

Farklı Bölgelere Ait Ticari Kırmızı Şarapların Elektronik Burun ile Aroma Profillerine Göre Sınıflandırılması

Figen Korel¹, Ünal Rıza Yaman^{2,✉}, Ufuk Yücel²¹İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, Urla, İzmir²Ege Üniversitesi, Ege Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Programı, Bornova, İzmir

Geliş Tarihi (Received): 16.05.2014, Kabul Tarihi (Accepted): 25.06.2014

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): unalrizayaman@gmail.com (Ü.R. Yaman)

☎ 0 232 311 14 60 📠 0 232 512 86 16

ÖZET

Çalışmada ülkemizde yetişen yerli ve yabancı üzüm çeşitlerinden elde edilmiş ticari kırmızı şarapların aroma profilleri elektronik burun ile belirlenmiş ve kemometrik yöntemlerle sınıflandırılmıştır. Araştırmada 21 adet ticari şarap kullanılmış olup aroma profilleri zNose™ cihazı ile belirlenmiştir. Temel bileşen analizi (PCA) ve kümeleme analizi (CA) kullanılarak şarapların aroma profillerine göre sınıflandırılması yapılmıştır. PCA ve CA analiz sonuçlarına göre yakın bölgelerden sağlanan aynı üzüm çeşidinden üretilen şaraplar aromalarına göre yakın gruptandırılmışlardır.

Anahtar Kelimeler: Şarap, Elektronik burun, Aroma profili, Kemometrik yöntem

Discrimination of Commercial Red Wines Produced in Different Regions by Electronic Nose Based on their Aroma Profiles

ABSTRACT

The aim of this study was to determine and classify commercial red wines of domestic and foreign varieties harvested from different geographical regions using electronic nose and chemometrics according to their aroma profiles. Aroma profiles of 21 wine samples were analyzed by the zNose™ instrument. Principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) were used for the classification of wines on the basis of their aroma profiles. According to PCA and CA results, wines produced from same grape varieties and harvested from closer regions classified in the same groups based on their aromas.

Key Words: Wine, Electronic nose, Aroma profile, Chemometric method

GİRİŞ

Gıdaların duyu kalitesi gıdaların koku, tat, renk ve tekstür gibi özelliklerine dayanmakta olup insan ve gıda arasındaki kompleks etkileşimin sonucu belirlenmektedir. Aroma, gıdaların koku ve tadının gıdadan serbest hale gelen birçok molekülün burun ve ağızda algılanmasıyla belirlenmesi olup insanların satın alma tercihlerini etkileyen ve gıdaları beğenmelerinde önemli rol oynayan bir faktördür. Gıda ve içeceklerin aromaları bileşiminde bulunan uçucu maddelerin gaz

fazına geçerek insan duyu reseptörleri tarafından algılanmasıyla belirlenmektedir. Duyusal nitelikleri çok geniş bir spektrumda değişkenlik gösterebilen içeceklerin başında gelen şarabın zengin tat ve aromatik özellikleri üzüm çeşidi, iklim ve toprak koşulları, fermantasyon ve olgunlaştırma işlemleri gibi etkenlerle ilişkilidir. Bu nedenle şarapların uçucu bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi şarapların duyu kalitesi ve tüketici sağlığı açısından çok önemlidir [1].

Şarap aroması farklı uçucu bileşiklerin kompleks bir yapı oluşturmasıyla ortaya çıkmaktadır [2]. Bu bileşiklerin miktarlarındaki küçük farklılıklar şarabın aromasını karakterize etmekte ve şaraplar arasındaki farklılığı meydana getirmektedir [3, 4]. Şarap aromasının tadının ve duyu kalitesinin belirlenmesinde hızlı ve güvenilir yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Şarap aroması gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) kullanılarak kimyasal yöntemlerle belirlenebildiği gibi, eğitilmiş panelistlerle duyu analizler yapılarak da belirlenebilmektedir. GC-MS şarabın içerdiği tüm uçucu bileşikler belirleyebilmektedir. Ancak örnek hazırlama aşamaları zaman alıcıdır ve cihaz uzman bir kişi tarafından çalıştırılmalıdır. Bunun yanı sıra duyu analizlerle şarap aromasının algılanmasını sağlansa da; panelistler arasındaki farklılıklar, analizin zaman alıcı olması, panelistlerin zor bulunması, eğitimlerinin uzun sürmesi gibi faktörler yöntemin zorlukları olarak dikkat çekmektedir [5-7].

Aroma profillerinin belirlenmesinde başka bir yaklaşım da elektronik burundur ve örneklerin uçucu bileşik kompozisyonlarına göre sınıflandırılmasında çok yaygın bir uygulama alanına sahiptir. Hızlı ve objektif sonuç vermesi bu yöntemin kullanılabilirliğini artırmaktadır. Elektronik burun şarap örneklerinin bulunduğu analiz kabının tepe boşluğundaki uçucu bileşiklerin profilini insan burnuna benzer şekilde kalitatif olarak analiz etmektedir. Seçici olmayan sensör dizileri (metal oksit yarı iletken sensörler, yüzey akustik dalga sensörleri gibi) kullanılarak oluşturulan cihaz, ürünün parmak izini oluşturmaktadır. Oluşturulan parmak izleri kemometrik yöntemler kullanılarak analiz edilip yorumlanmaktadır [8-10].

Literatürde elektronik burunun şarap analizlerinde kullanımına ilişkin birçok çalışmaya rastlanılmaktadır. Örneğin şarap eskitmede mahzen veya eskitme koşullarının incelendiği bir çalışmada elektronik burundan yararlanılmıştır [11]. Yine başka bir çalışmada değişik şarapların sınıflandırılmasında taşınabilir elektronik burun kullanımı araştırılmıştır [12]. Bu teknikler bazı şarap türlerinin orijinlerinin saptanabilmesi içinde kullanılmıştır. Örneğin Sauvignon Blanc üzüm çeşidinden yapılmış beyaz şarapların coğrafik orijini,

kütle spektroskopisi ve metal oksit sensörlerine sahip elektronik burun ile saptanmaya çalışılmıştır [13]. Ayrıca şarap analizinde farklı sensörlerin birleştirilmesinden oluşmuş yeni teknikler de denenmektedir [14]. Kırmızı ve beyaz şarapların aromatik özellikleri ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, eğitilmiş yirmi beş kişilik bir panelist grubundan alınan sonuçlarla, elektronik burun cihazından alınan sonuçlar karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Araştırma, elektronik burun ile saptanabilen kimi bileşiklerin eğitilmiş panel grupları tarafından belirlenemediğini ortaya çıkarmıştır [15]. İtalya'da yapılan bir çalışmada ise Halian Barbera şaraplarının karakterize edilmesinde ve sınıflandırılmasında elektronik burun ve elektronik dil birlikte kullanılmıştır [16]. Yine İtalya' da, yerli üzüm çeşitlerinden yapılmış iki farklı tipe Apulian şarabından özütlenmiş şarap uçucu bileşikler GC-MS ile analiz edilmiş ve sonuçlar elektronik burundan elde edilenler ile kıyaslanarak PCA analizi yapılmıştır. Buna göre, elektronik burun sonuçları ile analiz sonuçları arasında korelasyon saptanmıştır [17].

Üzümlerin coğrafi işaret almalarına bu tür çalışmaların destek olacağı düşünülmektedir. Ülkemizde Çalkarası ve Kalecik karası gibi üzümler başta olmak üzere diğer çeşitlerimizin de coğrafi işaret almaları mümkün görülmektedir.

Bu çalışmada farklı üzüm çeşitlerinden ve coğrafik bölgelerden hasat edilen üzümlerden üretilen ticari kırmızı şarapların elektronik burun cihazı kullanılarak aroma profillerinin belirlenmesi ve belirlenen aroma profillerinin kemometrik yöntemler kullanılarak şarap örneklerinin üzüm çeşidi ve coğrafik bölgelere göre sınıflandırılması amaçlanmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Araştırmada toplam 21 adet ticari kırmızı şarap kullanılmıştır. Kullanılan şarapların üretildikleri üzüm çeşitleri ve coğrafik bölgeler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Ticari kırmızı şarapların üretildiği üzüm çeşitleri ve coğrafik bölgeleri

Uzüm Cinsi	Bölge	Kısaltma	Uzüm Çeşidi	Bölge	Kısaltma
1 Cabernet Sauvignon	Denizli	CS-D	12 Cabernet Sauvignon	Tekirdağ	CS-T
2 Öküzgözü	Denizli	O-D	13 Grenache	Çanakkale	G-C
3 Boğazkere	Denizli	BK-D	14 Cabernet Sauvignon	Çanakkale	CS-C2
4 Kalecik Karası	Denizli	KK-D	15 Cabernet Sauvignon	İzmir	CS-I
5 Syrah	Denizli	S-D	16 Alicante	İzmir	A-I
6 Merlot	Denizli	M-D	17 Cinsault	Tekirdağ	C-T
7 Çal Karası	Denizli	CK-D	18 Syrah	İzmir	S-I
8 Merlot	Çanakkale	M-C1	19 Boğazkere	Elazığ	B-E
9 Merlot	Çanakkale	M-C2	20 Kalecik Karası	Ankara	KK-A
10 Cabernet Sauvignon	Çanakkale	CS-C1	21 Öküzgözü	Elazığ	O-E
11 Merlot	Tekirdağ	M-T			

Yöntem

Elektronik Burun Analizi

Şarapların aroma profil analizleri zNose™ (Fast GC Analyzer model 7100, EST, Newbury Park, CA, ABD) ile yapılmıştır. Cihaz, DB-5 kolonuna (1 metre) ve yüzey akustik dalga dedektörüne sahiptir. Her örnekten 10 mL alınarak septayla kapatılmış küçük şişelere (40 mL) aktarılmış ve stabil bir tepe boşluğu elde etmek için bir gece boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Tepe boşluğunda denge halinde bulunan şarap aromaları cihazın örnekleme ünitesindeki iğne ile zNose™ cihazına aktarılmıştır. Analiz başlamadan önce ve her bir numune arasında, sistemi temizlemek ve kararlı bir baz elde etmek için sistem n-alkan kalibrasyon karışımı (C6-C14) (SKA002190, EST, ABD) ile kalibre edilmiştir. Her şarap örneği için beş şişe hazırlanmış ve her örnek şişesinden dört okuma yapılmıştır. Her ölçüm sonrasında ise dedektör 15 saniye 150°C sıcaklıkta tutularak temizlenmiştir.

Her ölçüm üç aşamadan oluşmuştur. Ölçümler örnekleme, enjeksiyon ve analiz aşamalarından meydana gelmektedir. Örnekleme aşamasında iç sıcaklık 200°C olup, bu sıcaklıkta işlem 10 saniyede tamamlanmıştır. Daha sonra sistem 10 saniye veri alma moduna alınmıştır. Örnek 165°C sıcaklıkta valf boyunca ilerledikten sonra uçucu maddeler tutucu üzerine adsorbe edilmiştir. Daha sonra enjeksiyon aşaması için valf, tutucu kolona paralel olacak şekilde çevrilmiştir. Enjeksiyon aşamasında, adsorbe edilmiş uçucu maddelerin buharlaştırılması için tutucu 280°C'a kadar ısıtılmıştır. Uçucu maddeler 4.0 cm³/dakikalık bir akış hızında taşıyıcı gaz (He) ile kapiler kolon içine taşınmışlardır. Kolon sıcaklığı 40°C'den 180°C'ye her dakikada 6°C artacak şekilde programlanmıştır. Birbirlerinden ayrılan aroma bileşikleri 40°C'deki yüzey akustik dalga dedektörü ile frekans değişiklikleri izlenerek tespit edilmiştir. Frekans değişikliklerinin ilk türevleri alınarak ölçümler belirlenmiştir. Oluşturulan kromatogramda her pik belirli bir kolon tipi ve sıcaklığı

için spesifik olan alıkonma süresine sahip spesifik uçucu bileşiğe karşılık gelmektedir. Uçucu bileşiğin konsantrasyonu ilgili pikin altındaki alan hesaplanarak verilmiştir [18, 19]. Veriler her 0.02 saniyede Microsense yazılımı (version 4) (Newbury Park, CA, ABD) kullanılarak toplanmıştır.

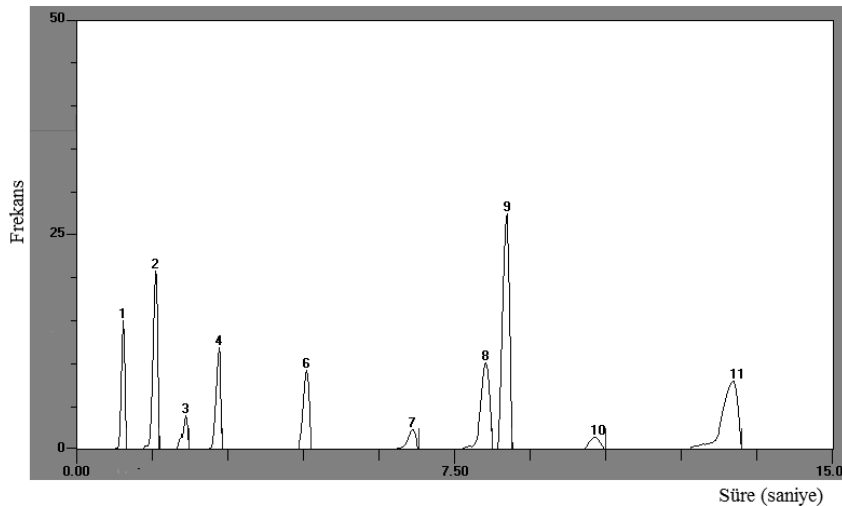
İstatistiksel Analizler

Çok değişkenli veri analiz yöntemlerinden temel bileşenler analizi (PCA) ile kümeleme analizi (CA) yöntemleri kullanılarak şarapların aroma profiline göre sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. PCA ile analiz edilen çok sayıda değişken daha az sayıda bileşenlere indirgenmektedir. Genellikle birinci ve ikinci temel bileşenler toplam varyansın büyük bir bölümünü kapsadığı için iki bileşenin birbirine karşı grafiğinin çizilmesi ile iki boyutlu düzlemde bütün değişkenlerin etkisi dahilindeki örnekler kümelendirilmektedir. CA analizinde ise örnekleri tanımlayan değişkenlerin sahip oldukları benzerliklere göre sınıflandırılma yapılmaktadır. CA metodunda uzaklık ölçütü olarak 1-Pearson-r ; verilerin analizinde ise Statistica paket programı (StatSoft Inc., Tulsa, OK, ABD) kullanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Farklı üzüm çeşitleri ve coğrafik bölgelerden elde edilen üzümlerden üretilen ticari şarapların aroma profilleri SAW dedektör içeren zNose™ ile elde edilmiştir. Şarap örneğinin elektronik burun ile analizi sonucu elde edilen tipik bir kromatogram Şekil 1'de verilmiştir. Şarap örneklerinde toplam 11 adet pik gözlenmiş ve bu piklerin alanları hesaplanmıştır. Her bir bileşiğin miktarı şarap örneğine bağlı olarak değişmektedir.

Toplam 21 adet şarap örneğine ait aroma profillerinin üzüm çeşidi ve coğrafik bölgeye dayalı ayrımını belirlemek için temel bileşen analizi kullanılmıştır. Yedi bileşenin ilişkili olduğu saptanmış olup, bunların toplam değeri %98.12'dir.

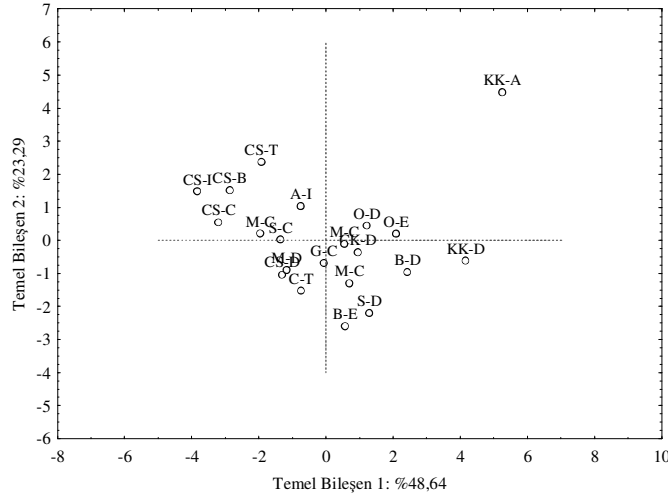


Şekil 1. zNose™ tarafından elde edilen şarabın örnek kromatogramı

Birinci ve ikinci temel bileşen kullanılarak şarapların aroma profillerine göre dağılımı Şekil 2'de verilmiştir. Temel bileşen 1 ve temel bileşen 2, toplam varyansın sırasıyla %48.64 ve %23.29'sını oluşturmaktadır. Şarap örnekleri içinde toplam dört grup oluşmuştur. İzmir, Bozcaada, Çanakkale ve Tekirdağ'dan sağlanan C. Sauvignon üzümünden üretilen şaraplarının aroma profilleri birbirine benzer özellik gösterip aynı grupta yer almasına rağmen, Denizli'den sağlanan C. Sauvignon üzümünden üretilen şarabının aroma profili diğerlerinden farklılık göstermiştir. Denizli ve Elazığ'dan sağlanan Öküzgözü üzümünden üretilen şarap örneklerinin aroma profillerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Denizli ve Elazığ'dan sağlanan Boğazkere

üzümünden üretilen şaraplarında benzer şekilde birbirine yakın aroma profillerine sahip oldukları belirlenmiştir.

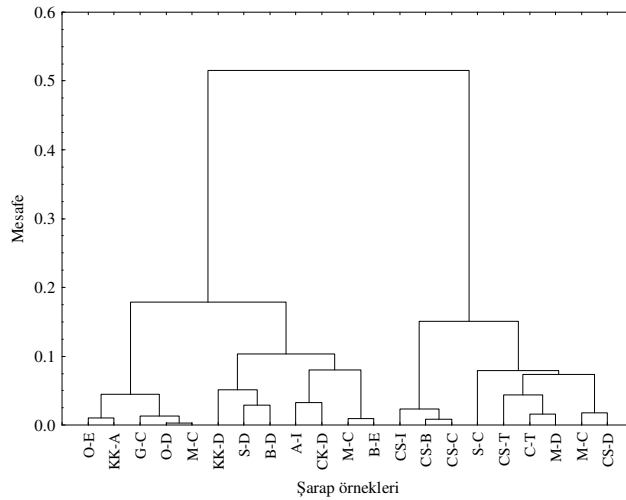
Ankara ve Denizli'den sağlanan Kalecik Karası üzümünden üretilen şaraplar ile Çanakkale ve Denizli'den alınan Syrah üzümünden üretilen şaraplarının birbirlerinden farklı aroma profillerine sahip olduğu Şekil 2'de ayrı yerlerde yer almasıyla belirlenmiştir. Benzer aroma profiline sahip örnekler temel bileşen analizi sonucunda birbirine yakın yerlerde farklı aroma profiline sahip şaraplar ise birbirinden farklı yerlerde belirlenmiştir. Bu da bize bölge farklılıklarını göstermektedir.



Şekil 2. Temel bileşen analizi ile farklı üzüm çeşidi ve coğrafik bölgeye sahip şarap örneklerinin aroma profillerine göre dağılımı

Çeşit ve bölgeye bağlı olarak şarap örneklerini ayırmak için kümeleme analizi uygulanmıştır (Şekil 3). Buna göre Çanakkale ve Bozcaada'dan sağlanan C. Sauvignon aynı grupta yer almıştır. İzmir ve Tekirdağ'dan alınan C. Sauvignon, Çanakkale ve Bozcaada'dan sağlanan şaraplara yakın bulunmuşlardır. Denizli'den sağlanan C.

Sauvignon ise bu gruptan farklılık göstermiştir. Elektronik burun kullanılarak aroma profilleri belirlenen şarap örneklerinin kümeleme analizi ile oluşturulan grupları aynı veri setinin temel bileşen analiz yöntemiyle elde edilen sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir.



Şekil 3. Kümeleme analizi ile farklı üzüm çeşidi ve coğrafik bölgeye sahip şarap örneklerinin aroma profillerine dayalı dağılımı

SONUÇ

Bu çalışma, farklı bölgelerden ve üzüm çeşidinden ülkemizde üretilen şarapların elektronik burun ile aroma profillerine dayalı olarak gruplandırılması ilk kez gerçekleştirilen bir ön araştırmadır. Sonuç olarak yakın bölgelerden hasat edilen aynı üzüm çeşitlerinden elde edilen şarapların birbirine benzer aroma profiline sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak bu çalışmanın genişletilerek daha fazla üzüm çeşidi ve coğrafi bölgeyi içeren şarap örneklerinin elektronik burun ile analiz edilmesi ve gruplandırılmalarının daha fazla örnek sayısına dayalı olarak yapılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma EBİLTEM tarafından desteklenen 09-TKMYO-001 no'lu araştırmanın bir kısmını içermektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Plutowska, B. and Wardencki, W., 2007. Aromagrams—aromatic profiles in the appreciation of food quality. *Food Chemistry* 101: 45–872.
- [2] Styger, G., Prior, B., Bauer, F.F., 2011. Wine flavor and aroma. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 38: 1145–1159.
- [3] Maitre, I., Symoneaux, R., Jourjon, F., Mehinagic, E., 2010. Sensory typicality of wines: how scientists have recently dealt with this subject. *Food Quality and Preference* 21: 726–731.
- [4] Cadot, Y., Caillé, S., Thiollot-Scholtus, M., Samson, A., Barbeau, G., Cheynier, V., 2012. Characterisation of typicality for wines related to terroir by conceptual and by perceptual representations. An application to red wines from the Loire Valley. *Food Quality and Preference*, 24: 48–58.
- [5] Perestrelo, R., Fernandes, A., Albuquerque, F.F., Marques, J.C., Câmara, J.S., 2006. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: identification of the main odorants compounds. *Analytica Chimica Acta* 563: 154–164.
- [6] López, R., Aznar, M., Cacho, J., Ferreira, V., 2002. Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 966: 167–177.
- [7] Meilgaard, M., Civille and G., Carr, B.T., 2007. Sensory Evaluation Techniques, 4th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [8] Peris, M. and Escuder-Gilabert, L., 2009. A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Analytica Chimica Acta* 638: 1–15.
- [9] Baldwin, E.A., Bai, J., Plotto, A., Dea, S., 2011. Review – electronic noses and tongues: applications for food and pharmaceutical industries. *Sensors* 11: 4744–4766.
- [10] Martí, M.P., Boqué, R., Busto, O., Guasch, J., 2005. Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages. *Trends in Analytical Chemistry*, 24: 57–66.
- [11] Lozano, J., Arroyo, T., Santos, J.P., Cabellos, J.M., Horrillo, M.C., 2008. Electronic nose for wine ageing detection. *Sensors and Actuators B* 133: 180–186.
- [12] Alexandre, M., Lozano, J., Gutiérrez, J., Sayago, I., Fernández, M.J., Horrillo, M.C., 2008. Portable e-nose to classify different kinds of wine. *Sensors and Actuators B* 131: 71–76.
- [13] Berna, A.Z., Trowell, S., Clifford, D., Cynkar, W., Cozzolino, D., 2009. Geographical origin of Sauvignon Blanc wines predicted by mass spectrometry and metal oxide based electronic nose. *Analytica Chimica Acta* 648: 146–152.
- [14] Rong, L., Ping and W., Wenlei, H., 2000. A novel method for wine analysis based on sensor fusion technique. *Sensors and Actuators B* 66: 246–250.
- [15] Santos, J.P., Lozano, J., Alexandre, M., Arroyo, T., Cabellos, J.M., Gil, M., Horrillo, M.C., 2010. Threshold detection of aromatic compounds in wine with an electronic nose and a human sensory panel. *Talanta* 80: 1899–1906.
- [16] Buratti, S., Benedetti, S., Scampicchio, M., Pangerod, E.C., 2004. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and an amperometric electronic tongue. *Analytica Chimica Acta* 525: 133–139.
- [17] Capone, S., Tufariello, M., Francioso, L., Montagna, C., Casino, F., Leone, A., Siciliano, P., 2013. Aroma analysis by GC/MS and electronic nose dedicated to Negroamaro and Primitivo typical Italian Apulian wines. *Sensors and Actuators B* 179: 259–269.
- [18] Kadiroğlu, P., Korel, F., Tokatlı, F., 2011. Classification of Turkish extra virgin olive oils by a SAW detector electronic nose. *Journal of American Oil Chemists' Society* 88: 639-645.
- [19] Gan, H.L., Che Man, Y.B., Tan, C.P., NorAini, I., Nazimah, S.A.H., 2005. Characterisation of vegetable oils by surface acoustic wave sensing electronic nose. *Food Chemistry* 89: 507-518.