

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muzaffer AKBAŞ

**ÜLKEMİZDE ÜRETİLEN ÜZÜM SİRKELERİNİN BİLEŞİMLERİ VE GIDA
MEVZUATINA UYGUNLUKLARI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÜLKEMİZDE ÜRETİLEN ÜZÜM SİRKELERİNİN BİLEŞİMLERİ
VE GIDA MEVZUATINA UYGUNLUKLARI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

Muzaffer AKBAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez/...../2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza..... İmza..... İmza.....
Prof. Dr.Turgut CABAROĞLU Doç.Dr. Hüseyin ERTEN Yrd. Doç. Dr. Hatice Kalkan YILDIRIM
Danışman Üye Üye

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

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından
Desteklenmiştir.

Proje No : ZF2006YL86

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜLKEMİZDE ÜRETİLEN ÜZÜM SİRKELERİNİN BİLEŞİMLERİ VE GIDA MEVZUATINA UYGUNLUKLARI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Muzaffer AKBAŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Yıl : 2008, Sayfa :58
Jüri : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Doç. Dr. Hüseyin ERTEN
Yrd. Doç. Dr. Hatice KALKAN YILDIRIM

Bu çalışmada ülkemizde üretilen bazı üzüm sirkelerinin genel bileşimleri, kalıntı metal-metaloid içerikleri ve temel uçucu bileşikleri belirlenmiş ve Türk Gıda Mevzuatına uygunlukları araştırılmıştır. Bu amaçla piyasadan 12 sirke örneği alınmış, S1'den S12'ye kadar kodlanmış ve sirkelerin genel bileşimleri fizikokimyasal analizlerle (yoğunluk, alkol, kuru madde, indirgen şeker, toplam asit, uçar asit, pH, kül, toplam SO₂, asetil metil kabinol testi), kalıntı metal-metaloid analizleri atomik absorpsiyon spektrometresi ile ve uçucu bileşikler (esterler, aldehitler, yüksek alkoller) GC yöntemi ile belirlenmiştir.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre 12 sirke örneğinden birinin doğal sirke olmadığı (S12) ve sentetik yolla üretildiği, tüm örneklerde alkol miktarlarının standarda uygun olduğu, toplam asit miktarlarının bir örnek hariç standarda uyum sağladığı belirlenmiştir. Kalıntı metal-metaloid bakımından bir örnekte sadece demir miktarının (S1) biraz yüksek bulunduğu bunun dışında demir, bakır+çinko, arsenik ve kurşun miktarlarının Türk Gıda Mevzuatı'na uygun olduğu saptanmıştır. Tüm sirke örnekleri kükürt dioksit miktarı bakımından da mevzuata uygun bulunmuştur.

Uçucu bileşikler bakımından doğal olmayan örnekte uçucu bileşik saptanmazken diğer örneklerin ester miktarları 0-15.8 mg/L, aldehit miktarları 2.7-30.4 mg/L ve yüksek alkol miktarları 2.3-29.5 mg/L arasında bulunmuştur.

Genel olarak bir örnek hariç ülkemizde üretilen sirkelerin Türk Gıda Mevzuatına uygun oldukları sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Üzüm sirkesi, kalite, bileşim, metal-metaloid, uçucu bileşik

ABSTRACT

MSc THESIS

A RESEARCH ON THE DETERMINATION OF COMPOSITION OF GRAPE VINEGARS PRODUCED IN TURKEY AND THEIR CONFORMITY TO FOOD LEGISLATION

Muzaffer AKBAŞ

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

Supervisor : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Year : 2008, Pages :58
Jury : Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU
Assoc. Prof. Dr Hüseyin ERTEN
Asist. Prof. Dr. Hatice KALKAN YILDIRIM

This research was undertaken to determine general composition, residual metal-metaloid content and main volatile compounds of some grape vinegars produced in Turkey. Furthermore, conformity of the vinegars to Turkish Food Legislation was also investigated. 12 different vinegars were purchased and coded from S1 to S12. General composition of the vinegars were determined by physicochemical analysis (density, alcohol, dry matter, reducing sugars, total acidity, volatile acidity, pH, ash, total SO₂, acetil methyl carbinol test); residual metal-metaloid analysis by atomic absorption spectrophotometry and volatile compounds (esters, aldehites, higher alcohols) by GC.

According to the results, one of the 12 vinegar samples was found to be unnatural (S12) and produced synthetically; alcohol levels in all the samples were under the limits; all the samples except one were found to comply with the standards in terms of total acidity. In terms of residual metal metalloid only one sample (S1) had slightly high iron content and the rest were in accord with Turkish Food Legislation in terms of iron, copper+zinc, arsenic, and lead. SO₂ contents of the all samples were found to be within the limit.

No volatile compound was found in the unnatural sample and the rest of the samples contained the following volatiles: esters 0-15.8 mg/L, aldehits 2.7-30.4 mg/L and higher alcohol 2.3-29.5 mg/L.

All the samples except one were found to be in accord with the Turkish Food Legislation

Key Words : Grape vinegar, quality, composition, metal-metaloid, volatiles

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, çalışmanın düzenlenmesi, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkılarıyla beni yönlendiren, bana yol gösteren ve destekleyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Turgut Cabaroğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardımını hiçbir zaman esirgemeyen; Araştırma Görevlileri. Kemal Şen, Haşim Kelebek, Adnan Bozdoğan, Murat Yılmaztekin, Hasan Tanguler ve değerli arkadaşlarım Elmas Özge Sürücü, Gamze Köklü, Namık Kemal Biçgel, Ender Bellur, Aykut Aksoy, Ümit Kaya, Ömür Işık ve Ayşen Bulur'a,

Çalışmanın her aşamasında, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet Canbaş, Prof. Dr. Hasan Fenercioğlu, Doç. Dr. Hüseyin Erten, Doç. Dr. Ümit Ünal, Yrd. Doç. Dr. Asiye Akyıldız ve Yrd. Doç. Dr. Serkan Selli'ye,

İlgi, sabır ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam İbrahim Akbaş, annem Ümran Akbaş ve kardeşim Süleyman Akbaş'a,

Destek ve katkılarından dolayı Çukurova Üniversitesine ve Gıda Mühendisliği Bölümü personeline teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Sirke Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	4
2.2. Sirkenin Bileşimi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	8
3. MATERYAL ve METOT.....	16
3.1. Materyal.....	16
3.1.1. Sirke Örnekleri.....	16
3.1.2. Analizlerde Kullanılan Araç Gereçler.....	16
3.2. Metot.....	17
3.2.1. Genel Analizler.....	17
3.2.1.1. Yoğunluk.....	17
3.2.1.2. Alkol.....	17
3.2.1.3. Toplam Kuru Madde.....	17
3.2.1.4. İndirgen Şeker.....	18
3.2.1.5. Toplam Asit.....	18
3.2.1.6. Uçmayan Asit.....	18
3.2.1.7. Uçar Asit.....	18
3.2.1.8. pH.....	18
3.2.1.9. Kül.....	19
3.2.1.10. Oksidasyon Sayısı.....	19
3.2.1.11. İyot Sayısı.....	19
3.2.1.12. Toplam Serbest ve Bağlı Kükürt Dioksit.....	19

3.2.1.13. Asetil Metil Karbinol Testi.....	19
3.2.2. Kalıntı Metal-Metaloid Analizleri.....	20
3.2.3. Metanol ve Uçucu Bileşiklerin Analizi.....	21
3.2.3.1. Gaz Kromatografisi Koşulları.....	22
3.2.3.2. Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi.....	22
3.2.3.3. Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	24
3.2.3.4. Hesaplama.....	25
3.2.3.4.(1). Cevap Faktörlerinin Hesaplanması.....	25
3.2.3.4.(2). Uçucu Bileşiklerin Miktarlarının Hesaplanması.....	26
3.2.4. İstatistiksel Analiz.....	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
4.1. Sirkelerin Genel Bileşimleri.....	27
4.1.1. Yoğunluk.....	27
4.1.2. Alkol.....	28
4.1.3. Kuru Madde.....	31
4.1.4. İndirgen Şeker.....	32
4.1.5. Toplam Asit, Uçar Asit ve Uçmayan Asit.....	33
4.1.6. pH.....	34
4.1.7. Kül.....	34
4.1.8. Oksidasyon Sayısı ve İyot Sayısı.....	35
4.1.9. Toplam, Serbest ve Bağlı Kükürt Dioksit.....	36
4.1.10. Asetil Metil Karbinol Karbinol Testi	37
4.2. Sirkelerin Metal- Metaloid Miktarları.....	38
4.3. Metanol ve Temel Uçucu Bileşikler.....	41
4.3.1. Metanol.....	45
4.3.2. Esterler.....	45
4.3.2.1. Metil Asetat.....	45
4.3.2.2. Etil Asetat.....	46
4.3.3. Aldehitler.....	47
4.3.3.1. Asetaldehit.....	47
4.3.3.2. Asetal.....	48

4.3.4. Yüksek Alkoller.....	48
4.3.4.1. 2-bütanol.....	48
4.3.4.2. 1-propanol.....	49
4.3.4.3. 2-metil 1-propanol.....	49
4.3.4.4. 2-metil 1-bütanol.....	49
4.3.4.5. 3-metil 1-bütanol.....	50
5. SONUÇ.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. Yakma İşlemi İçin Mikrodalga Fırın Çalışma Koşulları.....	20
Çizelge 3.2. Uçucu bileşiklerin Alıkonma Zamanları.....	24
Çizelge 3.3. Uçucu bileşiklerin Kalibrasyon Verileri.....	25
Çizelge 4.1. Sirkelerin Genel Bileşimleri.....	29
Çizelge 4.2. Sirkelerin Metal- Metaloid Miktarları.....	40
Çizelge 4.3. Sirkelerin Toplam Ester, Aldehit ve Yüksek Alkol İçerikleri.....	42
Çizelge 4.4. Sirkelerin Uçucu Bileşik İçerikleri.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ**SAYFA**

Şekil 2.1. Fermente Olabilen Şekerlerin iki Aşamalı Oksidasyonu.....	4
Şekil 3.1. Hidrür yönteminde Sodyum Bor Hidrür/ asit indirgemesi ile uçucu hibritlerin oluşumu.....	21
Şekil 3.2. Uçucu Bileşiklere Ait Standartların Pik Tanımlamalarını İçeren Kromotogram.....	23
Şekil 4.1. Sirkelerin Yoğunlukları.....	28
Şekil 4.2. Sirkelerin Kuru Madde Miktarları.....	31
Şekil 4.3. Sirkelerin İndirgen Şeker Miktarları.....	32
Şekil 4.4. Sirkelerin Toplam Asit Miktarları.....	34
Şekil 4.5. Sirkelerin Kül miktarları.....	35
Şekil 4.6. Sirkelerin Toplam Kükürt Dioksit Miktarları.....	37
Şekil 4.7. Sirkelerdeki Kalıntı Demir Miktarları.....	39
Şekil 4.8. Sirkelerdeki Toplam Uçucu Bileşikler.....	42
Şekil 4.9. Sirkelerdeki Metanol Miktarları.....	45
Şekil 4.10. Sirkelerdeki Metil Asetat, Etil Asetat Miktarları.....	47
Şekil 4.11. Sirkelerdeki Asetaldehit Miktarları.....	48
Şekil 4.12. Sirkelerdeki Yüksek Alkollerin Miktarları.....	50

1. GİRİŞ

Sirke değişik hammaddelerden farklı yöntemlerle elde edilen bir fermantasyon ürünüdür. Sirke denildiğinde asetik asit fermantasyonu ile alkolün asetik aside dönüştürüldüğü fermantasyon ürünü anlaşılmaktadır. Saf asetik asitten elde edilen sirkelerde fermantasyon söz konusu değildir (Aktan ve Kalkan, 1998; Plessi 2003).

Sirkenin tanımı ülkelerine ve mevzuatlarına göre değişiklik göstermektedir. Eski gıda maddeleri tüzüğünde sirke, üzüm ve incir gibi şekerli meyvelerin önce alkol fermantasyonuna sonra asetik asit fermantasyonuna tabi tutulmasıyla elde edilen madde şeklinde tanımlanmıştır (Anon., 1952). TSE 1880 EN 13188 sirke standardına göre ise sirke; "Tarım kökenli sıvılar veya diğer maddelerden, iki aşamalı alkol ve asetik asit fermantasyonuyla, biyolojik yolla üretilen kendine özgü ürün" olarak tanımlanmaktadır. Bu standartta sirke çeşitleri, üretiminde kullanılan hammaddelere göre; 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 (Anon., 2003b).

Sirke FAO/WHO gıda standartlarına göre; "iki fermantasyon prosesi yani etil alkol ve asetik asit fermantasyonu ile, nişasta ve/veya şeker içeren tarımsal kökenli hammaddelerden üretilen, insan tüketimi için uygun olan bir sıvıdır" şeklinde tanımlanmaktadır (Anon., 2000).

Sirkenin tarihçesi şüphesiz şarabın, biranın tarihçesi kadar eskidir. Çünkü açık bir kaptaki şarabın kolaylıkla sirkeye dönüşeceği düşünülecek olursa sirkenin tarihçesinin de şarap gibi tarihin ilk çağlarına kadar uzandığı görülür (Türker, 1963).

Alkollü içkilerden ilk önce bal şarabı sonra hurma şarabı ve daha sonra bira ile üzümünden şarap yapıldığı göz önüne alınırsa, sirkelerden de bal sirkesi sonra hurma sirkesi ve ondan sonra şarap sirkesi yapılmış ve tadılmış olduğu fikrine varılır. Bulunan eski eserlerden Sümerlerin, Asurluların, Etililerin, İranlıların, eski

Mısırlıların ve nihayet eski Yunanlıların sirke yaptıkları anlaşılmaktadır. Doğada yalnızca sirkede rastlanan sirke solucanı MÖ 3000 yıllarına ait eski Mısır küpündeki tortuda bulunmuştur (Aktan ve Kalkan, 1998). İlk olarak Becher (1653-1682), sirke yapımında havanın gerekli olduğu görüşünü ileri sürmüştür (Türker, 1963; Aktan ve Kalkan, 1998). Persoon, 1812 yılında alkollü sıvıların yüzeyinde meydana gelen zarın sirkeleşme yaptığını öne sürmüştür ve bu zara *Mycoderma* adını vermiştir (Canbaş, 2008a). Aktan ve Kalkan (1998)'in bildirdiğine göre, Kutzing 1837'de sirke zarını mikroskopta inceleyerek, asetik asidi tek hücreli bir organizmanın yaptığını bulmuş ve buna ulvino asidi adını vermiştir. Pastör ise 1867 yılında “Etud sur le vinaigre” adlı eserinde şarap sirkesi zarında bulduğu asetik asit bakterilerinin kısa çubuklu bakteriler olduğunu saptamış ve bu bakterilere *Mycoderma aceti* adını vermiştir. Buchner, sirkeleşmeyi sirke bakterilerindeki oksidaz (dehidrogenaz) enziminin yaptığını kanıtlamıştır. Bundan sonra Hansen 1878 yılında *Mycoderma aceti*'nin, *Acetobacter aceti* ve *Acetobacter pasteurionum* olmak üzere iki türü olduğunu saptamıştır. Böylece asetik asit fermantasyonuna daha da açıklık getirilmiş ve bu olay oldukça aydınlanmıştır (Türker, 1963; Özkaya ve ark.,1991).

Eski çağlarda sirke, yalnızca sofralarda tüketilmekle kalmamış; tarla işlerinde, avda, kara ve deniz seferlerinde de serinletici bir içki olarak yerini almıştır. Aynı zamanda sirke o dönemlerde ilaç olarak da kullanılmıştır (Akman, 1942). Günümüzde ise sirke, yalnızca yemeklerde, salatalarda değil turşu yapımında da kullanılır. Ayrıca mayonez, salça, salamura, hardal ve diğer benzeri gıda maddelerinin hazırlanmasında ve konserve edilmesinde, az miktarda da antiseptik olarak kullanılmaktadır (Türker, 1963; Plessi 2003; Tan, 2005).

Tarih boyunca sirke en çok tağşiş ve hilelere maruz kalmış bir ürün olmuştur. Sirke asetik asit, kuru madde arttırıcı ve renk verici maddeler katılarak değişik oranlarda tağşiş edilebilmektedir. Bunun sonucunda haksız kazanç sağlanmakla beraber tüketici de yanıltılmaktadır. Ülkemizde sirke üreten pek çok işletme vardır. Sirke işletmelerinin bir bölümünün sirke içine sentetik asetik asit kattıkları sanılmaktadır. Bu nedenle doğal fermantasyon sirkelerinin bileşimlerinin tespiti ile bunlara katılan sentetik asetik asidin ayırt edilebilmesi büyük önem kazanmaktadır. Bu amaçla sirkelerde yapılan bazı analizler şunlardır; asetil metil karbinol testi,

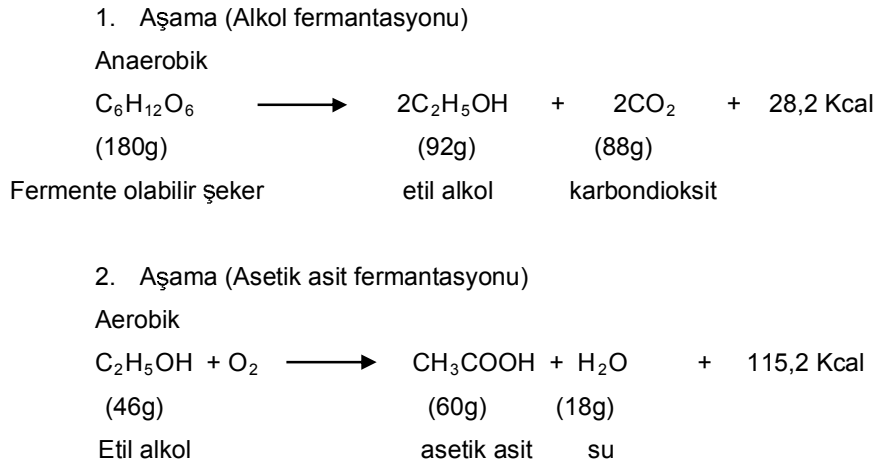
uçucu olmayan asit miktarı tayini, toplam kuru madde miktarı tayini, kül miktarı tayini, iyot ve oksidasyon sayısı tayini (Aktan ve Kalkan, 1998). Ülkemizde sirke üretimi ve kontrol yöntemleri üzerine yapılan araştırma sayısı da oldukça sınırlıdır (Kılıç, 1976; Şahin ve Kılıç, 1981).

Bu çalışmada, ülkemizde üretilen ve Adana bölgesinde satışa sunulan değişik marklara ait üzüm sirkelerinin genel bileşimleri, kalıntı metal-metaloid miktarları ve uçucu bileşikleri incelenmiş ve Türk Gıda Mevzuatı'na uygunlukları araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**2.1. Sirke Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar**

Sirke, üzümün ve bünyesinde şeker bulunan diğer yaş veya kurutulmuş meyvelerin yahut nişastalı ve şekerli maddelere çeşitli ön işlemler uygulanarak elde olunan şıraların önce etil alkol, sonra asetik asit fermantasyonuna uğraması sonucu, yahut şaraplardan asetik asit fermantasyonu yoluyla elde edilen mamuldür (Anon., 1988).

Şeker içerikli ürünlerden sirke oluşum süreci etil alkol fermantasyonu ve asetik asit fermantasyonu olmak üzere birbirini takip eden 2 aşamalı bir süreçtir. Sirke fermantasyonu oksidatif bir fermantasyondur. Etanol'un seyreltilmiş halinde hava (oksijen) varlığında *Acetobacter* spp. tarafından sirke asidine ve suya okside olmasıdır (Türker, 1963; Özkaya ve ark.,1991; Plessi, 2003). Sirke oluşum mekanizması Şekil 2.1.'de verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 1998; Plessi, 2003).



Şekil 2.1. Fermente Olabilen Şekerlerin İki Aşamalı Oksidasyonu. 1. aşama şekerin etil alkole fermantasyonu (anaerobik koşullar). 2. aşama Etil alkolün asetik aside fermantasyonu (aerobik koşullar)

Sirkede kalite öncelikle hammaddeye bağlıdır. Hammaddenin bileşimi sirke bileşimi üzerinde doğrudan etkilidir. Hammaddenin bileşimi ise çeşit, iklim, toprak

koşulları ve yetiştirme teknikleri gibi etkenlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Prescott ve ark., 1959; Morales ve ark., 2004).

Sirke etil alkolden asetik asit fermantasyonu sonucu elde edildiğine göre, alkol elde edilebilen şekerli ürünlerden, şekere dönüşebilen hububat gibi nişastalı hammaddelerden veya ispirotodan sirke yapılabilir. Kullanılacak hammaddenin seçimi sirke üretilecek bölgedeki yetiştirilen ürün miktarı ve fiyatlarına bağlıdır (Aktan ve Kalkan, 1998). Ülkemizde yürürlükte olan standarda göre sirke çeşitleri, üretiminde kullanılan hammaddelere göre; şarap sirkesi, meyve sirkesi, meyve şarabı sirkesi, elma şarabı sirkesi, alkol sirkesi, tahıl sirkesi, malt sirkesi, aromalı sirke ve diğer sirkeler olarak verilmektedir. Bunlardan şarap (üzüm) sirkesi “biyolojik yolla asetik asit fermantasyonu ile sadece şaraptan (sadece taze üzümünden elde edilen şarap) elde edilen sirke” şeklinde tanımlanmaktadır (Anon., 2003b).

Sirkenin kalitesini belirleyen ikinci faktör ise üretim yöntemidir (Prescott ve ark., 1959; Morales ve ark., 2004). Sirke üretiminde sirkleşmeye etki eden faktörler; sıcaklık, alkol, hava (oksijen varlığı) ve kullanılan mikroorganizma çeşidi olmak üzere 4 başlık altında verilebilir. Genel olarak pratikte sirke bakterilerin optimum çalışma sıcaklıkları 28-30°C aralığındadır, sirke bakterilerinin faaliyeti 15°C’den aşağıya düştükçe giderek yavaşlar, 40°C’nin üstündeki sıcaklıklar ise sirke bakterileri için tehlikeli sayılır (Türker, 1963; Plessi, 2003). Sirke bakterileri en çok % 13’lük alkole dayanırlar daha yüksek oranlarda alkol içeren ortamlarda çalışmazlar, sirkeleşecek şaraptaki alkol oranı yüksek ise en uygun olarak alkol oranı % 10 olacak şekilde su ilave edilir. Diğer taraftan ortamda alkol kalmayınca sirke bakterileri ihtiyaçları olan enerjiyi sağlayabilmek için asetik asidi parçalamaya başlarlar buna “üst oksidasyon” denir, üst oksidasyonun önüne geçmek için sirkeleştirilen sıvıdaki alkol oranı % 0.5’e düştüğünde sirkleşmeye son verilir. Asetik asit fermantasyonu aslında bir oksidasyon olduğundan, sirkleşmede mutlaka havaya ihtiyaç vardır. Sirkeleşecek sıvının hava sathı ne kadar geniş olursa sirke bakterileri o nispette hızlı çoğalır ve sirkleşme o denli hızlı olur (Türker, 1963; Özkaya ve ark., 1991).

Sirke üretimi için anahtar mikroorganizma *Acetobacter* spp. dir. *Acetobacter aceti*, *Acetobacter pastorianus* ve *Acetobacter hansenii* suşları yaygın olarak bilinen astik asit bakterileridir. Kullanılan bakterinin özelliklerine bağlı olarak sirke üretimi için gerekli olan oksijen ihtiyacı, optimum sıcaklık aralığı ve reaksiyon süresi değişir (Özkaya ve ark.,1991; Plessi, 2003).

Sirke üretim yöntemleri:

1. Yavaş Yöntem
 - a. Basit Yavaş Yöntem
 - b. Orleans (Fransız) Yöntemi
 - c. Pastör Yöntemi (Geliştirilmiş Orleans Yöntemi)
2. Çabuk Yöntem (Alman Yöntemi)- Zincirleme Reaksiyonu
 - a. Schützenbach Yöntemi
 - b. Jeneratör Yöntemi
 - c. Diğer Jeneratörler ile Sirke Yapma Yöntemleri
3. Derin Kültür Yöntemi (Submers Yöntemi)

olmak üzere 3 ana başlık altında toplanabilir

Yavaş yöntemde (yüzey kültür yöntemi) sirkeleşme, alkollü sıvının fiçı, fermantasyon için uygun bir tank vb. büyük bir kap içinde uzun süre tutulması ile gerçekleştirilir. Sirkeleştirilecek şarap, içine bir miktar pastörize edilmemiş iyice keskin bir sirke konulduktan sonra sıcak bir alanda asetik asit fermantasyonuna terk edilir. Sirkeleşmenin bittiği alkol ve asit miktarının tayini ile anlaşılacağı gibi asetik asit bakterilerinin sıvının yüzeyinde oluşturdukları zarın dibe çökmesi de sirkeleşmenin bittiğine dair fikir verebilir. Bu yöntemle sirke üretimi 6-8 hafta içinde tamamlanmaktadır (Türker, 1963; Özkaya ve ark.,1991; Aktan ve Kalkan, 1998; Plessi,2003; Ünal, 2007).

Hızlı yöntem ülkemizde sirke üreten işletmelerde kullanılan bir yöntem olup, bu yönteme Frings yöntemi de denilmektedir. Bu yöntem sirkeleşmenin gerçekleşeceği yüzey alanını asetik asit bakterisinin tutunacağı taşıyıcı bir materyalle genişleterek, sirkeleşme süresini kısaltmayı hedef almaktadır. Sirkeleşme için hava sirkülasyonunu sağlayacak bir düzenekle donatılmış tahta ya da çelik tanklar kullanılır. İdeal fermantasyon sıcaklığı 27-30°C civarındadır. Hızlı yöntem sirke

kaplarına jeneratör adı verilir, hızlı yöntemle sirke üretimi yaklaşık 3-7 gün sürer (Türker, 1963; Özkaya ve ark.,1991; Plessi, 2003; Ünal, 2007).

Derin kültür yöntemi (submers yöntemi) dolgu materyali olmaksızın çalışan ve yüzeyde değil mayşe içinde çoğalan bakteriler ile sirke üretimi yapılır. Bu yöntemle sirke üretiminde kullanılan ekipmanlara asetatör adı verilir. Submers yönteminde kullanılan asetatörler 1950'li yıllarda geliştirilmiş ve bu yöntem ilk olarak bu yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan bu ekipmanlarla sirke bakterisi ile aşılanmış şarap veya sirkeleşecek alkollü sıvı içersine, maya üretiminde olduğu gibi çok ince kabarcıklar halinde hava verilir. Böylelikle sirke bakterileri havayı sıvı içinde bulurlar ve çalışırlar. Yapılan çalışmalara göre aynı miktar alkolün sirkeleşmesi diğer endüstriyel yöntemlere oranla bu yöntemde yaklaşık 30 kat daha çabuk olmaktadır (Türker, 1963; Aktan ve Kalkan, 1998; De Ory ve ark., 2002; Plessi, 2003; Ünal, 2007).

Günümüzde sirke üretiminde genellikle derin kültür yöntemi kullanılmaktadır. Üretim maliyetleri ve proses hızı göz önüne alındığında jeneratör yöntemi derin kültür yöntemine göre daha yavaş ve pahalı olduğu için, endüstriyel düzeyde daha çok derin kültür fermentörleri tercih edilmektedir. Endüstriyel anlamda ticari amaçla büyük miktarlarda üretim yapan işletmeler için Submers yöntemi en uygun yöntem iken küçük çaplı ve ev tipi üretimlerde kullanılan yöntemin yavaş yöntem olduğu kabul edilebilir (De Ory ve ark., 2002).

Sirke üretim yöntemleri fermantasyon koşullarına ve süresine bağlı olarak sirkenin kalitesini etkiler. Yavaş yöntemle elde edilen sirkelerde bazı duyuşsal özellikler diğer yöntemlerle üretilen sirkelere kıyasla daha iyidir (Prescott ve Dunn, 1959).

Tesfaye ve ark. (2002)'nın bildirdiğine göre teknolojik açıdan sirke üretiminde yavaş yöntem (yüzey kültür yöntemi) ve çabuk yöntem (submers yöntemi) olmak üzere iki önemli yöntem uygulanmaktadır. Yavaş yöntem basit bir yöntem olduğu için laboratuvarlarda çok kullanılmaktadır. Son zamanlarda geleneksel üretim için kullanılmakta olan bu teknikte sirke üretim süresi uzundur. Çabuk yöntemde ise verim yüksektir ve sirke daha iyi kalitede olmaktadır.

Asetik asit fermantasyonu için hazırlanan ve alkol içeren sıvı mayşe olarak adlandırılır. Sirkedeki sirke asidi konsantrasyonun mayşenin toplam konsantrasyonuna oranlanması ile sirke asidi verimi ortaya çıkar. Kusursuz sürdürülen bir asetik asit fermantasyonunda etil alkolün hemen tamamı asetik aside okside olur. Konsantrasyon veriminin % 95 ile % 98 arasında olması normaldir, eksik kalan kısım % 2-5 ise büyük oranda gaz halinde kaçan kısımdır. Sirke asidinin CO₂ ve H₂O'ya kadar oksidasyonuna izin verilmemelidir, buna aşırı oksidasyon denmektedir (Aktan ve Kalkan, 1998).

Fregapane ve ark. (2001), şarap sirkesi üretimi için kesikli asetik asit fermantasyonunda sıcaklığın üretime etkisini inceledikleri çalışmalarında ürün verimliliğinin 26-32 °C'ler arasında sıcaklık arttıkça arttığını ve 34 °C'den sonra düştüğünü, bununla beraber 36 °C'de yapılan deneme hariç, tüm sıcaklıklarda ürün verimliliğinin % 91 civarında olduğunu bildirmişlerdir.

Sirke üretiminde yaygın olarak pres şarapları kullanılıp değerlendirilmektedir. Pres şarabı, cibre fermantasyonunun ardından kendi halinde ayrılan şarap alındıktan sonra geriye kalan katı kısımların (cibre) preslere aktarılıp sıkılması sonucu elde edilen şaraptır. Pres şarabı bileşim olarak, kendi halinde ayrılan serbest şıradan üretilen şaraplardan farklıdır (Canbaş, 2008b).

Krisch ve ark. (1996), yaptıkları çalışmada serbest ve immobilize edilmiş *A. aceti* kültürlerini kullanarak sirke üretimi üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. 20-28 °C'ler arasında serbest ve immobilize hücreler tarafından üretilen asetik asit konsantrasyonunun yüksek ve birbirine yakın olduğunu, ancak 30-40 °C'ler arasında asetik asit konsantrasyonunun düştüğünü belirlemişlerdir. Diğer taraftan serbest hücreler tarafından üretilen asetik asitin 20-35 °C'ler arasında sürekli arttığı 29-34 °C'ler arasında en üst düzeye çıktığı ve daha yüksek sıcaklıklarda sıcaklık artışına paralel olarak azaldığını gözlemlemişlerdir.

2.2. Sirkenin Bileşimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Sirkenin bileşimi ve özellikleri sirke kalitesini belirlemektedir. Sirkenin kimyasal bileşiminin ve aromasının iyi olması dolayısı ile duyu özelliklerinin iyi

olması için kaliteyi etkileyen faktörlere dikkat edilmesi gereklidir (Tesyafe ve ark., 2002).

Sirkenin bileşimi, ilgili yasa ve mevzuata uygunluğun kontrolü bakımından önemlidir. Gıda mevzuatı diğer gıda maddelerinde olduğu gibi sirkede de bazı maddelerin miktarlarını sınırlayarak tüketicilerin sağlıklarının korunmasını temin ederken, yine bazı maddelerin miktarlarının alt ve üst limitlerini belirleyerek tüketicilerin kandırılmasının önüne geçmeyi, aynı zamanda da haksız rekabeti önlemeyi hedeflemektedir. Bu açıdan bakıldığında, sirkenin bileşimi doğal ve yapay sirkenin ayrımı açısından önemlidir. Konsantre asetik asidin sulandırılması ile elde edilen yapay sirkenin kullanımı pek çok ülkede yasaktır. Doğal sirkeler fermantasyon yoluyla elde edilir ve bu sirkeler ile yapay sirkeler birbirlerinden bileşimlerinin analiz edilmesi yoluyla kolaylıkla ayırt edilebilir (Şahin, 1982).

Sirkenin kimyasal özellikleri öncelikle doğal ve yapay sirkenin birbirinden ayrımı bakımından önemlidir. Yapay sirkeler asetik asit fermantasyonu sırasında oluşan bazı fermantasyon yan ürünlerini (kül, tiamin, riboflavin, pantotenik asit, nikotinik asit vb.) içermediğinden, doğal sirke ile yapay sirke kolayca ayırt edilebilir (Kirk ve Sawyer, 1991).

Şahin ve Kılıç (1981), tarafından yapılan çalışmada farklı yöntemlerle üretilmiş 45 adet doğal sirke örneği gerçek durumlarıyla ve teknik asetik asit, kuru madde arttırıcı ve renk verici maddelerle değişik oranlarda tağşiş edildikten sonra analiz edilmiş ve hileli sirkelerin saptanmasında kullanılacak kontrol önlemleri ortaya konmuştur. Sonuç olarak kullanılan klasik yöntemlerle sirkelere yapılan hilelerin saptanmasının olanaksız olduğunu ifade etmiştir. Bu çalışmada sirkelere yapılabilecek hilelerin saptanması amacıyla, sirke bileşiminde bulunan maddelerin birbirlerine olan 7 oranının durumları ve tağşiş derecesine bağlı olarak değişimleri araştırılmıştır. Araştırmacılar tarafından uçucu asit/kuru madde, uçucu asit/şekersiz kuru madde, uçucu asit/uçmayan asit ve uçucu asit/kül olmak üzere 4 oranın, işletmelerde üretilen her parti sirke için önceden belirlenmek koşuluyla hile kontrolünde etkili bir şekilde kullanılabilmesi ileri sürülmüştür. Gerçek sirke ile tağşişli ya da tamamen yapay sirkenin ayrımı için en yoğun kullanılan yöntem olan asetil-metil testinin yalnızca asetik asit katılarak 1/2 oranında tağşiş edilmiş sirkelerde

bile en geç iki saat içinde olumlu sonuç verdiğini ve bu nedenle bu testin tek başına sirkenin doğallığının tespitinde yeterli olmadığını bildirmişlerdir.

Gürarda ve Aktan (1991), doğal sirkelerle sentetik asit katkılı sirkelerin birbirinden ayırt edilmesinde kullanılan asetil-metil karbinol (AMK) testinin tek başına hiçbir şekilde kullanılamayacağını belirtmişlerdir. Araştırmacılar % 80 oranında asetik asit katkılı sirkelerde bile asetil-metil karbinol testinin pozitif sonuç verdiğini saptamışlardır. Araştırma sonucunda, ancak % 100 sentetik sirkenin bu yöntemle belirlenmesinin mümkün olduğu ve bu durumda asetil-metil karbinol testine ilaveten uçmayan asit miktarı, toplam kuru madde, kül miktarı, oksidasyon sayısı, iyot sayısı, ester sayısı, uçar asit gibi analizlerinde yapılması gerektiği bildirilmiştir.

Gerbi ve ark. (1998), İtalyan, Fransız, İspanyol ve İsveç marketlerinden toplanan 65 sirke örneğini (49 şarap, 12 elma ve 4 alkol) kimyasal bileşimleri (yoğunluk, toplam asitlik, uçucu asitlik, sabit asitlik, kuru madde, kül ve kül alkaliliği, pH) bakımından incelemiş ve bu sirkeleri bileşimlerine göre tanımlamışlardır. Araştırma sonucunda, elma ve şarap sirkelerinin kimyasal bileşiminde bulunan maddelerin miktarlarının, sitrik asit ve alkol miktarı haricinde, alkol sirkesine göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Kuru madde miktarı bakımından en zengin sirkenin elma sirkesi olduğunu, bunu sırayla şarap sirkesi ve alkol sirkesinin izlediğini belirlemişlerdir. Asitlerden, şarap sirkesinin tartarik asit bakımından, elma sirkesinin malik asit ve laktik asit bakımından ve alkol sirkesinin ise sitrik asit bakımından zengin olduğunu belirlemişlerdir. Fenol bileşikleri bakımından ise en zengin sirkenin elma sirkesi olduğunu açıklamışlardır. Mineral maddeler bakımından şarap sirkesinin potasyumca oldukça zengin bulunduğunu, yüksek alkol miktarının elma ve şarap sirkelerinde alkol sirkesine göre daha fazla olduğunu ve elma sirkesinin diğerlerine göre oldukça fazla miktarda sorbitol içerdiğini saptamışlardır.

Kılıç (1976), tarafından yapılan çalışmada normal ve normale yakın olarak bildirilen memleketimiz sirkelerinde şeker miktarları 0.87-4.46 g/L, uçmayan asit miktarları % 0.02-0.46 arasında belirlenmiştir.

Şahin ve ark., (1977) kuru üzümde yavaş yöntemle ürettikleri sirkelerin kuru madde miktarlarının 9.9-11.9 g/L, yoğunluklarının 1.0100-1.019 g/cm³ aralığında değiştiğini bildirmişlerdir; aynı örneklerde oksidasyon sayısının 294.8-524.0, iyot sayısının 292.0-382.0 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bununla beraber öğütülmüş kuru üzümde elde edilen sirkelerde kül miktarı 1.820-2.158 g/L, öğütülmemiş elde edilen sirkelerde kül miktarı 1.575-2.158 g/L bulunmuştur. Sonuç olarak glikoz şurubu, (NH₄)₂HPO₄, MgSO₄, K₂HPO₄, malt çimi, malt suyu gibi farklı katkı maddelerinin uygun zaman ve miktarlarda kullanımının sirkede asetik asit fermantasyonunu kısıltıcı yönde etkiler yarattığı belirlenmiştir. Alkol fermantasyonu sırasında öğütülmüş kuru üzüm mayşesi, öğütülmemiş mayşeye oranla fermantasyonu daha erken tamamlamıştır. Fakat asetik asit fermantasyonu sırasında katkı maddelerinin ilavesi sonunda öğütülmüş kuru üzüm şaraplarının aşırı tortulanması, katkı maddelerinin etkisini azalmasına neden olmuş ve bununla beraber sirkeleşmenin daha uzun sürmesi sonucunu doğurmuştur. Araştırma sonunda yapılan verim hesapları öğütmenin sirke verimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığını kanıtlamıştır.

Şahin ve Kılıç (1981), tarafından yapılan çalışmada sirkelerdeki kuru madde miktarının 5.44-17.62 g/100mL aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Ünal (2007), yaptığı çalışmada farklı yöntemlerle üretimlerini yaptığı şarap sirkelerindeki toplam asitliği 4.14-6.59 g/100mL, indirgen şeker miktarını 0.8-3.2 g/L, kuru madde miktarını 10.85-12.60 g/L, yoğunlukları 1.0110-1.0135 g/cm³ ve sirkelerdeki toplam fenol bileşikleri miktarını gallik asit cinsinden 423.9-499.9 mg/L arasında bulmuştur.

Cocchi ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada yıllandırılan balzamik sirkelerin şeker ve organik asit içeriklerini incelemişlerdir. Yıllandırmanın farklı dönemlerinde alınan numunelerle yapılan analizlerde, organik asitlerden malik asit miktarının 6.6-15.6 g/kg, tartarik asit miktarının 4.0-9.7 g/kg, sitrik asit miktarının 0.6-1.6 g/kg ve süksinik asit miktarının 0.35-0.62 g/kg aralığında değiştiğini; şekerlerden glikoz miktarının 153-295 g/kg, fruktoz miktarının 131-279 g/kg, ksiloz miktarının 0.11-0.39 g/kg, sükroz miktarının 0.46-6.84 g/kg aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Plessi (2003), sirkenin yoğunluğunun; şarap sirkelerinde 1.013-1.020 g/cm³, elma sirkelerinde 1.013-1.024 g/cm³, balzamik sirkelerde ise 1.042-1.361 g/cm³ aralığında değiştiğini belirtmiştir. Ayrıca yine şarap sirkelerinde şeker miktarının 0-6.2 g/L, toplam asitliğin % 5.9 ile % 9.2 arasında olduğunu saptamıştır.

Morales ve ark. (1998), yaptıkları çalışmada asetik asit, tartarik asit, malik asit, laktik asit gibi sirkelerde bulunan önemli organik asitleri belirlemek için yeni bir HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) metodu geliştirmişler ve kullandıkları yöntemin hızlı, kolay ve uygulanabilir olduğunu bildirmişlerdir.

Kül sirkede yanmayan maddelerin toplamıdır bu maddeler inorganik yapıda anyonik ve katyonik iyonlardır. Kül içinde, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, demir, bakır, kurşun, çinko, arsenik katyonik iyonlar ve fosfatlar, sülfatlar, karbonat ve klorürler anyonik iyonlar olarak yer alırlar (Cabaroğlu, 1991).

TS 1880 EN 13188'e göre şarap (üzüm) sirkesinin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) 60 g/l'den, diğer sirkelerin toplam asit içeriği ise litrede 50 g'dan az olmamalıdır (Anon., 2003b). Ancak aynı standarda ek olarak çıkan, Nisan 2004 tarihli tadilin Türkiye başlıklı sapmasında ülkemizde üretilen sirkelerin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) litrede 40 g'dan az olmamalıdır" denilmektedir (Anon., 2004). Yine TS 1880 EN 13188'e göre kalıntı alkol oranı ise, şarap sirkesi dışındaki sirkelerde hacimce % 0.5, şarap sirkelerinde hacimce % 1.5 ve özel sirkelerde hacimce % 3'ten fazla olmamalıdır (Anon., 2003b).

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Bulaşanlar Tebliği'ne göre (Anon., 2002a) sirkelerde bulunmasına izin verilen metal ve metaloid maksimum miktarları: demir için 10mg/L, bakır-çinko için 10mg/L, kurşun için 1mg/L ve arsenik için 1 mg/L olarak verilmiş, koruyucu olarak bulunmasına izin verilen maksimum kükürt dioksit (SO₂) miktarı ise Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği'nde 170 mg/L (Anon., 2003a) olarak belirtilmiştir.

Üretim ve depolama koşullarına bağlı olarak farklı sirkelerdeki kurşun konsantrasyonları 10 ila 300 µg/L aralığında değişmektedir. Sirkedeki kurşun miktarının çoğunluğunun sirkeye, üretim ve depolama aşamalarında kurşun içerikli

temas ve kontaminasyon yüzeylerinden bulaştığı düşünülmektedir. 52 farklı balzamik sirkesi ve 4 farklı şarap sirkesinde yapılan çalışmada, kurşun konsantrasyonunun balzamik sirkelerde 15-307 µg/L ve şarap sirkelerinde 36-50 µg/L aralığında olduğu saptanmıştır (Ndung ve ark., 2004).

Neto ve ark. (2006), farklı sirkelerde yaptıkları çalışmalarda, sirkelerdeki kurşun miktarının alternatif bir metod olarak grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi ile direk olarak tanımlanabileceğini ortaya koymuşlardır.

Ünal (2007), sirke üretiminde uygulanan yöntemlerin, sirkelerin kimyasal bileşimi ve duysal özellikleri üzerine birinci derecede etkili olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca yavaş yöntemle elde edilen sirkelerde yapılan çalışmalarda asit içeriğinin, derin kültür yöntemi ile üretilenlere kıyasla daha yüksek (5.79-6.59 g/100mL) olduğunu ve yine yavaş yöntemle üretilen sirkelerin aroma maddelerince (asetaldehit, metil asetat, metil alkol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol, 2-feniletanol) daha zengin olduğunu tespit etmiştir. Aroma maddelerine genel olarak bakıldığında etil asetat (4.9-6.58 mg/L), 2,3 bütandiol (3.44-4.42 mg/L) ve 2-fenil etanol (2.43-3.33 mg/L) miktarlarının diğer aroma maddelerinin miktarlarına göre daha fazla bulunduğu saptanmıştır. sirkelerin duysal özelliklerine bakıldığında lezzet profil analizi sonucunda istatistiksel olarak, aroma yoğunluğu ve etil asetat bakımından yöntemler arasında % 5 düzeyinde önemlilik olduğu, ancak aroma zenginliği, keskinlik hissi ve çeşit karakterleri bakımından yöntemler arasında istatistiksel olarak farklılık bulunmadığı saptanmıştır.

Sirkedeki aroma maddeleri sirkelerin kalite ve kusurları arasındaki ayrımında kullanılmıştır. Sirkedeki aroma maddeleri üzerinde hammadde doğrudan etkilidir. Bunun yanı sıra sirke aroması; fermantasyon, depolama veya yıllandırma sırasında oluşturulan öğelere de bağlıdır (Tesyafe ve ark., 2002).

Charles ve ark. (1999), asitlikleri farklı kırmızı şarap sirkelerinin aroma bileşiklerini gaz kromatografisi (GC) yöntemi ile incelemiştir. Her iki grup kırmızı şarap sirkesinde de tanımlanan başlıca aroma maddeleri; 2 ve 3-metil-1-bütanol, 2-hidroksi-3-bütanol, asetik asit, 3-metil bütanoik asit ve 2-fenil etanol'dür. Bunlardan 2-metil-1-bütanol/3-metil-1-bütanol oranı çoğu kez hakiki sirkeyi

tanımlamak için ve aynı zamanda asetifikasyon sürecini incelemek için kullanılır. Ayrıca araştırmada daha önce şarap sirkesinde bulunmamış ve çoğunlukla ester (2,3-bütandiol monoasetat, 1,2,3-propantriol monoasetat, 1,2,3-propantriol diasetat) ve keton (3-hidroksi-2-pentanon, 2-hidroksi-3-pentanon ve 3-asetoksi-2-bütanon, 3-asetoksi-3-bütanon) yapısında olan yeni bileşikler de belirlenmiştir.

Marin ve ark. (2002), HS-SPME (tepe boşluğu- katı faz mikro ekstraksiyonu) yöntemi ile tahta fiçılarda yıllandırılan ve yıllandırılmayan şeri sirkelerinin aroma bileşimlerinin analizini yapmışlardır. Araştırmacılar bu yöntemin oldukça hızlı ve kolay olduğunu bildirmişler ve şeriden elde edilen sirkede belirlenen en önemli bileşiklerin 2-metil-1-propanol, 2,3-metil-1-bütanol, 3-hidroksi-2-bütanon, 2,3-bütandiol ve izopentanoik asit olduğunu saptamışlardır. Ayrıca tahta fiçılarda yıllandırma işleminin 3-hidroksi-2-bütanon gibi bazı aroma bileşenlerinin konsantrasyonunu arttırdığını belirlemişlerdir.

Morales ve Troncoso (2003), yaptıkları çalışmada şeri sirkelerinde nötralizasyon işleminin sirkedeki aroma bileşenleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Farklı konsantrasyonlarda NaOH ve benzeri uygun kimyasallarla yapılan nötralizasyon işlemi sonrası, başta izoamil asetat, asetaldehit, metil asetat, etil asetat olmak üzere uçucu bileşiklerin çoğunda nötralizasyondan kaynaklanan bir azalma tespit etmişlerdir.

Deneysel koşullar altında gerçekleştirilen çalışmada “Carboxen-polydimethylsiloxane” fiber kullanımlı HS-SPME yönteminin sirkedeki aroma bileşiklerini tanımlamada basit, hızlı, solvent gerektirmeyen, yeterli bir yöntem olduğu ortaya konmuştur (Mejias ve ark., 2002).

Valero ve ark. (2005), beyaz, kırmızı ve elma şaraplarından elde edilen sirkeleri uçucu bileşikler ve serbest aminoasitler bakımından incelemişlerdir. Araştırmada asetik asit bakterileri için asimile edilebilir azot sağlayan bileşik profilinin tüm sirke çeşitleri için benzer olduğunu ve L-lösinin asetik asit bakterisi için zorunlu azot kaynağı olmasından dolayı şarap sirkelerindeki en önemli aminoasit olduğunu belirlemişlerdir. L-lösinin özellikle elma sirkelerindeki en önemli azot kaynağı olduğunu ve bunu sırasıyla kırmızı şarap sirkesi ve beyaz şarap sirkesinin

izlediğini açıklamışlardır. L-prolinin ise şarap sirkeleri için önemli olduğunu ancak L-lösin gibi tamamen tüketilemediğini bildirmişlerdir.

Del Signore (2001), Modena bölgesinden elde edilen balzamik sirkelerin aroma bileşikleri üzerine yaptığı çalışmada, asetaldehit miktarının 0.44-104.59 mg/L, 1-propanol miktarının 0.03-8.0 mg/L ve 2-metil 1-bütanol miktarının ise 0.07-14.47 mg/L aralığında değiştiğini saptamıştır.

Morales ve ark. (2001), hızlı yöntemle elde ettikleri şeri şaraplarının kimyasal bileşiminde asetik asit fermantasyonu sırasında meydana gelen değişiklikleri inceledikleri çalışmada, sirkeleri karakterize etmek ve yıllandırılmışlık durumlarını saptamak amacıyla şeri sirkelerinin başlıca kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda asetaldehit, etil asetat, metanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol vb. uçucu bileşiklerin konsantrasyonlarında asetik asit fermantasyonu sırasında değişimler olduğu, öte yandan fenolik maddelerin miktarlarının asetik asit fermantasyonu sırasında değişmeden kaldığı, sirkelerdeki kuru madde miktarının işlemin sonlarına doğru arttığı, buna karşın gliserol, sitrik asit, tartarik asit ve malik asit gibi bileşikler ve uçucu maddelerin konsantrasyonlarında kayda değer bir değişiklik olmadığı bildirilmiştir. Aynı çalışmada sirkelerin kuru madde miktarlarının 10.3-12.9 g/L aralığında değiştiği saptanmıştır.

Xu ve ark. (2006), sirke üretimi sırasında meydana gelen maillard reaksiyonları ile oluşan koyu renkli polimerlerden olan melanoidinlerin sirkenin duyuşal özelliği ve karakteristiği üzerine birinci derece de etkili olduğunu ve yine bu bileşiklerin sağlığı koruyan antioksidan aktivitesi gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca depolama ve yıllandırma gibi faktörlerin sirkenin melanoidin ve antioksidan aktivitesini etkileyebildiğini belirlemiştir.

3. MATERYAL ve METOT**3.1. Materyal****3.1.1. Sirke Örnekleri**

Araştırmada Adana bölgesindeki marketlerden ve bir semt pazarından sağlanan Doğanay, Gülsan, Kühne, Ege Bağları, Tip, Tariş, Yakomoz, Fersan, Kemal Kükrer, Carrefour, Kavaklıdere, ve Asma markaları altında satışa sunulan 12 farklı firmaya ait üzüm sirkeleri (aynı dönemde, üç paralelli olarak) kullanılmıştır. Satın alma aşamasında aynı markaya ait numunelerin parti numaraları ve üretim tarihlerinin aynı olması hususuna öncelikli dikkat edilmiştir. Çalışmada her bir örneğe kod numarası verilmiş ve örnekler S1'den S12'ye kadar kodlanarak sonuçlar bu kodlar altında değerlendirilmiştir.

3.1.2. Analizlerde Kullanılan Araç Gereçler

Araştırmada Çukurova Üniversitesi Ziraat Fak. Gıda Mühendisliği Bölümü Gıda Biyoteknolojisi laboratuvarlarında kullanılmakta olan sertifikalı ve ayarlı cam malzemeler kullanılmıştır.

pH ölçümlerinde “wtw-Inolab, Germany” marka pH-metre’ den yararlanılmıştır.

Piknometrik analizler sertifikalı ve ayarlı “Brand” marka piknometrelerle gerçekleştirilmiştir.

Uçucu bileşiklerin analizi alev iyonlaşma dedektörlü (FID) “Shimadzu GC-14B” marka gaz kromatografisinde, kapiler fused-slica, “VARIAN” marka “CP-WAX 57 CB” (uzunluk: 60m x iç çap:0.25mm, film kalınlığı:0.4 µm) kolon ile yapılmıştır.

Metal- metaloid analizlerinde yakma işlemi için “Berghof MWS-2 Microwave System” markalı mikro dalga fırını kullanılmış, absorbanların

saptanmasında “Perkin Elmer A Analyst 400, A Analyst 700 ve A Analyst 3100” marka atomik absorpsiyon cihazları kullanılmıştır.

Kül analizlerinde “Protherm PLF 110/15 furnace” marka kül fırını kullanılmıştır.

3.2. Metot

Sirke numunelerinde aşağıdaki analizler üçer tekerrürlü olarak yapılmış ve analiz sonuçlarının tekerrürlere sapmaları araştırma bulguları kısmında verilmiştir.

3.2.1. Genel Analizler

3.2.1.1. Yoğunluk

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

3.2.1.2. Alkol

Alkol oranı piknometrik yöntemle (AOAC 942.06) tayin edilmiştir (Anon., 1999).

3.2.1.3. Toplam Kuru Madde

Toplam kuru madde tayini, örnekler 100°C' de etüvde kurutularak yapılmıştır. Sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 1998).

3.2.1.4. İndirgen Şeker

İndirgen şeker tayini için şeker miktarı Luff-Schoorl yöntemine göre belirlenmiştir ve sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 1998).

3.2.1.5. Toplam Asit

Asitlik, sirke örnekleri fenolfitalein belirteci kullanılarak 0.5 N NaOH ile titre edilmek suretiyle belirlenmiştir. Sonuçlar, asetik asit cinsinden, 100 mililitrede gram (g/100mL) olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 1998).

3.2.1.6. Uçmayan Asit

Uçmayan asit miktarı, sirke örneklerindeki uçar asit uçurulduktan sonra kalan asidin fenolfitalein belirteci kullanılarak 0.1 N NaOH ile titre edilmesi suretiyle belirlenmiştir. Sonuçlar, asetik asit cinsinden, 100 mililitrede gram (g/100mL) olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 1998).

3.2.1.7. Uçar Asit

Uçar asit miktarları, toplam asit miktarından, uçmayan asit miktarı çıkarılarak bulunmuştur. Sonuçlar asetik asit cinsinden, 100 mililitrede gram (g/100mL) olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 1998).

3.2.1.8. pH

Sirkelerin pH'sı doğrudan cam elektrotlu pH metre ile belirlenmiştir (Aktan ve Kalkan, 1998).

3.2.1.9. Kül

Kül tayini 500-525°C'de kül fırınında yapılmıştır. Sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Aktan ve Kalkan, 1998).

3.2.1.10. Oksidasyon Sayısı

Oksidasyon sayısı, damıtılmış sirke örneklerini 0.02 N sodyumtiyosülfat çözeltisi ile titre etmek suretiyle belirlenmiştir (Anon., 1983).

3.2.1.11. İyot Sayısı

İyot sayısı, damıtık sirke örneklerinin 10 M potasyum hidroksit çözeltisi ile nötr hale getirilmesi ve 0.1 N iyot çözeltisi eklenmesinin ardından 0.02 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre etmek suretiyle belirlenmiştir (Anon., 1983).

3.2.1.12. Toplam, Serbest ve Bağlı Kükürt Dioksit

Toplam ve serbest kükürt dioksit, taşıyıcı olarak kullanılan azot gazı yardımı ile hidrojen peroksit çözeltisinde toplanmış ve N/100'lük NaOH çözeltisi ile titre edilerek miktarı belirlenmiştir. Bağlı kükürt dioksit miktarı ise toplam kükürt dioksit miktarından serbest kükürt dioksit miktarı çıkarılarak bulunmuştur (Anon., 2003c).

3.2.1.13. Asetil Metil Karbinol Testi

Asetil metil karbinol (AMK) testi nötrleştirilen ve damıtılan sirke örneğine Fehling I ve II çözeltisi ilavesinin esas alındığı TS 1880 EN 13188'e göre yapılmıştır (Anon., 2003b).

3.2.2. Kalıntı Metal-Metaloid Analizleri

Demir, bakır, çinko, arsenik ve kurşun miktarı Alev Spektrofotometreli Atomik Absorbsiyon cihazı ile belirlenmiştir (Jorhem, 1993). 5 ml örnek alınarak ve üzerine 5 ml der. nitrik asit (HNO₃ 65%) ile 1 ml hidrojen peroksit (H₂O₂ 30%) eklenerek hazırlanan numunelere aşağıdaki programa uygun olarak mikrodalga yakma uygulanmıştır (Anon., 2008).

Çizelge 3.1.Yakma İşlemi İçin Mikrodalga Fırın Çalışma koşulları

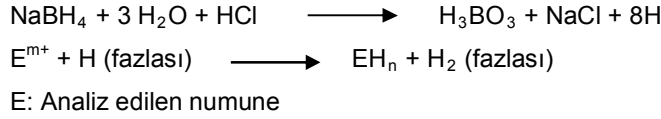
	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk:Sn)
1. aşama	170	10:00
2. aşama	200	15:00
3. aşama	100	10:00

Demir, bakır ve çinko analizleri için 2,5 mg/L, 5mg/L, 7,5mg/L, 10mg/L, 12,5 mg/L ve 15 mg/L olmak üzere 6 farklı konsantrasyonda; Arsenik ve kurşun analizleri için 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 0,75 mg/L, 1mg/L olmak üzere 4 farklı konsantrasyonda hazırlanan standart çözeltilerin konsantrasyonuna karşılık gelen absorbans değerleri grafiğe geçirilerek her metal için ayrı bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

Yakma sonrası sirke örneklerindeki kalıntı metal miktarları, örneklerde Alev Spektrofotometreli Atomik Absorbsiyon cihazı ile saptanan absorbans değerlerinin , standart çözeltilerle oluşturulan kalibrasyon grafiğinden elde edilen formülde yerine konulması ile hesaplanmıştır.

Arsenik analizinde Hidrür tekniği kullanılarak absorbanslar Atomik Absorbsiyon cihazı ile saptanmıştır. Bu teknikte %3 lük KI ve %5 lik L(+) Askorbik Asit çözeltileri analizi yapılacak numune içine eklenerek ön indirgenme işlemi gerçekleştirilmiş, ardından ardından Sodyum Bor Hidrür (NaBH₄) indirgen ajanı

numuneye ilave edilerek, Sodyum Bor Hidrür / asit indirgenmesi ile uçucu hibritler oluşturulmuştur (Tabuman, 2008).



Şekil 3.1. Hidrür Yönteminde Sodyum Bor Hidrür (Nabh4) / Asit İndirgemesi ile Uçucu Hibritlerin Oluşumu (Tabuman, 2008)

Bu uçucu hibritler argon taşıyıcı gazı ile quartz cell'e taşınmış. Quartz cell'de hibritler gaz fazındaki metal atomlarına dönüştürülmüş ve ışık yolu üzerinde gerçekleşen bu işlemde absorbe edilen ışık ölçülerek analiz sonuçlandırılmıştır (Tabuman, 2008).

Kurşun analizinde, numuneler herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın absorbanları Atomik Absorbsiyon Cihazından saptanmış ve sonuçlar mg/L olarak verilmiştir (Jorhem, 1993; Tabuman, 2008).

3.2.3. Metanol ve Uçucu Bileşiklerin Analizi

Sirkelerde bulunan uçucu bileşikler asetaldehit, metil asetat, etil asetat, asetal, metanol, 2-bütanol, 1-propanol, 2-metil 1- propanol, 1-bütanol, 2-metil-1-butanol ve 3-metil-1-butanol Kelly ve ark. (1999) ve Avrupa Birliği referans yöntemine (Anon.,2002b) göre analiz edilmiştir.

Yöntemde sirke örnekleri, önce 4M NaOH ile pH 6-6.5 aralığına nötralize edilmiş ve ardından gaz kromatografisine enjekte edilerek metanol ve uçucu bileşikleri belirlenmiştir (Morales ve Troncoso, 2003; Charles ve ark., 1999). Enjeksiyondan önce sirke örneklerine iç standart ilave edilmiş ve uçucu bileşikler uygun bir kolon ve sıcaklık programıyla birbirinden ayrılmış ve alev iyonlaşma dedektöründe yakalanmıştır. Her bir uçucu bileşiğin miktarı iç standarda göre kalibrasyonla elde edilen cevap faktörleri de dikkate alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar mg/L olarak verilmiştir.

3.2.3.1. Gaz Kromatografisi Koşulları

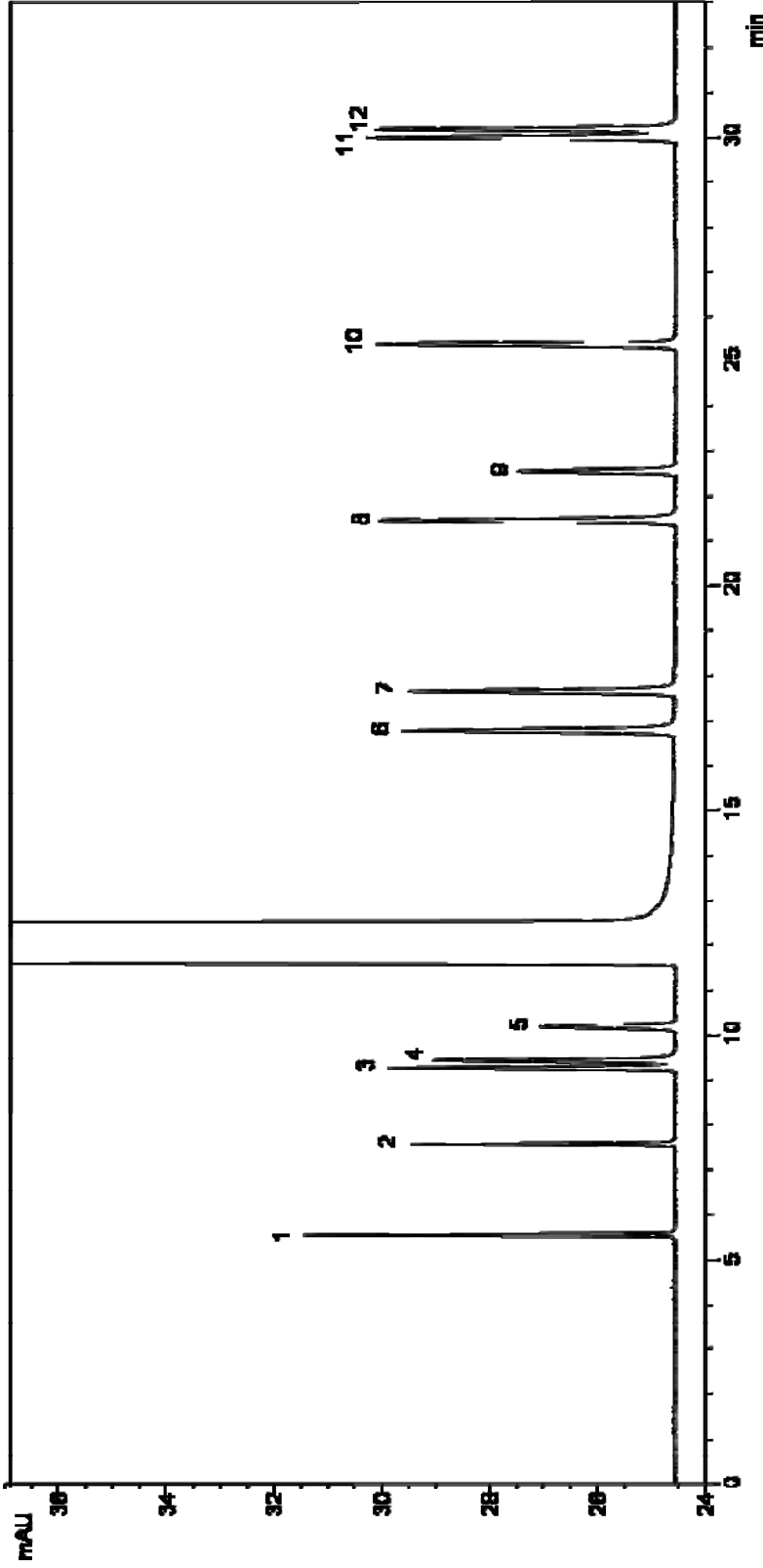
Uçucu bileşiklerin belirlenmesinde kullanılan Shimadzu marka GC-14B model gaz kromatografisinin çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

- Enjektör : Split mode (1:50)
- Dedektör : Alev iyonlaşma dedektörü (FID)
- Kolon : Kapiler Fused-slica, "VARIAN" marka "CP-WAX 57CB" (uzunluk: 60m x iç çap: 0.25mm x film kalınlığı: 0.4µm)
- Enjeksiyon sıcaklığı : 160 °C
- Dedektör sıcaklığı : 180 °C
- Taşıyıcı gaz : Helyum (172 kPa veya 1.3ml/dak. akış hızı)
- Enjeksiyon miktarı : 1 µl
- Sıcaklık programı : 40 °C'de 4 dakika beklemeden sonra, 40 °C'den 92 °C'ye dakikada 1.8 °C ve 92 °C'den 180 °C'ye dakikada 30 °C artacak ve 180 °C'de 4 dakika sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır (Erten, 1997).

Her bir örnek için gaz kromatografisine 3 enjeksiyon yapılmıştır

3.2.3.2. Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanlarının Belirlenmesi

Uçucu bileşiklerin alıkonma zamanları önce her bir bileşiğin belirli konsantrasyondaki standart çözeltisi gaz kromatografisine tek tek enjekte edilerek, daha sonra da tüm standartların belirli konsantrasyondaki çözeltisinden 3 kez enjekte edilerek belirlenmiştir. Alıkonma zamanları Çizelge 3.2'de, elde edilen kromatogram ise Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Uçucu Bileşiklere Ait Standart Çözeltilerin PİK Tanımlamalarını İçeren Kromatogram (1) Asetaldehit; (2) Metil asetat; (3) Etil asetat; (4) asetat; (5) Metanol; (6) 2-butanol; (7) 1-propanol; (8) 2-metil-1-propanol; (9) 3-pentanol (internal standard); (10) 1-butanol; (11) 2-metil-1-butanol; (12) 3-metil-1-butanol

Çizelge 3.2. Uçucu Bileşiklerin Alıkonma Zamanları

Pik Numarası	Bileşik adı	Alıkonma zamanı (dk.)
1	Asetaldehit	5.7628
2	Metil asetat	7.9066
3	Etil asetat	9.6654
4	Asetal	9.8558
5	Methanol	10.6352
6	2-butanol	17.1628
7	1-propanol	17.9998
8	2-methyl-1-propanol	21.5698
9	1-butanol	25.2722
10	2-methyl-1-butanol	29.5604
11	3-methyl-1-butanol	29.7350

3.2.3.3. Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Örneklerdeki uçucu bileşiklerin miktarı iç standart yöntemiyle belirlenmiş ve iç standart olarak 3-pentanol kullanılmıştır. Hazırlanan stok çözeltiden 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve kalibrasyon çözeltileri gaz kromatografisine 3 tekerrürlü enjekte edilmiştir. Elde edilen piklerin alanları temel alınarak her bir bileşik için cevap faktörü hesaplanmıştır (Anon., 2002b). Kalibrasyon grafiklerinin değerlendirilmesiyle elde edilen veriler Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Uçucu Bileşiklerin Kalibrasyon Verileri

Bileşikler	Korelasyon (R^2)	Standart Sapma	Doğrusal Kalibrasyon Denklemi
Asetaldehit	0.99976	0.00790	$y= 0.515802x-0.00391587$
Metalasetat	0.99989	0.00531	$y= 0.392750x-0.00360051$
Etilasetat	0.99996	0.00423	$y= 0.521852x-0.00166259$
Asetal	0.99848	0.01915	$y= 0.404883x-0.0012279$
Methanol	0.99990	0.00532	$y= 0.453844x-0.00198506$
2-butanol	0.99985	0.01225	$y= 0.846024x-0.00649490$
1-propanol	0.99985	0.01148	$y= 0.824017x-0.00733390$
2-methyl-1-propanol	0.99988	0.01245	$y= 0.968524x-0.00815229$
1-butanol	0.99988	0.01178	$y= 0.917303x-0.00798443$
2-methyl-1-butanol	0.99992	0.01015	$y= 0.989462x-0.00717130$
3-methyl-1-butanol	0.99985	0.01457	$y= 1.02507x-0.00932142$

3.2.3.4. Hesaplama

3.2.3.4.(1). Cevap Faktörlerinin Hesaplanması

Her bir aroma maddesi için cevap faktörü aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (Anon., 2002b).

$$RF = \frac{\text{Standardın Pik Alanı}}{\text{Bileşiğin Pik Alanı}} \times \frac{\text{Bileşiğin Konsantrasyonu}}{\text{İç Standardın Konsantrasyonu}}$$

3.2.3.4.(2). Uçucu Bileşiklerin Miktarlarının Hesaplanması

Örneklerin uçucu bileşik konsantrasyonları aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmış, sonuçlar mg/L olarak verilmiştir (Kelly ve ark., 1999).

$$C_i = (A_i / A_{st}) \times C_{st} \times RF \times 10$$

C_i : Bileşiğin konsantrasyonu (mg/L)

A_i : Bileşiğin pik alanı

A_{st} : İç standardın pik alanı

C_{st} : İç standardın konsantrasyonu (mg/L)

RF : Cevap faktörü.

3.2.4. İstatistiksel Analiz

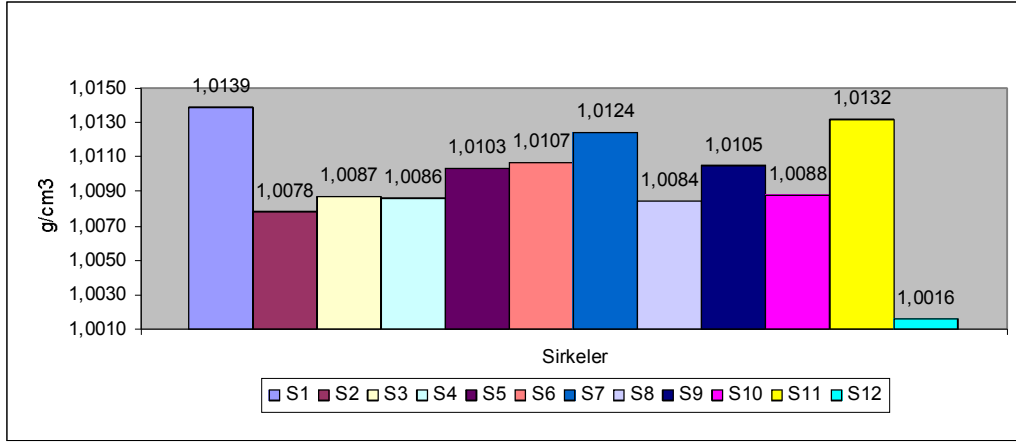
Sirkelerde yapılan analizlerde elde edilen sonuçlar, SPSS 10.0 paket programı kullanılarak tek yönlü Varyans analizine tabi tutulmuştur ve önemli bulunan farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir (Bek ve Efe, 1988; Özdamar, 1999).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**4.1. Sirkelerin Genel Bileşimleri**

Sirkelerin bileşimlerine ilişkin değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

4.1. Yoğunluk

Örneklerin yoğunluk değerleri 1.0016 g/cm^3 ile 1.0139 g/cm^3 arasında değişmiştir. 1 örnek hariç (S12) diğer 11 örneğin yoğunluk değerleri birbirlerine yakın olup ($1.0078\text{-}1.0139 \text{ g/cm}^3$) önceki çalışmalarla da benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.1). S12 olarak numaralandırılan sirke örneğinin yoğunluğu 1.0016 g/cm^3 olup diğerlerine kıyasla oldukça düşüktür (Şekil 4.1). Plessi (2003), tarafından sirkelerin yoğunlukları üzerine yapılan çalışmada, yoğunluğun şarap sirkelerinde $1.0130\text{-}1.0200 \text{ g/cm}^3$, balzamik sirkelerde $1.042\text{-}1.361 \text{ g/cm}^3$ ve elma sirkelerinde $1.013\text{-}1.024 \text{ g/cm}^3$ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Şahin ve ark. (1977), tarafından yapılan araştırmada öğütülmüş kuru üzümünden elde edilen sirkelerde özgül ağırlıkların $1.0100\text{-}1.0119$ ($20^\circ/ 20^\circ\text{C}$) arasında olduğu belirlenmiştir. Ünal (2007), şarap sirkelerinde yaptığı çalışmada sirkelerin yoğunluklarının $1.0110\text{-}1.0135 \text{ g/cm}^3$ arasında değiştiğini bildirmiştir. Gerbi ve ark. (1998), 65 farklı sirke örneğinde yaptıkları çalışmada sirkelerin yoğunluklarını $1.0103\text{-}1.0136 \text{ g/cm}^3$ arasında tespit etmişlerdir.



Şekil 4.1. Sirkelerin Yoğunlukları

4.1.2. Alkol

Sirke örneklerinin tamamında alkol miktarı hacimce % 0.5'in altında tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Alkol miktarı sirkenin kalite ve verimliliğini ifade eden önemli parametrelerden biridir. Kusursuz sürdürülen bir asetik asit fermantasyonunda alkolün hemen tamamı sirke asidine okside olur. Konsantrasyon verimi % 95 ile % 98 olarak normaldir, eksik kalan kısım % 2-5 ise büyük oranda gaz halinde kaçan kısımdır (Aktan ve Kalkan, 1998). TS 1880 EN 13188'e göre kalıntı alkol oranı şarap sirkeleri dışındaki sirkelerde hacimce % 0.5'den, şarap sirkelerinde ise hacimce % 1.5'den fazla olmamalıdır (Anon., 2003b). Bu değerlere göre, tüm örnekler alkol miktarı bakımından standarda (TS 1880 EN 13188) uygun bulunmuştur. Ünal (2007), tarafından yapılan çalışmalarda şarap sirkelerinde alkol miktarı hacimce %1 altında tespit edilmiştir. Yine Gerbi ve ark. (1998), tarafından sirkelerde yapılan çalışmada alkol oranının hacimce % 0.2 ile % 0.5 arasında değiştiği saptanmıştır. Şahin ve Kılıç (1981) 23 şarap sirkesi örneği üzerinde yaptığı çalışmada 6 örnekte alkol miktarının hacimce % 1.5'in üzerinde olduğunu bildirmiştir

Çizelge 4.1. Sirkelerin Genel Bileşimleri

Analizler	Yoğunluk (g/cm ³)	Alkol % (h/h 20°C)	Kuru Madde (g/L)	İndirgen Şeker (g/L)	Toplam Asit *** (g/100mL)	Uçmayan Asit *** (g/100mL)	Uçar Asit *** (g/100mL)
S1	1.0139 st ± 7e ^{-5z}	<0.5	17.25 ^a ± 0.0	3.00 ^e ± 0	5.36 ^a ± 0.021	0.15 ^e ± 0.004	5.21 ^a ± 0.025
S2	1.0078 ^t ± 7e ⁻⁵	<0.5	13.00 ^b ± 2.8	1.80 ^d ± 0	3.96 ^f ± 0.000	0.40 ^{ab} ± 0.033	3.56 ^h ± 0.033
S3	1.0087 ^{fg} ± 0	<0.5	9.10 ^e ± 0.1	1.55 ^e ± 0	4.34 ^b ± 0.000	0.34 ^{bc} ± 0.000	3.99 ^{bcd} ± 0.000
S4	1.0086 ^{gh} ± 7e ⁻⁵	<0.5	8.80 ^e ± 0.2	0.80 ^g ± 0	4.17 ^d ± 0.042	0.22 ^{de} ± 0.038	3.95 ^{cde} ± 0.004
S5	1.0103 ^e ± 7e ⁻⁵	<0.5	15.15 ^b ± 0.2	3.15 ^b ± 0	4.10 ^e ± 0.021	0.23 ^d ± 0.016	3.83 ^{fg} ± 0.004
S6	1.0107 ^d ± 0	<0.5	14.65 ^b ± 0.7	3.00 ^e ± 0	4.10 ^e ± 0.000	0.26 ^{cd} ± 0.025	3.79 ^g ± 0.025
S7	1.0124 ^e ± 7e ⁻⁵	<0.5	17.20 ^a ± 0.9	11.80 ^a ± 0	4.28 ^{bc} ± 0.000	0.25 ^d ± 0.084	4.03 ^{bc} ± 0.084
S8	1.0084 ^h ± 7e ⁻⁵	<0.5	8.75 ^e ± 0.1	1.45 ^e ± 0	4.16 ^d ± 0.010	0.26 ^{cd} ± 0.021	3.90 ^{def} ± 0.031
S9	1.0105 ^e ± 1e ⁻⁴	<0.5	13.05 ^b ± 0.1	3.20 ^b ± 0	4.16 ^d ± 0.000	0.07 ^f ± 0.000	4.08 ^b ± 0.000
S10	1.0088 ^f ± 0	<0.5	14.15 ^b ± 0.0	1.10 ^f ± 0	4.22 ^{cd} ± 0.063	0.33 ^{bc} ± 0.038	3.88 ^{efg} ± 0.101
S11	1.0132 ^b ± 7e ⁻⁵	<0.5	14.30 ^b ± 0.1	0.75 ^h ± 0	4.32 ^b ± 0.000	0.45 ^a ± 0.016	3.87 ^{efg} ± 0.016
S12	1.0016 ^j ± 1e ⁻⁴	<0.5	1.95 ^d ± 0.2	0.05 ⁱ ± 0	4.21 ^{cd} ± 0.072	0.28 ^{cd} ± 0.018	3.93 ^{cdef} ± 0.053

Çizelge 4.1.'in devamı

Analizler Sirke Örnekleri	pH	Kül (g/L)	Oksidasyon Sayısı	İyot sayısı	Toplam SO ₂ (mg/L)	Bağlı SO ₂ (mg/L)	Serbest SO ₂ (mg/L)	AMK ¹ (tortu)
S1	3.17 ^{bc} ± 0	3.56 ^a ± 0.0	234 ^b ± 5	10 ^{bc} ± 2	79.0 ^h ± 0.84	60.4 ^f ± 0.42	18.6 ^j ± 0.42	Var
S2	3.12 ^c ± 0.1	2.16 ^{bc} ± 0.02	110 ^l ± 9	4 ^{ef} ± 1	93.9 ^g ± 0.42	67.1 ^e ± 0.28	26.3 ^g ± 0.56	Var
S3	2.93 ^e ± 0	2.03 ^{bc} ± 0.06	126 ^h ± 9	6 ^{cde} ± 0	117.9 ^b ± 0.63	81.2 ^b ± 0.63	36.0 ^b ± .91	Var
S4	3.00 ^d ± 0	2.45 ^b ± 0.55	236 ^d ± 2	8 ^{bcd} ± 1	123.6 ^a ± 0.35	94.0 ^a ± 0.07	29.6 ^f ± 0.42	Var
S5	3.24 ^{ab} ± 0	2.49 ^b ± 0.09	304 ^c ± 1	6 ^{cde} ± 2	77.1 ^h ± 0.14	57.2 ^h ± 0.42	19.9 ⁱ ± 0.28	Var
S6	3.20 ^{ab} ± 0	3.15 ^a ± 0.13	380 ^a ± 0	32 ^a ± 0	73.7 ⁱ ± 0.28	54.1 ^k ± 0.49	19.6 ⁱ ± 0.21	Var
S7	2.96 ^{de} ± 0	1.66 ^c ± 0.28	182 ^g ± 1	11 ^b ± 2	98.4 ^e ± 0.00	76.9 ^e ± 0.07	21.3 ^h ± 0.28	Var
S8	2.98 ^{de} ± 0	1.98 ^{bc} ± 0.0	218 ^e ± 3	12 ^b ± 1	96.1 ^f ± 0.98	60.7 ^f ± 0.49	35.0 ^e ± 0.28	Var
S9	3.26 ^a ± 0	3.27 ^a ± 0.05	375 ^a ± 1	35 ^a ± 1	106.4 ^d ± 0.42	68.9 ^d ± 0.35	37.2 ^a ± 0.21	Var
S10	3.27 ^a ± 0.1	2.40 ^b ± 0.53	196 ^f ± 2	9 ^{bcd} ± 3	68.1 ⁱ ± 0.35	36.1 ⁱ ± 0.56	31.9 ^e ± 0.42	Var
S11	2.63 ^g ± 0	1.71 ^c ± 0.03	312 ^e ± 0	4 ^{ef} ± 1	83.8 ^h ± 0.35	57.2 ^g ± 0.28	26.4 ^g ± 0.49	Var
S12	2.77 ^f ± 0	0.74 ^d ± 0.04	19 ^j ± 1	2 ^f ± 0	109.8 ^c ± 0.14	76.4 ^c ± 0.35	33.2 ^d ± 0.28	Yok

* : Aynı sütunda değişik harflerle gösterilen örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Z : Tekerrürler arası standart sapma değerleri

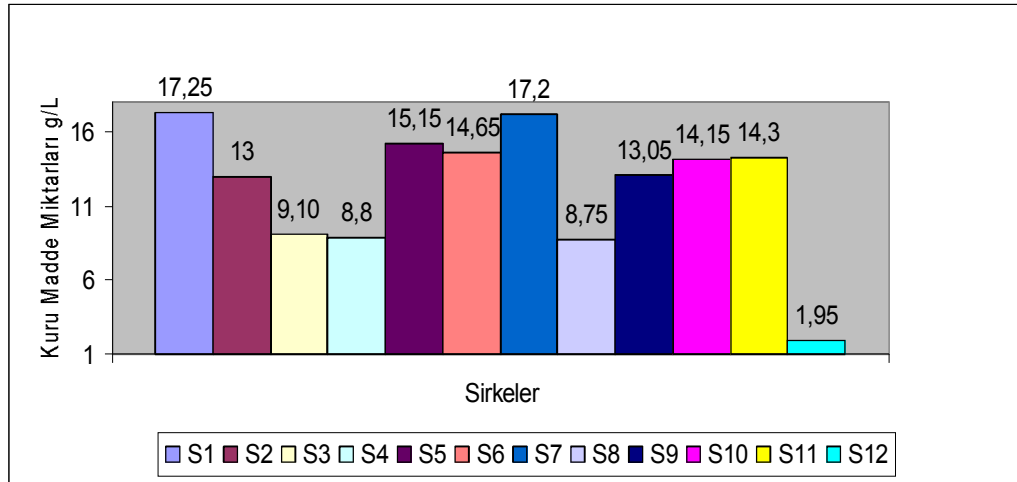
** : SO₂ (Kükürt dioksit).

***: Asetik asit einsinden.

1 : AMK (Asetil Metil Karbinol Testi)

4.1.3. Kuru Madde

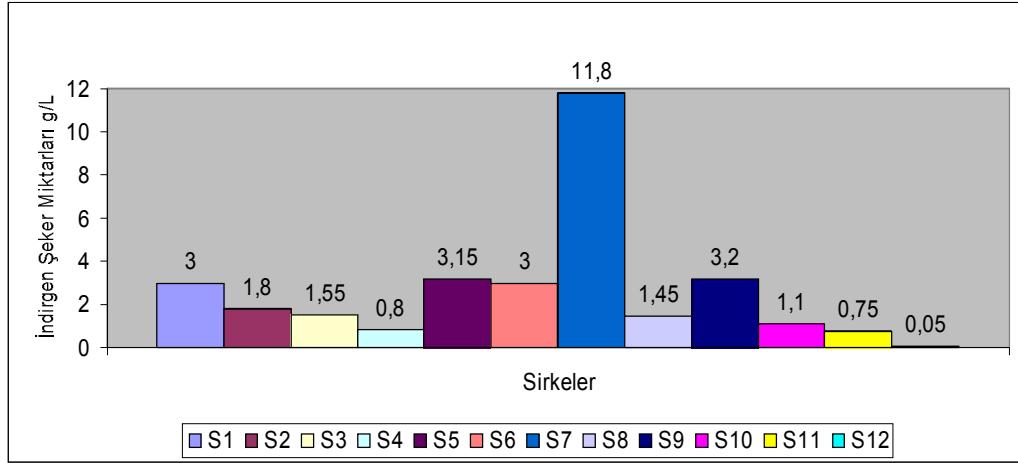
Örneklerin kuru madde miktarlarının 1.95 g/L ile 17.25 g/L arasında değiştiği saptanmıştır. 11 şirkette kuru madde miktarlarının 8.75g/L ile 17.25 g/L aralığında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Ancak S12 kodlu örneğin kuru madde miktarının 1.95 g/L olduğu ve diğer örneklerle kıyaslandığında bu değer oldukça düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). 2003 yılı sirke standardında (TS 1880 EN 13188) kuru madde ile ilgili herhangi bir sınır belirtilmemiştir. 1988 yılında çıkan eski standartta ise (TS 1880) üzüm sirkesinde kuru madde miktarının şeker hariç en az 8 g/L olması gerektiği belirtilmiştir. Bu değere göre S12 kodlu örneğin kuru madde miktarının standart dışı olduğu söylenebilir. Farklı yöntemlerle üretilen şarap sirkelerinin kuru madde miktarı 10.85-12.60 g/L arasında tespit edilmiştir (Ünal., 2007). Morales ve ark. (2001), şeri şaraplarından elde edilen sirkelerde kuru madde miktarlarının 10.3-12.9 g/L arasından değiştiğini bildirmişlerdir. Şahin ve ark. (1977), yaptıkları çalışmada öğütülmüş kuru üzümlerden elde ettikleri sirkelerindeki kuru madde miktarlarının 10.4-11.9 g/L arasında olduğunu bildirmişlerdir. Şahin ve Kılıç (1981), çalışmalarında kuru üzüm ve şarap sirkelerindeki kuru madde miktarlarını 7.28-18.08 g/L aralığında belirlemişlerdir.



Şekil 4.2. Sirkelerin Kuru Madde Miktarları

4.1.4. İndirgen Şeker

Örneklerin indirgen şeker miktarları 0.05 g/L ile 11.80 g/L arasında değişmiştir (Çizelge 4.1). Sirke örneklerinin 10'unda, indirgen şeker miktarının 0.75-3.20 g/L aralığında olduğu ve önceki çalışmalarda bildirilen değerlere uyum sağladığı görülmüştür. Diğer 2 örnekten S7 kodlu örnekte indirgen şeker miktarı 11.80 g/L ve S12 kodlu örnekte ise 0.05 g/L bulunmuş ve bu iki değer diğer örneklere ait değerlerden farklılık gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Kılıç (1976), tarafından yapılan çalışmada sirkelerin şeker miktarları 0.87-4.46 g/L aralığında belirlenmiştir. Plessi (2003) çalışmasında, incelediği elma sirkelerinin şeker içeriklerinin 1.5-7.0 g/L ve şarap sirkelerinin şeker içeriğinin 0-6.2 g/L arasında bulunduğunu bildirmiştir. Diğer taraftan Ünal (2007) çalışmasında, şarap sirkelerindeki indirgen şeker miktarının 0.8-3.2 g/L arasında olduğunu tespit etmiştir. İndirgen şeker miktarının düşük olması alkol fermantasyonunun başarılı bir şekilde tamamlandığını gösterir.



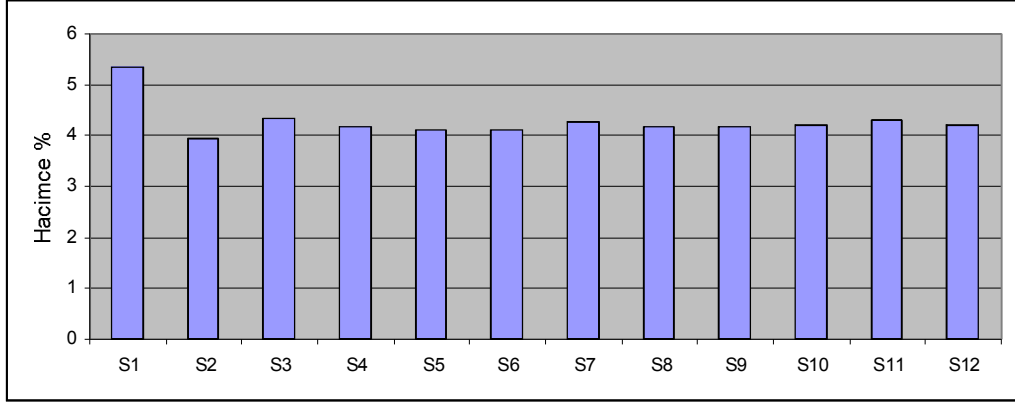
Şekil 4.3. Sirkelerin İndirgen Şeker Miktarları

4.1.5. Toplam Asit, Uçar Asit ve Uçmayan Asit

Asitlik sirkelerde titrasyon yoluyla belirlenir ve sirkede serbest halde bulunan mineral ve organik asitlerin (asetik asit, tartarik asit, malik asit, süksinik asit vb.) miktarını verir (Canbaş, 2008b). TS 1880 EN 13188 sirke standardına göre, toplam asit miktarları şarap (üzüm) sirkesinde (suda serbest asetik asit cinsinden) 60 g/L'den (6 g/100mL), diğer sirkelerde ise litrede 50 g'dan az olmamalıdır (Anon., 2003b). Ancak aynı standarda ek olarak çıkan, Nisan 2004 tarihli tadilin Türkiye başlıklı sapmasında ülkemizde üretilen sirkelerin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) litrede 40 g'dan az olmamalıdır” denilmektedir (Anon., 2004).

Bu çalışmada değerlendirilen sirkelerin toplam asit içerikleri 3.96-5.36 g/100mL arasında ve uçar asit içerikleri 3.56-5.21 g/100mL arasında değişmiştir (Şekil 4.4). Toplam asit miktarı 12 örnekten 11'inde TS 1880 EN 13188 standardında belirtilen alt limit olan 4 g/100mL' nin üstünde kalarak standarda uygunluk gösterirken sadece S2 kodlu sirke örneğinin toplam asit miktarı (3.96 g/100mL) standartta belirtilen bu değer biraz altında kalmıştır (Çizelge 4.1). Gerbi ve ark. (1998), 65 farklı sirke örneğinde yaptıkları çalışmada şarap ve elma sirkelerinde toplam asitliğin 5.4-6.6 g/100mL aralığında değiştiğini belirlemiştir. Ünal (2007), tarafından yapılan çalışmada, şarap sirkelerinde toplam asit miktarının 4.14-6.59 g/100mL arasında değiştiği bildirilmiştir. Bununla beraber, yavaş yöntemle elde edilen sirkelerde asit içeriğinin derin kültür yöntemi ile üretilenlere kıyasla daha yüksek (5.79-6.59 g/100mL) olduğu tespit edilmiştir.

Sirkelerin uçmayan asit içeriklerinin ise 0.07-0.45 g/100mL arasında dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Kılıç (1976), tarafından yapılan çalışmada normal ve normale yakın olarak bildirilen memleketimiz sirkelerinde uçmayan asit miktarları % 0.02-0.46 aralığında saptanmıştır.



Şekil 4.4. Sirkelerin Toplam Asit Miktarları

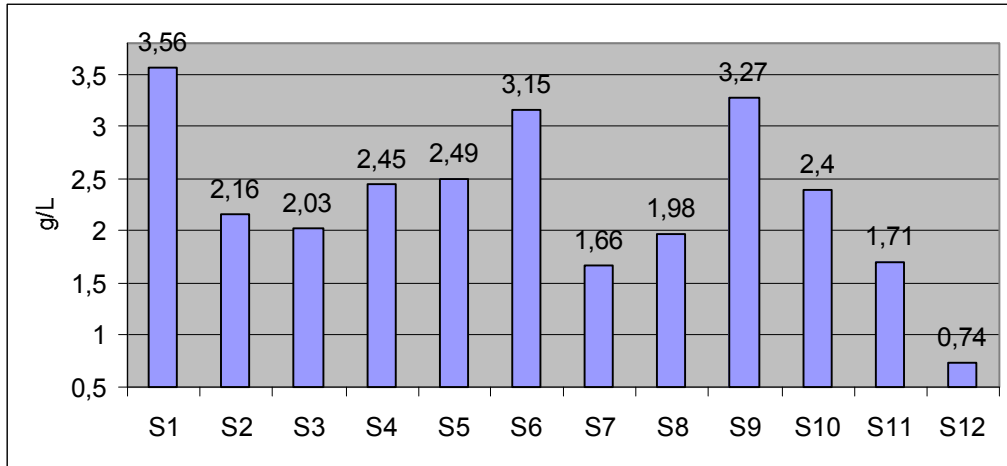
4.1.6. pH

Sirke örneklerinin pH değerleri 2.63 ile 3.27 arasında değişmiştir (Çizelge 4.1). Gerbi ve ark. (1998), 65 farklı sirke örneğinde yaptıkları çalışmada sirkelerin pH değerlerinin 2.36-3.0 aralığında değiştiğini belirlemiştir. Ünal (2007), şarap sirkelerinin pH larının 2.68-2.85 arasında olduğunu bildirmiştir.

4.1.7. Kül

Kül sirkede yanmayan maddelerin toplamıdır bu maddeler inorganik yapıda anyonik ve katyonik iyonlardır. Kül içinde, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, demir, bakır, kurşun, çinko, arsenik; katyonik iyonlar ve fosfatlar, sülfatlar, karbonat ve klorürler; anyonik iyonlar olarak yer alırlar (Cabaroğlu, 1991). Yapılan çalışmada sirke örneklerinin kül miktarları 0.74 g/L ile 3.56 g/L arasında bulunmuştur (Şekil 4.5). Örnekler içerisinde S12 kodlu örneğin 0.74 g/L ile kül miktarının oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Bu değer üzüm sirkeleri üzerinde yapılan çalışmalarda bildirilmiş kül miktarlarından oldukça düşüktür. 2003 yılı sirke standardında (TS 1880 EN 13188) kül miktarı ile ilgili

herhangi bir sınır belirtilmemesine rağmen 1988 yılında çıkan eski standartta (TS 1880) üzüm sirkesinde kül miktarının en az 0.8 g/L olması gerektiği belirtilmiştir. Bu değere göre S12 olarak kodlanan örneğin kül miktarı standart dışıdır. Şahin ve ark., (1977), tarafından yapılan çalışmada öğütülmüş kuru üzümde elde edilen sirkelerde kül miktarı 1.820-2.158 g/L, öğütülmezsizin elde edilen sirkelerde kül miktarı 1.575-2.158 g/L bulunmuştur. Şahin ve Kılıç (1981), şarap ve kuru üzüm sirkelerinde kül miktarını 1.63-4.19 g/L olarak belirlemişlerdir. Gerbi ve ark. (1998), araştırmalarında inceledikleri şarap ve elma sirkelerindeki kül miktarının 2.03-2.25 g/L aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Ünal (2007), çalışmasında üretimini yaptığı sirke örneklerindeki kül miktarının 1.70-1.79 g/L aralığında olduğunu bildirmiştir.



Şekil 4.5. Sirkelerin Kül Miktarları

4.1.8. Oksidasyon Sayısı ve İyot Sayısı

Sirke örneklerinin oksidasyon sayısı değerleri, S12 kodlu örnek hariç, 110 ile 380 arasında bulunmuştur. S12 kodlu örnekte ise bu değer 19 olarak saptanmıştır. Sirkelerin iyot sayısı değerleri ise 2 ile 34 arasında değişmiştir (Çizelge4.1). Şahin ve ark., (1977), tarafından yapılan çalışmada oksidasyon sayıları 294.8-524.0, iyot sayıları 292.0-382.0 olarak belirtilmiştir. Eski sirke standardında (TS 1880)

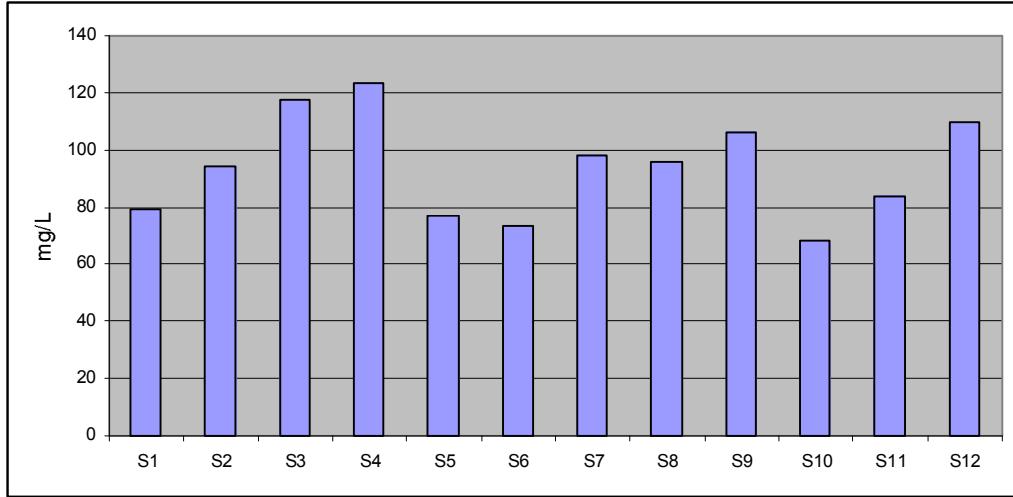
oksidasyon sayısı ve iyot sayısı “sirkenin genel özellikleri” başlığı altında verilen kontrol parametreleri arasında yer almış ve üzüm sirkeleri için oksidasyon sayısının en çok 300, iyot sayısının ise en çok 280 olabileceği belirtilmiştir. Yapılmış çalışmalarda bu analizlerle ilgili sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, ortaya çıkan farklılıklar oksidasyon ve iyot sayısı analizlerin sirkelerin kalite özelliklerini değerlendirmede yetersiz kaldığını ortaya koymuştur. Zaten yürürlükte olan sirke standardında (TS 1880 EN 13188) oksidasyon sayısı ve iyot sayısı analizleri uygulama dışı bırakılmıştır.

4.1.9. Toplam, Serbest ve Bağlı Kükürt Dioksit

Bilindiği gibi, kükürt dioksit bir taraftan mikroorganizmalar üzerine antiseptik etki yapar, diğer taraftan da oksijeni bağlayarak oksidasyonu engeller. Bu nedenle kükürt dioksit sirkede genellikle koruyucu olarak kullanılır (Casale ve ark., 2006). Yapılan analizlerde sirke örneklerinin toplam kükürt dioksit içerikleri 68.1 mg/L ile 123.6 mg/L arasında bulunmuştur (Çizelge 4.1). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği’ ne göre fermente sirkelerde kükürt dioksit miktarı en fazla 170 mg/L olmalıdır (Anon., 2003a). Görüldüğü gibi tüm örneklerin toplam kükürt dioksit miktarları belirtilen maksimum değer in altında olup Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği’ne uygunluk göstermektedir.

Sirke örneklerindeki serbest kükürt dioksit miktarı 18.6 mg/L ile 37.2 mg/L arasında, bağlı kükürt dioksit miktarı ise 54.1 mg/L ile 94.0 mg/L aralığında dağılım göstermiştir (Çizelge 4.1). Bu çalışmada değerlendirilen sirke örneklerine ait kükürt dioksit miktarlarının belirlenmesinde önce kimyasal yöntem kullanılmıştır (Anon., 1990). Ancak bu yöntemle elde edilen analiz sonuçları oldukça yüksek değerler vermiş ve bu da bazı örneklerde askorbik asit bulunduğu şüphesini doğurmuştur. Kimyasal yöntemin askorbik asit ilave edilen gıdalarda çalışmadığı bilindiğinden bu

yöntemden vazgeçilmiş ve referans yöntem olarak belirtilen ve daha güvenilir bir metot olan taşıma yöntemi (Anon., 2003c) kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Sirkelerin Toplam Kükürt Dioksit Miktarları

4.10. Asetil Metil Karbinol Testi

Sirkenin doğal olup olmadığının tespitinde asetil metil karbinol testinden yararlanılır. Asetil metil karbinol testi sirke örneklerinde Cu_2O tortusu oluşup oluşmadığının takibine yönelik bir testtir (Şahin ve ark., 1977). Analiz sonucunda tortu oluşumu gözlenmesi örneğin doğal sirke olduğunu, herhangi bir tortu oluşumu gözlenmemesi ise sirkenin doğal olmadığını gösterir. Analizi yapılan 12 sirke örneğinden 11'inde genellikle beklenen sürede tortu oluşumu gözlenirken sadece 1 örnekte herhangi bir tortu oluşumu gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre S12 kodlu örneğin kesinlikle doğal bir sirke örneği olmadığı saptanmıştır.

Gürarda ve Aktan (1991), doğal sirkelerle sentetik asit katkılı sirkelerin birbirinden ayırt edilmesinde kullanılan asetil metil karbinol testinin tek başına kullanılamayacağını belirtmişlerdir. %80 oranında asetik asit katkılı sirkelerde bile asetil metil karbinol testi pozitif sonuç vermektedir. Ancak % 100 sentetik sirkenin bu yöntemle belirlenmesi mümkün olmaktadır. Bu durumda asetil metil karbinol testine ilaveten uçmayan asit, toplam kuru madde, kül, uçar asit tayinleri gibi

analizler beraberinde önerilmektedir. Şahin ve Kılıç (1981), tarafından yapılan çalışmada gerçek sirke ile tağşişli ya da tamamen yapay sirkenin ayrımı için en yoğun kullanılan yöntem olan asetil metil karbinol testinin yalnızca asetik asit katılarak ½ oranında tağşiş edilmiş sirkelerde bile en geç iki saat içinde olumlu sonuç verdiği gözlenmiştir.

4.2. Sirkelerin Metal-Metaloid Miktarları

Sirkelerdeki metal-metaloid miktarları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sirkelerde metal-metaloid içerikleri hammaddeye bağlı olduğu kadar üretim koşullarına da bağlıdır. Yüksek asit içeriği ile sirkeler bazı malzemeler için korozif etki gösterebilirler, korozyona uğrayan malzeme de sirke için bir kontaminasyon kaynağı oluşturabilir; kısacası sirkelere kalıntı metaller, üretim ve depolama aşamalarında kullanılan temas ve kontaminasyon yüzeylerinden bulaşabilmektedirler.

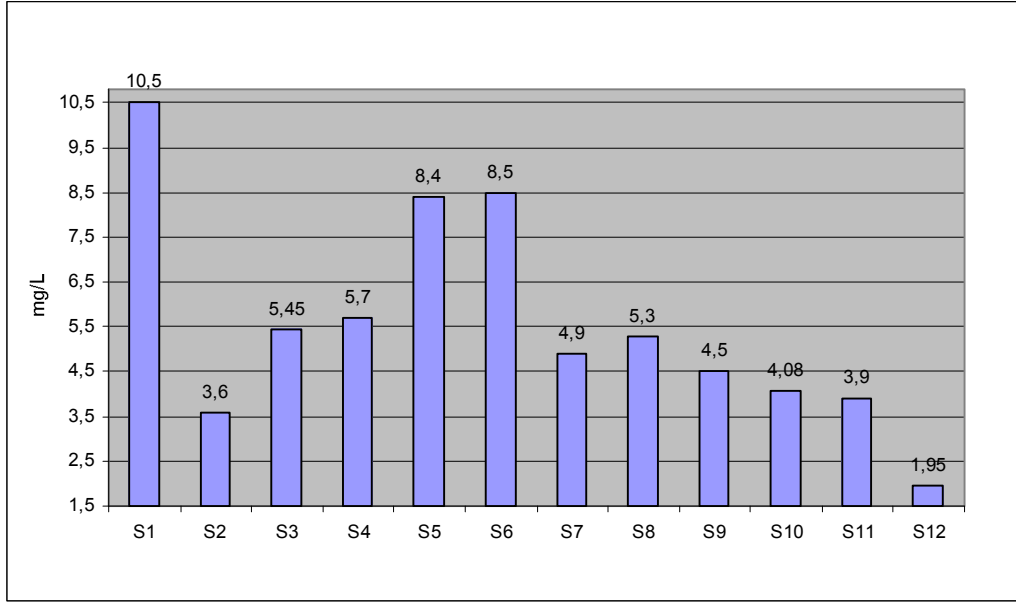
Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinin “Gıda Maddelerindeki Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi” hakkındaki tebliğde, sirkelerde metal- metaloid kalıntılarının maksimum sınırları; demir için 10 mg/L, bakır+çinko için 10 mg/L, kurşun için 1 mg/L ve arsenik için 1 mg/L olarak verilmiştir (Anon., 2002a).

Sirke örneklerinin demir miktarları 1.95 mg/L ile 10.50 mg/L arasında bulunmuştur (Çizelge 4.2). Çizelgeden görüldüğü gibi sadece 1 örnekte (S1) demir miktarı ilgili tebliğde belirtilen üst sınır olan 10 mg/L’ nin çok az üzerindedir. Diğer örneklerde bulunan derler ilgili tebliğe uygundur (Şekil 4.7).

Sirke örneklerinin bakır miktarları 0-0.35 mg/L ve çinko miktarları 0.05-0.67 mg/L arasında bulunmuştur (Çizelge 4.2). Bakır ve çinkonun toplam miktarları ise 0.15 mg/L ile 0.82 mg/L arasında değişmiştir. Tüm örneklere ait değerler maksimum limitin (10 mg/L) oldukça altında olup ilgili tebliğe uygunluk göstermektedir.

Örneklerin arsenik miktarları 0.0009-0.0157 mg/L aralığında dağılım gösterirken, kurşun miktarları da 0.013-0.265 mg/L aralığında dağılım göstermiştir

(Çizelge 4.2.). Analizi yapılan sirkelerin arsenik ve kurşun miktarları ilgili tebliğde belirtilen üst limitlerin (1 mg/L) altında olup tebliğ uygunudur. Ndung ve ark. (2004), tarafından yapılan çalışmada kurşun konsantrasyonunun balzamik sirkelerde 15-307 µg/L ve şarap sirkelerinde 36-50 µg/L aralığında olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.7. Sirkelerdeki Kalıntı Demir Miktarları

Çizelge 4.2. Sirkelerin Metal- Mataloid Miktarları

Analizler	Demir (Fe) (mg/L)	Bakır (Cu) (mg/L)	Çinko (Zn) (mg/L)	Bakır + Çinko (mg/L)	Arsenik (As) (mg/L)	Kurşun (Pb) (mg/L)
S1	10.50 ^{a*} ± 0.07 ^Z	0.13 ^{ac} ± 0.00	0.42 ^b ± 0.00	0.55	0.0011 ^g ± 6e ⁻⁵	0.085 ^{öd} ± 7e ⁻³
S2	3.60 ^h ± 0.00	0.35 ^a ± 0.02	0.29 ^d ± 0.00	0.64	0.0100 ^d ± 7e ⁻⁵	0.035 ± 7e ⁻³
S3	5.45 ^d ± 0.21	0.00 ^f ± 0.00	0.16 ^f ± 0.00	0.16	0.0001 ⁱ ± 1e ⁻⁵	0.055 ± 1e ⁻²
S4	5.70 ^e ± 0.00	0.16 ^{cd} ± 0.01	0.19 ^f ± 0.00	0.35	0.0008 ^h ± 4e ⁻⁵	0.105 ± 7e ⁻³
S5	8.40 ^b ± 0.00	0.25 ^b ± 0.00	0.24 ^e ± 0.01	0.49	0.0065 ^e ± 0.0	0.090 ± 7e ⁻³
S6	8.50 ^b ± 0.14	0.15 ^{cde} ± 0.07	0.67 ^a ± 0.05	0.82	0.0157 ^a ± 1e ⁻⁴	0.060 ± 5e ⁻³
S7	4.90 ^e ± 0.14	0.10 ^e ± 0.00	0.07 ^g ± 0.01	0.17	0.0105 ^e ± 7e ⁻⁵	0.260 ± 7e ⁻³
S8	5.30 ^d ± 0.14	0.18 ^c ± 0.00	0.18 ^f ± 0.00	0.36	0.0009 ^h ± 1e ⁻⁵	0.055 ± 1e ⁻²
S9	4.50 ^f ± 0.00	0.19 ^e ± 0.00	0.35 ^e ± 0.01	0.54	0.0125 ^b ± 1e ⁻⁴	0.013 ± 2e ⁻²
S10	4.08 ^g ± 0.03	0.18 ^c ± 0.00	0.15 ^f ± 0.00	0.33	0.0046 ^f ± 2e ⁻⁴	0.095 ± 1e ⁻²
S11	3.90 ^g ± 0.14	0.10 ^e ± 0.00	0.05 ^g ± 0.05	0.15	0.0013 ^g ± 2e ⁻⁵	0.075 ± 7e ⁻³
S12	1.95 ⁱ ± 0.07	0.20 ^{bc} ± 0.00	0.36 ^e ± 0.00	0.56	0.0047 ^f ± 1e ⁻⁴	0.265 ± 1e ⁻²
Yasal üst limitler	10	Cu+Zn: 10	1	1	1	1

* : Aynı sütunda değişik harflerle gösterilen örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Z : Tekerrürleri arası standart sapma değerleri

öd : Sütunda gösterilen örnekler arasındaki fark önemli değil

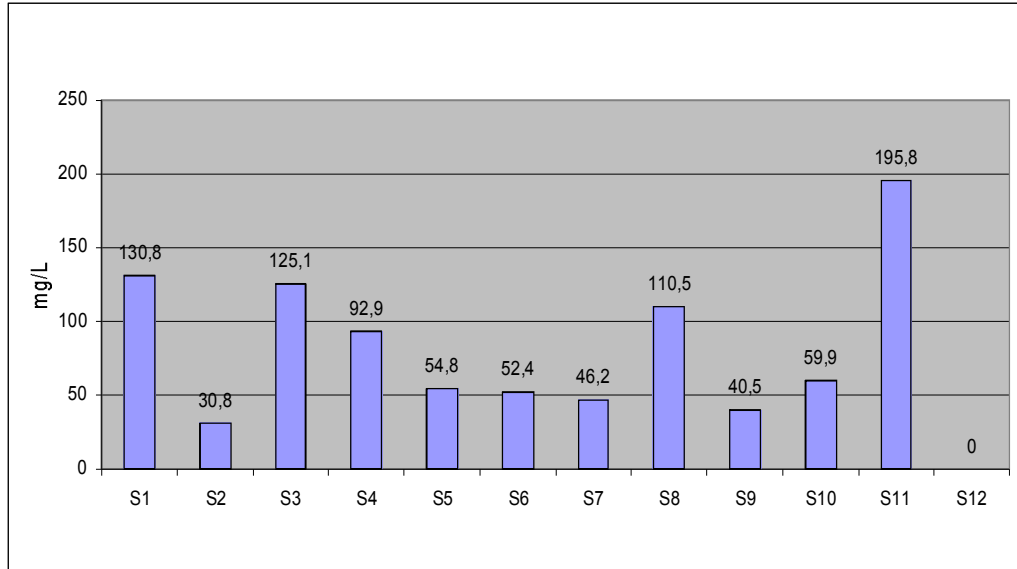
4.3. Metanol ve Temel Uçucu Bileşikler

Sirkelerde metanol dışındaki temel uçucu bileşikler esterler (etil asetat, metil asetat), aldehytler (asetaldehit, asetal) ve yüksek alkoller (2-bütanol, 1-propanol, 2-metil 1- propanol, 1-bütanol, 2-metil-1-butanol ve 3-metil-1-butanol) dir (Morales ve Troncoso, 2003; Charles ve ark., 1999). Sirkedeki uçucu bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin, sirkeleri sınıflandırmada ve karakterize etmede kullanılabileceği bildirilmiştir (Marin ve ark., 2002). Sirkedeki uçucu bileşikler üzerinde etkili olan başlıca faktörler hammadde, alkol ve asetik asit fermantasyonu, depolama veya yıllandırma (Tesyafe ve ark., 2002).

Sirkelerde belirlenen ester, aldehyt ve yüksek alkol miktarları ayrı ayrı gruplandırılmış ve toplam ester, toplam aldehyt ve toplam yüksek alkol miktarları olarak Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi S12 kodlu örnekte uçucu bileşiğe rastlanmamıştır. Bu bulgu örneğin doğal sirke olmadığı sonucunu doğrulamaktadır. S12 kodlu örnek hariç, örneklerde toplam ester miktarı 0-152.8 mg/L, toplam aldehyt miktarı 2.7-30.4 mg/L, toplam yüksek alkol miktarı 2.3-29.5 mg/L arasında bulunmuştur (Şekil 4.8). Toplam uçucu bileşik miktarlarına bakıldığında değerlerin 30.8-195.8 mg/L arasında değiştiği saptanmıştır. Toplam uçucu bileşikler bakımından doğal olmayan örnek hariç en zengin örneğin S11 kodlu örnek, en düşük örneğin ise S2 kodlu örnek olduğu görülmektedir. Sirke örneklerinde belirlenen uçucu bileşikler Çizelge 4.4'de verilmiş ve elde edilen sonuçlar metanol, esterler, aldehytler ve yüksek alkoller başlıkları altında aşağıda tartışılmıştır.

Çizelge 4.3. Sirkelerin Toplam Ester, Aldehit ve Yüksek Alkol İçerikleri (mg/L)

Analizler	Toplam Ester	Toplam Aldehit	Toplam Yüksek Alkol	Toplam Uçucu bileşikler
Sirke Örnekleri				
S1	85.2	26.2	19.4	130.8
S2	8.7	2.7	7.4	30.8
S3	85.4	12.8	26.9	125.1
S4	33.0	30.4	29.5	92.9
S5	32.6	8.7	13.5	54.8
S6	0.0	26.0	26.4	52.4
S7	29.5	14.4	2.3	46.2
S8	57.4	28.8	24.3	110.5
S9	21.8	12.3	6.4	40.5
S10	28.1	26.6	5.2	59.9
S11	152.8	16.6	26.4	195.8
S12	0.0	0.0	0.0	0.0



Şekil 4.8. Sirkelerdeki Toplam Uçucu Bileşikler

Çizelge 4.4. Sirkelerin Uçucu Bileşik İçerikleri (mg/L)

Analizler	Metanol	Metil asetat	Etil asetat	Asetaldehit
S1	52.5 ^{c*} ± 2.17 ^z	11.0 ^a ± 0.54	74.2 ^c ± 2.09	26.2 ^c ± 0.15
S2	63.3 ^a ± 1.67	6.1 ^{bc} ± 7.09	2.6 ^h ± 0.22	2.7 ^h ± 0.30
S3	37.0 ^f ± 2.60	7.1 ^{abc} ± 0.45	78.3 ^b ± 2.60	12.8 ^f ± 0.07
S4	33.4 ^g ± 1.30	4.5 ^{bcd} ± 0.07	28.5 ^e ± 2.37	30.4 ^a ± 0.68
S5	47.9 ^d ± 0.53	8.2 ^{ab} ± 0.22	24.4 ^{ef} ± 0.68	8.7 ^g ± 0.30
S6	57.1 ^b ± 1.37	0.0 ^d ± 0.00	0.0 ^h ± 0.00	26.0 ^e ± 0.22
S7	12.2 ^h ± 0.83	2.5 ^{cd} ± 0.22	27.0 ^e ± 2.21	14.4 ^e ± 0.22
S8	33.1 ^g ± 1.37	5.9 ^{bc} ± 0.53	51.5 ^d ± 2.14	28.8 ^b ± 1.83
S9	40.8 ^e ± 1.07	5.6 ^{bc} ± 0.38	16.2 ^g ± 2.06	12.3 ^f ± 0.30
S10	33.8 ^g ± 1.30	7.5 ^{abc} ± 0.22	20.6 ^f ± 0.99	26.6 ^c ± 0.07
S11	9.9 ^h ± 0.68	3.7 ^{bcd} ± 0.07	149.1 ^a ± 3.03	16.6 ^d ± 0.15
S12	0.0 ⁱ ± 0.00	0.0 ^d ± 0.00	0.0 ^h ± 0.00	0.0 ⁱ ± 0.00

Çizelge 4.4.'ün devamı (mg/L)

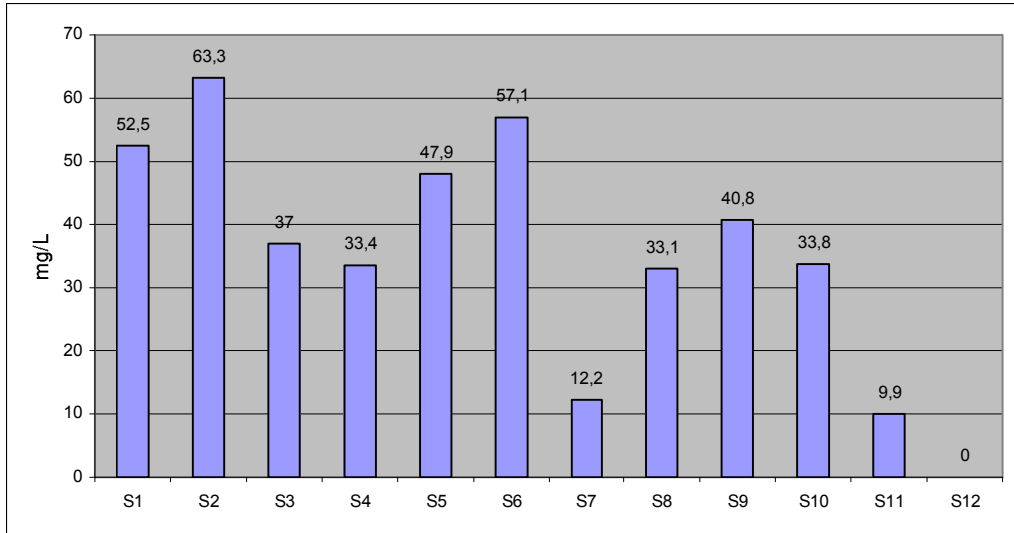
Analizler Sirke Örnekleri	2-Bütanol	1-Propanol	2-Metil 1-Propanol	2-Metil 1-bütanol	3-Metil 1-bütanol
	S1	0.0 ^d ± 0.00	3.5 ^c ± 0.38	6.7 ^c ± 0.93	4.8 ^d ± 0.31
S2	0.0 ^d ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	2.4 ^d ± 0.22	3.5 ^e ± 0.22	1.5 ^g ± 0.15
S3	0.0 ^d ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	11.3 ^b ± 1.14	10.4 ^a ± 0.61	5.2 ^{bc} ± 0.99
S4	3.1 ^b ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	14.6 ^a ± 1.14	8.2 ^c ± 0.53	3.6 ^e ± 0.22
S5	6.6 ^a ± 0.60	2.6 ^d ± 0.07	1.5 ^{de} ± 0.07	1.3 ^{fg} ± 0.00	1.5 ^g ± 0.07
S6	0.0 ^d ± 0.00	9.9 ^a ± 0.07	5.8 ^c ± 0.30	5.1 ^d ± 0.15	5.6 ^b ± 0.15
S7	0.0 ^d ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	1.3 ^{fg} ± 0.00	1.0 ^g ± 0.04
S8	0.0 ^d ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	10.3 ^b ± 1.62	9.4 ^b ± 0.22	4.6 ^{cd} ± 0.22
S9	0.0 ^d ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	2.2 ^d ± 0.30	1.8 ^f ± 0.15	2.4 ^f ± 0.38
S10	2.8 ^{bc} ± 0.38	0.0 ^e ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	1.0 ^g ± 0.11	1.4 ^g ± 0.15
S11	2.4 ^c ± 0.07	4.7 ^b ± 0.07	6.9 ^c ± 0.22	4.8 ^d ± 0.15	7.6 ^a ± 0.15
S12	0.0 ^d ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	0.0 ^e ± 0.00	0.0 ^h ± 0.00	0.0 ^h ± 0.00

* : Aynı sütunda değişik harflerle gösterilen örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

z : Tekerrürleri arası standart sapma değerleri

4.3.1. Metanol

Sirkelerin metanol miktarları 0 ile 63.3 mg/L arasında bulunmuştur (Çizelge 4.4). En yüksek miktar S2 nolu örnekte bulunurken doğal olmadığı tespit edilen S12 kodlu örnekte metanole rastlanmamıştır (Şekil 4.9). Morales ve ark. (2001), şeri sirkelerinde metanol miktarının hammadde özelliklerine bağlı olarak 7.4- 30.2 mg/L aralığında değiştiğini belirlemişlerdir.



Şekil 4.9. Sirkelerdeki Metanol Miktarları

4.3.2. Esterler

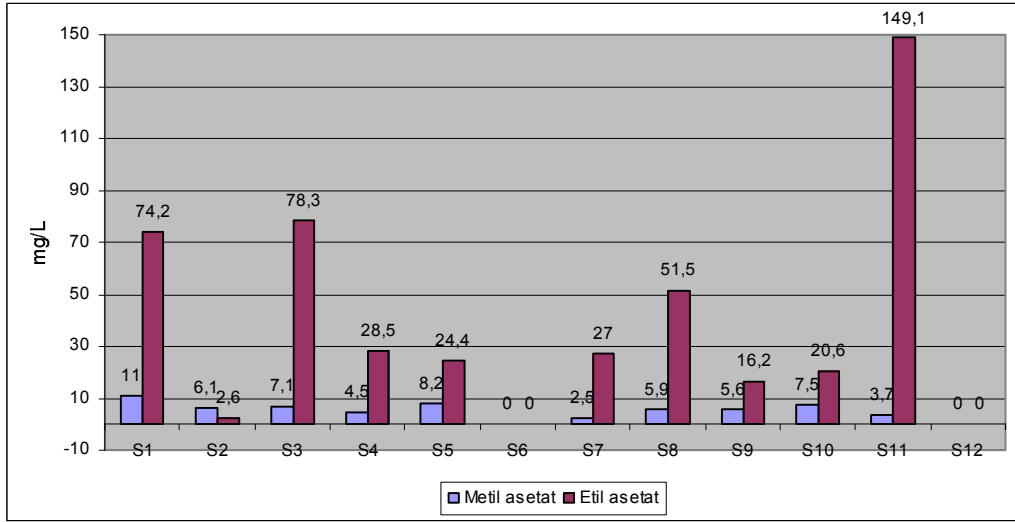
4.3.2.1. Metil Asetat

Metil asetat hoşça giden, meyvemsi kokuya ve keskin acı bir lezzete sahiptir. Aroma algılama eşik değeri 1.5-47 mg/L dir, 60 mg/L'deki tat karakteri ise otsu, oldukça hafif ve meyvemsidir (Burdock, 2002). Sirke örneklerindeki metil asetat

miktarı 0.0 ile 11.0 mg/L arasında bulunmuştur (Çizelge 4.4). Morales ve Troncoso (2003), yaptıkları çalışmada NaOH ile nötralize olmuş şeri sirkelerinde metil asetat bulunmadığını ve diğerlerinde metil asetat miktarının 3.3-6.95 mg/L aralığında değiştiğini belirlemişlerdir. Del Signore (2001), Modena bilgesinde elde edilen balzamik sirkelerin aroma bileşikleri üzerine yaptığı çalışmada, sirkelerdeki metil asetat miktarının 0.22-5.31 mg/L aralığında değiştiğini saptamıştır.

4.3.2.2. Etil Asetat

Etil asetat sirkelerde bulunan en önemli esterdir ve fermantasyon sırasında, özellikle asetikasyon sürecinde ortaya çıkar (Marin ve ark., 2002). Etil asetat yüksek konsantrasyonlarda (150-200 mg/L) aseton ve çözen kokusunda olup konsantrasyon yükseldikçe mide bulandırıcı olur (Burdock, 2002), daha düşük konsantrasyonlarda ise sirkeye hoşça giden ekşimsi, meyvemsi, ananas benzeri bir aroma kazandırır (Charles ve ark., 1999). Sirke örneklerin etil asetat miktarları 0 ile 149.1 mg/L arasında bulunmuştur (Çizelge 4.4.). En yüksek değer S11 kodlu örnekte tespit edilirken S6 ve S12 kodlu örneklerde etil asetat saptanamamıştır. S11 kodlu sirkenin etil asetat miktarının diğer sirkelerle kıyaslandığında kendisine en yakın değerden yaklaşık 2 kat fazla (149.1 mg/L) olduğu tespit edilmiştir. Ünal (2007), şarap sirkelerinde etil asetat miktarının 4.9-6.58 mg/L arasında olduğunu bildirmiştir. Morales ve Troncoso (2003), şeri sirkelerindeki etil asetat miktarının 0.80-9.25 mg/L arasında değiştiğini açıklamışlardır. Del Signore (2001), Modena bilgesinde elde edilen balzamik sirkelerin aroma bileşikleri üzerine yaptığı çalışmada, sirkelerdeki etil asetat miktarının 37.15-132.04 mg/L aralığında değiştiğini saptamıştır.

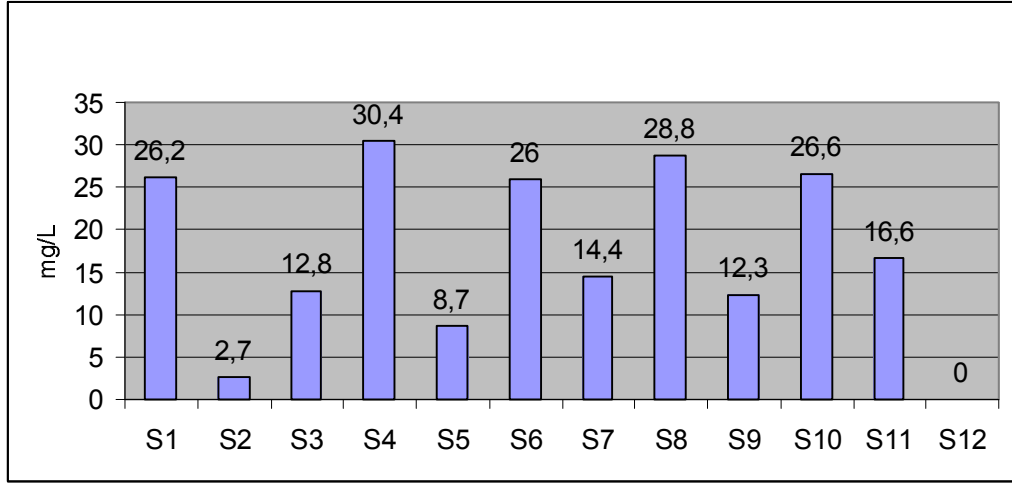


Şekil 4.10. Sirkelerdeki Metil Asetat, Etil Asetat Miktarları

4.3.3. Aldehitler

4.3.3.1. Asetaldehit

Asetaldehit sirkede bulunan en önemli aldehittir. Fermantasyon sırasında oluşur. Oldukça keskin, batıcı, acı, eterimsi ve otsu bir kokuya sahiptir. Yüksek miktarlarda ise çürük elma tat ve kokusu verir. Asetaldehidin algılanma eşik değeri 0.0007-200 mg/L'dir (Burdock, 2002). Sirke örneklerinde asetaldehit miktarı 0-30.4 mg/L arasında bulunmuştur. Bu çalışmada 11 farklı örnekte asetaldehit miktarının 2.7-30.4 mg/L aralığında değiştiği (Çizelge 4.4) ve S12 kodlu sirkede ise asetaldehit bulunmadığı saptanmıştır (Şekil 4.11). Del Signore (2001), Modena bölgesinden elde edilen balzamik sirkelerin aroma bileşikleri üzerine yaptığı çalışmada asetaldehit miktarının 0.44-104.59 mg/L arasında bulunduğu bildirilmiştir.



Şekil 4.11. Sirkelerdeki Asetaldehit Miktarları

4.3.3.2. Asetal

Asetal, renksiz, uçucu ve hoş kokulu bir maddedir. Algılama eşiği oldukça düşüktür (0.0004-0.0042 mg/L) (Burdock, 2002). Yapılan çalışmada sirke numunelerinin hiçbirinde asetale tespit edilememiştir (Çizelge 4.4).

4.3.4. Yüksek Alkoller

4.3.4.1. 2-bütanol

2-bütanol meyvemsi kokuya sahiptir ve algılama eşiği oldukça düşüktür. Sirke örneklerindeki 2-bütanol miktarı 0-6.6 mg/L arasında bulunmuştur. Örneklerin 8'inde 2-bütanol bulunamazken, diğer 4 örnekteki 2-bütanol miktarı 2.4-6.6 mg/L aralığında (Çizelge 4.4) arasında bulunmuştur.

4.3.4.2. 1-propanol

1-propanol alkol kokusunda ve karakteristik olgun meyve aromasına sahip bir bileşiktir. Algılama eşik değeri 5.7-40 mg/L mA' dır (Burdock, 2002). Sirke örneklerinde 1-propanol miktarının 0-4.7 mg/L arasında olduğu belirlenmiştir, örneklerden 8'inde 1-propanol bulunmazken 4 örnekte 1-propanol miktarı 2.6-9.9 mg/L arasında değişmiştir (Çizelge 4.4). Morales ve ark. (2001), şeri sirkelerinde 1-propanol miktarının 0-2.86 mg/L aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. Del Signore (2001), Modena bilgesinden elde edilen balzamik sirkelerin aroma bileşikleri üzerine yaptığı çalışmada, 1-propanol miktarını 0.03-8.0 mg/L arasında belirlemiştir.

4.3.4.3. 2-metil-1-propanol

2-metil-1-propanol de 1-propanol gibi alkol kokusunda ve karakteristik olgun meyve aromasına sahip bir bileşiktir. Algılama eşik değeri 5-40 mg/L mA' dür (Burdock, 2002). Örneklerdeki 2-metil-1-propanol miktarının 0-14.6 mg/L arasında olduğu bulunmuştur. S7, S10 ve S12 kodlu örneklerde 2-metil-1-propanol bulunamamıştır. Diğer sirke örneklerinde ise 2-metil-1-propanol miktarı 1.5-14.6 mg/L aralığında (Çizelge 4.4) tespit edilmiştir. Morales ve ark. (2001), şeri sirkelerinde 2-metil-1-propanol miktarının 0-10 mg/L aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. Marin ve ark. (2002), çalışmalarında sirkelerdeki 2-metil-1-propanol miktarını 7.6-16.1 mg/L aralığında belirlemiştir.

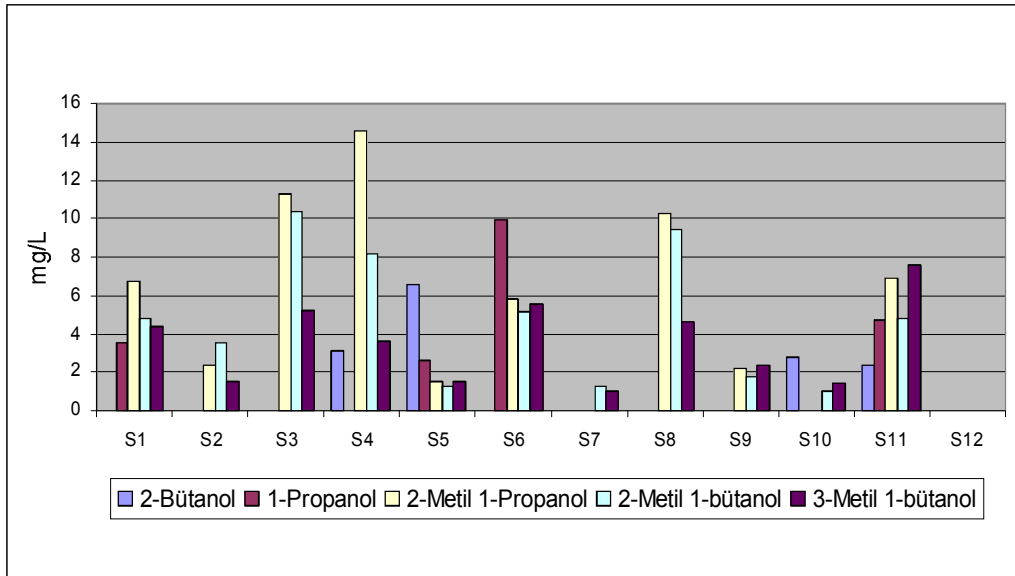
4.3.4.4. 2-metil-1-bütanol

Sirkelerdeki 2-metil-1-bütanol (aktif amil alkol) miktarı 0-10.4 mg/L arasında değişmiştir. S12 kodlu örnekte 2-metil-1-bütanol bulunamamıştır (Çizelge 4.4). Del Signore (2001), Modena bilgesinden elde edilen balzamik sirkelerinde 2-

metil-1-bütanol miktarını 0.07-14.47 mg/L gibi geniş bir aralıkta bulmuşlardır. Marin ve ark. (2002), çalışmalarında sirkelerdeki 2-metil-1-bütanol miktarının 3.0-8.9 mg/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

4.3.4.5. 3-metil-1-bütanol

Sirke örneklerindeki 3-metil-1-bütanol (izoamil alkol) miktarının 0-7.6 mg/L arasında olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.4), yalnızca S12 olarak kodlanan örnekte 3-metil-1-bütanol bulunamamıştır. Morales ve ark. (2001), şeri sirkelerinde izoamil alkol miktarının 0-5.6 mg/L aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Marin ve ark. (2002), çalışmalarında sirkelerdeki 3-metil-1-bütanol miktarını 9-39.6 mg/L aralığında belirlemişlerdir.



Şekil 4.12. Sirkelerdeki Yüksek Alkollerin Miktarları

5. SONUÇ

Bu çalışmada ülkemizde üretilen 12 farklı markaya ait sirke örnekleri piyasadan (market ve semt pazarı) toplanmış ve bileşimleri belirlenerek mevzuata uygunluk durumları araştırılmıştır. Sirkelerin genel bileşimleri fizikokimyasal analizlerle, metal-metaloid bileşimleri atomik absorpsiyon spektrometresi ile ve uçucu bileşikler gaz kromatografik yöntemle belirlenmiştir.

Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Sirkelerin doğal olup olmadığını gösteren asetil metil karbinol testi sonucunda, ele alınan 12 örnekten birinin (S12 kodlu) doğal sirke olmadığı saptanmıştır. Bu örneğin yoğunluk, kuru madde, kül gibi diğer bileşiklerinin de çok düşük değerlerde olması ve bu örnekte hiçbir uçucu bileşiğin saptanamaması bu sonucu doğrulamıştır. Bu örneğin semt pazarından temin edilen bir örnek olduğu dikkati çekmiştir.

Genel bileşimleri bakımından S12 kodlu doğal olmayan sirke hariç tutulduğunda, sirke örneklerinin yoğunluk değerlerinin 1.0078-1.0139 g/cm³, kuru madde miktarlarının 8.80-17.25 g/L, indirgen şeker miktarlarının 0.75-11.80 g/L, toplam asit miktarlarının 3.96-5.36 g/100mL, pH değerlerinin 2.63-3.27, kül miktarlarının 1.66-3.27 g/L, toplam kükürt dioksit miktarlarının 68.1-123.6 mg/L arasında değiştiği, alkol miktarının ise tüm örneklerde hacimce % 0.5'in altında olduğu belirlenmiştir..

Sirke örneklerinin genel bileşimleri TS1880 EN 13188 sirke standardına göre değerlendirildiğinde S12 kodlu örneğin doğal sirke olmadığı; toplam asit miktarları bakımından S2 kodlu örnek hariç tüm örneklerin standarda uygun olduğu, kalıntı alkol miktarı bakımından da tüm örneklerin standarda uygun olduğu saptanmıştır. Kükürt dioksit miktarı bakımından tüm örneklerin Türk Gıda Kodeksi Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği'ne uygun oldukları sonucuna varılmıştır

Kalıntı metal metaloid miktarları bakımından örneklerde demir miktarının 1.95-10.5 mg/L, bakır+çinko miktarlarının 0.15 mg/L ile 0.82 mg/L arasında değiştiği, arsenik miktarının 0.0009-0.0157 mg/L ve kurşun miktarının ise 0.013-0.265 mg/L arasında değiştiği saptanmıştır. Bulunan değerler Türk Gıda Kodeksi

Yönetmeliğinin “Gıda Maddelerindeki Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi” hakkındaki tebliğ ile kıyaslandığında S1 kodlu örneğin demir miktarı (10.5 mg/L) haricinde tüm değerlerin tebliğe uygun olduğu belirlenmiştir.

Sirkelerin metanol ve uçucu bileşikleri değerlendirildiğinde; S12 kodlu örnekte uçucu bileşik bulunmadığı, diğer örneklerde toplam ester miktarının 0.0-15.8 mg/L, toplam aldehit miktarının 2.7-30.4 mg/L ve toplam yüksek alkol miktarının da 2.3- 29.5 mg/L arasında değiştiği saptanmıştır.

Genel olarak değerlendirildiğinde ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinin 1 örnek hariç doğal oldukları ve genel bileşimlerinin 1 örnekteki toplam asit miktarı hariç TS 1880 EN 13188 sirke standardına ve kalıntı metal- metaloid miktarlarının 1 örnekteki demir miktarı hariç Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğine uygun oldukları saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- AKMAN, A., 1942, Şarap, Sirke ve Dayanıklı Şıra, Yüksek Ziraat Enstitüsü Matbaası, Ankara, 183s.
- AKTAN, N., KALKAN, H., 1998. Sirke Teknolojisi II. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 82s.
- ANONYMOUS, 1952. Gıda Maddelerinin ve Umumi Sağlığı ilgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük, Başbakanlık Devlet Matbaası, Ankara.
- ANONYMOUS, 1983, Gıda ve Besin Maddeleri Analiz Metotları, Ankara, 240s.
- ANONYMOUS, 1988, Sirke, TSE, Türk Standardı TS 1880, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Cad. 112, Ankara.
- ANONYMOUS, 1990. Recueil des Methodes Internationales d'Analyse des Vins et des Mouts, Office International de la Vigne et du Vin, Paris, 368s.
- ANONYMOUS, 1999. Recommended Methods of Analysis and Sampling, Codex Stan 234-1999, Part 1.
- ANONYMOUS, 2000, Proposed Draft Revised Regional Standart for Vinegar, Codex Alimentarius Commission, FAO, WHO, Rome.
- ANONYMOUS, 2002a. Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Tebliğ No: 2002/63 Resmi Gazete, 23/09/2002-24885.
- ANONYMOUS, 2002b. Reference Methods for the Analysis of Spirit Drinks, Official Journal of the European Communities, Council regulation (EEC) No: 2870/2000, 47.
- ANONYMOUS, 2003a. Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Tebliğ No: 2003/44 Resmi Gazete, 22/12/2003-25324.
- ANONYMOUS, 2003b. Sirke-Tanım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler, Özellikler ve İşaretleme, TSE, Türk Standardı TS 1880 EN 13188, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Cad. 112, Ankara.

- ANONYMOUS, 2003c. Reference Methods for the Analysis of Wines. Office for Official Publications of the European communities, CONSLEG:1990R2676, 181s.
- ANONYMOUS, 2004. TS 1880 EN 13188: 2003, T1: Nisan 2004, Sirke – Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün – Tarifler, Özellikler, İşaretleme, Tadil ICS: 01.040.67;67.220.20 .
- ANONYMOUS, 2008. BERGHOF Products + Instruments GmbH Labor- Technik, Applications MWS-3, Microwave Digestion of Fruit Juices, Germany.
- BEK, Y., EFE, E., 1988. Araştırma ve Deneme Metotları-1. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, Ç.Ü.Z.F. Ofset ve Teksir Atölyesi, Adana, 71, 395s.
- BURDOCK, G., A., 2002. Handbook of Flavor Ingredients (4th Ed.). CRC Pres. BocaRaton, Florida, 1831s .
- CABAROĞLU, T., 1991. Nevşehir Ürgüp Bölgesinde Yetiştirilen Şaraplık Beyaz Emir Üzümü Üzerinde Teknolojik Araştırma. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 37s.
- CANBAŞ, A., 2008a. Biyoteknoloji Ders Notları (Yayınlanmamış), Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, Balcalı, Adana.
- CANBAŞ, A., 2008b. Şarap Teknolojisi Ders Notları, (Yayınlanmamış), Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, Balcalı, Adana. 165s.
- 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 Origin During Storage by Near-Infrared Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 557:2550-2560.
- CHARLES, M., MARTIN, B., GINIES, C., ETIEVANT, P., COSTE, G., GUICHARD, E., 1999. Potent aroma compounds of two red wine vinegars, *J. Agric. Food Chem.*, 48:70-80.
- COCCHI, M., DURANTE, C., GARNDI, M., LAMBERTINI, P., MANZINI, D., MARCHETTI, A., 2006. Simultaneous Determination of Sugar and Organic Acids in Aged Vinegars and Chemometric Data Analysis. *Talanta*, 69 (5): 1165-1175.

- DE ORY, I., ROMERO, L.E., CANTERO, D., 2002. Optimum starting Up Protocol of a Plot Plant Scale Acetifier for Vinegar Production. *Journal of Food Engineering*, 52:30-40.
- DEL SIGNORE, A.D., 2001. Chemometric Analysis and Volatile Compounds of Traditional Balsamic Vinegars From Modena. *Journal of Food Engineering*, 50: 72-87.
- ERTEN, H., 1997. The Production of Low Alcohol Wines by Aerobic Yeast. Ph. D. Thesis, Heriot-Watt University, Edinburgh, United Kingdom, 201s.
- FREGAPANE, G., RUBÍO-FERNANDEZ, H., SALVADOR, M.D., 2001. Influence of Fermentation Temperature on Semi-Continuous Acetification for Wine Vinegar Production, *Eur Food Res. Technology*, 213: 62-66.
- GERBÍ, V., ZEPPA, G., BELTRAMO, R., CARNACINI, A., ANTONELLI, A., 1998. Characterization of White Vinegars of Different Sources With Artificial Neural Networks, *J. Sci. Food Agric.*, 78: 415-425.
- GÜRARDA, O., AKTAN, N., 1991. Sirkelerde Asetil Metil Karbinol Testi ile Oluşan Tortunun Miktarına Göre Tağşişin Belirlenmesi Üzerinde Bir Araştırma, *Gıda-Yem Bilim ve Teknolojisi Dergisi*, Bursa, 1(2): 26-30s.
- JORHEM, L., 1993. Determination Of Metals Foodstuffs by Atomic Absorption Spectrophotometry after Dry Ashing: NMKL İnterlaboratory Study of Lead, Cadmium, Zinc, Copper, İron, Chromium And Nickel. *J. AOAC Inter.*, 76: 798-813.
- KELLY, J., CHAPMAN, S., BRERETON, P., 1999. Gas Chromatographic Determination of Volatile Congeners in Spirit Drinks: Interlaboratory Study, *Journal of AOAC International*, Vol. 82, No: 6, 1375-1388.
- KILIÇ, O., 1976. Piyasada Satılan Sirkelerin Bileşimleri Üzerinde Bir Araştırma, *Gıda Dergisi*, Ankara, 1(4/5):121-125s.
- KIRK, R.S., SAWYER, R., 1991. Pearson's Composition and Analysis of Foods. 9th. Edition, Longman Scientific & Technical, England, 705-710.
- KRISCH, J., SZAJANI, B., 1996. Effects of Immobilization on Biomass Production and Acetic Acid Fermentation of *Acetobacter aceti* as a Fuction of Temperature and pH. *Biotechnology Letters*, 18(4):392-398.

- MARİN, N., R., MEJİAS, R., C., MORENO, V., G., ROWE, F., G., BARROSO, C., G., 2002. Headspace Solid-Phase Microextraction Analysis of Aroma Compounds in Vinegar, *Journal of Chromatography A*, 967(2), 261-267.
- MEJIAS, R.C., MARIN, R.N., MORENO, M.V.G., 2002. Optimisation of Headspace Solid-Phase Microextraction for Analysis of Aromatic Compounds in Vinegar. *Journal of Chromatography A*, 953: 7-15.
- MORALES, M.L., GONZALEZ, A. G., TRONCOSO, A.M., 1998. Ion-exclusion Chromatographic Determination of Organic Acids in Vinegars. *Journal of Chromatography A*, 822: 45-50.
- MORALES, M.L., TESYAFE, W., GARCIA-PARRILLA, M.C., CASAS, J.A., TRONCOSO, A.M., 2001. Sherry Wine Vinegar: Physicochemical Changes During the Acetification Process. *J. Sci. Food Agric.*, 81:610-620.
- MORALES, M.L., TRONCOSO, A.M., 2003. Note: Evaluation of Aroma Compounds in Wine Vinegars: Effect of Previous Neutralisation of Samples. *Food Sci. Tech. Int.*, 9: 390-405.
- MORALES, M.L., BENITEZ, B., TRONCOSO, A.M., 2004. Accelerated Aging of Wine Vinegar with Oak Chips: Evaluation of Wood Flavour Compounds. *Food Chemistry*, 88: 305-315.
- NETO, J.A.G., OLIVEIRA, A.P., OLIVEIRA, S.V., 2006. Tungsten Permanent Chemical Modifier with Co-injection of $Pb(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ for Direct Determination of Pb in Vinegar by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Departamento de Quimica Analitica, Instituto de Quimica, Universidade Estadual Paulista, Brasil*. 236-241.
- NDUNG'U, K., HIBDON, S., FLEGAL, A. R., 2004. Determination of Lead in Vinegar by ICP-MS and GFAAS, Evaluation of Different Sample Preparation Procedures. *Talanta*, 64: 255-265.
- ÖZDAMAR, K., 1999. Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi. Kaan Kitapevi, Eskişehir, 535s.
- ÖZKAYA, H., ŞAHİN, E., TÜRKER, İ., 1991. Gıda Bilimi ve Teknolojisi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ders Kitabı, Ankara, 345: 443-467.

- PLESSİ, M-, 2003. Vinegar, Umversita Degli Studi Modena, Elseiver Selence Ltd. 5996-6003.
- PRESCOTT, S.C., DUNN, C.G., 1959 Industrial Microbiology, McGraw-Hill Book Company, Inc., United States of America, 945.
- ŞAHİN, İ., YAVAŞ, İ., KILIÇ, O., 1977. Kuru Üzüm Sirkesi Üretiminde Öğütme ve Çeşitli Katkı Maddelerinin Fermantasyon Süresi ve Verime Etkileri, Gıda Dergisi, Ankara, 2 (3): 95-110.
- ŞAHİN, İ., KILIÇ, O., 1981. Kuru Üzüm ve Şarap Sirkelerinin Bileşimleri ve Kontrol Yöntemleri Üzerinde Araştırma, Gıda Dergisi, Ankara, 6(6): 5-15.
- ŞAHİN, İ., 1982. Asit Fermantasyonları (Sirke, Laktik Asit ve Sitrik Asit fermantasyonları). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notu, Teksir No.78, 142s.
- TAN, S.C., 2005. Vinegar Fermentation, a Thesis of Master, University of Lousiana Department of Food Science, pp:120-125.
- TABUMAN, F. C., 2008. Perkin Elmer “A Analyst 600/ 700/ 800 Atomic Absorbtion Spectrometer” Kullanım Talimatı., Winlab 32s.
- TESYAFE, W., MORALES, M.L., BENÍTEZ, B., GARCÍA-PARRİLLA, M.C., TRANCOSO, A.M., 2002. Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation, Trends in Food Science & Technology, 13: 12-21.
- TÜRKER, İ., 1963, Sirke Teknolojisi ve Teknikte Laktik Asit Fermantasyonları, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 181s.
- ÜNAL, E., 2007, Dimrit Üzümünden Değişik Yöntemlerle Sirke Üretimi Üzerinde Bir Araştırma, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, ADANA, 44s.
- VALERO, E., BERLANGA, T.M., ROLDAN, P.M., JİMENEZ, C., GARCÍA, I., MAURÍCIO, J.C., 2005. Free amino acids and volatile compounds in vinegar obtained from different types of substrate, J. Sci. Food Agric., 85: 603-608.
- XU, Q., TAO, W., AO, Z., 2006. Antioxidant Activity of Vinegar Melanoidins. Food Chemistry, 103: 841-849.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Bursa'da doğdum. İki çocuklu bir ailenin ilk çocuğuyum. 1989 yılında başlamış olduğum öğrencilik hayatımın ilk, orta ve lise dönemini Adana ve Aydın'da tamamlayıp 1999 yılında Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümüne girdim. 2003 yılında lisans eğitimimi tamamlayıp aynı yıl yüksek lisans eğitimime başladım. 2004-2005 yılları arasında yüksek lisans eğitimimi dondurarak ve yedek subay olarak askerlik hizmetimi tamamladım. Adana'ya döndüğümde yüksek lisansla birlikte dondurulmuş ve marine su ürünleri işleyen Pakyürek A.Ş. firmasında kalite kontrol ve kalite güvence sorumlusu olarak işe başladım. 2006 yılı Ağustos ayında Pakyürek A.Ş. deki işimden ayrılarak, nişasta bazlı şeker şurubu üreten Amylum Nişasta A.Ş. de üretim mühendisi olarak işe başladım. Halen aynı işletmede çalışmaktayım.