mg/L olarak tespit etmişlerdir.

Tesfaye ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada Sherry şarabından elde edilen sirkeleri Amerikan meşe fiçılarda olgunlaştırmışlardır. Olgunlaştırma sürecinde ilk üç ayda sirkelerin fenolik bileşik miktarında belirgin bir artış olduğunu, iki yılın sonunda ise toplam fenolik madde miktarının tüm sirke örneklerinde başlangıç değerinin iki katına çıktığını tespit etmişlerdir.

Morales ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, şaraba kıyasla çok düşük olan alkol içeriğinin ahşabın uçucu bileşiklerinin (uçucu fenoller, whisky-laktonlar, vanilin vb.) sirkeye geçişini etkilemediği ve sirkenin yüksek asit içeriğinin ahşap aroması bileşiklerinin ekstraksiyonuna bir engel teşkil etmediği sonucuna varmışlardır.

Bertelli ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada Amerikan meşe fiçılarda 25 yıldan fazla olgunlaştırılmış balsamik sirkelerin toplam fenolik madde miktarını 11.468 µg CE/mL (kateşin eşdeğeri), 12-25 yıl arasında olgunlaştırılmış balsamik sirkelerde 7.646 µg CE/mL, ve 60 günün üzerinde olgunlaştırılmış sirkelerde 4.688 µg CE/mL olarak belirlemişlerdir.

Verzelloni ve ark. (2008) balsamik sirke üretiminde 5 meşe fiçı kullanmışlardır. Üzüm şirasının fiçılarda birbirine aktarılarak sürdürülen üretim sürecinde şiranın hacmi buharlaşma ile sürekli azalmıştır. Üzüm şirası 5. fiçıya 60 L olarak aktarılmış, 4. fiçıya 45 L, 3. fiçıya 30 L, 2. fiçıya 20 L, 1. fiçıya 15 L olarak aktarılmıştır. Bu süreç 22 yıl sürmüş ve en son 1. fiçidan alınarak şişelenmiştir. Bu üretim sürecinde 5., 4., 3., 2., 1. fiçılardan alınan örneklerde toplam fenolik madde miktarını sırasıyla 1269.2-1283.2-1281.1-1412.6-1418.1 mg/kg olarak belirlemişlerdir.

4.5. Antioksidan Kapasite

Meyve ve sebzelerde bulunan antioksidanlar fenolik bileşikler, karotenoidler ve vitaminler gibi bazı bileşenlerden oluşmaktadır (Halliwell, 1996; Budak ve Güzel-Seydim, 2010). Şekerlere bağlı bulunan fenolik bileşikler şekerin etanole dönüşümü esnasında şaraba geçmektedir (Budak ve Güzel-Seydim, 2010). Şarap ve sirke örneklerinde antioksidan kapasite katyon radikali giderme aktivitesi (ABTS) ve serbest radikal giderme aktivitesi (DPPH) sonuçları Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Şarap ve sirke örneklerinin ABTS●+ ve DPPH● yöntemine göre antioksidan kapasiteleri

	ABTS●+ mg TE/L	DPPH● mg TE/L
ŞARAP	2711.00±31.22 ^c	304.17±44.10 ^d
K	1753.50±83.11 ^e	199.17±33.64 ^e
M5	2418.50±69.34 ^d	299.17±45.87 ^d
M10	2791.00±95.18 ^c	450.83±47.73 ^c
M15	2996.00±68.85 ^b	591.67±36.04 ^b
M20	3258.50±91.69 ^a	727.78±31.37 ^a

Çalışmada elde edilen sirke örneklerine ait ABTS●+ ve DPPH● değerleri incelendiğinde, kontrol örneği ve meşe yongası ilave edilen örnekler arasında oluşan farkın istatistiksel açıdan önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0.05$). Meşe yonga miktarındaki her 5 g/L'lik artışın antioksidan kapasiteyi önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir.

Kasyon radikali giderme aktivitesi (ABTS●+) sonuçları incelendiğinde şarabın antioksidan kapasitesinin, kontrol örneği ve M5 örneğinden önemli ölçüde yüksek olduğu ($P<0.05$), M10 örneği ile arasındaki farkın önemsiz olduğu ($P>0.05$), M15 ve M20 örneklerinden önemli ölçüde düşük olduğu tespit edilmiştir ($P<0.05$).

Şarap ve sirke örneklerinde serbest radikal giderme aktivitesi (DPPH●) sonuçlarına göre şarabın antioksidan kapasitesinin, kontrol örneğinden önemli ölçüde yüksek olduğu ($P<0.05$), M5 örneğiyle arasındaki farkın önemsiz olduğu ($P>0.05$), M10-M15-M20 örneklerinden önemli ölçüde düşük olduğu tespit edilmiştir ($P<0.05$).

Yapılan istatistiksel analiz sonucunda korelasyon katsayıları toplam fenolik madde miktarı ile ABTS●+ arasında 0.866, toplam fenolik madde miktarı ile DPPH● arasında 0.947, ABTS●+ ile DPPH● arasında 0.901 olarak tespit edilmiştir.

Geleneksel balsamik sirkelerde yapılan FRAP ve ABTS ölçümleri, geleneksel balsamik sirkelerin bazı kırmızı şaraplarda elde edilenden daha yüksek veya buna eşit antioksidan kapasitede olduğunu göstermektedir (Verzelloni ve ark., 2007).

Verzelloni ve ark. (2008), 5 ayrı fiçı kullanarak 22 yıl olgunlaştırılan balsamik sirkelerde yaptıkları çalışmada, katyon radikali giderme aktivitesinin en genç fiçıdan en yaşlı fiçıya belirgin bir artış gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Bertelli ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, katyon radikali giderme aktivitesini (ABTS) 25 yıldan daha fazla olgunlaştırılmış geleneksel balsamik sirke örneklerinde 33.04 μM TEs/mL, 12 ile 25 yıl arasında olgunlaştırılmış balsamik sirke örneklerinde 33.52 μM TEs/mL, 60 günün üzerinde olgunlaştırılmış sirke örneklerinde ise 16.88 μM TEs/mL olarak tespit etmişlerdir.

Bertelli ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, serbest radikal giderme aktivitesini (DPPH) 25 yıldan daha fazla olgunlaştırılmış geleneksel balsamik sirke örneklerinde 19.61 μM TEs/mL, 12 ile 25 yıl arasında olgunlaştırılmış balsamik sirke örneklerinde ise 13.59 μM TEs/mL, 60 günün üzerinde olgunlaştırılmış sirke örneklerinde ise 12.83 μM TEs/mL olarak saptamışlardır.

4.6. Bireysel Fenolik Bileşikler

Analizi yapılacak fenolik bileşik standartlarına ait LC-MS/MS verileri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Fenolik bileşik standartlarına ait LC-MS/MS verileri

	R ²	Alıkonma zamanı (dk)	MS, m/z M ⁻	MS/MS iyon m/z
Kumarin	0.999902	6.64	103	147.00, 91.00
(-)-Epigallokateşin gallat	0.992999	4.905		457.00, 169.00
Kateşol	0.998525	4.338	64	109.00, 91.00
Kuersetin	0.998044	7.423	121.1, 107.1	300.90, 151.10
Rutin	0.998054	6.401		608.90, 300.00
p-kumarik asit	0.999553	3.289	117	163.00, 119.10
Epikateşin	0.998331	4.504	123, 109	289.00, 159.10
4-hidroksibenzoik asit	0.997196	1.605	65	137.20, 93.00
Snapik asit	0.99864	4.093		223.10, 163.50
Ferulik asit	0.995494	3.784	105.1	193.00, 133.10
Klorojenik asit	0.994306	3.481	127.1	352.90, 191.10
Gentisik asit	0.994291	2.643		153.00, 108.10
Kafeik asit	0.997606	2.594	117.1, 109	179.00, 134.10
Vanilik asit	0.998268	2.235		167.00, 152.00
Gallik asit	0.996387	1.211	79	169.10, 125.20
Kinik asit	0.997627	3.508	93	191.00, 85.00

Şarap ve sirke örneklerinde analizi yapılan fenolik bileşiklerin miktarları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Şarap ve sirke örneklerinde belirlenen fenolik bileşik miktarları (mg/L)

	Şarap	Kontrol	M5	M10	M15	M20
Kumarin	0.79±0.04 ^a	0.26±0.03 ^b	0.24±0.02 ^b	0.26±0.02 ^b	0.23±0.01 ^b	0.23±0.02 ^b
(-)-Epigallokateşin gallat	0.20±0.00 ^b	0.83±0.02 ^a	0.74±0.16 ^a	0.79±0.29 ^a	0.80±0.02 ^a	0.90±0.02 ^a
Kateşol	TE	TE	0.21±0.00	TE	0.22±0.00	0.27±0.00
Kuersetin	3.54±1.41 ^{bc}	7.57±1.88 ^a	5.91±1.31 ^{ab}	3.79±0.95 ^{bc}	3.78±0.74 ^{bc}	2.74±0.65 ^c
Rutin	0.23±0.05	TE	TE	TE	TE	TE
p-kumarik asit	TE	0.51±0.10 ^a	0.42±0.10 ^a	0.43±0.10 ^a	0.37±0.08 ^a	0.41±0.08 ^a
Epikateşin	22.91±4.34 ^a	15.86±0.46 ^b	10.32±0.80 ^{cd}	11.57±0.58 ^c	8.18±0.40 ^d	4.10±0.75 ^e
4-hidroksibenzoik asit	0.18±0.09 ^c	2.57±0.20 ^a	1.90±0.17 ^b	1.85±0.17 ^b	1.68±0.26 ^b	1.96±0.31 ^b
Ferulik asit	TE	TE	0.76±0.14 ^c	1.15±0.25 ^c	1.71±0.22 ^b	2.26±0.35 ^a
Vanilik asit	2.93±1.49 ^e	8.54±1.39 ^d	10.10±2.06 ^{cd}	13.38±2.15 ^{bc}	15.11±1.99 ^{ab}	17.36±1.90 ^a
Gallik asit	1.92±0.93 ^b	4.65±0.53 ^a	4.59±1.08 ^a	5.48±0.91 ^a	5.96±1.09 ^a	6.40±1.14 ^a
Kinik asit	TE	0.28±0.00	0.28±0.00	TE	0.24±0.00	0.32±0.10

TE: Tespit edilemedi

Sinapik asit, klorojenik asit, gentisik asit, kafeik asit tespit edilebilir seviyede bulunamamıştır. Ferulik asit şarap ve kontrol örneğinde tespit edilebilir seviyede bulunamamıştır. Yalnız meşe yongası ilave edilen sirke örneklerinde tespit edilmiştir. M5, M10, M15, M20 sirke örneklerinde ferulik asit miktarı sırasıyla 0.76, 1.15, 1.71, 2.26 mg/L olarak tespit edilmiştir. Meşe yongası miktarındaki artışın, ferulik asit miktarında önemli bir artışa neden olduğu belirlenmiştir ($P<0.05$). Guerrero ve ark. (2011) meşe yongaları ilave edilerek ve mikooksijenasyon uygulamasıyla 45 gün olgunlaştırılan Sherry şarap sirkelerinde ferulik asit miktarını kontrol örneğinde 0.701 mg/L, meşe yongası ve mikooksijenasyon uygulanan sirke örneğinde 1.11 mg/L olarak tespit etmişlerdir.

Şarap, kontrol, M5, M10, M15, M20 sirke örneklerinde vanilik asit miktarı sırasıyla 2.93, 8.54, 10.10, 13.38, 15.11, 17.36 mg/L olarak belirlenmiştir. Vanilik asidin meşe yongası ilave edilen sirke örneklerde meşe yongası miktarındaki artışa paralel olarak önemli miktarda artışı tespit edilmiştir ($P<0.05$). Tesfaye ve ark. (2004) Sherry şarap sirkelerini meşe yongası ilave ederek 90 gün boyunca olgunlaştırmışlar, başlangıçta tespit edilemeyen vanilik asit miktarı 90. gün sonunda 10.5 mg/L olarak tespit edilmişlerdir. Guerrero ve ark. (2011) 45 gün olgunlaştırılan Sherry şarap sirkelerinde kontrol örneğinde 1.02 mg/L olan vanilik asit miktarını meşe yongası ve mikooksijenasyon uygulanan sirke örneğinde 1.54 mg/L olarak belirlemişlerdir.

Şarap, kontrol, M5, M10, M15, M20 sirke örneklerinde gallik asit miktarı sırasıyla 1.92, 4.65, 4.59, 5.48, 5.96, 6.40 mg/L olarak belirlenmiştir. Gallik asit miktarında şaraba göre sirke örneklerinde önemli bir artış olduğu tespit edilmiştir. Kontrol örneği ve meşe yongası ilave edilen örnekler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir ($P>0.05$). Hallaç Türk ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada kırmızı üzüm sirkesi üretimi gerçekleştirmişler, gallik asit miktarının önemli seviyede arttığını üzüm süyu ve sirkede gallik asit miktarı sırasıyla sırasıyla 0.75, 5.43 $\mu\text{g/mL}$ olarak tespit etmişlerdir. Tesfaye ve ark. (2004) meşe yongaları ilave ederek olgunlaştırdıkları Sherry şarap sirkelerinde başlangıçta 6.63 mg/L gallik asit miktarını 90. günün sonunda 12.1 mg/L olarak belirlemişlerdir. Cerezo ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada aynı meşe fıçı içerisinde kırmızı şaraplarda asetifikasyon ve olgunlaştırma işlemini

gerçekleştirmişleridir. Gallik asit miktarı başlangıçta 38.66 mg/L iken asetifikasyonun tamamlandığı 45. günde 4.08 mg/L olgulaştırmanın tamamlandığı 365.günde 49.48 mg/L olarak tespit etmişlerdir. Budak ve Güzel Seydim (2010) yaptıkları çalışmada Uluğbey karası kırmızı üzümlerden farklı yöntemlerle sirke üretimi gerçekleştirmişlerdir. Geleneksel yöntemle üretilen sirke örneklerinde gallik asit miktarı üzüm suyunda tespit edilememişken şarapta 21.33 mg/L, sirke örneğinde ise 16.36 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Şarap, kontrol, M5, M10, M15, M20 sirke örneklerinde epigallokateşin gallat miktarı sırasıyla 0.20, 0.83, 0.74, 0.79, 0.80, 0.90, mg/L olarak belirlenmiştir. Epigallokateşin gallat miktarında şaraba göre sirke örneklerinde önemli bir artış olduğu tespit edilmiştir. Kontrol örneği ve meşe yongası ilave edilen örnekler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir ($P>0.05$).

Şarap, kontrol, M5, M10, M15, M20 sirke örneklerinde epikateşin miktarı sırasıyla 22.91, 15.86, 10.32, 11.57, 8.18, 4.10 mg/L olarak belirlenmiştir. Epikateşin miktarında şaraba göre sirke örneklerinde istatistiksel olarak önemli bir azalma olduğu belirlenmiştir ($P<0.05$). Budak ve Güzel Seydim (2010) yaptıkları çalışmada kırmızı üzüm şarabında asetik asit fermentasyon sonunda epikateşin miktarının azaldığını bildirmişlerdir. Şarap ve sirkede epikateşin miktarını sırasıyla 22.8, 4.96 mg/L olarak belirlemişlerdir. Budak ve Güzel Seydim (2010) farklı yöntemlerle Uluğbey karası üzümlerden elde ettikleri sirkelerde epikateşin miktarını üzüm suyunda 0.43 mg/L, şarapta 22.80 mg/L, geleneksel yöntemle üretilen sirke örneğinde ise 4.96 mg/L olarak belirlemişlerdir. Budak (2017) yaptığı çalışmada kırmızı kiraz şarabında ve sirkesinde epikateşin miktarını sırasıyla 0.81, 0.64 mg/L olarak tespit etmiştir.

Şarap, kontrol, M5, M10, M15, M20 sirke örneklerinde kumarin miktarı sırasıyla 0.79, 0.26, 0.24, 0.26, 0.23, 0.23 mg/L olarak belirlenmiştir. Kumarin miktarlarında şarap ve sirke örnekleri arasında önemli bir fark oluşmuş, sirke örneklerinde azalmıştır ($P<0.05$). Kontrol örneği ve meşe yongası ilave edilen örnekler arasında önemli bir fark oluşmadığı tespit edilmiştir ($P>0.05$).

Kuersetin miktarı en fazla kontrol örneğinde belirlenmiştir. Kuersetin miktarının M5 örneğinde şaraptan daha yüksek miktarda olduğu, M20 örneğinde ise en düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir.

4-hidroksibenzoik asit miktarı en yüksek kontrol örneğinde en düşük ise şarapta tespit edilmiştir ($P<0.05$). Meşe yongası ilave edilen örnekler de 4-hidroksibenzoik asit miktarları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0.05$).

p-kumarik asit şarapta tespit edilememiştir. Kontrol örneği ve meşe yongası ilave edilen örneklerin *p*-kumarik asit miktarı arasındaki farkların önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0.05$).

Rutin sirke örneklerinde tespit edilememiş, yalnızca şarapta tespit edilmiştir.

Tesfaye ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada Sherry şarap sirke örneklerine %2 (w/v) meşe yongası ilave ederek 90 gün boyunca olgunlaştırmışlardır. Başlangıçta sirke örneğinde 6.63 mg/L olan gallik asit miktarı 15 gün sonra 10.5 mg/L, 30. günde 10.8 mg/L, 60. ve 90. günde ise 12.1 mg/L olarak tespit edilmişlerdir. Vanilik asit başlangıçta tespit edilememiş olup, 15. günde 11.4 mg/L, 90. günde 10.5 mg/L olarak belirlenmiştir. Sinapaldehit de başlangıçta tespit edilememiş, 15. günde 18.6 mg/L, 90. günde 15.8 mg/L olarak tespit edilmiştir. Şiringaldehit ve koniferaldehit de başlangıçta tespit edilememiş 15. günde sırasıyla 23.3 – 4.89 mg/L, 90. günde 25.3. – 3.28 mg/L olarak belirlemişlerdir. Çalışmada ilk 15 günlük sürede fenolik bileşik miktarlarında önemli bir artış olduğu kalan olgunlaştırma süresi boyunca önemli bir artış olmadığını tespit etmişlerdir.

Guerrero ve ark. (2011) Sherry şarap sirke örneklerine kavrulmuş %2 (g/L) ve %5 (g/L) meşe yongası ilave ederek mikooksijenasyon uygulaması ile 45 gün olgunlaştırmışlardır. Gallik asit miktarı kontrol örneğinde 16.9 mg/L iken, %5 meşe yongası uygulanan ve 70 mL/L saat oksijen verilen sirke örneğinde 19.3 mg/L olarak tespit edilmiştir. Kafeik asit miktarı kontrol örneğinde 11.4 mg/L, %5 meşe yongası ve 70 mL/L saat oksijen uygulanan sirke örneğinde 12.7 mg/L olarak belirlenmiştir.

Vanilik asit miktarı kontrol örneğinde 1.02 mg/L iken, %2 meşe yongası ve 25 mL/L saat oksijen uygulanan sirke örneğinde 1.54 mg/L olarak saptanmıştır. Ferulik asit miktarı kontrol örneğinde 0.701 mg/L, %5 meşe yongası 70 mL/L saat oksijen uygulanan sirke örneğinde 1.11 mg/L olarak belirlenmiştir.

Cerezo ve ark. (2014) farklı ahşap yongaları (kiraz, kestane, akasya, meşe) ile kırmızı şarap sirkelerine 30 gün olgunlaştırma işlemi uygulamışlardır. Kızartma işlemi uygulanmamış %1 (w/v) meşe yongası ilave edilen sirke örneklerinde gallik asit miktarı 15. günde 50.07 mg/L, 30. günde 50.2 mg/L olarak tespit edilmiştir. Gallik asit miktarını en fazla kızartılmamış %1 (w/v) kestane yongaları ile olgunlaştırılan sirke örneklerinde 15. günde 157.3 mg/L 30. günde 219.1 mg/L olarak belirlemişlerdir. 180 °C’ de kızartılmış %1 (w/v) meşe yongası uygulanan sirke örneklerinde kafeik asit 15. günde 92.3 mg/L, 30. günde 99.2 mg/L olarak tespit edilmiştir. Kafeik asit akasya ve meşe yongaları ile olgunlaştırılmış sirke örneklerinde yüksek miktarda tespit edilmiştir. Kızartılmamış %1 (w/v) meşe yongası uygulanan sirke örneklerinde *p*-kumarik asit miktarı 15. günde 3.72 mg/L 30. günde 1.55 mg/L olarak tespit edilmiştir. *p*-kumarik asit meşe yongası uygulanan sirke örneklerinde 15. günde en yüksek miktarda tespit edilmiştir.

Tirgil ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada Narince üzümünden elde ettikleri sirke örneklerine 10 g/L meşe yongası ilave ederek 3 ay olgunlaştırma süresince fenolik bileşikleri incelemişlerdir. Gallik asit miktarı başlangıçta 6.40 mg/L iken 3. ayın sonunda 19.12 mg/L, vanilik asit miktarı başlangıçtan 1.67 mg/L 3. ayın sonunda 2.58 mg/L ferulik asit miktarı başlangıçta 0.26 mg/L, 3 ay sonra 0.31 mg/L olarak belirlenmiştir. Kafeik asit miktarı 3 ay olgunlaştırma sonunda değişmemiş, kinik asit, *p*-kumarik asit, kateşin miktarında azalma olduğu belirlenmiştir.

Tesfaye ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada meşe fiçılarda 720 gün boyunca olgunlaştırılan sherry şarap sirkelerinde fenolik bileşikleri incelemişlerdir. Gallik asit miktarı başlangıçta 14.0 mg/L, 180. günde 19.0 mg/L, 720 gün sonunda 16.90 mg/L olarak tespit edilmiştir. Vanilik asit miktarı başlangıçta 0.20 mg/L, 720. günde 0.94 mg/L olarak belirlenmiştir. Kafeik asit yalnızca 360. günde 0.17mg/L olarak tespit

edilmiştir. Vanilin miktarı başlangıçta 0.19 mg/L, 720 gün sonra 4.55 mg/L, 2-furaldehit başlangıçta 2.70 mg/L, 720 gün sonra 9.40 mg/L, kaniferaldehit miktarı başlangıçta 3.91 mg/L, 720 gün sonra 22.10 mg/L olarak belirlenmiştir.

Cerezo ve ark. (2010) kırmızı şaraplara farklı ahşap fiçılarda asetifikasyon ve ardından aynı fiçi içerisinde olgunlaştırma işlemi uygulayarak bu işlemlerin fenolik bileşikler üzerindeki etkisini incelemiştir. Meşe fiçılara konulan kırmızı şaraplarda asetifikasyon 45. günde tamamlanmış ve aynı fiçıda olgunlaştırmaya 365 gün devam edilmiştir. Başlangıçta 38.66 mg/L olan gallik asit miktarı 45. günde 4.08 mg/L, 180. günde 46.23 mg/L' ye, 365. günde 49.48 mg/L' ye yükselmiştir. Vanilik asit miktarı başlangıçta 4.95 mg/L, 45. ve 180. günlerde 4.78-4.23 mg/L, 365. günde 2.82 mg/L olarak belirlenmiştir. Kafeik asit yalnız 365. günde 0.90 mg/L olarak belirlenmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada Denizli bölgesinde yetiştirilmiş Şiraz cinsi üzümler kullanılarak sirke üretimi yapılmıştır. Alkol fermantasyonu sonrasında meşe yongaları ilave edilerek asetik asit fermantasyonu gerçekleştirilmiştir. Asetifikasyon aşamasında uygulanan meşe yongalarının sirkenin genel özelliklerine etkisi ve fenolik bileşik profiline olan katkısı araştırılmıştır. Literatürde asetifikasyon aşamasında fiçılarla yapılan çalışmalar bulunmakla birlikte, meşe yongalarıyla yapılmış çalışma bulunmamaktadır. Literatürde bulunan sınırlı sayıdaki çalışmalarda, dinlendirme aşamasında uygulanan meşe yongalarının sirke bileşimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Elde edilen sirke örneklerinde fermantasyon süresi kontrol<M15<M20<M10<M5 sıralamasıyla 19-25 gün olarak gerçekleşmiştir. İlave edilen meşe yongası miktarı fermantasyon süresini etkilememiştir. Elde edilen örneklerde toplam asit miktarı da M15<M10<kontrol<M20<M5 sıralamasıyla gerçekleşmiştir. En yüksek toplam asit miktarına fermantasyonun en uzun sürede tamamlandığı M5 örneğinde ulaşılmıştır. Meşe yongası miktarının asetifikasyon üzerinde etkili olamadığı görülmüştür. Sirke örnekleri TS 1880 EN 13188 sirke standardına göre incelendiğinde elde edilen sirke örneklerinin toplam asit miktarının standarda uygun olduğu görülmüştür.

Araştırmada elde edilen sirke örneklerin toplam fenolik madde miktarları incelendiğinde kontrol<M5<M10<M15<M20 sıralamasında olduğu görülmektedir. Toplam fenolik madde miktarı, en düşük meşe yongası uygulanmayan kontrol örneğinde, en yüksek ise en fazla miktarda meşe yongası uygulanan M20 örneğinde tespit edilmiştir. Kontrol sirke örneğinde şaraba göre toplam fenolik madde miktarının daha düşük olduğu belirlenmiştir. İlave edilen meşe yongası miktarındaki her 5 g/L' lik artışın, toplam fenolik madde miktarında istatistiksel olarak önemli bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada elde edilen sirke örneklerinde antioksidan aktivite ABTS ve DPPH yöntemleri ile belirlenmiştir. Her iki yöntemde de antioksidan aktivite kontrol<M5<M10<M15<M20 olarak tespit edilmiştir. Şarabın antioksidan aktivitesi kontrol örneğine göre daha yüksek olarak belirlenmiştir. İlave edilen meşe yongası

miktarındaki her 5 g/L' lik artışın, antioksidan aktivitede istatistiksel olarak önemli bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Günümüzde tüketiciler giderek geleneksel ürünlerden farklı organoleptik ve duyuşal özelliklere sahip ürünlere yönelmektedir. Ayrıca tüketiciler sağlıklarını olumlu etkileyebilecek özellikleri bulunan yiyecek ve içecekler konusunda daha bilinçli hale gelmektedir. Fenolik bileşikler duyuşal etkilerinin yanı sıra sağlık üzerinde olumlu etkileriyle sirke kalitesinin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar meşe odunu bileşiminde bulunan fenolik bileşiklerin sirkeye ekstraksiyonu ile sirke kalitesinin artırılabilirliğini göstermektedir. Geleneksel olarak uygulanan meşe fıçıda olgunlaştırma prosesine alternatif meşe yongası kullanımının işlem süresini kısaltması, maliyeti düşürmesi ve işlem kolaylığı dikkate alındığında, hem işletmelerin rekabet gücünü artırabilir hem de tüketicilerin yüksek kaliteli ve sağlıklı ürünlere daha uygun fiyatlarla ulaşabilmesini sağlayabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Akbaş, M., 2008. Ülkemizde Üretilen Üzüm Sirkelerinin Bileşimleri ve Gıda Mevzuatına Uygunlukları Üzerine Bir Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi. Gıda Mühendisliği, Adana.
2. Aktan N., Gürarda O., 1990. Tabii ve Katkılı Sirkelerin Ayırımında Esas Alınacak Kriterlerin Belirlenmesi Üzerinde Bir Araştırma. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 1, 239-255.
3. Aktan, A., Kalkan, Y. H., 2011. Sirke Teknolojisi. Sidas Medya Ltd. Şti., 83 s, İzmir.
4. Andlauer, W., Stumpf, C., Fürst, P., 2000. Influence of The Acetification Process on Phenolic Compounds. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48(8), 3533-3536.
5. Anlı R. E., 1999. Meşe Fıçılarının Özellikleri ve Şarabın Yıllanmasındaki Önemleri. Gıda, 24 (6), 379-383.
6. Anonim, 1999. On The Common Organisation Of The Market In Wine. Council Regulation (EC) No 1493.
7. Anonim, 2000. Proposed Draft Revised Regional Standart for Vinegar. Codex Alimentarius Commission FAO WHO, Roma.
8. Anonim, 2003. Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler, Özellikler, İşaretleme. TSE, TS 1880 EN 13188, Ankara.
9. Anonim, 2017. Vinegar And Substitutes For Vinegar From Acetic Acid, Export Weight (kg). <http://www.factfish.com/statistic/vinegar%20and%20substitutes%20for%20vinegar%20from%20acetic%20acid,%20export%20volum> (18.05.2019)
10. Anonim, 2021a. Dış Ticaret İstatistikleri Veri Tabanı. Türkiye İstatistik Kurumu, [http://rapory.tuik.gov.tr/\(24-06-2021\)](http://rapory.tuik.gov.tr/(24-06-2021))
11. Anonim, 2021b. Üzüm Üretim Miktarı. Türkiye İstatistik Kurumu, [https://tuikweb.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001\(21.5.2021\)](https://tuikweb.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001(21.5.2021)).
12. Anonim, 2021c. Sanayi Ürünleri Üretim Miktarı. Türkiye İstatistik Kurumu, [https://tuikweb.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1066\(21.5.2021\)](https://tuikweb.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1066(21.5.2021)).
13. Bakkalbaşı, E., 2012. Tanenlerin Kimyası Gıdalardaki Varlığı ve Gıda İşlemenin Tanenler Üzerine Etkisi. Akademik Gıda, 10(2), 96-108.
14. Bakır, S., 2014. Bazı Sirke Çeşitlerinin Fenolik Madde İçeriği Ve *In Vitro* Biyoerişebilirliğinin Ve Üzüm İle Elma Sirkesi Üretimi Sırasında Antioksidan Aktivitede Meydana Gelen Değişimlerin İncelenmesi. (Y. Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Programı, İstanbul.
15. Bayram, M., Saraç, Ş., Esin, Y., Saraçoğlu, O., Eerceyes, Ö. ve Kaya, C., 2014. Boğazkere Üzümünden Üretilen Şarapta Meşe Yongası Uygulamasının Şarabın Bazı Özelliklerine Etkisi. Journal of New Results in Engineering and Natural Science, (1), 1-12.

16. Bayram, M., Kaya, C., Yücel, E. E., Er, B., Gülmez, E., Terzioğlu, E., 2018. Pirinç Sirkesi ve Ticari Sirkelerin Bazı Kalite Özellikleri. Akademik Gıda 16 (3) 293-300.
17. Bertelli D., Mietti A., Papotti G., Tedeschi P., Bonetti G., Graziosi R., Brandolini V., Plessi M., 2015. Antioxidant Activity, Phenolic Compounds, and NMR Characterization of Balsamic and Traditional Balsamic Vinegar of Modena. Food Anal. Methods , 8, 371–379.
18. Blasi, F., Urbani, E., Simonetti, M.S., Chiesi, C. ve Cossignani, L., 2016. Seasonal Variations in Antioxidant Compounds of *Olea Europaea* Leaves Collected From Different Italian Cultivars. Journal of Applied Botany and Food Quality, 89.
19. Bozalongo R., Carrillo J. D., Torroba M. A. F., Tena M. T., 2007. Analysis of French and American Oak Chips With Different Toasting Degrees by Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography–Mass Spectrometry, 1173, 10-17.
20. Budak, N. H., Güzel-Seydim, Z. B., 2010. Antioxidant Activity and Phenolic Content of Wine Vinegars Produced by Two Different Techniques. Science of food end agriculture, 90 (12), 2021-2026.
21. Budak, N. H., Aykin, E., Seydim, A. C., Greene, A. K. and Guzel-Seydim, Z. B., 2014. Functional Properties of Vinegar. Journal of food science, 79(5).
22. Budak, N. H., 2017. Bioactive Components of Prunus Avium L. Black Gold (red cherry) and Prunus Avium L. Stark Gold (white cherry) Juices, Wines and Vinegars. J Food Sci Technol, 54(1), 62-70.
23. Cabaroğlu, T., 1991. Nevşehir Ürgüp Bölgesinde Yetiştirilen Şaraplık Beyaz Emir Üzümü Üzerinde Teknolojik Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi), Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Adana.
24. Canbaş, A., Cabaroğlu, T., 2000. Kabuk Maserasyonunun Beyaz Emir Üzümünden Elde Edilen Şıranın Aroma Maddeleri Bileşimine Etkisi. Turk J Agric For Tübitak, 24, 191-198.
25. Cano-Lopez, M., Pardo-Minguez, F., López-Roca, J. M. and Gómez-Plaza, E., 2007. Chromatic Characteristics And Anthocyanin Profile of a Micro-Oxygenated Red Wine After Oak or Bottle Maturation. European Food Research and Technology, 225(1), 127-132.
26. Casale M., Abajo M. J. S., Saiz J. M. G., Pizarro C., Forina M., 2006. Study of The Aging and Oxidation Processes of Vinegar Samples From Different Origins During Storage by Near-Infrared Spectroscopy. Analytica Chimica Acta. 557, 360-366.
27. Cerezo, A. B., Tesfaye, W., Torija, M. J., Mateo, E., Parrilla, M. C. G. and Troncoso, A. M., 2008. The Phenolic Composition of Red Wine Vinegar Produced in Barrels Made From Different Woods. Food Chemistry, 109, 606–615.

28. Cerezo, A. B., Tesfaye, W., Soria-Diaz, M. E., Torija, M. J., Mateo, E., Garcia-Parilla, M. C., Troncoso, A. M., 2010. Effect of Wood on The Phenolic Profile and Sensory Properties of Wine Vinegars During Ageing. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23 (2010), 175–184.
29. Cerezo, A. B., Fernandez, M. A. A., Ortege, R. H., Troncoso, A. M., Parrilla, C. G., 2014. Phenolic Composition of Vinegars Over an Accelerated Aging Process Usin Different Wood Species (Acacia, Cherry, Chestnut, and Oak): Effect of Wood Toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(19), 4369-4376.
30. Chang, J. M. and Fang, T. J., 2007. Survival of Escherichia coli O157: H7 and Salmonella Enterica Serovars Typhimurium in Iceberg Lettuce and The Antimicrobial Effect of Rice Vinegar Against E. Coli O157: H7. *Food Microbiology*, 24(7), 745-751.
31. Chinnici, F., Natali, N., Sipinabelli, U., Riponi, C., 2007. Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Woody Chips Used as Adjuvant in Wines, Vinegars And Distillates. *LWT*, 40, 1587-1592.
32. Davalos, A., Bartolome, B., Gomez-Cordoves, C., 2005. Antioxidant Properties of Commercial Grape Juices and Vinegars. *Food Chemistry*, 93, 325–330.
33. Del Signore, A., 2011. Technological Parameters Affecting Aging and Refining of Balsamic Vinegar From Modena in Wood Receptacles Related To The New Ec Regulation N. 583/2009. *Journal of Food Science*, 23, 228-238.
34. Deshpande, S. S., Cheryan, M., Salunkhe, D. K., Luh, B. S., 1986. Tannin Analysis of Food Products. *C R C Critical Reviews in Food Science and Dutrition*, 24, 401-449.
35. Dilban, 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. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
36. Elgün, A., 2011. Şarabın Sirkeye Dönüşümü. 1. Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi, Ankara.
37. Fernandez-Mar, M. I., Mateos, R., Garsia-Parrilla, M. C., Puertas, B., Cantos-villar, E., 2012. Bioactive Compounds in Wine: Resveratrol, Hydroxytyrosol and Melatonin: a Review. *Food Chemistry*, 130, 797–813.
38. Fushimi, T., Suruga, K., Oshima, Y., Fukiharu, M., Tsukamoto, Y., Goda, T., 2006. Dietary Acetic Reduces Serum Cholesterol and Triacylglycerols in Rats Fed a Cholecterol-Rich Diet. *Brithis Journal of Nutrition*, 95, 916-924.
39. Garcia-Parilla, M. C., Gonzalez, G. A., Heredia, F. J., Troncoso, A. M., 1997. Differentiation of Wine Vinegars Based on Phenolic Composition. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 45, 3487-3492.
40. Garcia-Parrilla, M. C., Ayala, F., Echavarri, J. F., Troncoso, A. M., Negueruela, A. I., Heredia, F. J., 1998. Measurement of Wine Vinegars' color: Application of

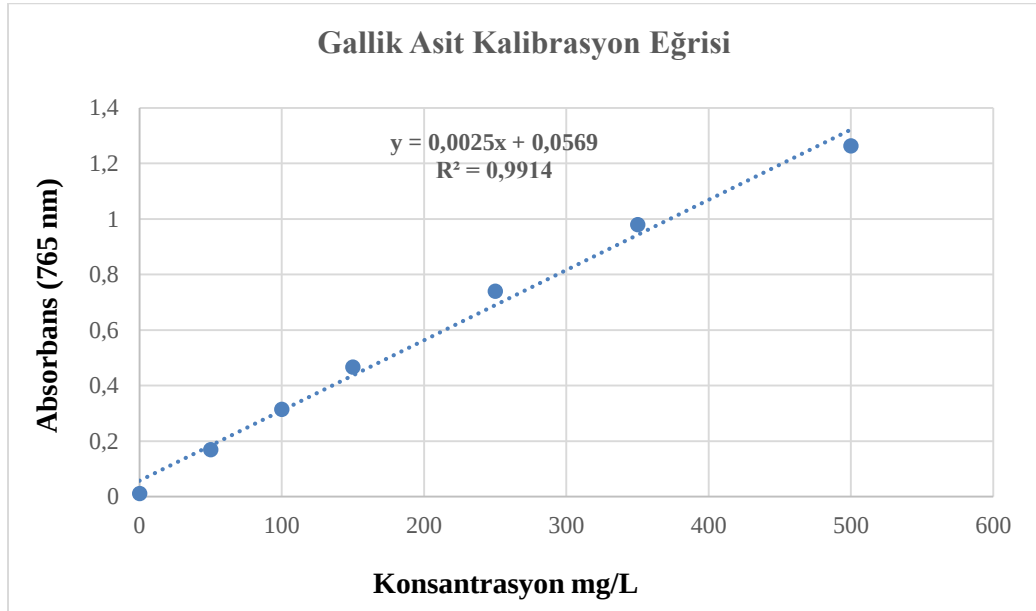
- The Characteristic Vector Method. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 4238-4241.
41. Gerbi, V., Zeppa, G., Beltramo, R., Carnacini, A., Antonell, A., 1998. Characterization of White Vinegars of Different Sources With Artificial Neural Networks. Journal of the Science of Food and Agriculture, 78, 415-425.
 42. Gönültaş, O., 2008. Fıstık Çamı (*Pinus Pineae*) Kozalak, Odun ve İbrelerinin Kimyasal Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim dalı, İstanbul.
 43. Guerrero, E. D., Mejías, R. C., Marín, R. N., Bejarano, M. J. R., Dodero, M. C. R., Barroso, C. G., 2011. Accelerated Aging of a Sherry Wine Vinegar on An Industrial Scale Employing Microoxygenation and Oak Chips. European Food Research and Technology, 232 (2), 241-254.
 44. Hallaç Türk F., Aşçı Ö., Babalık Z., Göktürk Baydar N., 2009. Kırmızı Üzüm Suyu ve Sirkenin Fenolik Bileşik İçerikleri ve Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi. Türkiye 7. Bağcılık Sempozyumu, cilt 2, 247-253, Manisa.
 45. Halliwell, B., 1996. Antioxidants in Human Health and Disease. Annual Review of Nutrition, 16, 33-50.
 46. Kılıç, O., 1976. Piyasada Satılan Sirkelerin Bileşimleri Üzerinde Bir Araştırma. Gıda Dergisi, 1(4/5),121-125.
 47. Kırıcı, H., 2017. Güvem (*Prunus Spinosa*) Meyvesinden Fonksiyonel Sirke Üretimi. (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.
 48. Kondo, S., Tayama, K., Tsukamoto, Y., Ikeda, K. and Yamori, Y., 2001. Antihypertensive Effects of Acetic Acid And Vinegar on Spontaneously Hypertensive Rats. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 65(12), 2690-2694.
 49. Kurtuluş, M., 2010. Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşlemle Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
 50. Martin, J. F. G. and Sun, D. W., 2013. Ultrasound and Electric Fields as Novel Techniques For Assisting The Wine Ageing Process: The State-of-The-Art Research. Trends in Food Science & Technology, 33(1), 40-53.
 51. Mas A., Torija M. J., Garcia-Parilla M. C., Troncoso A. M., 2014. Acetic Acid Bacteria and The Production and Quality of Wine Vinegar. The Scientific World Journal, 394671, 6.
 52. Morales, M. L., Benitez, B., Troncoso, A. M., 2004. Accelerated Aging of Wine Vinegars With Oak Chips: Evaluation of Wood Flavour Compounds. Food Chemistry, 88 305-315.
 53. Nanda, K., Miyoshi, N., Nakamura, Y., Shimoji Y., Tamura, Y., Nishikawa, Y., Uenakai K., Kohno, H., Tanaka, T., 2004. Extract of Vinegar "Kurosu" From Unpolished Rice Inhibits The Proliferation of Human Cancer Cells. J Exp Clin Cancer Res, 23:69-76.

54. Ough, C.S., Amerine, M.A., 1988. Methods for Analysis of Must and Wines. Second Edition, A Wiley-Interscience Publication, 377s.
55. Öztürk, S., 2015. Kara Havuçtan Sirke Üretimi Üzerine Bir Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
56. Perez-Coello, M. S., Sanz, J. and Cabezudo, M. D., 1997. Analysis of Volatile Components of Oak Wood By Solvent Extraction and Thermal Desorption–Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 778, 427–434.
57. Perez-Coello, M. S., Sanchez, M. A., Garcia E., Gonzalez-Vinas, M. A., Sanz, J., Cabezudo, M. D., 2000. Fermentation of White Wines in The Presence of Wood Chips of American and French Oak. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48, 885-889.
58. Pinu, F. R., de Carvalho-Silva, S., Trovatti Uetanabaro, A. P. and Villas-Boas, S. G., 2016. Vinegar Metabolomics: an Explorative Study of Commercial Balsamic Vinegars Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Metabolites*, 6(3), 22.
59. Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. ve Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10), 1231-1237.
60. Rodriguez-Bencomo J. J., Ortege-Hearz M., Perz-Magarino S., Gonzales-Huerta C., Gonzales-San M. L., 2008. Importance of Chip Selection and Elaboration Process on the Aromatic Composition of Finished Wines. *Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5102-5111.
61. Singleton, V. L., 1995. Maturation of Wines and Spirits: Comparisons, Facts, And Hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46(1), 98–115.
62. Şengün, İ. Y., Kılıç, G., 2019. Farklı Sirke Çeşitlerinin Mikroflorası, Biyoaktif Bileşenleri ve Sağlık Üzerine Etkileri. *Akademik Gıda*, 17 (2019), 89-101.
63. Tekin S., 2014. Elma ve Üzüm Sirkelerinin Ağır Metal İçeriklerinin ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) ile Belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi. Gıda Mühendisliği, Ankara.
64. Tesfaye, M., Morales, M. L., Parrilla, M. C. G., Troncoso, A. M., 2002. Evolution Of Phenolic Compounds During An Experimental Aging İn Wood Of Sherry Vinegar. *Agricultural and Food Chemistry*, 50, 7053-7-61.
65. Tesfaye, W., Morales M.L., Benitez B., Garcia-Parilla M. C., Troncoso A. M., 2004. Evolution Of Wine Vinegar Composition During Accelerated Aging With Oak Chips. *Analytica Chimica Acta*, 513 (2004), 239–245.
66. Tirgil, Ş., Çift, S., Güneş, E., 2018. Olgunlaştırma Aşamasında Meşe Yongası İlavesinin Sirkenin Bileşiklerine Etkisi. (Lisans Tezi), Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tokat.
67. Türker, İ., 1963. Sirke Teknolojisi ve Teknikte Laktik Asit Fermantasyonları. Ankara Üniversitesi Basımevi, 181. Ankara.

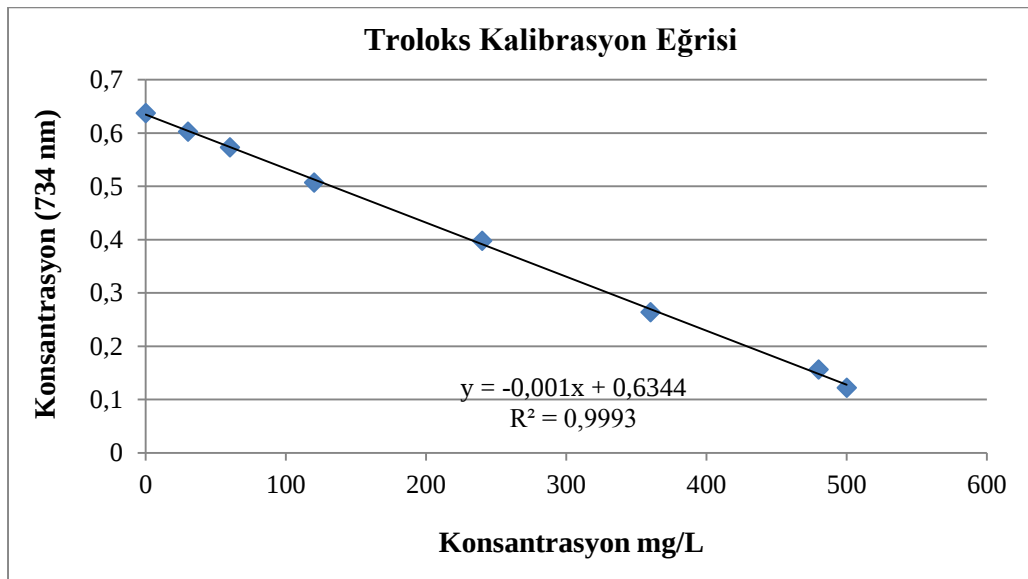
68. Ünal, E., 2007. Dimrit Üzümünden Değişik Yöntemlerle Sirke Üretimi Üzerinde Bir Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Gıda Mühendisliği, Adana.
69. Valero, E., Berlanga T. M., Roldan P. M., Jimenes C., Garcia I., Mauricio J. C., 2005. Free Amino Acids and Volatile Compounds in Vinegars Obtained From Different Types of Substrate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 603-608.
70. Verzelloni, E., Tagliazucchi, D., Conte, A., 2007. Relationship Between The Antioxidant Properties and The Phenolic and Flavonoid Content in Traditional Balsamic Vinegar. *Food Chemistry*, 105 (2007), 564–571.
71. Verzelloni, E., Tagliazucchi, D., Conte, A Tagliazucchi, D., Conte, A., 2008. Changes in Major Antioxidant Compounds During Aging of Traditional Balsamic Vinegar. *Journal of Food Biochemistry*, 152-171.
72. Yusoff, N. A., Yam, M. F., Beh, H. K., Razak, K. N. A., Widyawati, T., Mahmud, R. and Asmawi, M. Z., 2015. Antidiabetic and Antioxidant Activities of *Nypa Fruticans* Wurmb. Vinegar Sample From Malaysia. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 8 (8), 595-605.
73. Waterhouse, A. L. and Towey, J. P., 1994. Oak Lactone Isomer Ratio Distinguishes Between Wines Fermented in American and French Oak Barrels. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 42, 1971–1974.
74. Zhang, B., Jian, C., Duran, C. Q., Reeves, V. J., He, F., 2015. A Review of Polyphenolics in Oak Woods. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 6978-7014.

7. EKLER

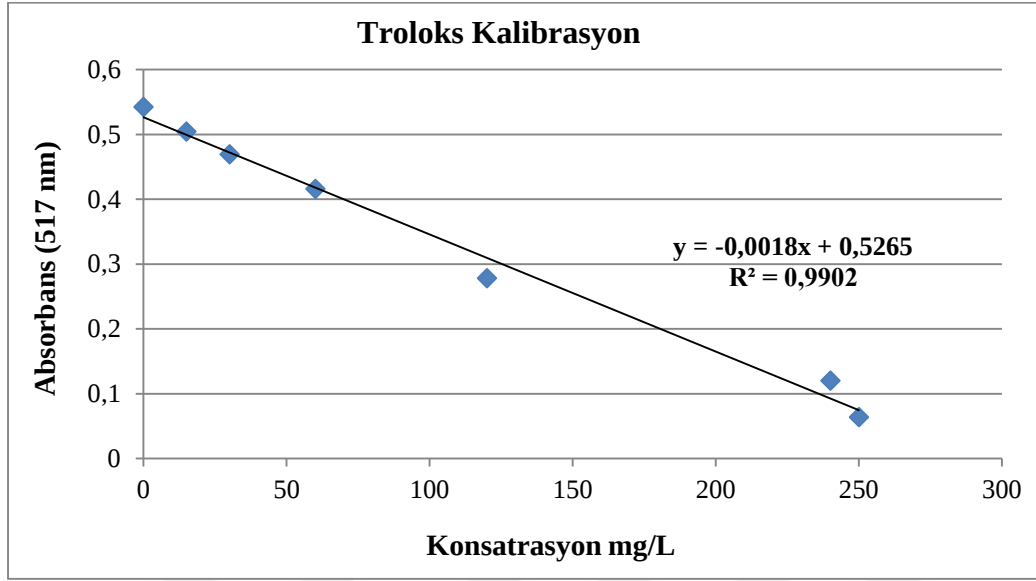
7.1. Toplam fenolik Madde Tayininde Kullanılan Gallik Asit Kalibrasyon Eğrisi



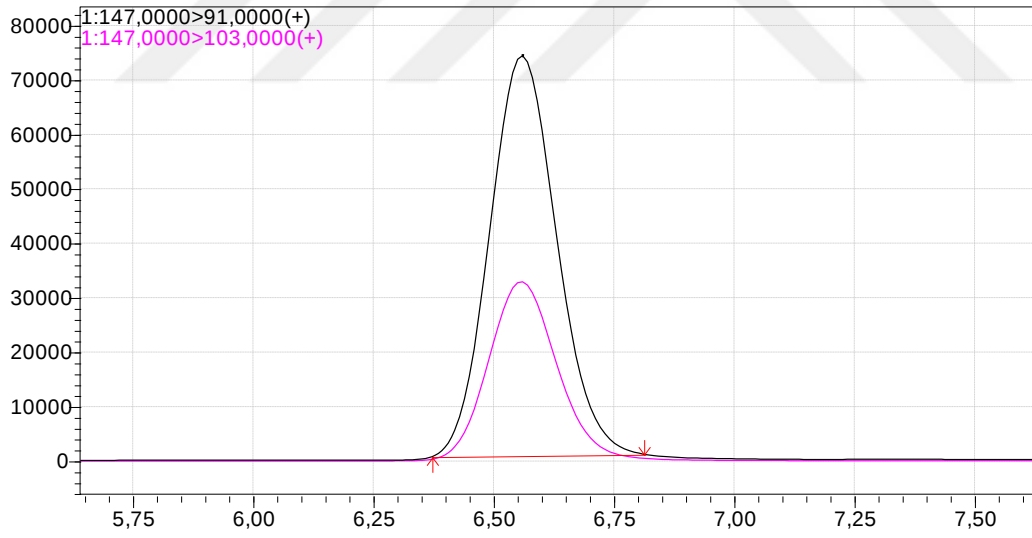
7.2. ABTS Yönteminde Kullanılan Troloks Kalibrasyon Eğrisi



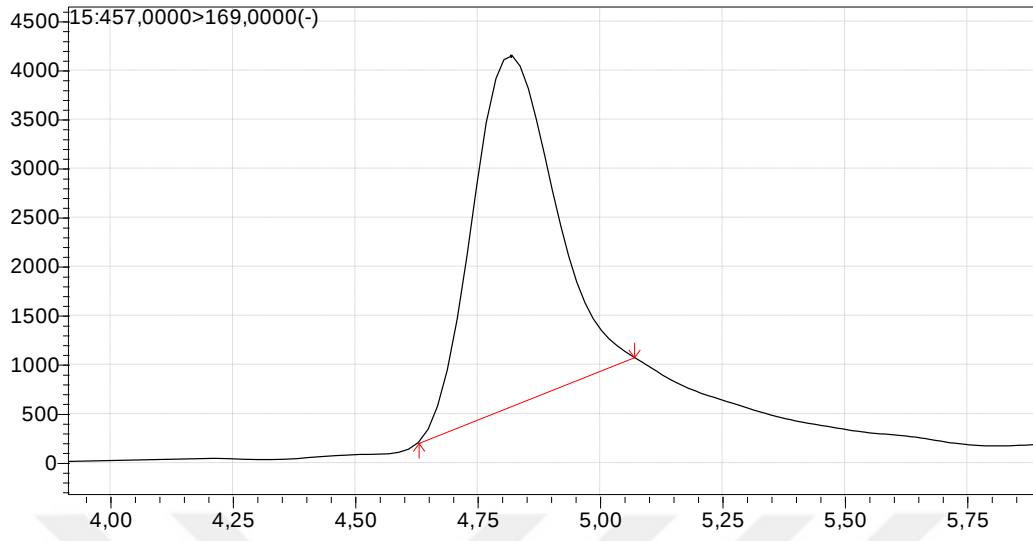
7.3. DPPH Yönteminde Kullanılan Troloks Kalibrasyon eğrisi



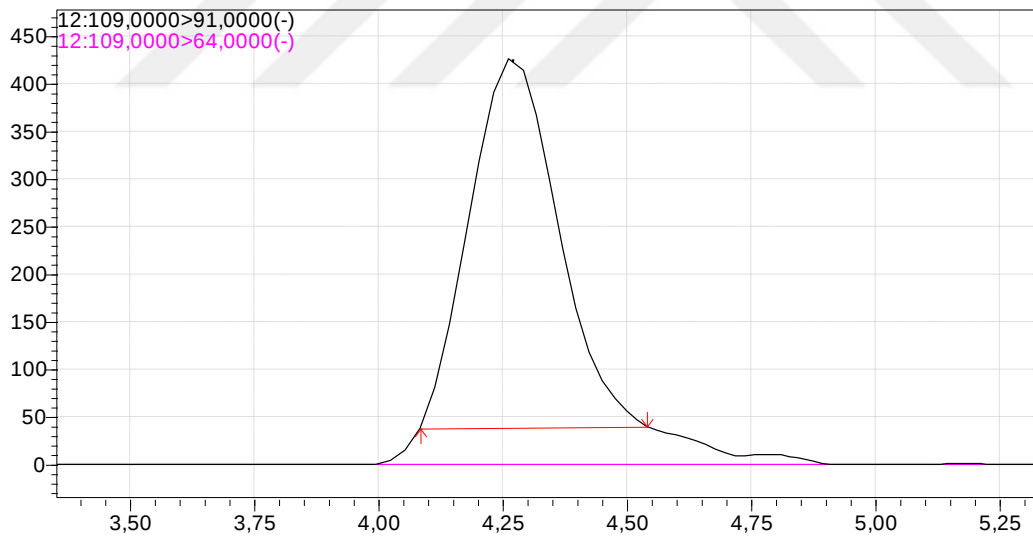
7.4. Kumarin Standardı kromatogramı



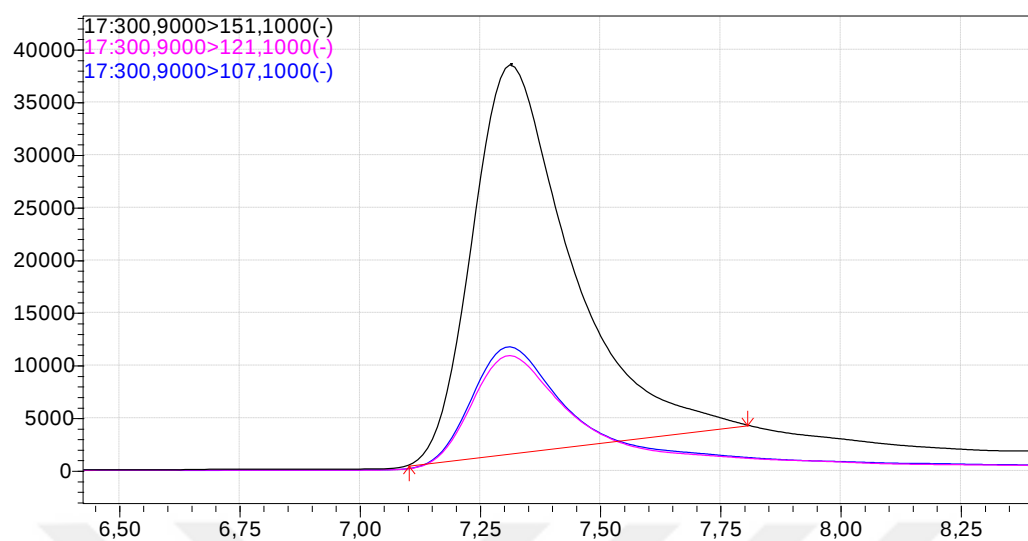
7.5. (-)- Epigallokateşin Gallat Kromatogramı



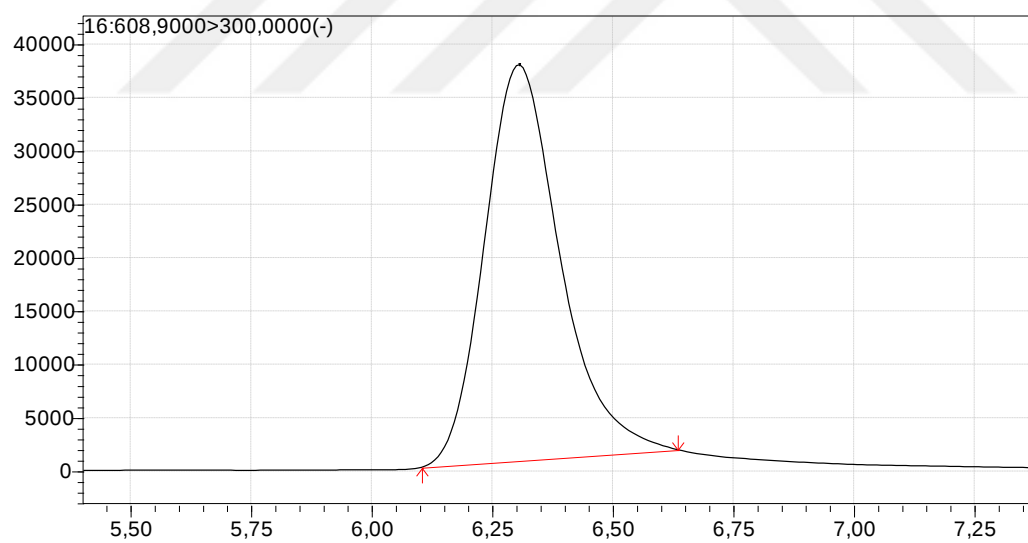
7.6. Kateşol kromatogramı



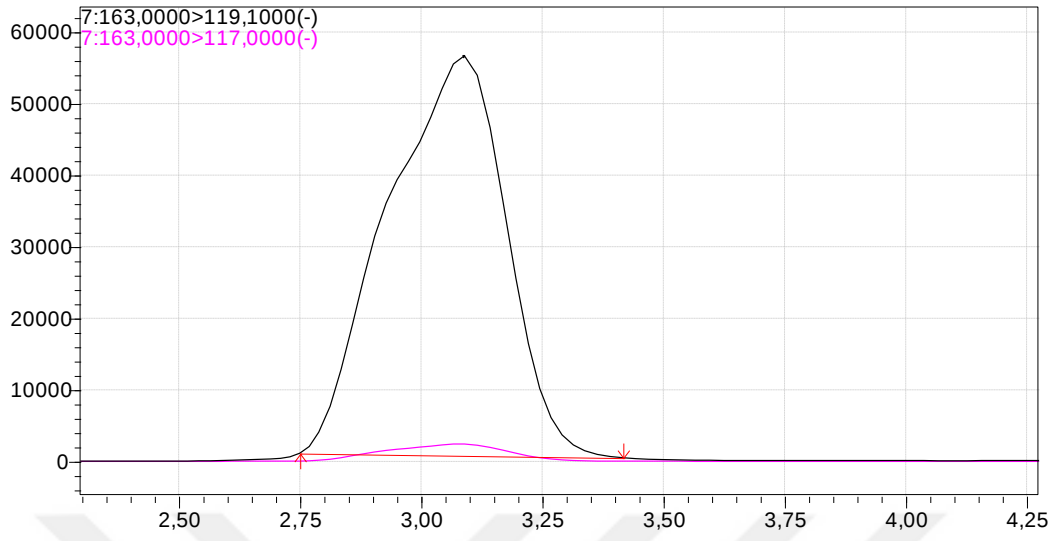
7.7. Kuersetin kromatogrami



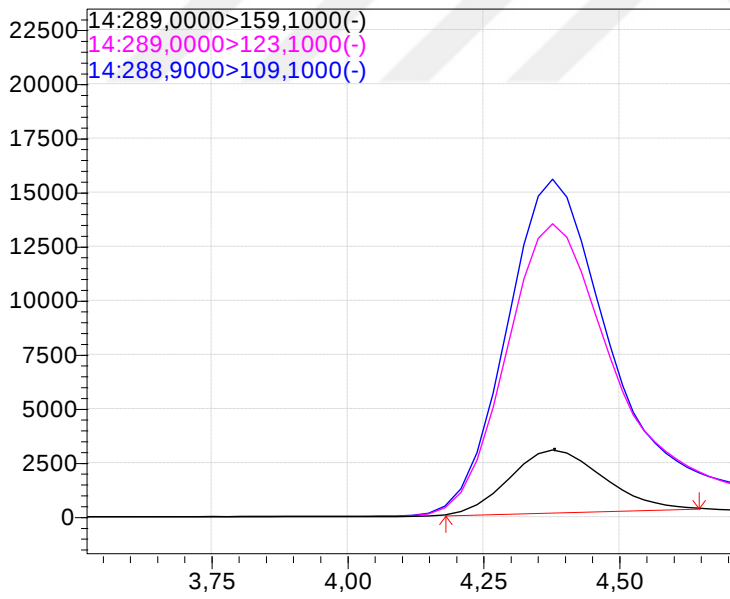
7.8. Rutin kromatogrami



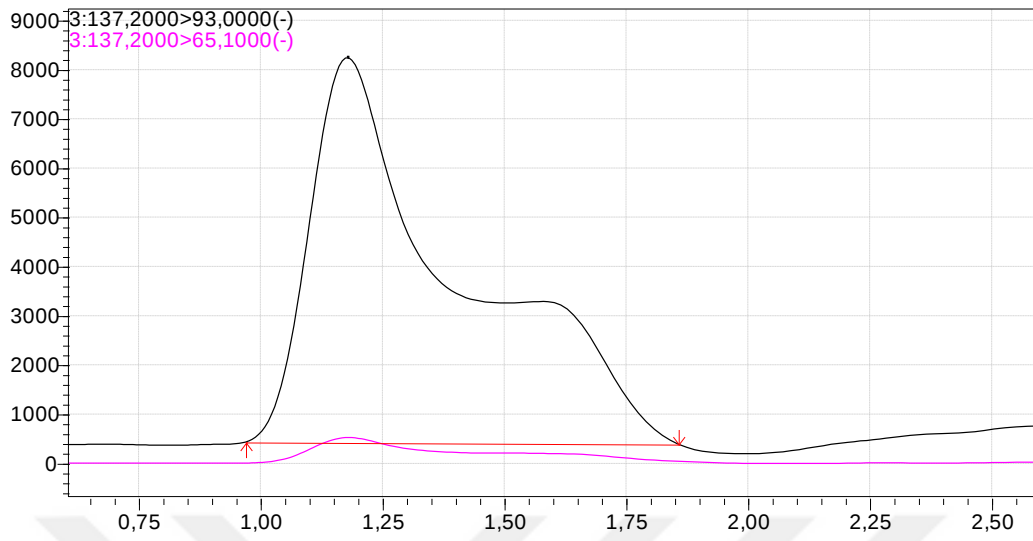
7.9. *p*-kumarik Asit kromatogramı



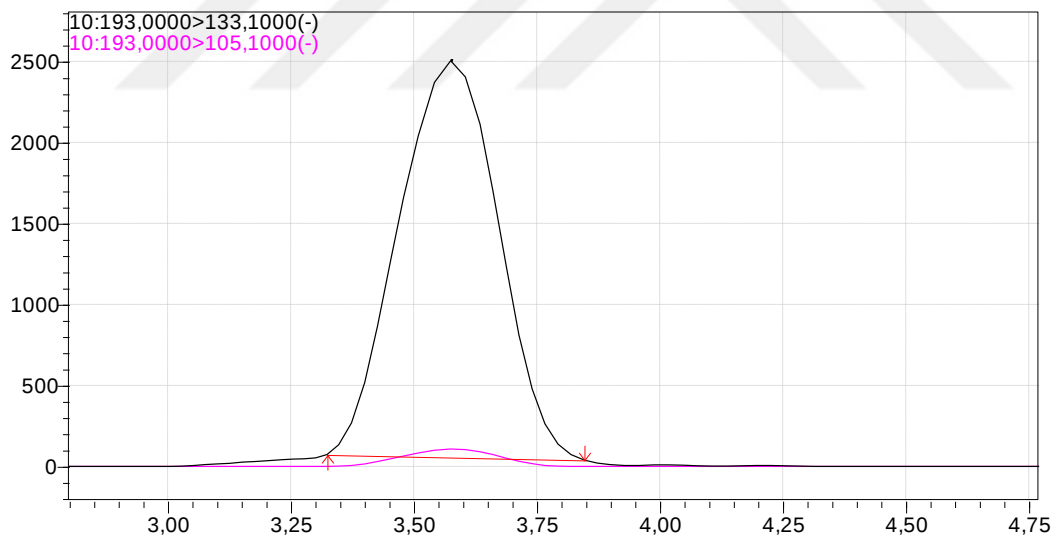
7.10. Epikateşin kromatogramı



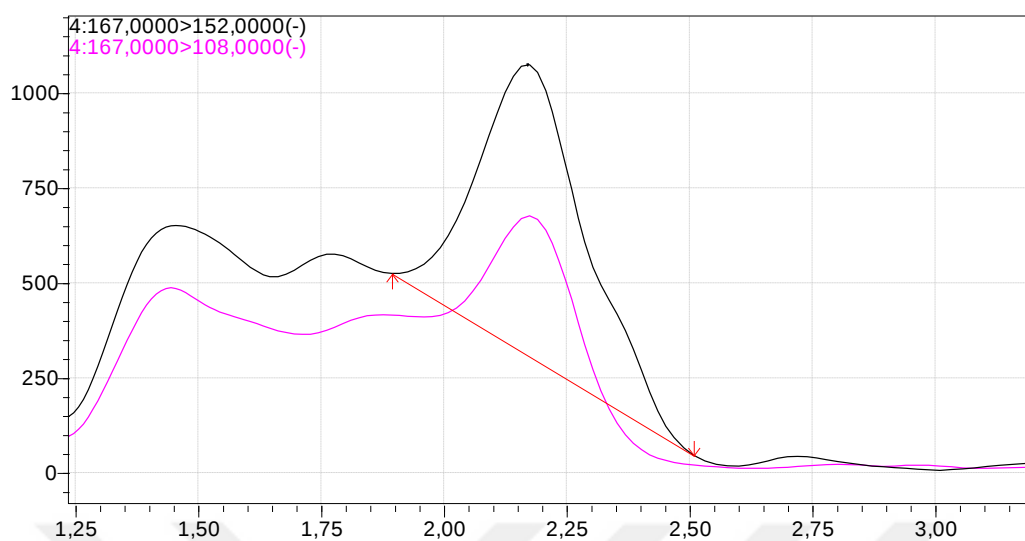
7.11. 4-hidroksibenzoik Asit kromatogramı



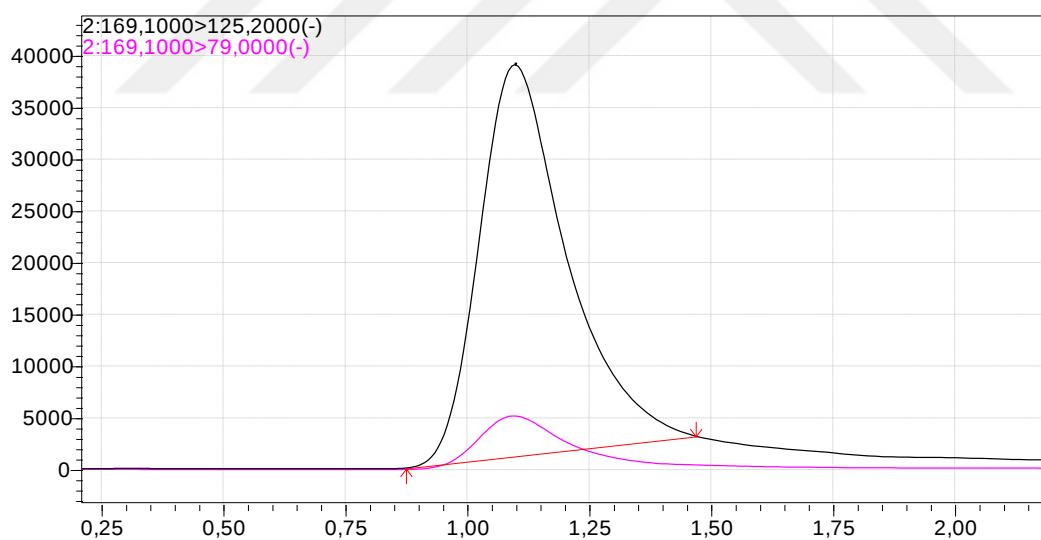
7.12. Ferulik Asit kromatogramı



7.13. Vanilik Asit kromatogramı



7.14. Gallik Asit kromatogramı



7.15. Kinik Asit kromatogramı

