

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**SİYAH ÜZÜM SUYUNDA ANTOSİYANİN DAĞILIMI VE İŞLEME VE  
DEPOLAMA SIRASINDA DEĞİŞİMİ**

**İlkay TÜRKMEN ÖZEN**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2015**

**Her hakkı saklıdır**

## ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

09.07.2015

İlkay TÜRKMEN ÖZEN

## ÖZET

Doktora Tezi

### SİYAH ÜZÜM SUYUNDA ANTOSİYANİN DAĞILIMI VE İŞLEME VE DEPOLAMA SIRASINDA DEĞİŞİMİ

İlkay TÜRKMEN ÖZEN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Aziz EKŞİ

Bu araştırma, üzüm ve üzüm suyunun antosiyanin profili ile konsantreye işleme ve depolama sırasındaki değişimin belirlenmesi amacı ile yapılmıştır. Araştırma materyali olarak Türkiye'deki başlıca yetiştirme yörelerinden sağlanan 12 farklı üzüm çeşidi ve bunlardan elde edilen üzüm suyu örneği analiz edilmiştir. Belirlenen başlıca özellikler; monomerik antosiyanin, antosiyanin degradasyon indeksi, esmerleşme indeksi, antosiyanin profili, antioksidan aktivite ve ayrıca briks derecesi, pH değeri, titrasyon asitliği ve renk (L, a, b) değerleridir.

Sonuçlara göre; 2012 yılı üzüm suyu örneklerinin briks derecesi 18.41-31.13, pH değeri 3.33-4.13, titrasyon asitliği %0.34-0.99 (tartarik asit olarak), monomerik antosiyanin 5.17-421.77 mg/L, degradasyon indeksi %14.85-38.57, antioksidan aktivite 4.56-16.44 TEAC mmol/L arasında değişmektedir. Esmerleşme indeksi 0.79-2.61 arasında değişirken, reflektans kolorimetre ile renge ilişkin L değeri 22.74-31.14, a değeri 4.40-9.43 ve b değeri 0.11-1.50 arasında değişmektedir. 2013 yılı üzüm suyu örneklerinin ise briks derecesi 11.10-26.91, pH değeri 3.11-3.99, titrasyon asitliği %0.41-0.78 (tartarik asit olarak), monomerik antosiyanin 44.35-402.44 mg/L, degradasyon indeksi %16.21-54.24, antioksidan aktivite 5.07-17.82 TEAC mmol/L arasında değişmektedir. Esmerleşme indeksi 0.88-2.03 arasında değişirken, reflektans kolorimetre ile renge ilişkin L değeri 22.09-25.85, a değeri 2.15-6.97 ve b değeri 0.12-2.03 arasında değişmektedir.

Üzümün, HPLC kromatogramındaki başlıca antosiyanin fraksiyonları siyanidin-3-

glukozit, delfinidin-3-glukozit, malvidin-3-glukozit, peonidin-3-glukozit ve petunidin-3-glukozit olarak tanımlanmıştır. Bulgulara göre üzüm suyundaki baskın antosiyanin miktarı 2012 yılı için 21.77-277.54 mg/L, 2013 yılı için 38.50-212.30 mg/L arasında değişen malvidin-3-glukozittir. Bunu sırası ile 3.05-74.26 mg/L (2012) ve 4.40-118.23 mg/L (2013) ile peonidin-3-glukozit, 3.02-16.94 mg/L (2012) ve 1.77-12.82 mg/L (2013) ile siyanidin-3-glukozit izlemektedir. Delfinidin-3-glukozit ve petunidin-3-glukozit ise çoğu üzüm suyu örneğinde saptanamamıştır.

Konsantreye işleme sırasında monomerik antosiyanin ve antioksidan aktivite azalırken degradasyon indeksi artmış ve bu değişimler istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) bulunmuştur. Ayrıca her bir antosiyanin fraksiyonunda istatistik olarak önemli ( $p<0.05$ ) azalma olduğu saptanmıştır. Antosiyanin kaybı açısından en kritik işlem basamağının enzimasyon olduğu görülmüştür.

Depolama sırasında ise Öküzgözü çeşidinde malvidin-3-glukozit ve peonidin-3-glukozit miktarının, Köhnü çeşidinde malvidin-3-glukozit miktarının önemli düzeyde ( $p<0.01$ ) azaldığı belirlenmiştir. Ancak Papazkarası çeşidinde antosiyanin fraksiyonlarının hiçbirinde depolamaya bağlı bir azalma söz konusu değildir ( $p>0.05$ ).

**Temmuz 2015, 116 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** üzüm, üzüm suyu, proses, depolama, antosiyanin profili, antioksidan aktivite

## **ABSTRACT**

Ph. D. Thesis

### **ANTHOCYANİN PROFİLE OF RED GRAPE JUİCE AND CHANGES DURING PROCESSİNG AND STORAGE**

**İlkay TÜRKMEN ÖZEN**

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Food Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Aziz EKŞİ

This study was conducted to determine the anthocyanin profiles of red grape juice and their changes during processing to concentrate and storage. As research material, 12 different red grape varieties which were collected from main producing regions in Turkey and red grape juice samples obtained from them were analyzed.

The analytical properties analysed in juice samples are monomeric anthocyanins, degradation index, browning index, anthocyanin profiles, antioxidant activity, brix degree, pH value, titratable acidity and colour (L, a, b) values.

According to the results in 2012, brix degree, pH value, titratable acidity, monomeric anthocyanins, degradation index and antioxidant activity in red grape juice samples were changed between 18.41-31.13, 3.33-4.13, %0.34-0.99 (as tartaric acid), 5.17-421.77 mg/L, %14.85-38.57 and 4.56-16.44 TEAC mmol/L respectively. While browning index was changed between 0.79-2.61, L, a, b values which related to reflectance colorimeter were measured 22.74-31.14, 4.40-9.43 and 0.11-1.50 respectively. According to the results in 2013, brix degree, pH value, titratable acidity, monomeric anthocyanins, degradation index and antioxidant activity in red grape juice samples were changed between 11.10-26.91, 3.11-3.99, %0.41-0.78 (as tartaric acid), 44.35-402.44 mg/L, %16.21-54.24 and 5.07-17.82 TEAC mmol/L respectively. While browning index was changed between 0.88-2.03, L, a, b values which related to reflectance colorimeter were measured 22.09-25.85, 2.15-6.97 and 0.12-2.03 respectively.

The anthocyanins peaks on HPLC-chromatogrammes in red grapes were identified as cyanidin-3-glucoside, delphinidin-3-glucoside, malvidin-3-glucoside, peonidin-3-glucoside ve petunidin-3-glucoside. According the results, the pre-dominant anthocyanins of red grape juice was malvidin-3-glucoside which was found between 21.77-277.54 mg/L in 2012 and 38.50-212.30 mg/L in 2013. It was followed by peonidin-3-glucoside which was found between 3.05-74.26 mg/L (2012) and 4.40-118.23 mg/L (2013) and then cyanidin-3-glucoside which was found between 3.02-16.94 mg/L (2012) and 1.77-12.82 mg/L (2013) respectively. Delphinidin-3-glucoside and petunidin-3-glucoside were not detected in most red grape juices.

During concentration processing; monomeric anthocyanin and antioxidant activity decreased but degradation index increased and these changes were found significant statistically ( $p<0.01$ ). Furthermore, statistically important reduction of each anthocyanin fraction was found ( $p<0.05$ ). In terms of loss of anthocyanin; enzymation was found the most critical process steps.

In terms of storage, amounts of malvidin-3-glukozit and peonidin-3-glukozit in Öküzgözü variety and malvidin-3-glukozit in Köhnü variety were decreased significantly ( $p<0.01$ ). But in Papazkarası variety, reduction of each anthocyanin fraction were not found important ( $p>0.05$ ) statistically.

**July 2015, 116 pages**

**Key Words:** grape, grape juice, process, storage, anthocyanin profile, antioxidant activity

## TEŞEKKÜR

Bu doktora tezinin planlanması, hazırlanması ve yürütülmesi sırasında değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren ve akademik hayatım boyunca kendimi geliştirmem için bana her daim destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Aziz EKŞİ'ye (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), tezin yürütülmesi sırasında yapmış oldukları öneri ve katkılardan dolayı Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Orhan ATAOL (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), Sayın Prof. Dr. Feryal KARADENİZ (Yakındoğu Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), Sayın Prof. Dr. Ümran UYGUN (Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Sayın Prof. Dr. Ertan ANLI'ya (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), istatistiksel çalışmalarındaki katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Zahide KOCABAŞ ve Arş. Grv. Rabia ALBAYRAK'a, birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum sevgili arkadaşım Arş. Grv. Evrim Burcu UNCU KİRTİŞ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan, laboratuvar çalışmalarında yardımlarıyla bana destek olan ve hayatımın her alanında varlığıyla bana güç veren sevgili eşim Özhan ÖZEN'e, hayatımın her döneminde maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, beni her zaman cesaretlendiren ve başarılı olmamda büyük katkı ve emekleri olan canım annem Ceyda TÜRKMEN'e, babam Sezai TÜRKMEN'e, ağabeyim İlker TÜRKMEN'e ve oğlum Mete Deniz ÖZEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu araştırmaya 12H4343001 Hızlı Destek Projesi kapsamında Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü'nce desteklenmiştir.

İlkay TÜRKMEN ÖZEN

Ankara, Temmuz 2015

## İÇİNDEKİLER

### TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	16
3.1 Seçilen Üzüm Çeşitleri .....	16
3.2 Üzüm Suyu Örnekleri.....	16
3.3 Üzüm Suyu Konsantresi.....	17
3.4 Yöntem.....	17
3.4.1 Suda çözünür katı madde (briks) tayini.....	17
3.4.2 pH değeri tayini.....	17
3.4.3 Titrasyon asitliği tayini.....	18
3.4.4 Renk ölçümü.....	18
3.4.5 Esmerleşme indeksi tayini.....	18
3.4.6 Toplam antioksidan kapasite tayini.....	19
3.4.7 Toplam monomerik antosiyanin tayini.....	23
3.4.8 Antosiyaninlerin degradasyon indeksi tayini.....	24
3.4.9 Antosiyanin profilinin belirlenmesi.....	27
3.4.10 İstatistiksel değerlendirme .....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	33
4.1 Üzüm Çeşitlerinin Genel Özellikleri Ve Antosiyanin Profili.....	33
4.1.1 Üzüm çeşitlerinin genel özellikleri.....	33
4.1.2 Üzüm çeşitlerinin antosiyanin profili.....	36
4.2 Üzüm Suyunun Genel Özellikleri Ve Antosiyanin Profili.....	38



4.2.1 Üzüm suyunun genel özellikleri.....	38
4.2.2 Üzüm suyunun antosiyanin profili.....	46
4.3 Üzüm Suyu Antosiyanin Miktarı ve Profilinin Konsantreye İşleme Sırasında Değişimi.....	48
4.3.1 Üzüm suyunda proses basamaklarına göre antosiyanin ve antioksidan kapasite değişimi.....	48
4.3.1.1 Monomerik antosiyanin (MA) miktarınının değişimi.....	50
4.3.1.2 Degradasyon indeksinin (Dİ) değişimi.....	54
4.3.1.3 Antioksidan (AO) kapasite değişimi.....	58
4.4 Proses Sırasında Antosiyanin Profili Değişimi.....	62
4.5 Üzüm Suyu Konsantresinin Depolanması Sırasında Antosiyanin Profili Değişimi.....	70
5. SONUÇ.....	75
KAYNAKLAR.....	85
EKLER .....	96
EK 1 Alicante çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	97
EK 2 Boğazkere çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	98
EK 3 Cabernet Sauvignon çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı.....	99
EK 4 Cimin çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	100
EK 5 Horozkarası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	101
EK 6 Isabella çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	102
EK 7 Kalecik karası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	103
EK 8 Köhnü çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	104
EK 9 Merlot çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	105
EK 10 Papazkarası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	106
EK 11 Syrah çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	107
EK 12 Öküzgözü çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı .....	108
EK 13 Öküzgözü üzümünün enzimasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı .....	109
EK 14 Öküzgözü üzümünün presleme prosesindeki antosiyanin kromatogramı .....	110

<b>EK 15 Öküzgözü üzümünün durultma prosesindeki antosiyenin kromatogramı.....</b>	<b>111</b>
<b>EK 16 Öküzgözü üzümünün filtrasyon prosesindeki antosiyenin kromatogramı.....</b>	<b>112</b>
<b>EK 17 Öküzgözü üzümünün detartarizasyon prosesindeki antosiyenin kromatogramı.....</b>	<b>113</b>
<b>EK 18 Öküzgözü üzümünün konsantrasyon prosesindeki antosiyenin kromatogramı.....</b>	<b>114</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>115</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

4CL	4-kumarat Koenzim A ligaz
ABTS	2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)
AO	antioksidan
C4H	sinemat 4-hidroksilaz
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na.3H <sub>2</sub> O	sodyum asetat
CHI	çalkon izomeraz
CHS	çalkon sentaz
CoA	koenzim A
Cy-3,5-diglu	siyanidin-3,5-diglukozit
Cy-3-glu	siyanidin-3-glukozit
Cy-3-rut	siyanidin-3-rutinozit
DF	seyreltme faktörü
DFR	dihidroflavanol 4-reduktaz
Dİ	degredasyon indeksi
Dp-3,5-diglu	delfinidin-3,5-diglukozit
Dp-3-glu	delfinidin-3-glukozit
EA	hücrel olgunluk indisi
Eİ	esmerleşme indeksi
F3'5'H	flavanoid 3'5'-hidroksilaz
F3'H	flavanoid 3'hidroksilaz
F3H	flavanoidn-3-hidroksilaz
H	hidrojen
HCl	hidroklorik asit
HPLC	yüksek basınç sıvı kromatografisi
IFU	Uluslararası Meyvesuyu Üreticileri Federasyonu
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	potasyum metabisülfid
KCl	potasyum klorür
L	ışık yolu uzunluğu

LDOX	l6koantosiyanidin dioksijenaz
M.6.	milattan 6nce
MA	monomerik antosiyenin
MT	metiltransferaz
Mv-3-glu	malvidin-3-glukozit
MW	molek6l ağırlığı
NADPH	nikotinamid adenin din6kleotid fosfat
NaOH	sodyum hidroksit
NTU	nefelometrik bulanıklık birimi
OCH <sub>3</sub>	metil
OH	hidroksil
PAL	fenilalanin amonyaliaz
Pg-3,5-diglu	pelargonidin-3,5-diglukozit
Pg-3-gal	pelargonidin-3-galaktozit
Pg-3-glu	pelargonidin-3-glukozit
Pn-3-rut	peonidin-3-rutinozit
Pt-3-glu	petunidin-3-glukozit
SO <sub>2</sub>	k6k6rtdioksit
TEAC	troloks eşdeğeri antioksidan kapasite
TROLOX	6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2 karboik asit
UDPG	6ridin difosfat glikoz
UV	ultraviole
$\epsilon$	molar absorbsiyon katsayısı
$\lambda_{\max}$	maksimum absorbans dalga boyu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Dünya üzüm üretimi (2012 yılı).....	1
Şekil 1.2 Türkiye’de yıllara göre üzüm üretimi (bin ton) .....	2
Şekil 2.1 Antosiyanin biyosentezi .....	5
Şekil 2.2 Üzüm antosiyaninlerinin biyosentez izyolu.....	6
Şekil 2.3 Flavilyum katyonu .....	7
Şekil 2.4 Antosiyanin-3-monoglikozit(a) ve antosiyanin-3,5-diglikozit’in(b) genel yapısı.....	12
Şekil 3.1 Üzüm suyu konsantresi proses akışı.....	17
Şekil 3.2 Standart troloks eğrisi.....	23
Şekil 3.3 Antosiyanin standart maddelerinin HPLC kromatogramı.....	30
Şekil 3.4 Malvidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart kurve.....	31
Şekil 3.5 Peonidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart kurve.....	31
Şekil 3.6 Delfinidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart kurve.....	31
Şekil 3.7 Siyanidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart kurve.....	32
Şekil 3.8 Petunidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart kurve.....	32
Şekil 4.1 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2012).....	50
Şekil 4.2 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2013).....	51
Şekil 4.3 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2012).....	51
Şekil 4.4 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2013).....	52
Şekil 4.5 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2012).....	52
Şekil 4.6 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2013).....	53
Şekil 4.7 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2012).....	55

Şekil 4.8 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2013).....	55
Şekil 4.9 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2012).....	56
Şekil 4.10 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2013).....	56
Şekil 4.11 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2012).....	57
Şekil 4.12 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2013).....	57
Şekil 4.13 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2012).....	59
Şekil 4.14 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2013).....	59
Şekil 4.15 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2012).....	60
Şekil 4.16 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2013).....	60
Şekil 4.17 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2012).....	61
Şekil 4.18 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2013).....	61
Şekil 4.19 Papazkarası üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2012).....	65
Şekil 4.20 Papazkarası üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2013).....	66
Şekil 4.21 Öküzgözü üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2012).....	67
Şekil 4.22 Öküzgözü üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2013).....	67
Şekil 4.23 Köhnü üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2012).....	68

Şekil 4.24 Köhnü üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2013).....	68
Şekil 4.25 Papazkarası çeşidi üzüm suyu konsantresinin depolanması sırasında antosiyanin profili değişimi.....	72
Şekil 4.26 Öküzgözü çeşidi üzüm suyu konsantresinin depolanması sırasında antosiyanin profili değişimi.....	72
Şekil 4.27 Köhnü çeşidi üzüm suyu konsantresinin depolanması sırasında antosiyanin profili değişimi.....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Antosiyanidinlerin bağlı grupları ve maksimum absorbanları.....	8
Çizelge 3.1 Üzüm çeşitleri ve sağlandığı yöreler (2012 ve 2013).....	16
Çizelge 3.2 Üzüm suyunda bulunan başlıca antosiyaninlerin HPLC kromatogramında gelişmeleri.....	30
Çizelge 4.1 Üzüm çeşitlerinin genel özellikleri (2012).....	33
Çizelge 4.2 Üzüm çeşitlerinin genel özellikleri (2013).....	34
Çizelge 4.3 Üzüm çeşitlerinin genel özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler (2012)..	35
Çizelge 4.4 Üzüm çeşitlerinin genel özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler (2013)..	35
Çizelge 4.5 Farklı üzüm çeşitlerinin antosiyanin dağılımı (mg/kg)* (2012).....	36
Çizelge 4.6 Farklı üzüm çeşitlerinin antosiyanin dağılımı (mg/kg)* (2013).....	37
Çizelge 4.7 Üzüm suyu örneklerinin genel özellikleri (2012).....	38
Çizelge 4.8 Üzüm suyu örneklerinin genel özellikleri (2013).....	39
Çizelge 4.9 Üzüm suyu örneklerinin genel özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler (2012).....	39
Çizelge 4.10 Üzüm suyu örneklerinin genel özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler (2013).....	39
Çizelge 4.11 Üzüm suyu örneklerinin renk değerleri (2012).....	41
Çizelge 4.12 Üzüm suyu örneklerinin renk değerleri (2013).....	41
Çizelge 4.13 Üzüm suyunun renk ölçümüne ilişkin tanımlayıcı değerler (2012).....	42
Çizelge 4.14 Üzüm suyunun renk ölçümüne ilişkin tanımlayıcı değerler (2013).....	42
Çizelge 4.15 Üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin miktarı ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesi (2012).....	43
Çizelge 4.16 Üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin miktarı ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesi (2013).....	44
Çizelge 4.17 Üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesine ilişkin tanımlayıcı değerler (2012)..	44
Çizelge 4.18 Üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesine ilişkin tanımlayıcı değerler(2013).	44
Çizelge 4.19 Üzüm suyu örneklerinin antosiyanin dağılımı (mg/L)* (2012).....	46

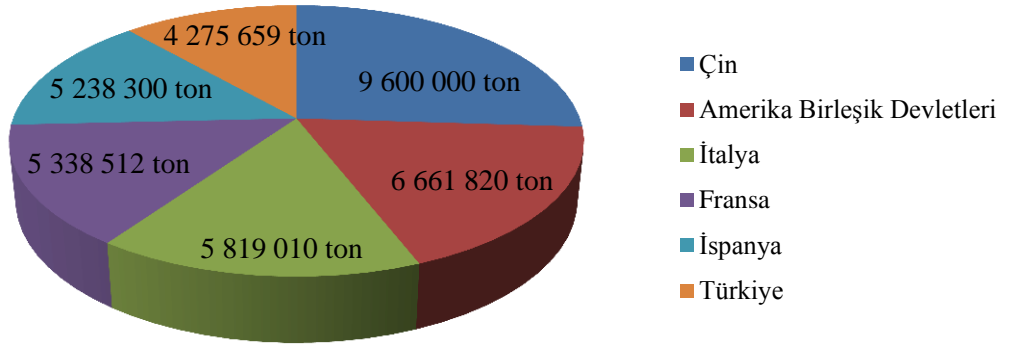


Çizelge 4.20 Üzüm suyu örneklerinin antosiyanin dağılımı (mg/L) * (2013).....	47
Çizelge 4.21 Konsantreye işleme sırasında üzüm suyunun monomerik antosiyanin miktarı ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesi (15.9 brikste mg/L olarak) (2012 ve 2013).....	49
Çizelge 4.22 Üzüm suyunda konsantreye işlenmesi sırasındaki antosiyanin profili değişimi (15.9 brikste mg/L olarak) (2012 ve 2013).....	63
Çizelge 4.23 Üzüm suyu konsantresinin depolanması sırasındaki antosiyanin profili değişimi (15.9 brikste mg/L olarak).....	71

## 1. GİRİŞ

Üzüm, Vitaceae familyasının *Vitis* cinsinden yeryüzünde kültürü yapılan en eski meyve türüdür ve tarihçesi M.Ö. 5000 yılına kadar uzanmaktadır. Anavatanı Anadolu'yu da içine alan Küçük Asya ve Kafkasya'yı da kapsayan bölgedir. Diğer meyvelerle kıyaslandığında en fazla çeşide sahip olan türlerden biri olan üzümün 15.000'nin üzerinde çeşidi bulunduğu tahmin edilmektedir. Anavatanı Anadolu olan çeşit sayısı 1200' ün üzerindedir (Anonim 2011).

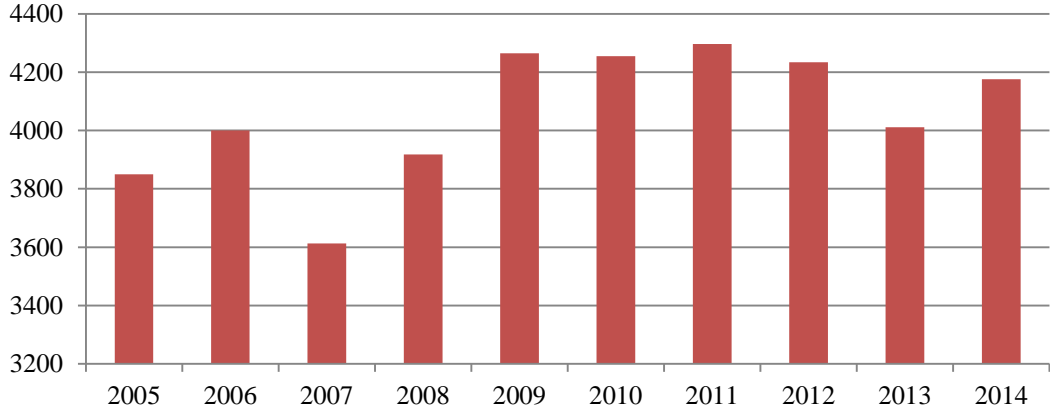
Dünya üzüm üretiminde Çin birinci, Amerika Birleşik Devletleri ikinci ve İtalya üçüncü sırada yer almaktadır. Bu ülkeleri sırası ile Fransa, İspanya ve Türkiye izlemektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Dünya üzüm üretimi (2012 yılı) (www. faostat.fao.org 2015)

Türkiye'nin 2005 yılında 3 850 000 ton olan üzüm üretimi, 2008 yılında 3 918 442 ve 2014 yılında ise 4 175 356 tona ulaşmıştır (Şekil 1.2). Meyve suyuna işlenen üzüm miktarı ise 2005 yılında 10 900 ton iken %55 artışla 2008 yılında 16 900 tona yükselmiştir. İşlenen meyvenin türlere dağılımında üzümün payı 2005 yılında %1.7 iken 2008 yılında %2.2'dir. Meyve suyu vb. ürünlerin tatlara dağılımı incelendiğinde

ise üzüm suyunun %100 meyve suyu tüketimindeki payı %8.13'tür (Ekşi ve Akdağ 2008).



Şekil 1.2 Türkiye’de yıllara göre üzüm üretimi (bin ton) (www. tuik.gov.tr,2015)

Üzüm sofralık, şaraplık ve kurutmalık olmak üzere başlıca üç şekilde değerlendirilmektedir. Coğrafi konumu açısından Türkiye; sofralık, kurutmalık, şaraplık ve diğer üzüm çeşitlerinin yetiştiriciliği için ideal bir ekolojidedir. Bu nedenle, çok köklü bir bağcılık kültürüne ve zengin bir asma gen potansiyeline sahiptir ve bütün bölgelerinde bağcılık yapılmaktadır. Elde edilen üzüm hem sofralık, hem kurutmalık, hem şaraplık olarak değerlendirilmekte ve hem de meyve suyuna işlenmektedir (Çelik vd. 2005). Ancak, bu gruplar arasında net bir ayırım söz konusu değildir (Amerine vd. 1972, Jackson 2000, Kelebek 2009).

Üzümün kimyasal bileşimini belirleyen en önemli faktörlerden biri çeşididir. Öte yandan her üzüm çeşidinin toprak ve iklim isteği farklıdır. Bu nedenle üzümün kimyasal bileşimi, yetiştirildiği yörenin toprak yapısı ve iklim koşullarına da bağlıdır (Amerine vd. 1972, Jackson 2000, Kelebek 2009). Ayrıca olgunlaşma sırasında da üzümün bileşimi değişmektedir.

Üzüm ve üzümünden elde edilen ürünlerin kalitesini etkileyen en önemli bileşenlerden biri fenolik bileşiklerdir. Fenolikler hem renk hem de duyu özellikleri üzerine oldukça etkilidir. Fenolik bileşiklerin miktarı üzüm çeşidine, üzümün olgunluk durumuna,

yetiştirildiği yörenin toprak ve iklim koşullarına ve yetiştirmeye ilişkin sulama, gübreleme vb. uygulamalara göre değişmektedir. Fenolik bileşikler üzümlerin kabuk, meyve eti ve çekirdeklerinde yer almaktadır. Siyah üzümlerdeki toplam fenol bileşiklerinin % 33'ü kabukta, %4.1'i meyve etinde ve % 62.6'sı çekirdekte bulunmaktadır (Deryaoğlu 1997). Fenolik bileşiklerin en önemli gruplarından biri ise kırmızı renkli antosiyaninlerdir (Ribéreau-Gayon ve Glories 1986, Macheix vd. 1991, Gil-Munoz vd. 1998, Kelebek 2009).

Antosiyanin, Yunancada “*anthos* (çiçek)” ve “*kyanos* (mavi)” kelimelerinin bir araya gelmesi ile oluşan bir kavramdır (Mazza ve Miniati 1993, Castaneda-Ovando vd. 2009). Antosiyaninler bitkilerin meyve, çiçek, yaprak, kök gibi organlarında bulunan ve onlara kendine özgü pembe, kırmızı, mor ve maviye kadar geniş bir aralıkta rengini veren, suda çözünen doğal bir pigment grubudur (Gao vd. 1997, Costa vd. 2000, Blando vd 2004, Cemeroğlu vd. 2004). Hemen hemen her meyvede az veya çok miktarda antosiyanin bulunmaktadır.

Üzüm ve üzümünden işlenen gıdalarda bulunan antosiyaninler (Pomar vd. 2005, Bub vd. 2001, Garcia-Beneytez vd. 2002, Bitsch vd. 2004, Revilla vd. 2001) ile antosiyaninlerin insan sağlığı üzerine etkileri (Tsuda vd. 1994, Takamura ve Yamagami 1994, Karaivanova vd. 1990, Kamei vd. 1995, Bridle ve Timberlake 1997) üzerine de yapılmış çok sayıda araştırma vardır. Ancak Türkiye’de yetiştirilen siyah üzüm çeşitlerinin kapsamlı antosiyanin profili belirlenmemiş ve ayrıca üzümünden üzüm suyu üretimi sırasında uygulanan proses basamaklarının antosiyanin miktarına etkisi üzerine bir araştırma yapılmamıştır.

Bu araştırmanın amacı, Türkiye’de yetişen başlıca siyah üzüm çeşitlerindeki ve bunlardan elde edilen üzüm suyundaki antosiyanin dağılımı ile proses sırasında antosiyanin miktarının değişkenliğinin belirlenmesi ile teknolojik uygulamaların iyileşmesine ve üzüm suyunun diyetteki öneminin anlaşılmasına katkıda bulunmaktır. Dolayısıyla bu araştırma üzüm suyu bağlamında uygun hammadde seçimi, prosesin iyileştirilmesi, kalitenin geliştirilmesi ve sağlıklı beslenme açısından önemlidir.

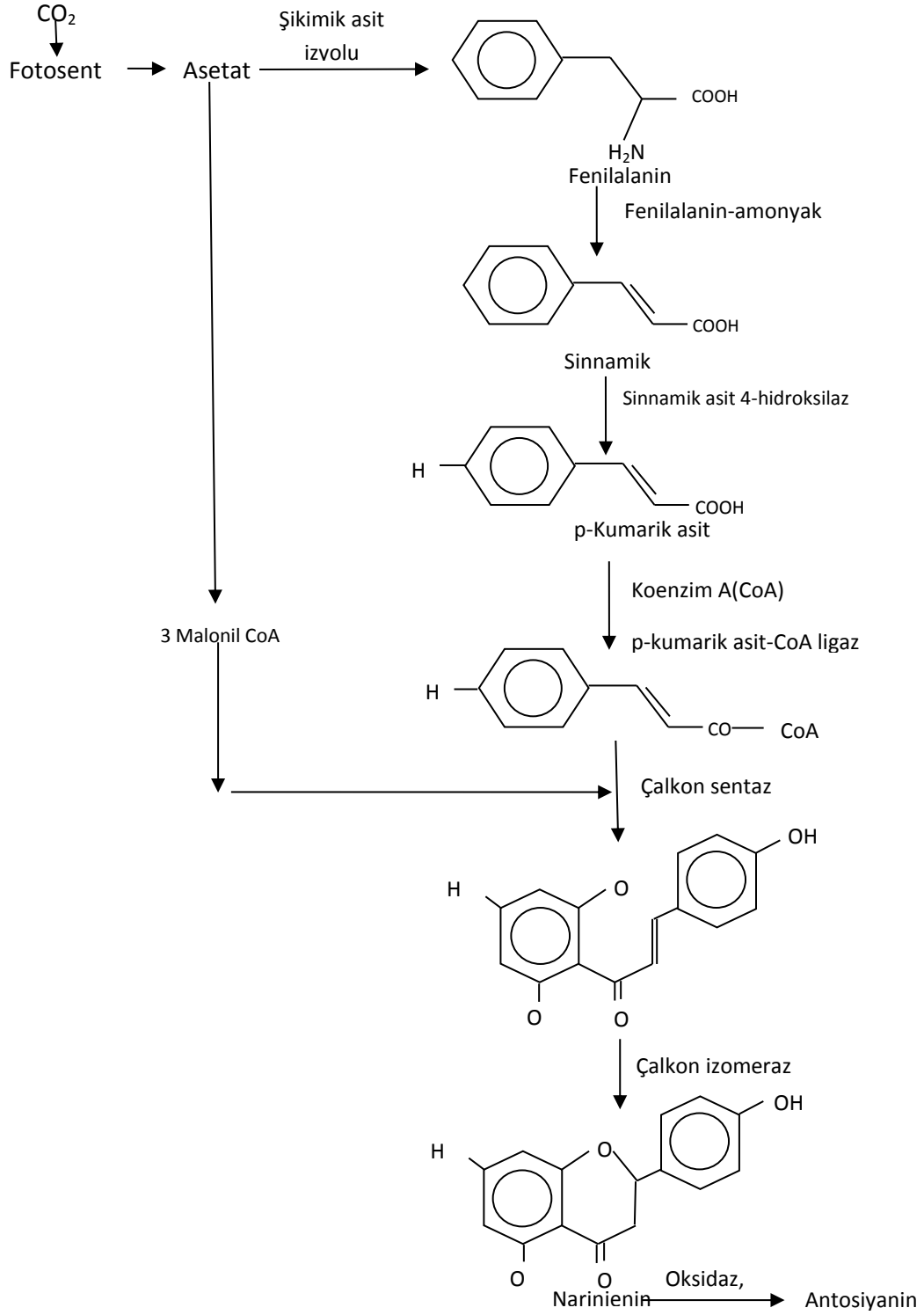
## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Antosiyaninler kimyasal açıdan 2-fenilbenzopirilyum (flavilyum katyonu)'un polihidroksi ve polimetoksi türevlerinin glukozitleridir (Jackman ve Smith 1992). Hücre sitoplazmasında glukozit formda bulunmakta olup bazı şekerler ve şeker olmayan (aglikon) maddelerden oluşmaktadır. Aglikon kısmına antosiyanidin adı verilmektedir (Acar 1998, Koca vd. 2006).

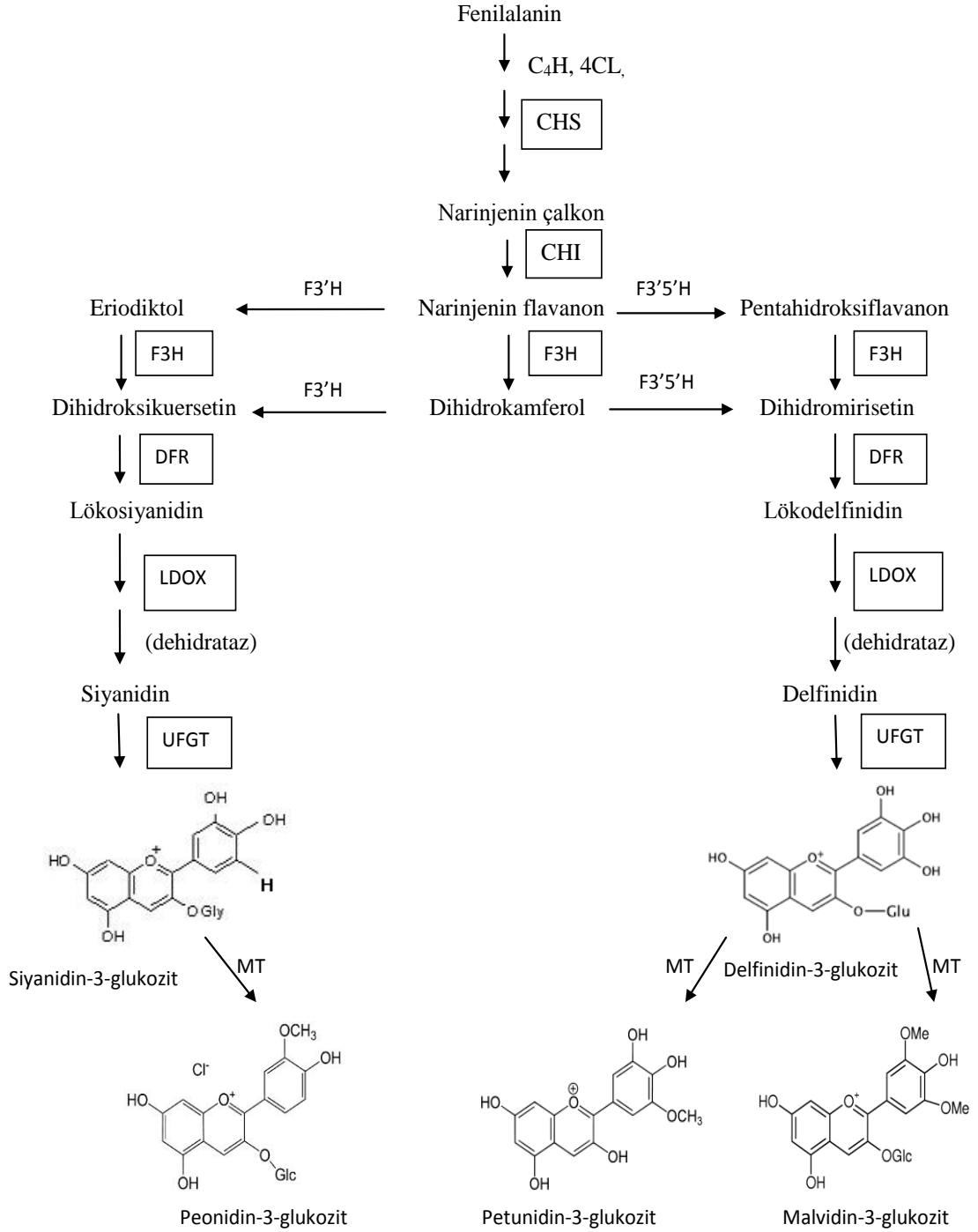
Doğada 23 farklı antosiyanidin bulunduğu bilinmektedir (Andersen ve Jordheim 2006, Kong vd. 2003, Rein 2005). Bunlardan 6 tanesi bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır (Clifford 2000). Meyve ve sebzelerde en yaygın bulunan antosiyanidin %50 oranı ile siyanidin (Cy)'dir. Delfinidin (Dp), pelargonidin (Pg) ve peonidin (Pn) %12, petunidin (Pt) ve malvidin (Mv) ise %7 oranında bulunmaktadır. Antosiyanidinler bitkilerde genellikle serbest formda değil şekerler ile oluşturduğu glukozit ya da antosiyanin formunda bulunurlar. Moleküldeki hidroksil grubu sayısına, hidroksil gruplarının metilasyon derecesine, moleküle bağlanan şeker sayısına, şekerin bağlanma pozisyonuna ve ayrıca moleküldeki şekere bağlanan alifatik ve aromatik asitlerin yapısına ve sayısına bağlı olarak birbirinden farklı en az 500 antosiyanin oluşmaktadır (Castaneda-Ovando vd. 2009).

Antosiyanin biyosentezi fenilalanin varlığına bağlıdır. Şikimat yolu ile şekerlerden sentezlenen fenilalaninden fenilalanin amonyakliya (PAL) enzimi etkisi ile amonyak ayrılmakta sinamik asit oluşmaktadır. Hidroksilaz enzimi, aerobik ortamda nikotinamid adenin dinükleotid fosfatı (NADPH) kofaktör olarak kullanarak sinamik asiti p-kumarik aside dönüştürmektedir. Daha sonra koenzim-ligaz enzimiyle p-kumaril-koenzim A'ya ve çalkonsentaz enzimi ile narinjenin çalkona dönüşümünü sağlamaktadır. Bu maddeden çalkon izomeraz enzimiyle çalkon izomerizasyonu sonucu narinjenin oluşmaktadır. Narinjeninden bir dizi dönüşüm sonucu flavonlar ve flavonoller oluşurken bu maddenin oksidasyonu sonucu siyanidinden üridin-difosfat glukoz (UDPG) varlığında glikoziltransferaz enzimiyle siyanidin-3-glukozit oluşmaktadır (Hrazdina vd. 1984). Siyanidin-3'-glukozit'ten flavonoid 3'-hidroksilaz (FH) kataliziyle delfinidin-3-glukozit, o-dihidroksifenol O-metiltransferaz (MT)

kataliziyle peonidin-3-glukozit olmaktadır. Delfinidin-3-glukozit'in MT ile katalizlenmesi petunidin-3-glukozit, tekrar katalizlenmesi ise malvidin-3-glukozit oluşumunu sağlamaktadır (Roggero vd. 1986, Kamiloğlu 2007).



Şekil 2.1 Antosiyenin biyosentezi (Sullivan 1998)

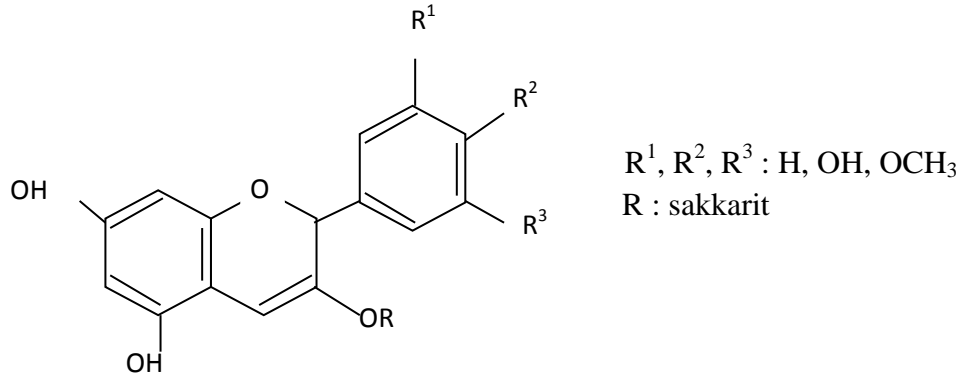


Şekil 2.2 Üzüm antosiyaninlerinin biyosentez izyolu (Boss vd. 1996)

C<sub>4</sub>H, sinemat 4-hidroksilaz; 4CL, 4-kumarat CoA ligaz; CHI, çalkon izomeraz; CHS, çalkon sentaz; DFR, dihidroflavanol 4-reduktaz; F<sub>3</sub>H, flavanon-3-hidroksilaz; F<sub>3</sub>'H, flavanoid 3'hidroksilaz; F<sub>3</sub>'5'H, flavanoid 3'5'-hidroksilaz; LDOX, lökoantosiyanidin dioksijenaz; MT, metiltransferaz; UFGT, UDP Glc-flavanoid 3-o-glukozil transferaz

Genel olarak antosiyaninlerin 3. karbon atomuna 1 molekül şeker bağlıdır. Ancak bağlanan şeker molekülü sayısı fazla da olabilmektedir. Bu durumda şeker molekülleri 3, 5, 7, 3' ve 5' karbon atomlarına bağlanmaktadır (Satué-Garcia vd. 1997).

Antosiyanidin molekülüne şekerlerin bağlanmasıyla oluşan antosiyaninler, bağlanan şekerin adı ve bağlandığı pozisyonun belirtilmesiyle adlandırılmaktadır. Örneğin; siyanidinin 3. pozisyonuna bir glukoz molekülünün bağlanmasıyla oluşan ve doğada en yaygın olarak bulunan antosiyanin; siyanidin-3-glukozit olup (Hendry ve Houghton 1996, Cemeroğlu vd. 2001) kısaca Cy-3-glu olarak gösterilmektedir. Antosiyanidinlere en yaygın bağlanan şekerler sırasıyla glukoz, ramnoz, galaktoz ve arabinozdur. Antosiyaninlere bazen iki veya üç farklı şeker de bağlanabilmektedir. Bu şekerler bazen toplu olarak 3. pozisyona bağlanabileceği gibi, biri mutlaka 3. pozisyona diğerleri genellikle 5. pozisyona ve nadiren de 7. pozisyona bağlanabilmektedir (Cemeroğlu vd. 2001). Antosiyaninlerde, antosiyanidinler ve şekerler dışında bazen açıl asit grupları da bulunabilmektedir. Bunlardan en yaygın olanları aromatik asitlerden p-kumarik, ferulik, kafeik, sinapik ve gallik asit, nadiren p-hidroksibenzoik asit, alifatik asitlerden malonik, asetik, malik, suksinik ve okzalik asittir (Timberlake ve Bridle 1980, Jackman vd. 1987).



Şekil 2.3 Flavilyum katyonu (Belitz ve Grosh 1992)

Antosiyanidin molekülüne şeker dışında hidrojen (H), hidroksil (OH) ve metoksil (OCH<sub>3</sub>) grubu da bağlanabilmektedir. Antosiyaninlerin renk tonu esas olarak bağlanan bu grupların sayısına bağlı olarak farklı olmaktadır. Genel olarak molekülde OH grubu



sayısı arttıkça mavi, OCH<sub>3</sub> grubu arttıkça ise kırmızı renk tonu ağır basmaktadır (Belitz ve Grosh 1992).

Çizelge 2.1 Antosiyanidinlerin bağlı grupları ve maksimum absorbanları (Belitz ve Grosh 1992)

Antosiyanidin	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	λ <sub>max</sub> (nm)
Pelargonidin	Glukoz	H	OH	H	506
Siyanidin	Glukoz	OH	OH	H	525
Peonidin	Glukoz	OCH <sub>3</sub>	OH	H	523
Delfinidin	Glukoz	OH	OH	OH	535
Petunidin	Glukoz	OCH <sub>3</sub>	OH	OH	535
Malvidin	Glukoz	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	535

Toplam antosiyanin miktarı meyveden meyveye oldukça farklıdır. Çilekteki toplam antosiyanin miktarı 450-700 µg/g (Wrolstad vd. 1970) arasında değişirken, vişne suyunda 267-688 mg/L (Erbaş ve Cemeroğlu 1992), nar suyunda 271-316 mg/L (Cemeroğlu ve Artık 1990) ve taze Isparta gülü yapraklarında ise 285 mg/kg (Velioğlu ve Mazza 1991) antosiyanin bulunduğu saptanmıştır.

Toplam antosiyanin miktarı gibi farklı fraksiyonların miktarını yansıtan antosiyanin dağılımı da meyveden meyveye farklıdır. Yapılan araştırmalar başat antosiyaninlerin böğürtlende Cy-3-glu ve Cy-3-rut (Barritt ve Torre 1973), çilekte Pg-3-glu, Pg-3-gal ve Cy-3-glu (Belitz ve Grosch 1992), narda Cy-3-glu, Dp-3-glu, Cy-3,5-diglu, Dp-3,5-diglu, Pg-3-glu, Pg-3,5-diglu (Du vd. 1975) ve vişnede (Montmorency çeşidi) Cy-3-rut, Cy-3-glu ve Pn-3-rut (Dekazos 1970) olduğunu göstermektedir.

Serbest radikallere H vererek antioksidan etkili olmaları (Takamura ve Yamagami 1994) böylece vücutta daha fazla radikal oluşumunu önlemeleri (Tsuda vd. 1994, Kırca ve Özkalp 2003), koroner kalp hastalıklarından koruyucu etkileri (Bridle ve Timberlake 1997) ve ayrıca antikanserojen aktiviteye sahip olmaları (Karaivanova vd. 1990, Kamei

vd. 1995) yönündeki bulgular antosiyaninlere gittikçe artan bir ilgi oluşmasına neden olmuştur.

Ancak antosiyaninlerin yeterince stabil olmaması önemli bir sorundur. Bu nedenle meyvelerde bulunan antosiyaninler, gerek proses sırasında gerek depolama sürecinde birçok faktörün etkisi ile parçalanmakta ve çekici rengin ve antioksidan aktivitenin değişmesine yol açabilmektedir (Kırca ve Özkalp 2003). Bu değişim, antosiyanin dağılımındaki farklılık nedeni ile farklı meyvelerde farklı düzeylerde ortaya çıkmaktadır

Antosiyanin miktarı ve profili hakkında araştırma yapılan başlıca meyvelerden biri de siyah üzümdür. Bunun nedeni siyah üzümün kendine özgü çekici rengi ve bunun antosiyaninlerden kaynaklanmasıdır. Antosiyaninler ayrıca siyah üzüm, üzüm suyu ve şarabın tadı üzerine de etkilidir (Mazza ve Miniati 1993).

Üzümdeki antosiyaninler genellikle tane kabuğunun dış kısmındaki 3-4 sıra hücre tabakasında yer almaktadır. Gerek beyaz gerekse renkli çeşitlerde pigmentler nadiren kabuk altındaki yumuşak dokuya uzanmaktadır. Bu durum aşırı olgunlukta veya kabuk zararlanmasında tane etinin özellikle kabuğa yakın kısımlarında görülmektedir (Winkler vd. 1974). Birçok üzüm çeşidinde olgunluğa kadar geçen sürede tanedeki antosiyanin içeriği artış göstermektedir (Darne 1989, Patil vd. 1994, Ağaoğlu 2002, Kamiloğlu 2007).

Antosiyaninler üzümde renk dönüşümü yani ben düşmesi ile oluşmaya başlar. Bu aşamada basit monomer ve serbest formda olan antosiyaninler, olgunlaşma süresince birikir ve polimerize olur. Olgunluk anından sonra ise maksimum düzeye ulaşır. Antosiyaninlerin %10-15'i polimerler halindedir. Şeker miktarını arttıran; ışık, sıcaklık vb. faktörler antosiyanin miktarını da arttırır (Toprak 2011).

Ribéreau-Gayon (1971), 200 tanedeki antosiyanin miktarının, olgunlaşma sırasında Cabernet sauvignon çeşidinde 20 mg'dan 310 mg'a ve Merlot çeşidinde 50 mg'dan 300 mg'a arttığını belirlemiştir.

Fernandez-Lopez vd. (1992) tarafından üzümlerin olgunlaşması sırasında antosiyaninlerdeki değişimin incelendiği araştırmada, başlangıçta 310.2 mg/kg olan toplam antosiyanin miktarının olgunluk döneminde %267'lik bir artış göstererek 1140 mg/kg'a yükseldiğini belirlemiştir. Araştırmacılar ayrıca, toplam antosiyanin miktarının %72-87'sini monoglikozit antosiyaninlerin oluşturduğunu ve malvidin-3-glikozitin baskın antosiyanin olduğunu belirlemiştir.

Gomez vd. (1995), Monastrell, Cabernet sauvignon ve Tempranillo çeşidi üzümlerde yaptığı araştırmada olgunlaşma sırasında tane ağırlığı, çözünür kurumadde ve antosiyanin miktarının arttığını, toplam asit miktarının azaldığını ve bu değişimlerin çeşitlere göre farklılık gösterdiğini bildirmiştir.

Ribéreau-Gayon vd. (2000) tarafından antosiyaninlerin çözünebilir miktarı üzüm çeşidine ve olgunluk durumuna göre 500-2000 mg/L, çözünebilir antosiyanin oranını ifade eden hücresel olgunluk indisinin ise %20-70 (%EA) arasında değiştiği bildirilmiştir. Hücresel olgunluk indisi olgunluğa paralel olarak azalmaktadır. Bu değerlerin düşük olması antosiyaninin daha kolay çözünebildiğini gösterir.

Mateus vd. (2002a)'nin yüksekliğe bağlı iklim koşullarının üzümlerin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların fenol bileşikleri üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada, yükseklik arttıkça antosiyanin miktarının arttığı ancak antosiyanin profilinin değişmediği belirlenmiştir. Araştırmacılar, yüksek bağlarda olgunlaşma süresince ortalama hava sıcaklığının 29-35°C arasında ve bağıl nemin %40 olduğunu, daha alçak bağlarda ise sıcaklığın 33-38°C arasında ve nem oranının %20 olduğunu belirlemiş ve yüksek bölgelerde antosiyanin sentezinin olumlu etkilendiğini bildirmiştir.

Revilla vd. (2001) antosiyanin miktarının olgunluk süresince Cabernet sauvignon üzümlerinde 273- 804 mg/kg ve Tempranillo üzümlerinde ise 218-693 mg/kg arasında değiştiğini ve olgunluğa bağlı olarak toplam antosiyanin bileşikleri miktarının arttığını belirlemiştir.

Mateus vd. (2002b), üzümlerin olgunlaşması süresince antosiyanin sentezi için optimum gündüz sıcaklığının 15-25°C ve gece sıcaklığının 10-20°C arasında olması gerektiğini bildirmiştir. Araştırmacılar ayrıca, 35°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda veya gece-gündüz arasındaki sıcaklık farkının 15°C'nin altında olduğu durumda antosiyanin sentezinin azaldığını, yüksek gece sıcaklığının flavonoller üzerine önemli etkisinin olmadığını ancak, çalkon sentaz, flavanon-3 hidroksilaz, dehidroflavanol 4-reduktaz, leukoantosiyanin dioksijenaz ve flavonoid-3-O-glikoziltransferaz enzimlerini inhibe ettiğini bildirmiştir.

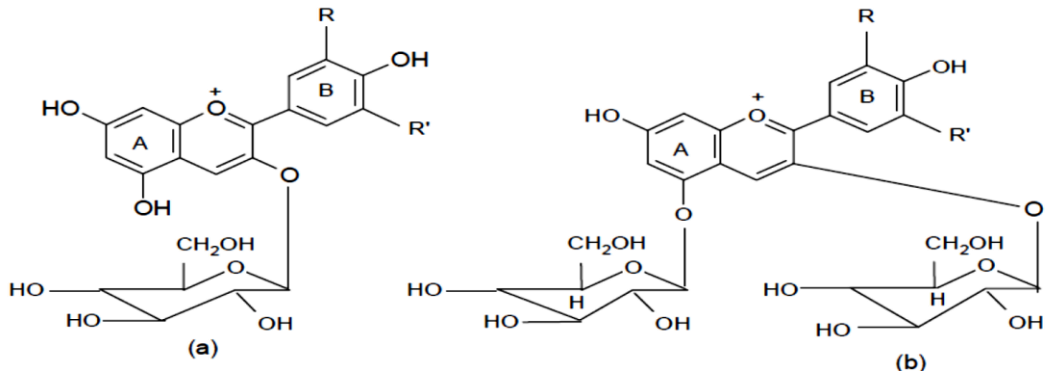
Gonzalez-Neves vd. (2004a)'nin Tannat üzümlerinin fenol bileşikleri üzerine bağ bölgesinin etkisini incelediği çalışmada, bölgelere göre üzümlerdeki antosiyanin miktarını 3005-4085 mg/L, çözünebilir antosiyanin miktarını 1370-2042 mg/L, hücresel olgunluk indisini %46-54 arasında bulmuştur.

Gonzalez-Neves vd. (2004b)'nin Tannat, Cabernet sauvignon ve Merlot çeşidi üzümlerinin fenol bileşiklerini inceledikleri çalışmada, Tannat üzümlerinin toplam antosiyanin miktarının 1458-3631 mg/L, çözünebilir antosiyanin miktarının 730-1777 mg/L, hücresel olgunluk indisinin %49-51, Cabernet sauvignon üzümlerinin toplam antosiyanin miktarının 1078-1938 mg/L, çözünebilir antosiyanin miktarının 713-1139 mg/L, hücresel olgunluk indisinin %32-41, ve Merlot üzümlerinin ise toplam antosiyanin miktarının 707.7-1516 mg/L, çözünebilir antosiyanin miktarının 475- 852.4 mg/L ve hücresel olgunluk indisinin %33.3-43.6 değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Kelebek (2009), Denizli ve Elazığ ekolojisinde yetiştirilen yerli şaraplık üzüm çeşitlerinden Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinin toplam antosiyanin miktarının olgunluğa bağlı olarak 1.2-158.15 mg/L, Ankara ve Nevşehir ekolojisinde yetiştirilen

Kalecik Karası üzümünün ise toplam antosiyanin miktarının olgunluğa bağlı olarak 4.65-85.64 mg/L arasında değiştiğini bildirmiştir.

Antosiyaninler, *Vitis vinifera* türlerinde monoglukozit, Amerikan türlerinde (*V. riparia* ve *V. rupestris*) ve hibritlerde ise diglukozit yapıda bulunmaktadır (Ribéreau-Gayon vd. 2000). Bu durum türlerin ayırımına temel oluşturmaktadır (Mazza 1995, Ribéreau-Gayon vd. 2000). *Vitis vinifera* türü siyah üzümlerden en tanınmışları Cabernet Sauvignon, Pinot Noir, Carignane, Merlot, Syrah, Grenache çeşitleridir.



Şekil 2.4.a.Antosiyanin-3-monoglukozit, b. antosiyanin-3,5-diglukozit'in genel yapısı (Ribéreau-Gayon vd. 2000)

Sadece monoglukozitleri içeren üzümlerden elde edilen meyve suyu ve şarap gibi ürünlerin daha kararlı bir renge sahip olduğu, diglukozitlerin bu yönden daha az tercih edildikleri ve belli bir miktardan sonra kanserojen olabileceğini ileri süren araştırmalar bulunmaktadır (Köseoğlu ve Gümüş 1987). Bu nedenle İtalya'da meyve ve şarap ticareti yasaklanan birçok hibrit çeşit bulunmaktadır (Flamini ve Tomasi 2000).

Farklı üzüm çeşitlerinde toplam antosiyanin miktarı Fuleki ve Babjak (1986)'a göre 33-603mg/100g, Lamikanra (1989)'ya göre ise 5.5-105.5mg/100g arasında bulunmaktadır. HPLC yönteminin uygulanması ile antosiyanin profili hakkındaki araştırmalar da yaygınlaşmıştır.

Galet (1993), 23 farklı şaraplık üzüm çeşidinde antosiyanin miktarının çeşide ve yıla göre değişmekle birlikte, 42 mg/kg ile 4893 mg/kg arasında olduğunu ve önemli

şaraplık çeşitlerden Cabernet sauvignon'un 233.9 mg/100g, Tempranillo'nun 149.3 mg/100g ve Pinot noir'ın 54.3 mg/100g antosiyanin içerdiğini bildirmiştir. Çalışmada kullanılan çeşitler arasında Alicante bouschet (tenturier)'nin en fazla antosiyanin içeren çeşit olduğu belirlenmiştir.

Gao ve Cahoon (1994), Relience üzümünün antosiyanin miktarı ve kalitesi üzerine gölgelemenin etkisini araştırdıkları çalışmada, gölgelemenin üzümlerde çözünür kurumadde ve toplam antosiyanin miktarını önemli derecede azalttığı belirlenmiştir.

Mazza (1995), bazı üzüm çeşitlerinde tanede toplam antosiyanin içeriğinin yaklaşık 30 ile 750 mg/100g arasında olduğunu tespit etmiştir.

Fernandez Lopez vd. (1998), Flame seedless, Exotic ve Monastrell çeşidi üzümünün antosiyanin içeriği ile renklenme derecesi arasındaki bağlantıyı incelemiş ve üzümün kabuk rengi ile antosiyanin içeriği arasında kuvvetli bir ilişki olduğu belirlemiştir. Ayrıca, Exotic ve Monastrell çeşitlerinin malvidin-3-glukozit, Flame Seedless çeşidinin ise siyanidin-3-glukozit içeriğince zengin olduğu bildirilmiştir.

Şanlıurfa'da yetiştirilen bazı üzüm çeşitlerinin toplam antioksidan aktiviteleri ve bazı fitokimyasal özellikleri üzerine yapılan çalışmada, Merlot, Chardonnay, Cabernet sauvignon ve Syrah üzüm çeşitlerinin toplam antosiyanin içerikleri sırasıyla 1144.9, 39.48, 723.3 ve 1011.6 mg/kg olarak bulunmuştur (Özden ve Vardin 2009).

Munoz-Espada vd. (2004), hibrit çeşitlerden Concord, Norton ve Marechal Foch üzümünde yaptığı araştırmada, toplam antosiyanin miktarını Foch üzümünde 258 mg/100g, Norton üzümünde 888 mg/100g ve Concord üzümünde ise 326 mg/100g olarak belirlemiştir.

Pomar vd. (2005)'nin 50 farklı üzüm çeşidinin antosiyanin miktarının belirlenmesi üzerine yaptığı araştırmada çeşide göre oldukça değişken sonuçlar elde edilmiştir. Malvidin-3-glukozit cinsinden en yüksek antosiyanin miktarı Tinta Femia çeşidinde (%57.2), en düşük antosiyanin miktarı ise Bastardo Ruzo çeşidinde (%20.5) saptanmıştır.

Kallithraka vd. (2005) Merlot'da 550.6 mg/kg-1, Cabernet sauvignon'da 705.9 mg/kg, Sangiovese'de 620.3 mg/kg ile Grenache Rouge'de 753.3 mg/kg antosiyanin tespit etmiştir. Antosiyanin miktarı en fazla (1914 mg/kg) Vapsa üzüm çeşidinde, en az (85.7 mg/kg) Liatiko üzüm çeşidinde belirlenmiştir.

Orak (2007), yerli ve yabancı kırmızı üzüm çeşitlerinde yaptığı çalışmada toplam antosiyanin miktarını 40.3 (Md. Jean Mattias) - 990 (Cabernet sauvignon) mg/kg arasında, bu aralık içerisinde yer alan yerli çeşitlerimizin toplam antosiyanin miktarını ise 155.8 (2B/56) - 938.5 (Öküzgözü) mg/kg arasında bulmuştur.

Ristic vd. (2007), gölgelemenin Syrah üzümlerinin antosiyanin, tanen ve duyuşal özellikleri üzerine yaratacağı etki ile bu üzümlerden elde edilen sarapların renk durumu üzerine yaptığı araştırmada antosiyanin miktarını tanede 2.72 mg olarak belirlemiştir.

Ri'o Segade vd. (2008)'nin 13 farklı üzüm çeşidinde yaptığı araştırmada toplam antosiyanin miktarının çeşide göre 191-2660 mg/kg arasında, çözünebilir antosiyanin miktarının 116-1453 mg/kg arasında olduğu ve her iki özellik açısından da Loureira Tinta'nın en zengin çeşit olduğunu bildirilmiştir.

Tahmaz (2009), Kalecik karası üzüm çeşidinde yaptığı çalışmada tane kabuğunun içerdiği antosiyanin miktarını 740-905 mg/kg arasında bulmuştur.

Ri'o Segade vd. (2011), Galicia bölgesinin yedi alt bölgesinde yetiştirilen Mencı'a üzümünün toplam antosiyanin miktarının 1026-1529 mg/kg, çözünebilir antosiyanin miktarının 591-879 mg/kg ve hücresel olgunluk indisinin %38-47.5 arasında değiştiğini bildirmiştir.

Üzümde saptanan antosiyanin komponenti sayısı 20 dolayındadır ve antosiyanin oluşumuna katılan başlıca antosiyanidinler delfinidin (Dp), siyanidin (Cy), petunidin (Pt), peonidin (Pn) ve malvidin (Mv)'dir (Fong vd. 1971, Wulf ve Nagel 1978, Pomar vd. 2005).

Üzümdeki antosiyaninlerin başat olanı malvidinin oluşturduğu bileşiklerdir. Malvidin türevi anyosiyaninlerin başlıcası ise malvidin-3-glukozit (Mv-3-glu)'tir. Bu bileşiğin toplam antosiyanindeki oranı Cabernet Sauvignon çeşidinde %42.6, Merlot çeşidinde %40.7, Şiraz çeşidinde %36,4, Tempranillo çeşidinde ise %36.7'dir (Wulf ve Nagel 1978, Piergiovanni ve Volanterio 1981, Roggero vd. 1984).

Üzümdeki antosiyaninler genellikle 3-monoglukozit formundadır. Delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidinin oluşturduğu 3-monoglukozit komponentlerinin antosiyanin toplamındaki oranı üzüm çeşidine göre %57.0-84.2 arasında değişmektedir. Buna karşılık 3-asetilglukozit formundaki antosiyaninlerin oranı %1.9-26.2 arasındadır (Mazza ve Miniati 1993).

Antosiyaninlerin genellikle sıcaklık (Cemeroğlu vd. 1994, Kırca ve Cemeroğlu, 2003, Kırca vd. 2003), pH derecesi (Mazza ve Brouillard 1987), SO<sub>2</sub> (Starr ve Francis 1968), hidrojen peroksit (Sondheimer ve Kertesz 1952, 1953, Özkan vd. 2000, 2002), furfural ve 5-hidroksimetilfurfural gibi şekerlerin parçalanma bileşikleri ( Daravingaz ve Cain 1968, Debicki-Pospisil vd. 1983) ve askorbik asit (Poei-Langstan ve Wrolstad 1981) gibi çeşitli etkenlerle kolayca parçalandığı konusunda birçok araştırma vardır. Bu nedenle üzümün üzüm suyuna işlenmesi sırasında üzümdeki antosiyaninlerin presleme tekniği, durultma, filtrasyon, detartarizasyon, evaporasyon gibi işlemlerden (Ekşi 1988) etkilenmesi olasıdır. Nitekim bunu doğrulayan araştırmalar da vardır (Skalski ve Sistrunk 1973, Sistrunk ve Gascoigne 1983, Morris vd. 1983, Morris vd. 1986).

Bu araştırma ile Türkiye'de yetiştirilen başlıca üzüm çeşitlerinin doğal antosiyanin dağılımı ve kalite kriterleri ile bunların işleme ve depolama sırasındaki değişimi incelenmiştir. Elde edilen bulgular, üzüm suyu ve konsantresi üretimi için uygun hammaddenin seçilmesi, alternatif olarak yerel çeşitlerin belirlenmesi/yaygınlaşması, proses koşullarının ve kalitenin iyileştirilmesi ve üzüm suyu ve şarapta gerçeklik kontrolünün sağlanması açısından önemlidir.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Seçilen Üzüm Çeşitleri

Araştırma materyali 2012 ve 2013 yılı Eylül ve Ekim aylarında farklı yörelerden sağlanan Boğazkere, Cabernet Sauvignon, Cimin, Öküzgözü, Papazkarası, Horozkarası, Merlot, Syrah, Alicante, Kalecik Karası, Köhnü ve Isabella olmak üzere 12 farklı çeşitten oluşmaktadır. Bunlardan Boğazkere, Cabernet Sauvignon, Öküzgözü, Merlot, Syrah ve Alicante Kavaklıdere Şarapları A.Ş.'nin İzmir, Diyarbakır ve Elazığ'daki bağlarından, Köhnü Ankara Üniversitesi'nin Kalecik'teki bağından, Papazkarası Tekirdağ'dan, Horozkarası Kilis'ten, Kalecik Karası Kalecik'ten, Isabella Ordu'dan, Cimin ise Erzincan'dan sağlanmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Üzüm çeşitleri ve sağlandığı yöreler (2012 ve 2013)

Üzüm Çeşidi	Sağlandığı Yöre	İşlenme Tarihi	İşlenme Tarihi
Kalecik karası	Kalecik-Ankara	07.09.2012	03.09.2013
Cabernet Sauvignon	Çeşme-İzmir	21.09.2012	09.09.2013
Syrah	Çeşme-İzmir	21.09.2012	09.09.2013
Alicante	Çeşme-İzmir	21.09.2012	14.09.2013
Papazkarası	Tekirdağ	22.09.2012	20.09.2013
Isabella	Ordu	25.09.2012	14.09.2013
Horozkarası	Kilis	28.09.2012	14.09.2013
Köhnü	Kalecik-Ankara	03.10.2012	03.09.2013
Öküzgözü	Elazığ	08.10.2012	16.09.2013
Boğazkere	Diyarbakır	05.10.2012	16.09.2013
Merlot	Çeşme-İzmir	12.10.2012	09.09.2013
Cimin	Erzincan	15.10.2012	10.10.2013

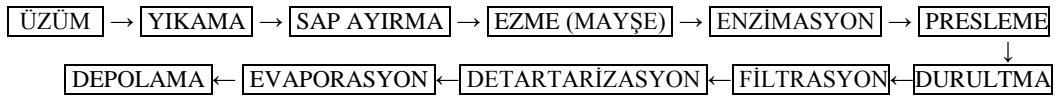
#### 3.2 Üzüm Suyu Örnekleri

Proses akışına göre (Şekil 3.1) üzüm salkımları önce yıkanarak saplarından ayrılmış ve daha sonra laboratuvar koşullarında elle ezilerek mayşeye dönüştürülmüştür.

Enzimasyon uygulaması için mayşe buhar ceketli kapta önce 60 °C'ye ısıtılmış, sonra 50 °C'ye hızla soğutulmuş ve 150 mL/ton mayşe enzimi (Pectinex Ultra Color) eklenmiştir. Bu sıcaklıkta 1 saat enzim etkisinden sonra laboratuvar tipi meyve presi ile üzüm suyu elde edilmiştir.

### 3.3 Üzüm Suyu Konsantresi

Üzüm suyunun konsantreye işlenmesi sırasında değişimleri belirlemek üzere Papazkarası, Öküzgözü ve Köhnü çeşidi üzümler seçilmiş ve endüstriyel proses akışına (Ekşi 1988, Karadeniz ve Ekşi 1999) uygun olarak durultma, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.1). Bu işlem 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür.



Şekil 3.1 Üzüm suyu konsantresi proses akışı

Durultma için ilk olarak depektizasyon işlemi uygulanmıştır. Örneklere farklı miktarlarda pektolitik enzim (Rapidase C80 Max) eklenerek 30 dakika bekletilmiştir. Depektizasyonun tamamlanıp tamamlanmadığı alkol testi ile belirlenmeye çalışılmış ancak yoğun renkten dolayı tortu oluşumu gözlenememiştir. Bu nedenle örneklerin bulanıklık düzeyleri HACH RATIO/XR marka türbidimetre ile ölçülmüştür. 100 mL üzüm suyuna 0.03 mL enzim preparatı uygulamasıyla en düşük NTU değerine, yani; maksimum berraklığa ulaşıldığı saptanmıştır. Daha sonra depektinize edilen üzüm suyunda bentonit ve jelatin için uygun dozajı saptama deneyleri yapılmıştır. Buna göre, depektinize edilmiş üzüm suyuna %10 (w/v) konsantrasyonda hazırlanan bentonit çözeltisinden 0.005 mL, %5 (w/v)'lik jelatin çözeltisinden ise 0.002 mL eklendikten sonra 30 dakika beklenmiş ve analiz örneği üstteki berrak tabakadan alınmıştır.

Durultulmuş meyve suyu %30 perlit, %70 kizelgur karışımı ile 1.5 mm kalınlığında kaplanmış olan filtre plakasından vakum uygulayarak filtre edilmiştir. Analiz örneği filtre çıkışından alınmıştır.

Filtre edilen örnek 4 °C’de 2 gün bekletilerek şarap taşının çökmesi (detartarizasyon) sağlanmış ve bu aşamadan da analiz örneği alınmıştır.

Tortudan ayrılan üzüm suyu vakumlu döner evaporatörde (Buchi R 210) 65° brikse kadar koyulaştırılmış ve üzüm suyu konsantresi elde edilmiştir.

### **3.4 Yöntem**

Üzüm örneklerinin suda çözünür kuru madde miktarı, pH değeri, titrasyon asitliği, briks/asit oranı, meyve suyu verimi ve antosiyanin profili belirlenmiştir. Üzüm suyu örneklerinde ise suda çözünür katı madde miktarı, pH değeri, titrasyon asitliği, briks/asit oranı, renk, antioksidan kapasite, monomerik antosiyanin miktarı, degradesyon indeksi, esmerleşme indeksi ve antosiyanin profili belirlenmiştir.

Ayrıca üzüm suyunun konsantreye işlenmesi için uygulanan proses basamaklarında antioksidan kapasite, monomerik antosiyanin miktarı ve degradesyon indeksi değişimi belirlenmiş, konsantrenin depolanması sırasında ise antosiyanin profilindeki değişme 6 ay süre ile izlenmiştir.

#### **3.4.1 Suda çözünür katı madde (briks) tayini**

Suda çözünür katı madde (briks) tayini için Uluslararası Meyve Suyu Üreticileri Federasyonu (IFU) tarafından önerilen refraktometrik yöntem uygulanmıştır (Anonymous 1991). Bu amaçla, ATAGO RX-5000α marka dijital refraktometre kullanılmıştır.

#### **3.4.2 pH değeri tayini**

Örnekler sıvı ve homojen olduğu için ölçümler doğrudan pH metre (WTW marka) aygıtı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.4.3 Titrasyon asitliği tayini

Titrasyon asitliği, pH metre ile izlenen titrasyonla saptanmıştır. Bu amaçla örnekler pH 8.1'e 0.1 N NaOH zeltisi ile titre edilmiş ve harcanan baz zeltisi miktarından titrasyon asitliği (g/100 mL tartarik asit olarak) hesaplanmıştır (Anonymous 1996a).

### 3.4.4 Renk lümü

züm suyunun L, a ve b değerleri MINOLTA CR-300 (Osaka, Japan) reflektans kolorimetresi ile doğrudan ölçülmüştür. Her ölçümden önce aygıt, beyaz plakaya karşı standardize edilmiştir. L değerli parlaklık/aydınlık; a değerli + ise kırmızı, - ise yeşil; b değerli + ise sarı, - ise mavi koordinatları göstermektedir (Anonymous 1996b).

### 3.4.5 Esmerleşme indeksi tayini

Fischer-Zorn ve Ara (2007) tarafından tanımlanan yöntem uygulanmıştır. Bu amaçla kullanılan zeltiler aşağıdaki gibidir:

**0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>** : 35.60 gram Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O tartılır ve 1 L'ye saf su ile tamamlanır.

**0.1 M Sitrik asit** : 21.01 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O tartılır ve 1 L'ye saf su ile tamamlanır.

**Mcllvaines buffer (pH 3.2)** : 1 L tampon zelti hazırlamak için 0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (disodyumhidrojen fosfat)'dan 247 mL ve 0.1 M sitrik asitten 753 mL karıştırılır.

Meyve suyu rneği 1/20 oranında Mcllvaines buffer (pH 3.2) ile seyreltikten sonra 520 nm ve 430 nm'deki absorbanısı deiyonize suya karşı okunmuş ve değerlerden esmerleşme indeksi ( $A_{520nm}/A_{430nm}$ ) hesaplanmıştır.

### 3.4.6 Toplam antioksidan kapasite tayini

Toplam antioksidan kapasite tayini için Miller vd. (1995) tarafından tanımlanan TEAC-dekolorizasyon (renksizleşme) yöntemi uygulanmıştır.

#### Yöntemin ilkesi

Yöntem, yapay bir bileşik ve suda çözünür E vitamini türevi olan TROLOX'un (6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2 karboik asit) antioksidatif kapasitesi ile analiz örneğinin antioksidatif kapasitesinin karşılaştırılmasına dayanmaktadır. ABTS (2,2'-azinobis 3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)'den hazırlanan çözeltiye potasyum peroksodisülfat ( $K_2S_2O_8$ ) eklenmesi uzun ömürlü ABTS\*+ radikal katyonunu oluşturur. Bu katyon maksimum absorbandsını 734 nm dalga boyunda göstermektedir. Antioksidan etkisi ile bu katyon parçalanır ve koyu mavi renkli çözelti rengi açılır. Örnek çözeltisindeki renk açılması antioksidatif kapasitenin bir ölçütüdür ve TROLOX EŞDEĞERİ (TEAC) olarak ifade edilir.

#### Gerekli çözeltiler

**Fosfat tampon çözeltisi (50 mmol/L):** 7.14 g (41 mmol) dipotasyumhidrojenfosfat ve 1.23 g (9 mmol) potasyumdihidrojenfosfat saf su ile çözülür ve 1 L'ye tamamlanır. Çözeltinin pH değeri 7.2-7.4 arasında olmalıdır.

**ABTS stok çözeltisi (7000  $\mu$ mol/L):** 77 mg ABTS 20 mL'lik ölçülü balon içinde fosfat tampon çözeltisi ile çözülür. Küçük bir behere 13 mg potasyum peroksodisülfat tartılır, bir miktar fosfat tampon çözeltisi ile ultra titreşimli su banyosunda çözülür ve ABTS çözeltisi üzerine eklenir. Ölçülü balon fosfat tampon çözeltisi ile çizgisine tamamlanır ve balon alüminyum folyo ile sarılır. Koyu renkli bir kompleks olan ABTS\*+ radikal katyonu oluşturmak için bu çözelti oda sıcaklığında bir gece beklemeye bırakılır. Oluşan ABTS stok çözeltisi ışıktan korunursa dayanma süresi en çok 5 gündür.

**ABTS analiz çözeltisi (~140  $\mu$ mol/L):** ABTS stok çözeltisi, absorbands değeri 0.7-0.8 arasında olacak şekilde seyreltilir (seyreltme oranı 1:50-1:70 arasında). Bu çözelti her

gün yeniden hazırlanmalı ve alüminyum folyo ile sarılarak aşıktan korunmalıdır. Eğer berrak değil ise katlı bir filtre kâğıdından geçirilmelidir. Çözelti hazırlandıktan hemen sonra kullanılmalıdır.

**TROLOX stok çözeltisi (2.5 mmol/L):** 32 mg TROLOX küçük bir behere tartılır, çözünmesi için üzerine birkaç mililitre etilalkol eklenir. Beher içeriği 50 mL'lik ölçülü balona eksiksiz aktarılır ve fosfat tampon çözeltisi ile balon çizgisine tamamlanır.

### **Örnek hazırlama**

Üzüm suyundan 5 mL alınarak üzerine yaklaşık 80 mL fosfat tampon çözeltisi ilave edilmiş ve örneğin pH değeri 0.1 N NaOH ile 7.2-7.4 aralığına ayarlanmıştır. pH ayarlaması yapılan bu örnek eksiksiz olarak 100 mL'lik ölçülü balona aktarılmış ve balon çizgisine fosfat tamponu ile tamamlanmıştır. Seyreltmeden kaynaklanabilecek hataları azaltmak için örneğe ikinci bir seyreltme daha uygulanmıştır. 100 mL'lik ölçülü balonda bulunan seyreltiden 2.5 mL örnek alınarak 25 mL'lik ölçülü balona aktarılmış ve balon çizgisine fosfat tampon ile tamamlanmıştır. Bu şekilde analizde kullanılacak örneklerde toplamda 200 kat seyreltme uygulanmıştır.

### **Çalışma koşulları**

Dalga boyu : 734 nm

Cam küvet : Işık yolu 1 cm olan cam küvet veya tek kullanımlık küvet

Sıcaklık : 20-25 °C

Son hacim : 2000 µL

Okuma : Okuma ışık yoluna küvet koymadan havaya karşı sıfırlanmış spektrofotometrede yapılmıştır.

Örnek çözeltisi : Küvete konulan örnek çözeltisi 100 µL'dir.

## **Absorbans ölçümü**

Absorbans ölçümlerinde UNICAM UV2/UV VIS spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla biri tanık, diğeri örnek için ayrılan iki küvete aşağıdaki çözeltiler sırası ile eklenmiş ve absorbans değerleri ölçülmüştür.

TANIK : 1900 µL ABTS analiz çözeltisi

100 µL fosfat tampon çözeltisi

ÖRNEK : 1900 µL ABTS analiz çözeltisi

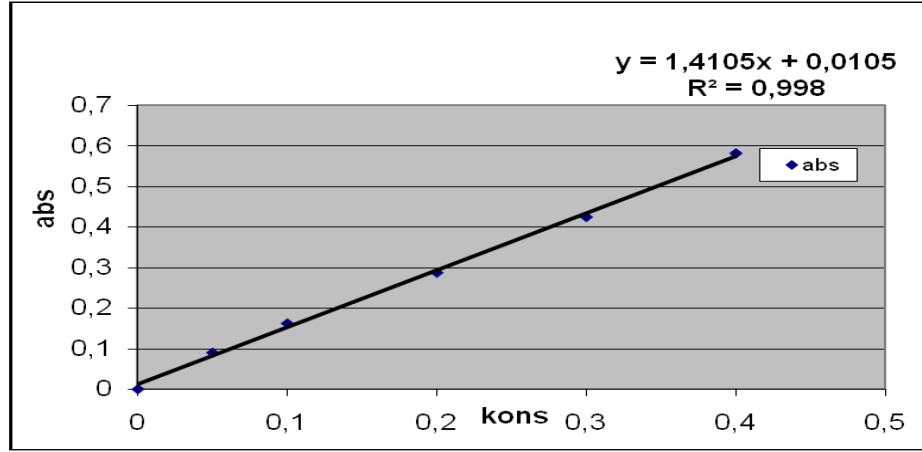
100 µL örnek çözeltisi

Tepkime örnek çözeltisinin katılması ile başlamaktadır. Küvetteki çözeltiler iyice karıştırılır ve 6. dakikada örneğin absorbansı tanığa karşı ölçülür. Örnek, absorbans değeri 0.2'nin altında olmayacak şekilde seyreltilmelidir.

## **Hesaplama**

Antioksidatif kapasitenin hesaplanması için örnek ve tanık arasındaki absorbans farkı bulunur. Bu fark ile kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklem ve seyreltme faktörü dikkate alınarak "Trolox eşdeğeri" hesaplanır.

Kalibrasyon eğrisini çizebilmek için 50 mL'lik ölçülü balonlara sıra ile 1;2;4;6;8 mL TROLOX stok çözeltisi pipetlenir ve fosfat tampon çözeltisi ile balonlar çizgisine tamamlanır (0.050 - 0.400 mmol/L). Hem tanık çözelti hem de her bir standart çözeltilerden paralel ölçüm yapılır. Değerler EXCEL tablosuna taşınır ve regresyon eğrisi ordinatların kesişim noktasından geçecek şekilde çizilir ( $y = ax$ ).



Şekil 3.2 Standart troloks eğrisi

### 3.4.7 Toplam monomerik antosiyanin tayini

Toplam monomerik antosiyanin tayini, pH diferansiyel yöntemine göre yapılmıştır (Wrolstad 1993, Giusti ve Wrolstad 2001, Wrolstad vd. 2005). Bu yöntem, antosiyaninlerin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyundaki absorbans değerlerinin ortamın pH değerlerine göre değişiminin ölçümüne dayanmaktadır. Absorbans okumaları, UNICAM UV2/UV VIS spektrofotometresi kullanılarak, örneklerin maksimum absorbans verdiği dalga boylarında, saf suya karşı yapılmıştır. pH-diferansiyel yönteminin ilkesi, monomerik antosiyaninlerin pH 1.0'de renkli formunun egemen olmasına dayanmaktadır. Buna göre ortam pH 1.0 ve pH 4.5 olduğu zaman ölçülen absorbans değerlerinin farkı, doğrudan antosiyanin konsantrasyonu ile orantılı bulunmaktadır. Yöntem son derece basit ve duyarlıdır. Ortamda antosiyanin parçalanma ürünlerinin, renkli polimerlerinin veya diğer interferans yapan bileşiklerin bulunması durumunda bile yöntem çok duyarlı sonuç vermektedir. Bu yöntemde kullanılan potasyum klorür (KCl) tampon çözeltisi (0.025 M, pH 1.0) ve sodyum asetat ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) tampon çözeltisi (0.4 M, pH 4.5) aşağıda belirtildiği şekilde hazırlanmıştır.

**Potasyum klorür (KCl) tampon çözeltisi (0.025 M, pH 1.0):** 1.86 g KCl tartılıp üzerine 980 mL saf su eklenmiş ve konsantre HCl çözeltisi ile pH'sı 1.0'e ayarlanmıştır. Daha sonra 1 L'lik balonjojeye aktarılarak saf su ile balon çizgisine tamamlanmıştır.



**Sodyum asetat (NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) tampon çözeltisi (0.4 M, pH 4.5):** 54.43 g sodyum asetat (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na.3H<sub>2</sub>O) tartılmış ve 960 mL saf su ile çözündürülmüştür. Konsantre HCl çözeltisi ile pH'sı 4.5'e ayarlanmıştır. Daha sonra 1 L'lik balonjojeye aktarılarak balon çizgisine saf su ile tamamlanmıştır.

### **Örnek hazırlama**

Üzüm suyu örneklerinden 1'er mL iki ayrı tüpe alınarak 1. tüpe pH 1.0 tampon çözeltisi ve 2. tüpe de pH 4.5 tampon çözeltisinden 9'ar mL eklenmiştir. Karıştırılan seyreltik örnekler 14 dakika karanlıkta bekletilerek dengeye gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra örneklerin absorbans değeri 520 nm ve 700 nm dalga boyunda saf suya karşı okunmuştur.

### **Hesaplama**

Seyreltilmiş örneğin absorbans fark değeri aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır.

$$A = (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}1.0} - (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}4.5}$$

A : Absorbans farkı

Orijinal örneğin monomerik antosiyanin pigment konsantrasyonu ise aşağıdaki şekilde hesaplanmalıdır.

$$\text{Monomerik antosiyanin (mg malvidin 3-glukozit/L)} = (A \times \text{MW} \times \text{DF} \times 1000) / (\epsilon \times L)$$

MW : molekül ağırlığı (malvidin 3-glukozit'in molekül ağırlığı = 493.5 g)

DF : seyreltme faktörü

1000 : dönüşüm faktörü (g'ın mg'a dönüştürülmesinde)

$\epsilon$  : molar absorbans (malvidin 3-glukozit için 28.000)

L : ışık yolu uzunluğu (1 cm)

### **3.4.8 Antosiyaninlerin degradasyon indeksi tayini**

Antosiyaninlerin parçalanma ölçütlerinin tayini için Fuleki ve Francis (1968) tarafından tanımlanan ve Giusti ve Wrolstad (2001) tarafından geliştirilen, monomerik

antosiyeninlerin pH ile renk değiştirmesi ve sodyum bisülfite ile tepkimesi temeline dayanan yöntem uygulanmıştır.

### **Yöntemin ilkesi**

Antosiyeninler, işlem sıcaklığı ve depolama süresi gibi faktörlerin etkisi ile parçalanmakta ve buna bağlı olarak ürünün rengi değişmektedir. Üzüm suyu gibi gıdalarda bu renk değişimi göz ile algılanamamakta ve daha yoğun gibi yanlış algılanabilmektedir. Bunun nedeni antosiyeninlerin parçalanma ürünlerinin polimerizasyonu ile koyu renkli bileşikler oluşmasıdır. Objektif değerlendirme için; “renk yoğunluğu” ve “polimerik renk” değerleri belirlenmekte ve bunlardan üçüncü bir ölçüt olarak “polimerik renk yüzdesi” hesaplanmaktadır.

Doğal haldeki monomerik antosiyeninler sodyum bisülfite çözeltisi ile reaksiyona girdiklerinde renksiz sülfonik asit formu oluşmaktadır. Buna karşın “polimerik antosiyenin-tanen” kompleksleri ve esmerleşme reaksiyonunda oluşan “melanoidin” pigmentleri bisülfitlerin ağartma etkisine karşı direnç göstererek renklerini korumaktadır. Ortama sodyum bisülfite çözeltisi eklenmesinden sonra monomerik antosiyeninlerin renkleri hızlı bir şekilde açılırken, esmer renkli pigmentlerin ortamdaki konsantrasyonu ve buna bağlı olarak 400-440 nm aralığında verdikleri absorban değerleri artmaktadır. Bu nedenle bisülfite uygulamaksızın  $\lambda_{vis-max}$  dalga boyunda ve bisülfite uygulandıktan sonra 420 nm dalga boyunda yapılacak iki absorban ölçümü ile “renk yoğunluğu”, “polimerik renk” ve “polimerik renk yüzdesi” gibi antosiyeninlerin parçalanması ile ilgili önemli üç nitelik belirlenebilmektedir.

### **Gerekli çözeltiler**

**Bisülfite çözeltisi:** 1 g potasyum metabisülfite ( $K_2S_2O_5$ ) 5 mL damıtık su içinde çözüdürülür. Bu çözelti günlük hazırlanmalıdır. Eskiyen çözeltide oluşan sarı renk analizi olumsuz etkileyebilmektedir.

## **Örnek hazırlama**

Üzüm suyunun maksimum dalga boyunda 0.4-0.8 aralığında absorbans vermesi için örneklerden 2.5 mL alınarak 50 mL'lik ölçü balonuna aktarılmış ve balon çizgisine saf su ile tamamlanmıştır. Seyreltme oranı not edilmiş ve bu çözelti analizde kullanılmıştır.

## **Çalışma koşulları**

Dalga boyu : 420 nm, 520 nm ( $\lambda_{\text{vis-max}}$ ), 700 nm

Cam küvet : Işık yolu 1 cm olan cam küvet veya tek kullanımlık küvet

Sıcaklık : 20-25 °C

Son hacim : 3.0 mL

Okuma : Okuma saf suya karşı sıfırlanmış spektrofotometrede yapılmıştır.

## **Absorbans ölçümü**

Absorbans ölçümlerinde UNICAM UV2/UV VIS spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla biri tanık, diğeri örnek için ayrılan iki küvete aşağıdaki çözeltiler sırası ile eklenmiş ve absorbans değerleri ölçülmüştür.

1. KÜVET : 2.8 mL seyreltilmiş üzüm suyu örneği  
0.2 mL bisülfıt çözeltisi
2. KÜVET : 2.8 mL seyreltilmiş üzüm suyu örneği  
0.2 mL damıtık su

Bisülfıt çözeltisinin eklenmesinden sonra 15 dakika ile 1 saat arasındaki zaman aralığında, her iki küvetteki çözeltinin absorbansı; 420 nm, 520 nm ( $\lambda_{\text{vis-max}}$ ), 700 nm dalga boyunda damıtık suya karşı ölçülmüştür.

## Hesaplama

**Renk yoğunluğu :** Bu değer, “bisülfıt uygulanmamış kúvette bulunan örneğin,  $\lambda_{vis-max}$  (520 nm) ve 420 nm dalga boyundaki absorbanslarının toplamı” olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Renk yoğunluğu} = [(A_{520nm} - A_{700nm}) + (A_{420nm} - A_{700nm})] \times (Sf)$$

**Polimerik renk:** Bu değer, “bisülfıt uygulanmış kúvetteki örneğin,  $\lambda_{vis-max}$  (520 nm) ve 420 nm dalga boyundaki absorbans toplamı” olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Polimerik renk} = [(A_{520nm} - A_{700nm}) + (A_{420nm} - A_{700nm})] \times (Sf)$$

**Polimerik renk yüzdesi:** Bu değer ise “polimerik rengin, renk yoğunluğuna oranı” olarak tanımlanır. Polimerik renk yüzdesi; ürünün renginin % kaçının polimerize olmuş bileşiklerden kaynaklandığının bir göstergesidir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Polimerik renk oranı} = \frac{\text{Polimerik renk}}{\text{Renk yoğunluğu}} \times 100$$

Polimerik renk ve polimerik renk oranının yükselmesi, polimerik bileşiklerden kaynaklanan renk yoğunluğunun fazla olduğunu yani, koşullara bağlı olarak antosiyaninlerin parçalandığını ve esmer renkli pigmentlerin miktarlarının arttığını göstermektedir. Hiçbir işlem görmemiş taze meyve ve sebze sularında polimerik renk yüzdesi genellikle %10'un altında iken, işlem uygulanmış, uzun süre depolanmış, depolama koşulları iyi sağlanmamış olanlarda bu oran artarak %30 veya daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Bu değerler ürünün maruz kaldığı koşullara bağlı olarak çok fazla değişkenlik göstermektedir.

### 3.4.9 Antosiyanin profilinin belirlenmesi

Antosiyanin standart piklerinin ayrışmaları aısından en uygun yöntem belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla Durst ve Wrolstad (2001) tarafından tanımlanan yöntem modifiye edilerek uygulanmıştır.

## **Yöntemin ilkesi**

Antosiyaninler, meyve ve sebzelerin kırmızı, pembe ve mavi rengini veren suda çözünür pigmentlerdir. Antosiyaninlerin tanımlanması ve kalitatif olarak miktarının belirlenmesi için HPLC yöntemi kullanılmaktadır.

## **Kimyasallar**

Asetonitril HPLC gradient (Sigma-Aldrich), o-fosforik asit (Sigma Aldrich), metanol HPLC gradient (Sigma Aldrich), siyanidin-3-glukozit, peonidin-3-glukozit, delfinidin-3-glukozit, malvidin-3-glukozit, petunidin-3-glukozit (Sigma-Aldrich), %37'lik HCl (Sigma-Aldrich)

## **Antosiyanin standart maddelerinin hazırlanması**

Her bir antosiyanin standart maddesinden ilk olarak %0.1'lik HCl'li ultra saf su ile 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Antosiyanin standart madde kurvelerinin çizilmesi için her bir stok çözülden de %4 fosforik asit ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak HPLC aygıtına enjekte edilmiştir.

## **Örnek hazırlama**

### **Antosiyaninlerin üzüm örneklerinden ekstraksiyonu**

Danelenmiş her bir üzüm çeşidinden 50 gram alınmış 100 mL metanol/HCl (98:2) ile 1 dakika blenderda (WARING marka) homojenize edilmiş ve 4 °C'de karanlıkta 24 saat bekletilmiştir. Örnekler daha sonra 3500 g'de 20 dakika santrifüj edilmiştir. Sıvı kısım ayrılarak, tortuya tekrar 100 mL metanol/HCl (98:2) eklenip 1 dakika homojenize edilmiş ve tekrar santrifüj uygulanmıştır. Renksiz tortu elde edilinceye kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Tüm sıvı ekstraktlar birleştirilip son hacim metanol/HCl (98:2) ile uygun hacme tamamlanmıştır. Ekstraktlardan belli hacimde örnek alınarak 30 °C'de vakumlu döner evaporatörde metanol/HCl uçurulmuştur. Kalan kısım %4'lük fosforik asit ile seyreltilmiştir.

Proses aşamalarından alınan örneklerde ise ekstraksiyon uygulamadan analiz yapılmıştır. Her bir proses aşamasından 5'er mL örnek alınmış %4'lük fosforik asit ile hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. 4 °C'de 1 gün bekletilen örnekler filtre edilerek HPLC aygıtına direkt enjekte edilmiştir.

Analizde kullanılacak örnekler 0.45 µm'lik membran filtreden süzölmüş ve 20 µL filtrat HPLC aygıtına enjekte edilmiştir.

### **Kromatografi koşulları**

Çözücü A : %4 Fosforik Asit

Çözücü B : %100 Asetonitril

Akış hızı : 1.0 mL/dk

Dalgaboyu : 520 nm

Linear gradient akış :

Zaman (dk)	Çözücü A (%)	Çözücü B (%)
0	94	6
55	80	20
57	30	70
60	5	95
60.1	94	6
70	94	6

Kolon : Ters faz C<sub>18</sub> kolon (250 x 4.6 mm, 5µm)

Sıcaklık : 30 °C

Analiz süresi : 72 dk

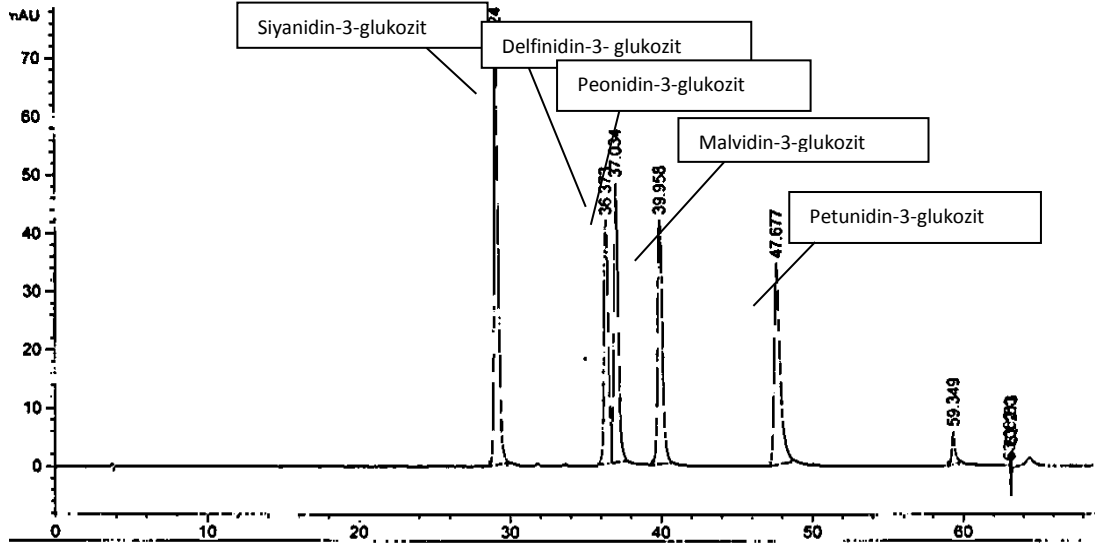
### **Tanımlama ve hesaplama**

Elde edilen kromatogramlar Agilent Chemstation yazılım programı ile değerlendirilmiştir.

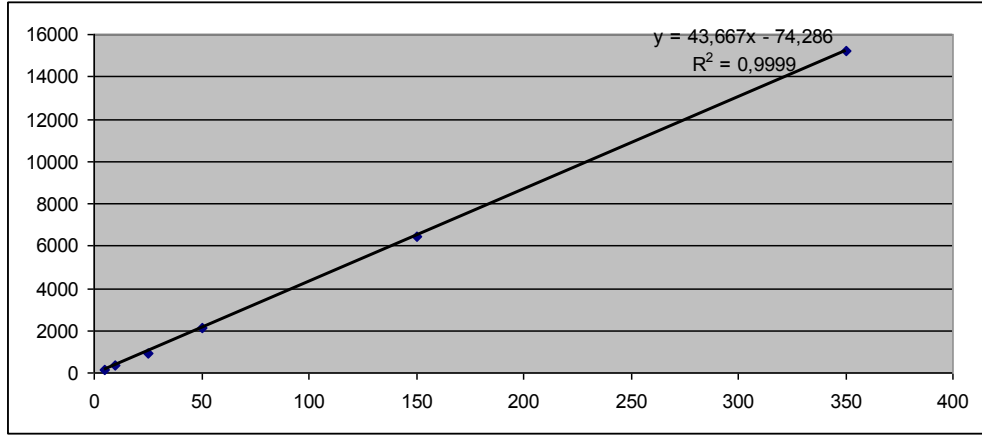
Çizelge 3.2 Üzüm suyunda bulunan başlıca antosiyaninlerin HPLC kromatogramında geliş süreleri

Antosiyanin standardı	Geliş süresi (dakika)
Siyanidin-3-glukozit	29.82
Delfinidin-3-glukozit	37.18
Peonidin-3-glukozit	37.77
Malvidin-3-glukozit	40.68
Petunidin-3-glukozit	48.35

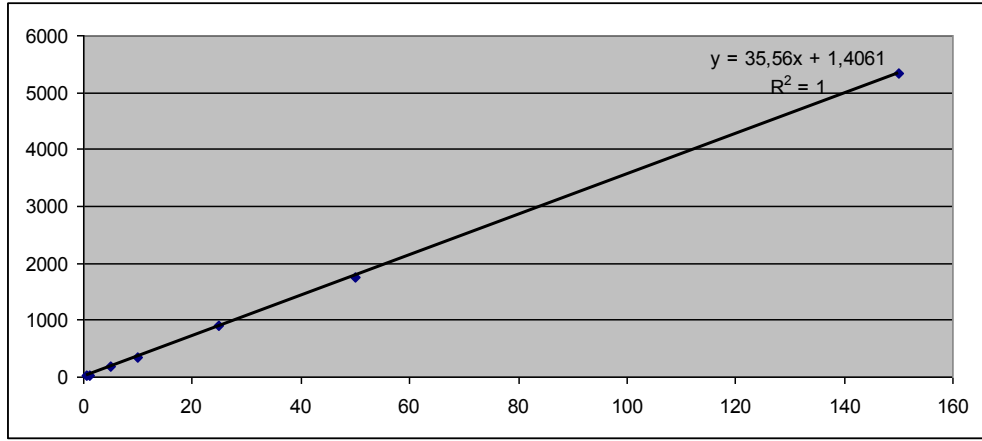
Kromatogramlarda saptanan başlıca pikler, her bir antosiyanin standart maddesinin geliş zamanı ile karşılaştırılarak tanımlanmıştır. Antosiyanin miktar hesaplamaları ise standart madde kurvelerinden elde edilen denklemlerden kantitatif olarak yapılmıştır.



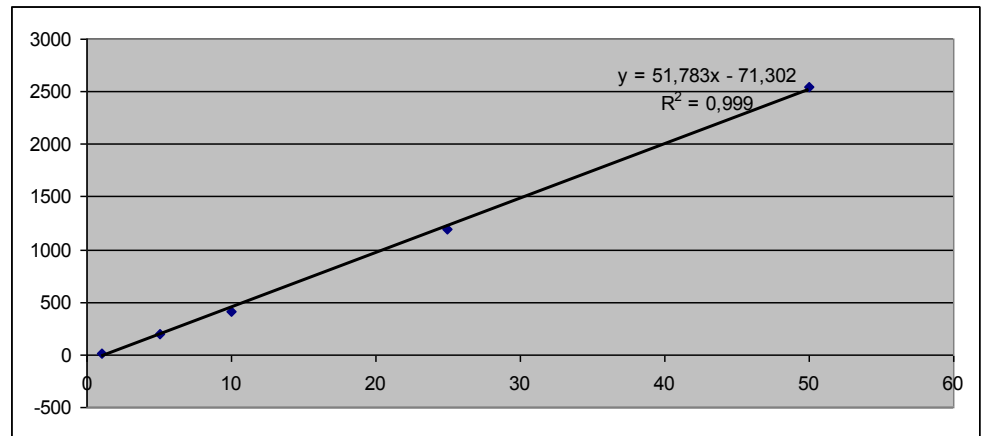
Şekil 3.3 Antosiyanin standart maddelerinin HPLC kromatogramı



Şekil 3.4 Malvidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart eğri

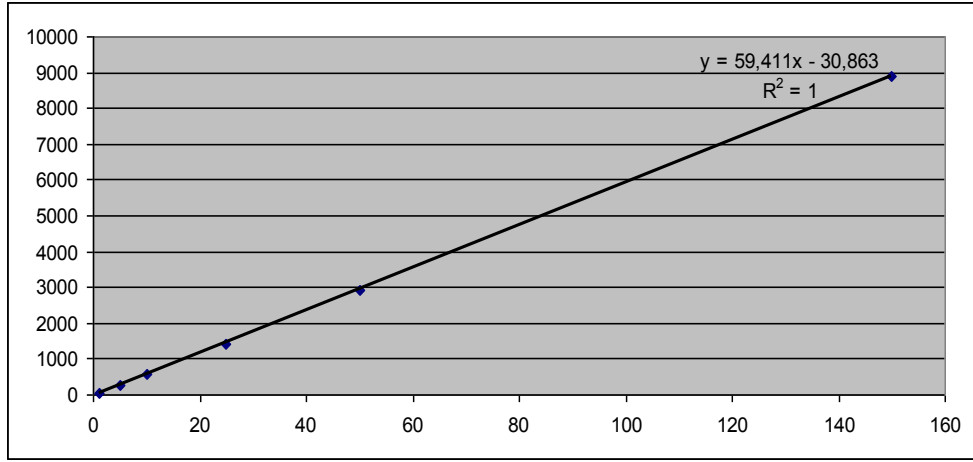


Şekil 3.5 Peonidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart eğri

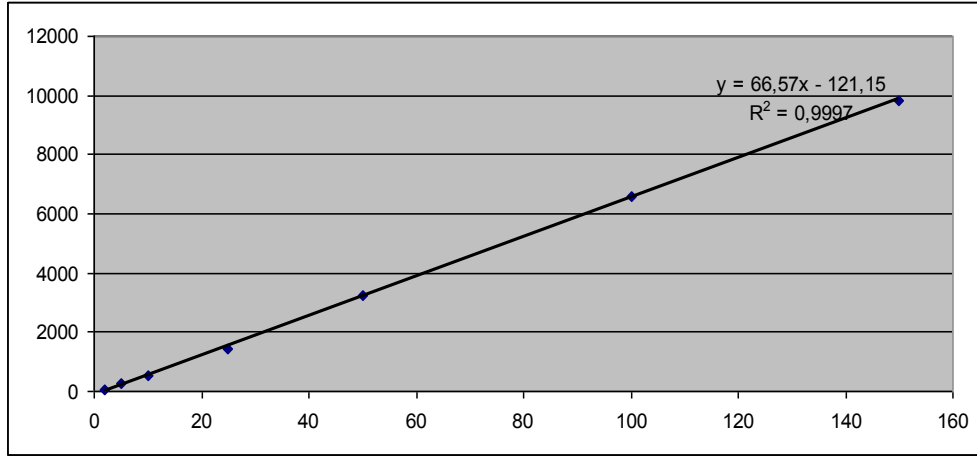


Şekil 3.6 Delfinidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart eğri





Şekil 3.7 Siyanidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart eğri



Şekil 3.8 Petunidin-3-glukozit antosiyaninine ait standart eğri

### 3.4.10 İstatistiksel değerlendirme

Üzüm suyunun analitik özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler MINITAB programı ile hesaplanmıştır. Proses basamaklarına göre bileşim değişimi faktöriyel düzende tekrarlanan ölçümlü varyans analizi tekniği uygulanarak SPSS 20 paket programı ile değerlendirilmiştir. Farklı grupların belirlenmesinde DUNCAN çoklu karşılaştırma yöntemi kullanılmıştır. DUNCAN testi için Mstat-c paket programı kullanılmıştır (Kesici ve Kocabaş 2007). DUNCAN testi sonuçları ortalamaların yanında harfli gösterim şeklinde ifade edilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 Üzüm Çeşitlerinin Genel Özellikleri ve Antosiyanin Profili

#### 4.1.1 Üzüm çeşitlerinin genel özellikleri

Bu amaçla üzüm çeşitlerinde briks derecesi, pH değeri, titrasyon asitliği analizleri yapılmıştır. Ayrıca her bir çeşiti için laboratuvar ölçeğinde meyve suyu verimi hesaplanmıştır. 2012 ve 2013 yılı üzüm çeşitlerine ait bulgular sırasıyla çizelge 4.1 - 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Üzüm çeşitlerinin genel özellikleri (2012)

Üzüm Çeşidi	Briks Derecesi	pH Değeri	Titrasyon Asitliği (%) <sup>*</sup>	Briks/Asit Oranı	Meyve Suyu Verimi (%)
Kalecik Karası	23.20	3.73	0.65	35.69	74.82
Cabernet Sauvignon	22.07	3.81	0.51	43.27	77.42
Syrah	25.82	3.70	0.72	35.86	66.85
Alicante	25.70	4.15	0.45	57.11	51.83
Papazkarası	15.37	3.42	0.76	20.22	80.21
Isabella	16.41	3.30	0.95	17.27	74.04
Horozkarası	20.71	4.10	0.33	62.76	75.73
Köhnü	25.07	3.75	0.55	45.58	77.68
Öküzgözü	21.53	3.50	0.61	35.30	77.35
Boğazkere	25.20	3.92	0.47	53.62	71.72
Merlot	23.71	3.78	0.56	42.34	63.68
Cimin	18.04	3.82	0.49	36.82	74.37

\* tartarik asit cinsinden

2012 yılı üzüm çeşitlerinden (Çizelge 4.1) briks derecesi en yüksek çeşit 25.82 ile Syrah'dır ve bunu 25.70 briks derecesi ile Alicante, 25.20 briks derecesi ile Boğazkere izlemektedir. Briks derecesi en düşük çeşitler ise Papazkarası (15.37), Isabella (16.41) ve Cimin (18.04)'dir. Titrasyon asitliği en yüksek üzüm çeşidi ise %0.95 ile Isabella'dır. Bunu Papazkarası (%0.76) ve Syrah (%0.72) çeşitleri izlemektedir. Titrasyon asitliği en düşük çeşitler ise Horozkarası (%0.33), Alicante (%0.45) ve Boğazkere (%0.47) dir.

Meyve suyuna uygunluk açısından briks/asit oranı önemli bir kriterdir ve briks/asit oranı düşük olan çeşitler amaca daha uygundur. Çizelge 4.1'deki verilere göre briks/asit oranı en düşük üzüm çeşitleri sırası ile Isabella (17.27), Papazkarası (20.22), Öküzgözü (35.30) ve Kalecik Karası (35.69)'dir.

Çizelge 4.2 Üzüm çeşitlerinin genel özellikleri (2013)

Üzüm Çeşidi	Briks Derecesi	pH Değeri	Titrasyon Asitliği (%) *	Briks/Asit Oranı	Meyve Suyu Verimi (%)
Kalecik Karası	20.01	3.22	0.58	34.50	85.15
Cabernet Sauvignon	22.00	3.03	0.52	42.31	73.48
Syrah	22.79	2.99	0.59	38.63	66.84
Alicante	22.17	3.02	0.40	55.43	70.34
Papazkarası	15.19	3.11	0.68	22.34	70.31
Isabella	10.23	2.98	0.75	13.64	79.58
Horozkarası	18.92	3.76	0.44	43.00	79.01
Köhnü	19.08	3.07	0.48	39.75	80.67
Öküzgözü	22.08	3.16	0.58	38.07	78.88
Boğazkere	21.71	3.19	0.40	54.28	75.52
Merlot	21.98	3.33	0.49	44.86	68.79
Cimin	14.71	3.02	0.40	36.78	77.21

\*tartarik asit cinsinden

2013 yılı üzüm çeşitlerinden (Çizelge 4.2) briks derecesi en yüksek üzüm çeşit 22.79 ile Syrah'dır ve bunu 22.17 briks derecesi ile Alicante ve 22.08 briks derecesi ile Öküzgözü izlemektedir. Briks derecesi en düşük çeşitler ise Isabella (10.23),

Papazkarası (15.19), ve Cimin (14.71)'dir. Titrasyon asitliği en yüksek üzüm çeşidi ise %0.75 ile Isabella'dır. Bunu Papazkarası (%0.68) ve Syrah (%0.59) çeşitleri izlemektedir. Titrasyon asitliği en düşük çeşitler ise Alicante (%0.40), Boğazkere (%0.40) ve Cimin (%0.40) dir. Çizelge 4.2'deki verilere göre briks/asit oranı en düşük üzüm çeşitleri sırası ile Isabella (13.64), Papazkarası (22.34) ve Kalecik Karası (34.50)'dir.

Üzüm çeşitleri hakkında genel bir fikir edinmek için çizelge 4.1 - 4.2'deki bulgulardan hesaplanan tanımlayıcı değerler sırasıyla çizelge 4.3 -4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Üzüm çeşitlerinin genel özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler (2012)

Analitik Özellik	Min.	Max.	$X \pm S_x$	CV%	%99 Güven Aralığı
Briks derecesi	15.37	25.82	21.90±1.05	16.58	19.60-24.21
pH değeri	3.30	4.15	3.75±0.07	6.72	3.52-3.97
Titrasyon Asitliği (%)	0.33	0.95	0.59±0.05	28.10	0.44-0.74
Briks/Asit oranı	17.27	62.76	40.49±3.91	33.44	31.88-49.09
M. Suyu Verimi (%)	51.83	80.21	72.14±2.29	10.99	65.03-79.25

Çizelge 4.4 Üzüm çeşitlerinin genel özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler (2013)

Analitik Özellik	Min.	Max.	$X \pm S_x$	CV%	%99 Güven Aralığı
Briks derecesi	10.23	22.79	19.24±1.13	20.39	15.72-22.76
pH değeri	2.98	3.76	3.16±0.06	6.90	2.96-3.35
Titrasyon Asitliği (%)	0.40	0.75	0.53±0.03	21.63	0.42-0.63
Briks/Asit oranı	13.64	55.43	38.63±3.38	30.33	28.13-49.14
M. Suyu Verimi (%)	66.84	85.15	75.48±1.61	7.37	70.49-80.47

Bulgulara göre (Çizelge 4.3) 2012 yılı üzüm örneklerinin briks derecesi 15.37-25.82, pH değeri 3.30-4.15, titrasyon asitliği %0.33-0.95, briks/asit oranı 17.27-62.76 ve meyve suyu verimi ise çeşide göre %51.83-80.21 arasındadır. 2013 yılı üzüm örneklerinin (Çizelge 4.4) briks derecesi ise 10.23-22.79, pH değeri 2.98-3.76, titrasyon asitliği 0.40-0.75, briks/asit oranı 13.64-55.43 ve meyve suyu verimi çeşide göre 66.84-85.15 arasında değişmektedir.

#### 4.1.2 Üzüm çeşitlerinin antosiyanin profili

Üzüm çeşitlerinde antosiyanin profilini ortaya koymak için Cy-3-glu, Dp-3-glu, Pn-3-glu, Mv-3-glu ve Pt-3-glu miktarı HPLC yöntemi ile belirlenmiş ve 15.9 briks üzerinden (Anonymous 1990) hesaplanan analiz sonuçları 2012 ve 2013 yılı için sırasıyla çizelge 4.5 - 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Farklı üzüm çeşitlerinin antosiyanin dağılımı (mg/kg)\* (2012)

Üzüm Çeşidi	Siyanidin-3-glukozit	Delfinidin-3-glukozit	Peonidin-3-glukozit	Malvidin-3-glukozit	Petunidin-3-glukozit
Kalecik Karası	-	-	9.96	67.17	-
Cabernet Sauvignon	-	-	15.27	241.41	-
Syrah	7.83	5.36	89.08	293.33	-
Alicante	3.84	-	26.18	50.06	-
Papazkarası	-	-	13.16	206.39	-
Isabella	11.35	-	71.49	438.17	-
Horozkarası	3.74	-	15.31	98.43	-
Köhnü	34.11	5.60	88.19	219.51	-
Öküzgözü	16.30	9.12	40.84	563.11	11.04
Boğazkere	3.33	-	6.67	92.68	-
Merlot	18.22	-	82.30	71.00	-
Cimin	20.48	-	41.88	241.95	-
Min.	3.33	5.36	6.67	50.06	-
Max.	34.11	9.12	89.08	563.11	-
Ort.	13.24±3.4	6.69±1.22	41.69±9.38	215.30±45.81	-

\* Hesaplamalar 15.9 briks değerine göre yapılmıştır.

2012 yılı üzüm çeşitlerinde (Çizelge 4.5) en fazla bulunan antosiyanin ortalama 215.30±45.81 mg/kg ile malvidin-3-glukozittir. Bunu ortalama 41.69±9.38 mg/kg ve 13.24±3.4 mg/kg ile sırasıyla peonidin-3-glukozit ve siyanidin-3-glukozit izlemektedir.

Çeşitlerin antosiyanin miktarı birbirinden oldukça farklıdır. Malvidin-3-glukozit miktarı en yüksek çeşitler Öküzgözü, Isabella ve Syrah (sırası ile 563.11, 438.17 ve 293.33 mg/kg), en düşük çeşitler ise Merlot, Kalecik Karası ve Alicante (sırası ile 71.00, 67.17

ve 50.06 mg/kg)'dır. Peonidin-3-glukozit miktarı ise Syrah, Köhnü ve Merlot'ta yüksek iken (sırası ile 89.08, 88.19 ve 82.30 mg/kg), Papazkarası, Kalecik Karası ve Boğazkere'de (sırası ile 13.16, 9.96 ve 6.67 mg/kg) oldukça düşüktür. Delfinidin-3-glukozit Syrah, Köhnü ve Öküzgözü çeşitlerinde sırası ile 5.36, 5.60 ve 9.12 mg/kg düzeyinde bulunurken diğer çeşitlerde saptanamamıştır. Petunidin-3-glukozit ise 11.04 mg/kg düzeyinde yalnızca Öküzgözü çeşidinde bulunmuştur.

Çizelge 4.6 Farklı üzüm çeşitlerinin antosiyanin dağılımı (mg/kg)\* (2013)

Üzüm Çeşidi	Siyanidin-3-glukozit	Delfinidin-3-glukozit	Peonidin-3-glukozit	Malvidin-3-glukozit	Petunidin-3-glukozit
Kalecik Karası	7.87	7.40	42.04	169.35	-
Cabernet Sauvignon	5.24	13.32	10.62	142.19	-
Syrah	10.61	15.85	82.19	471.08	-
Alicante	10.84	-	130.25	301.53	-
Papazkarası	-	-	5.21	97.64	-
Isabella	13.16	-	32.87	264.80	-
Horozkarası	12.62	20.61	17.56	88.67	26.53
Köhnü	17.08	-	67.20	180.64	-
Öküzgözü	14.39	16.91	24.12	402.82	-
Boğazkere	9.57	-	19.83	170.75	-
Merlot	7.91	-	17.54	135.92	-
Cimin	19.62	-	19.50	239.46	-
Min.	5.24	7.40	5.21	88.67	-
Max.	19.62	20.61	130.25	471.08	-
Ort.	11.72±1.28	14.82±2.19	39.10±10.60	222.10±34.50	-

\* Hesaplamalar 15.9 briks değerine göre yapılmıştır.

2013 yılı üzüm çeşitlerinde de (Çizelge 4.6) en fazla bulunan antosiyanin ortalama 222.10±34.50 mg/kg ile malvidin-3-glukozittir. Bunu ortalama 39.10±10.60 mg/kg ve 14.82±2.19 mg/kg ile sırasıyla peonidin-3-glukozit ve delfinidin-3-glukozit izlemektedir. Malvidin-3-glukozit miktarı en yüksek çeşitler Syrah, Öküzgözü ve Alicante (sırası ile 471.08, 402.82 ve 301.53 mg/kg), en düşük çeşitler ise Horozkarası, Papazkarası ve Merlot (sırası ile 88.67, 97.64 ve 135.92 mg/kg)'dur. Peonidin-3-glukozit miktarı ise Alicante, Syrah ve Köhnü'de yüksek iken (sırası ile 130.25, 82.19

ve 67.20 mg/kg), Papazkarası, Cabernet Sauvignon, Kalecik Karası ve Merlot'da (sırası ile 5.21, 10.62 ve 17.54 mg/kg) düşüktür.

## 4.2 Üzüm Suyunun Genel Özellikleri Ve Antosiyanin Profili

### 4.2.1 Üzüm suyunun genel özellikleri

Bu amaçla üzüm suyu örneklerinde briks derecesi, pH değeri, titrasyon asitliği, renk değerleri, toplam monomerik antosiyanin, degradasyon indeksi, esmerleşme indeksi ve antioksidan kapasite analizleri yapılmıştır. Bunlardan briks derecesi, pH değeri, titrasyon asitliği ve briks/asit oranına ilişkin 2012 ve 2013 yılı üzüm suyu örneklerine ait analiz bulguları sırasıyla Çizelge 4.7 - 4.8'de verilmiştir. Ayrıca bu verilerden hesaplanan tanımlayıcı değerler ise sırasıyla çizelge 4.9 -4.10'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Üzüm suyu örneklerinin genel özellikleri (2012)

Üzüm Çeşidi	Briks Derecesi	pH Değeri	Titrasyon Asitliği (%) <sup>*</sup>	Briks/Asit Oranı
Kalecik Karası	23.47	3.71	0.68	34.51
Cabernet Sauvignon	23.20	3.81	0.50	46.40
Syrah	28.20	3.69	0.70	40.29
Alicante	31.13	4.13	0.48	64.85
Papazkarası	18.41	3.44	0.76	24.22
Isabella	18.66	3.33	0.99	18.85
Horozkarası	22.17	4.13	0.34	65.21
Köhnü	27.78	3.73	0.55	50.51
Öküzgözü	23.55	3.47	0.59	39.92
Boğazkere	27.64	3.92	0.49	56.41
Merlot	27.45	3.77	0.56	49.02
Cimin	19.86	3.79	0.48	41.38

<sup>\*</sup>tartarik asit cinsinden

Çizelge 4.8 Üzüm suyu örneklerinin genel özellikleri (2013)

Üzüm Çeşidi	Briks Derecesi	pH Değeri	Titrasyon Asitliği (%) <sup>*</sup>	Briks/Asit Oranı
Kalecik Karası	22.22	3.52	0.63	35.27
Cabernet Sauvignon	24.36	3.95	0.55	44.29
Syrah	24.26	3.11	0.61	39.77
Alicante	22.83	3.41	0.41	55.68
Papazkarası	16.18	3.40	0.72	22.47
Isabella	11.10	3.15	0.78	14.23
Horozkarası	20.85	3.99	0.47	44.36
Köhnü	20.70	3.21	0.50	41.40
Öküzgözü	23.62	3.46	0.60	39.37
Boğazkere	22.58	3.33	0.41	55.07
Merlot	26.91	3.67	0.51	52.76
Cimin	15.94	3.35	0.42	37.95

\* tartarik asit cinsinden

Üzüm ve üzüm suyu örnekleri verileri karşılaştırıldığında üzüm suyu örneklerinin briks derecesinin üzüm örneklerine göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bunun nedeni özellikle mayşe ısıtma sırasında buharlaşma nedeniyle ortaya çıkan su kaybıdır. Bunun gibi titrasyona asitliği miktarları da elde edildikleri üzüme göre daha yüksektir. Briks/asit oranı açısından bakıldığında en düşük değerlerin üzüm çeşitlerinde olduğu gibi Isabella, Papazkarası ve Kalecik Karası çeşitlerinden elde edilen örneklere ait olduğu görülmektedir.



Çizelge 4.9 Üzüm suyu örneklerinin genel özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler (2012)

Analitik Özellik	Min.	Max.	$X \pm S_x$	CV%	%99 Güven Aralığı
Briks derecesi	18.41	31.13	24.29 $\pm$ 1.20	17.03	20.58-28.00
pH derecesi	3.33	4.13	3.74 $\pm$ 0.07	6.64	3.52-3.97
Titrasyon Asitliği (%)	0.34	0.99	0.59 $\pm$ 0.05	28.58	0.44-0.75
Briks/asit oranı	18.90	65.20	44.30 $\pm$ 4.13	18.90	31.45-57.16

Çizelge 4.10 Üzüm suyu örneklerinin genel özelliklerine ilişkin tanımlayıcı değerler (2013)

Analitik Özellik	Min.	Max.	$X \pm S_x$	CV%	%99 Güven Aralığı
Briks derecesi	11.10	26.91	20.96 $\pm$ 1.29	21.24	16.97-24.95
pH derecesi	3.11	3.99	3.46 $\pm$ 0.08	8.19	3.21-3.72
Titrasyon Asitliği (%)	0.41	0.78	0.55 $\pm$ 0.04	21.96	0.44-0.66
Briks/asit oranı	14.23	55.68	40.22 $\pm$ 3.56	30.66	29.16-51.28

Çizelge 4.9 - 4.10'daki veriler 2012 ve 2013 yılı üzüm suyu örnekleri hakkında genel bir fikir vermektedir. Buna göre 2012 üzüm suyu örneklerinin briks derecesi 18.41-31.13, pH değeri 3.33-4.13, titrasyon asitliği % 0.34-0.99 ve briks/asit oranı 18.90-65.20 arasında, 2013 yılı üzüm suyu örneklerinin briks derecesi 11.10-26.91, pH değeri 3.11-3.99, titrasyon asitliği %0.41-0.78 ve briks/asit oranı 14.23-55.68 arasında değişmektedir.

2012 ve 2013 yılı üzüm suyu örneklerinin renk değerleri L, a, b ve renkle ilişkili olduğu için esmerleşme indeksi sırasıyla çizelge 4.11 - 4.12'de verilmiştir. Ayrıca bu verilere ilişkin tanımlayıcı değerler sırası ile çizelge 4.13 - 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Üzüm suyu örneklerinin renk değerleri (2012)

Çeşit	L	a	b	a/b	Esmerleşme indeksi (Eİ)
Kalecik Karası	28.39	+8.58	+1.21	7.09	1.43
Cabernet Sauvignon	28.57	+8.54	+1.20	7.12	2.17
Syrah	23.62	+7.53	+0.93	8.10	2.61
Alicante	22.74	+4.40	+0.15	29.33	1.23
Papazkarası	31.14	+9.37	+1.50	6.25	0.79
Isabella	25.94	+9.43	+1.40	6.74	0.97
Horozkarası	23.50	+4.82	+0.11	43.82	1.02
Köhnü	27.45	+6.96	+0.96	7.25	1.28
Öküzgözü	27.73	+7.01	+1.27	5.52	1.51
Merlot	23.85	+7.25	+0.48	15.10	1.38
Boğazkere	24.43	+6.76	+0.29	23.31	1.50
Cimin	23.76	+6.84	+0.86	7.95	1.60

Çizelge 4.12 Üzüm suyu örneklerinin renk değerleri (2013)

Çeşit	L	a	b	a/b	Esmerleşme indeksi (Eİ)
Kalecik Karası	22.09	2.39	1.30	1.84	2.03
Cabernet Sauvignon	22.80	3.32	1.49	2.23	1.78
Syrah	22.24	2.56	1.07	2.39	1.35
Alicante	22.37	2.15	0.12	17.92	1.62
Papazkarası	24.40	3.06	1.78	1.72	1.05
Isabella	25.07	5.55	1.38	4.02	1.03
Horozkarası	25.85	5.39	0.16	33.69	0.88
Köhnü	22.93	3.56	1.43	2.49	1.06
Öküzgözü	25.16	6.97	2.03	3.43	1.38
Merlot	22.45	3.40	0.24	14.17	1.70
Boğazkere	22.99	4.01	0.62	6.47	1.17
Cimin	24.32	4.49	1.66	2.70	1.08

Siyah üzüm suyunun başat renk tonu kırmızıdır ve sarı tonun daha az olması istenir. Dolayısıyla renk kalitesi açısından a/b değeri oldukça önemlidir. Bu açıdan 2012 yılı üzüm suyu örnekleri incelediğinde (Çizelge 4.11) en yüksek a/b değerlerinin Horozkarası (43.82), Alicante (29.30), Boğazkere (23.31) ve Merlot (15.10) çeşitlerinden elde edilen meyve suyu örneklerine ait olduğu görülmektedir. En düşük

a/b değerleri ise Öküzgözü (5.52), Papazkarası (6.25), Isabella (6.74), Kalecik Karası (7.09) ve Cabernet Sauvignon (7.12) çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu örneklerine aittir.

Meyve suyunda esmerleşme indeksinin düşük olması istenir. En düşük değerlerin Papazkarası (0.79), Isabella (0.97), Horozkarası (1.02) ve Alicante (1.23) çeşitlerine ait olduğu görülmektedir (Çizelge 4.11).

2013 yılı üzüm suyu örnekleri incelediğinde ise (Çizelge 4.12) en yüksek a/b değerlerinin Horozkarası (33.69), Alicante (17.92), Merlot (14.17) ve Boğazkere (6.47) çeşitlerinden elde edilen meyve suyu örneklerine ait olduğu görülmektedir. En düşük a/b değerleri ise Papazkarası (1.72), Kalecik Karası (1.84), Cabernet Sauvignon (2.23) ve Syrah (2.39) çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu örneklerine aittir. En düşük esmerleşme indeksi değerleri ise Horozkarası (0.88), Papazkarası (1.05), Köhnü (1.06) ve Cimin (1.08) çeşitlerinde belirlenmiştir.

Çizelge 4.13 Üzüm suyunun renk ölçümüne ilişkin tanımlayıcı değerler (2012)

Analitik Özellik	Min.	Max.	$X \pm S_x$	CV%	%99 Güven Aralığı
L	22.74	31.14	25.93±0.08	10.30	23.53-28.32
a	4.40	9.43	7.29±0.46	21.61	5.88-8.70
b	0.11	1.50	0.86±0.14	56.94	0.42-1.30
a/b	5.52	43.82	13.97±3.49	86.60	6.28-21.65
Esmerleşme İndeksi (Eİ)	0.79	2.61	1.46±0.15	34.77	1.00-1.91

Çizelge 4.14 Üzüm suyunun renk ölçümüne ilişkin tanımlayıcı değerler (2013)

Analitik Özellik	Min.	Max.	$X \pm S_x$	CV%	%99 Güven Aralığı
L	22.09	25.85	23.56±0.38	5.61	22.37-24.74
a	2.15	6.97	3.90±0.42	37.26	2.60-5.21
b	0.12	2.03	1.11±0.19	59.91	0.51-1.70
a/b	1.72	33.69	7.76±2.80	125.09	-0.94-16.45
Esmerleşme İndeksi (Eİ)	0.88	2.03	1.34±0.11	26.97	1.02-1.67

2012 yılı üzüm suyu örneklerinin renk ölçüm sonuçlarına ilişkin tanımlayıcı değerler, üzüm suyunda L değerinin 22.74-31.14, a değerinin 4.40-9.43, b değerinin 0.11-1.50 ve a/b oranının 5.52-43.82 arasında olduğunu göstermektedir. Esmerleşme indeksi ise 0.79-2.61 değerleri arasında değişmektedir (Çizelge 4.13).

2013 yılı üzüm suyu örneklerinin renk ölçüm sonuçlarına ilişkin tanımlayıcı değerler ise üzüm suyunda L değerinin 22.09-25.85, a değerinin 2.15-6.97, b değerinin 0.12-2.03 ve a/b oranının 1.72-33.69 arasında olduğunu göstermektedir. Esmerleşme indeksi ise 0.88-2.03 arasındadır (Çizelge 4.14).

2012 ve 2013 yılı üzüm suyu örneklerinin degradasyon indeksi, antioksidan aktivite ve toplam monomerik antosiyanin miktarı analiz sonuçları ise sırasıyla çizelge 4.15-4.16'da verilmiş, bulgulara ilişkin tanımlayıcı değerler ise çizelge 4.17 - 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.15 Üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin miktarı ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesi (2012)

Üzüm Çeşidi	Toplam monomerik antosiyanin (mg/L)	Degradasyon indeksi (%)	Antioksidan aktivite (TEAC mmol/L)
Kalecik Karası	75.58	38.04	4.56
Cabernet Sauvignon	299.34	32.66	12.68
Syrah	421.77	14.85	11.23
Alicante	104.15	34.83	10.90
Papazkarası	5.17	24.57	7.16
Isabella	37.24	33.17	4.77
Horozkarası	54.81	38.57	6.56
Köhnü	186.34	23.59	4.67
Öküzgözü	213.68	18.42	13.26
Boğazkere	148.23	32.64	16.44
Merlot	176.96	29.73	10.80
Cimin	247.17	34.18	7.10

Çizelge 4.16 Üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin miktarı ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesi (2013)

Üzüm Çeşidi	Toplam monomerik antosiyanin (mg/L)	Degradasyon indeksi (%)	Antioksidan aktivite (TEAC mmol/L)
Kalecik Karası	232.82	23.11	6.04
Cabernet Sauvignon	106.76	21.29	6.89
Syrah	182.05	16.21	9.90
Alicante	360.89	21.04	5.28
Papazkarası	57.32	21.12	14.14
Isabella	64.13	54.24	11.07
Horozkarası	44.35	37.87	7.95
Köhnü	117.78	18.77	8.77
Öküzgözü	402.44	27.42	9.78
Boğazkere	141.23	27.27	17.82
Merlot	114.34	17.33	5.07
Cimin	89.66	33.10	7.99

Çizelge 4.17 Üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesine ilişkin tanımlayıcı değerler (2012)

Analitik Özellik	Min.	Max.	$X \pm S_x$	CV%	%99 Güven Aralığı
Monomerik Antosiyanin (mg/L)	5.17	421.77	164.20±34.78	73.37	56.18-272.23
Degradasyon İndeksi (%)	14.85	38.57	29.60±2.19	25.67	22.79-36.42
Antioksidan Aktivite (TEAC mmol/L)	4.56	16.44	9.18±1.13	42.56	5.68-12.68

Çizelge 4.18 Üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesine ilişkin tanımlayıcı değerler (2013)

Analitik Özellik	Min.	Max.	$X \pm S_x$	CV%	%99 Güven Aralığı
Monomerik Antosiyanin (mg/L)	44.35	402.44	159.5±33.70	73.23	54.77-264.19
Degradasyon İndeksi (%)	16.21	54.24	26.56±3.13	40.78	16.85-36.28
Antioksidan Aktivite (TEAC mmol/L)	5.07	17.82	9.23±1.08	40.56	5.87-12.58

Görüldüğü gibi 2012 yılı üzüm suyu örneklerinde (Çizelge 4.17) çeşide bağlı olarak monomerik antosiyanin miktarı 5.17-421.77 mg/L, degradasyon indeksi %14.85-38.57 ve antioksidan aktivite ise 4.56- 16.44 TEAC mmol/L arasında değişmektedir. 2013 yılı üzüm suyu örneklerinde ise (Çizelge 4.18) çeşide bağlı olarak monomerik antosiyanin miktarı 44.40-402.40 mg/L, degradasyon indeksi %16.21-54.24 ve antioksidan aktivite ise 5.07-17.82 TEAC mmol/L arasında değişmektedir.

2012 yılı üzüm suyu örnekleri incelendiğinde monomerik antosiyanin miktarı en fazla olan çeşidin Syrah (421.77 mg/L) olduğu görülmektedir. Bunu 299.34 mg/L ile Cabernet Sauvignon ve 247.17 mg/L ile Cimin çeşidinden elde edilen üzüm suyu örnekleri izlemektedir. Buna karşılık Papazkarası, Isabella ve Horozkarası çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin miktarı (sırası ile 5.17 mg/L, 37.24 mg/L ve 54.81 mg/L) oldukça düşüktür. Degradasyon indeksi antosiyaninlerin stabilitesi ile ilişkili bir değerdir ve ne kadar düşükse antosiyaninler o kadar stabil demektir. Üzüm çeşitleri arasında bu açıdan çok önemli bir fark olmamakla birlikte Syrah ve Öküzgözü çeşitlerinden elde edilen örneklerde degradasyon indeksinin daha düşük olduğu (sırası ile %14.85 ve %18.42) dikkati çekmektedir (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15'deki bulgular, antioksidan kapasite açısından Boğazkere (16.44 TEAC mmol/L), Öküzgözü (13.26 TEAC mmol/L) ve Cabernet Sauvignon (12.68 TEAC mmol/L) çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu örneklerinin öne çıktığını göstermektedir. Antioksidan kapasitesi düşük çeşitler ise sırası ile Kalecik Karası (4.56 TEAC mmol/L), Köhnü (4.67 TEAC mmol/L) ve Isabella (4.77 TEAC mmol/L)'dır (Çizelge 4.15).

2013 yılı üzüm suyu örneklerinde ise monomerik antosiyanin miktarı en fazla olan çeşidin Öküzgözü (402.44 mg/L) olduğu görülmektedir. Bunu 360.89 mg/L ile Alicante ve 232.82 mg/L ile Kalecik Karası çeşidinden elde edilen üzüm suyu örnekleri izlemektedir. Buna karşılık Horozkarası, Papazkarası ve Isabella çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu örneklerinin monomerik antosiyanin miktarı (sırası ile 44.35 mg/L, 57.32 mg/L ve 64.13 mg/L) diğer çeşitlere göre düşük bulunmuştur. Degradasyon indeksi açısından ise Syrah ve Merlot çeşitlerinden elde edilen örneklerde degradasyon

indeksinin daha düşük olduğu (sırası ile %16.21 ve %17.33) görülmektedir (Çizelge 4.16).

2013 yılı üzüm suyu örneklerinde (Çizelge 4.16), antioksidan kapasite açısından Boğazkere (17.82 TEAC mmol/L), Papazkarası (14.14 TEAC mmol/L) ve Isabella (11.07 TEAC mmol/L) çeşitlerinin öne çıktığı görülmektedir. Antioksidan kapasitesi düşük çeşitler ise sırası ile Merlot (5.07 TEAC mmol/L), Alicante (5.28 TEAC mmol/L) ve Kalecik Karası (6.04 TEAC mmol/L)'dir (Çizelge 4.16).

#### 4.2.2 Üzüm suyunun antosiyanin profili

Üzüm suyu antosiyanin profili kapsamında Cy-3-glu, Dp-3-glu, Pn-3-glu, Mv-3-glu ve Pt-3-glu olmak üzere 5 farklı antosiyanin miktarı belirlenmiştir. Bulgular 2012 ve 2013 yılı örnekleri için sırasıyla çizelge 4.19-4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.19 Üzüm suyu örneklerinin antosiyanin dağılımı (mg/L)\* (2012)

Çeşit	Siyanidin-3-glukozit	Delfinidin-3-glukozit	Peonidin-3-glukozit	Malvidin-3-glukozit	Petunidin-3-glukozit
Kalecik Karası	-	-	9.05	65.19	-
Cabernet Sauvignon	-	-	16.01	208.32	-
Syrah	6.17	-	66.54	277.54	-
Alicante	3.02	-	30.05	45.16	-
Papazkarası	-	-	5.52	63.57	-
Isabella	3.86	-	4.48	21.77	-
Horozkarası	-	-	8.17	40.98	-
Köhnü	15.82	-	36.08	110.72	-
Öküzgözü	4.29	-	29.17	170.81	-
Boğazkere	5.10	-	3.05	96.28	-
Merlot	9.04	-	74.26	73.22	-
Cimin	16.94	-	25.15	196.27	-
Min.	3.02	-	3.05	21.77	-
Max.	16.94	-	74.26	277.54	-
Ort.	8.03±1.93	-	25.63±6.86	114.15±23.21	-

\* Hesaplamalar 15.9 briks değerine göre yapılmıştır.

Çizelge 4.20 Üzüm suyu örneklerinin antosiyanin dağılımı (mg/L)\* (2013)

Çeşit	Siyanidin-3-glukozit	Delfinidin-3-glukozit	Peonidin-3-glukozit	Malvidin-3-glukozit	Petunidin-3-glukozit
Kalecik Karası	7.13	-	42.76	117.91	-
Cabernet Sauvignon	1.77	-	10.13	115.50	-
Syrah	3.37	-	44.69	135.44	-
Alicante	3.13	-	118.23	202.42	-
Papazkarası	-	-	4.40	53.85	-
Isabella	2.15	-	19.47	138.53	-
Horozkarası	2.52	-	8.98	38.47	-
Köhnü	12.82	-	44.37	154.95	-
Öküzgözü	6.72	-	44.23	212.32	-
Boğazkere	4.89	-	12.70	102.91	-
Merlot	3.85	-	30.50	107.98	-
Cimin	8.04	-	17.63	113.94	-
Min.	1.77	-	4.40	38.50	-
Max.	12.82	-	118.23	212.30	-
Ort.	5.13±1.00	-	33.17±8.92	124.50±14.70	-

Bulgulara göre (Çizelge 4.19) 2012 yılı üzüm suyu örneklerinde baskın antosiyanin ortalama  $114.15 \pm 23.21$  mg/L ile malvidin-3-glukozit olarak belirlenmiştir. Bunu ortalama  $25.63 \pm 6.86$  mg/L ve  $8.03 \pm 1.93$  mg/L ile sırası ile peonidin-3-glukozit ve siyanidin-3-glukozit izlemektedir.

2013 yılı üzüm suyu örneklerinde de (Çizelge 4.20) baskın antosiyanin ortalama  $124.50 \pm 14.70$  mg/L ile malvidin-3-glukozit olarak belirlenmiştir ve bunu ortalama  $33.17 \pm 8.92$  mg/L ve  $5.13 \pm 1.00$  mg/L ile sırası ile peonidin-3-glukozit ve siyanidin-3-glukozit izlemektedir.

Delfinidin-3-glukozit ve petunidin-3-glukozit ise 2012 ve 2013 yılı üzüm suyu örneklerinin hiç birinde saptanamamıştır.



### **4.3 Üzüm Suyu Antosiyanin Miktarı ve Profilinin Konsantreye İşleme Sırasında Değişimi**

Antosiyanin profilinin, üzüm suyunun konsantreye işlenmesi sırasındaki proses basamaklarında olası değişimini belirlemek amacı ile Papazkarası, Öküzgözü ve Köhnü çeşidi üzümler seçilmiştir. Bu amaçla mayşeye uygulanan prosesler ise sırası ile mayşe enzimasyonu, presleme, durultma, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyondur (Şekil 3.1).

#### **4.3.1 Üzüm suyunda proses basamaklarına göre antosiyanin ve antioksidan kapasite değişimi**

Farklı proses basamaklarının üzüm suyunun antosiyanin miktarı üzerine etkisini belirlemek amacı ile 3 farklı üzüm çeşidinden (Papazkarası, Öküzgözü, Köhnü) elde edilen mayşeye (ezmeye) 2 farklı yılda (2012 ve 2013) enzimasyon, presleme, durultma, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyon işlemleri uygulanmıştır. Denemeler 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Her bir işlem basamağından sonra alınan örneklerde monomerik antosiyanin, degradasyon indeksi ve antioksidan kapasite analizi yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Konsantreye işleme sırasında üzüm suyunun monomerik antosiyanin miktarı ve degradasyon indeksi ile antioksidan kapasitesi (15.9 brikste mg/L olarak) (2012 ve 2013)

Toplam Monomerik Antosiyanin (mg/L)								
Yıl	Çeşit	Proses						
		Mayşe	Enzimasyon	Presleme	Durultma	Filtrasyon	Detartarizasyon	Evaporasyon
2012	Papazkarası	18.26±0.612Ac <sup>b</sup>	12.54±0.394ABc <sup>b</sup>	5.17±0.391ABC <sup>b</sup>	4.30±0.451ABb <sup>b</sup>	3.49±0.255ABb <sup>b</sup>	1.51±0.314Bb <sup>b</sup>	1.11±0.103Bb <sup>a</sup>
	Öküzgözü	242.2±16.100Aa <sup>b</sup>	227.8±12.600Ba <sup>b</sup>	213.68±7.760Ba <sup>b</sup>	109.52±6.030Ca <sup>b</sup>	93.36±2.700Da <sup>b</sup>	79.39±5.670DEa <sup>b</sup>	76.99±3.470Ea <sup>b</sup>
	Köhnü	216.28±7.420Ab <sup>b</sup>	206.27±9.960Ab <sup>b</sup>	186.3±15.900Bb <sup>a</sup>	96.21±4.030Ca <sup>a</sup>	83.88±5.190CDa <sup>a</sup>	80.20±4.140Da <sup>a</sup>	75.54±3.460Da <sup>a</sup>
2013	Papazkarası	103.55±3.820Ac <sup>a</sup>	67.62±1.200Bc <sup>a</sup>	57.32±1.210BCc <sup>a</sup>	43.96±1.440CDe <sup>a</sup>	31.78±1.070Dc <sup>a</sup>	30.95±1.160Dc <sup>a</sup>	15.23±1.160Ec <sup>a</sup>
	Öküzgözü	578.36±5.320Aa <sup>a</sup>	487.7±25.800Ba <sup>a</sup>	402.44±4.390Ca <sup>a</sup>	213.68±4.640Da <sup>a</sup>	127.20±2.140Ea <sup>a</sup>	125.56±2.510EFa <sup>a</sup>	111.85±2.320Fa <sup>a</sup>
	Köhnü	305.44±2.950Ab <sup>a</sup>	248.20±3.470Bb <sup>a</sup>	117.78±2.790Cb <sup>b</sup>	102.33±6.480Db <sup>a</sup>	96.29±1.510Db <sup>a</sup>	97.47±3.060Db <sup>a</sup>	55.32±5.240Eb <sup>b</sup>
Degradasyon İndeksi (%)								
		Mayşe	Enzimasyon	Presleme	Durultma	Filtrasyon	Detartarizasyon	Evaporasyon
2012	Papazkarası	4.42±0.784Da <sup>a</sup>	6.00±0.378Db <sup>a</sup>	24.57±1.460BCa <sup>a</sup>	16.58±0.853Cb <sup>a</sup>	27.32±3.040Ba <sup>a</sup>	30.17±0.535Ba <sup>a</sup>	35.56±1.330Ab <sup>b</sup>
	Öküzgözü	5.120±0.860Ea <sup>b</sup>	9.960±0.747Db <sup>b</sup>	18.420±0.829Ca <sup>b</sup>	17.66±2.070Cb <sup>b</sup>	27.51±1.640Ba <sup>a</sup>	31.94±2.780Ba <sup>b</sup>	39.55±3.200Aa <sup>b</sup>
	Köhnü	4.93±1.010Da <sup>a</sup>	19.13±0.557Ca <sup>a</sup>	23.59±1.540Da <sup>a</sup>	24.99±3.440Ba <sup>a</sup>	28.70±0.825ABa <sup>a</sup>	31.85±1.360Aa <sup>a</sup>	32.69±4.750Ab <sup>b</sup>
2013	Papazkarası	6.910±0.437Fb <sup>a</sup>	11.660±0.320Eb <sup>a</sup>	21.12±2.270CDab <sup>a</sup>	17.400±0.624Db <sup>a</sup>	23.38±1.480Cb <sup>a</sup>	34.28±3.740Bb <sup>a</sup>	45.22±4.290Ab <sup>a</sup>
	Öküzgözü	19.84±1.910Da <sup>a</sup>	22.23±3.880Da <sup>a</sup>	27.42±3.280Ca <sup>a</sup>	29.96±4.140Ca <sup>a</sup>	30.85±2.260Ca <sup>a</sup>	45.27±3.960Ba <sup>a</sup>	52.09±3.500Aa <sup>a</sup>
	Köhnü	4.180±0.395Eb <sup>a</sup>	7.50±1.330Eb <sup>b</sup>	18.77±1.660Db <sup>a</sup>	20.21±1.120Db <sup>a</sup>	26.67±1.220Cab <sup>a</sup>	32.85±1.530Bb <sup>a</sup>	40.67±3.520Ab <sup>a</sup>
Antioksidan Aktivite (TEAC mmol/L)								
		Mayşe	Enzimasyon	Presleme	Durultma	Filtrasyon	Detartarizasyon	Evaporasyon
2012	Papazkarası	12.83±1.040Aa <sup>b</sup>	9.85±0.916BCb <sup>b</sup>	10.10±0.420BCb <sup>b</sup>	9.79±1.070BCab <sup>a</sup>	11.12±1.570ABa <sup>a</sup>	8.06±0.616Ca <sup>a</sup>	5.15±0.515Da <sup>a</sup>
	Öküzgözü	14.450±0.935ABa <sup>a</sup>	16.22±1.240Aa <sup>a</sup>	13.29±1.270Ba <sup>a</sup>	10.510±0.590Ca <sup>a</sup>	6.140±0.742Db <sup>a</sup>	6.62±1.020Da <sup>a</sup>	5.250±0.430Da <sup>a</sup>
	Köhnü	8.91±1.070Ab <sup>b</sup>	8.43±1.110Ab <sup>a</sup>	4.93±0.729CDc <sup>b</sup>	7.56±0.495ABb <sup>a</sup>	5.06±0.405CDB <sup>a</sup>	6.32±0.911BCa <sup>a</sup>	5.21±0.419CDa <sup>a</sup>
2013	Papazkarası	17.74±2.270Aa <sup>a</sup>	14.11±1.000Ba <sup>a</sup>	14.14±1.540Ba <sup>a</sup>	7.460±0.506Cab <sup>a</sup>	7.220±0.616Ca <sup>b</sup>	4.500±0.680Db <sup>b</sup>	2.850±0.451Da <sup>a</sup>
	Öküzgözü	14.960±0.534Ab <sup>a</sup>	10.850±0.500Bb <sup>b</sup>	9.780±0.740Bb <sup>b</sup>	9.20±0.781BCa <sup>a</sup>	7.670±0.806Ca <sup>a</sup>	7.330±0.796Ca <sup>a</sup>	5.100±0.115Da <sup>a</sup>
	Köhnü	12.10±1.790Ac <sup>a</sup>	8.920±0.941Bb <sup>b</sup>	8.770±0.365Bb <sup>a</sup>	5.430±0.835Cb <sup>a</sup>	5.180±0.780CDa <sup>a</sup>	5.020±0.358CDab <sup>a</sup>	3.130±0.442Da <sup>a</sup>

Aynı satırdaki büyük harfler aynı yıl x çeşit alt gruplarında prosesler arasındaki farkı göstermektedir.

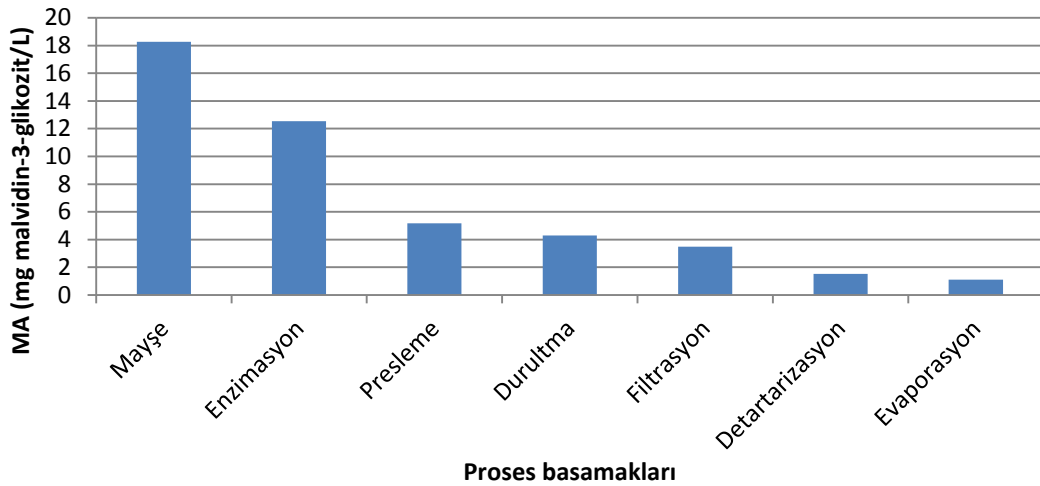
Aynı sütundaki küçük harfler aynı yıl x proses alt gruplarında çeşitler arasındaki farkı göstermektedir.

Aynı sütundaki üst simgeler aynı çeşit x proses alt gruplarında yıllar arasındaki farkı göstermektedir.

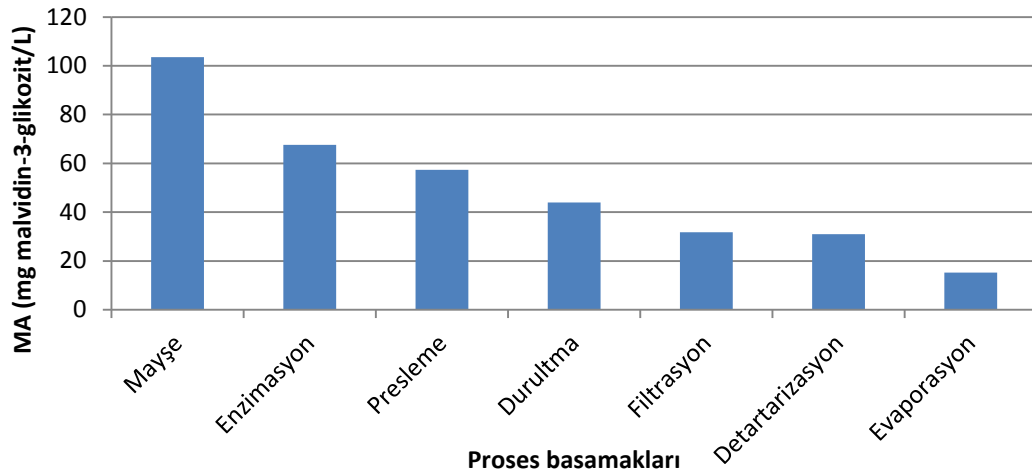
Çizelge 4.21’de görüldüğü gibi mayşenin konsantreye işlenmesi sırasında monomerik antosiyanin miktarı ve antioksidan kapasite azalırken degradasyon indeksi artmaktadır. Bu değişim, her 3 üzüm çeşidi ve her 3 bileşen için geçerlidir. Ancak, bazı proses basamaklarındaki değişimler istatistik olarak önemli iken bazıları önemli değildir.

#### 4.3.1.1 Monomerik antosiyanin (MA) miktarınının değişimi

Papazkarası üzüm çeşidi ile gerçekleştirilen 2012 denemesinde, mayşede 18.26 mg/L olan MA miktarı evaporasyondan sonra (konsantrede) 1.11 mg/L’ye düşmüştür (Şekil 4.1). 2013 denemesinde ise mayşenin başlangıçtaki MA miktarı 103.55 mg/L iken konsantrede 15.23 mg/L’ye azalmıştır (Şekil 4.2). Buna göre; konsantreye işleme sırasında mayşedeki MA miktarında 2012 denemesinde %94, 2013 denemesinde ise %86 oranında azalma olmuştur. 2012 yılında, bir önceki işleme göre istatistik açıdan önemli tek azalmanın ( $p<0.01$ ) detartarizasyon işleminde olduğu görülmektedir. Buna karşılık 2013 yılında, bir önceki proses basamağına göre enzimasyon ve evaporasyondaki azalmalar istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) bulunmuştur. Bu iki yıl arasındaki farkın nedeni; 2013 yılında mayşedeki MA miktarının oldukça yüksek olması ve proseslerdeki azalmaların daha açık görülmesi olabilir.

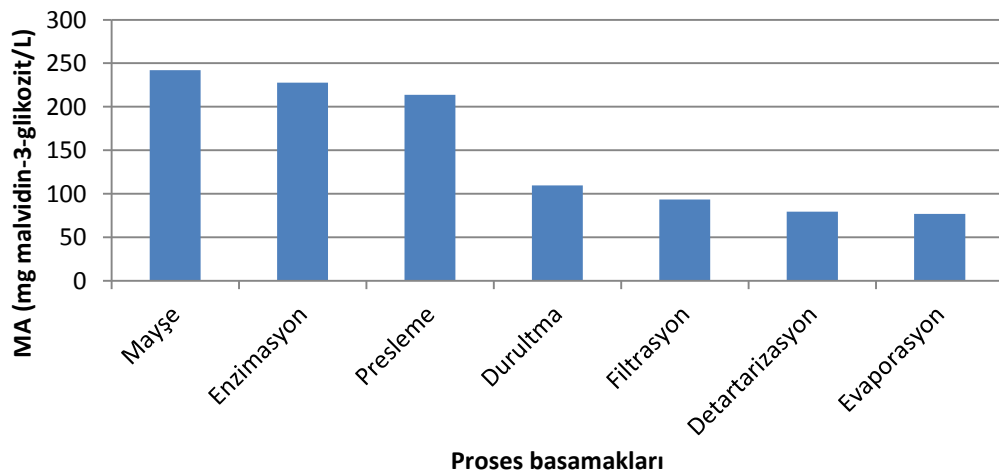


Şekil 4.1 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2012)

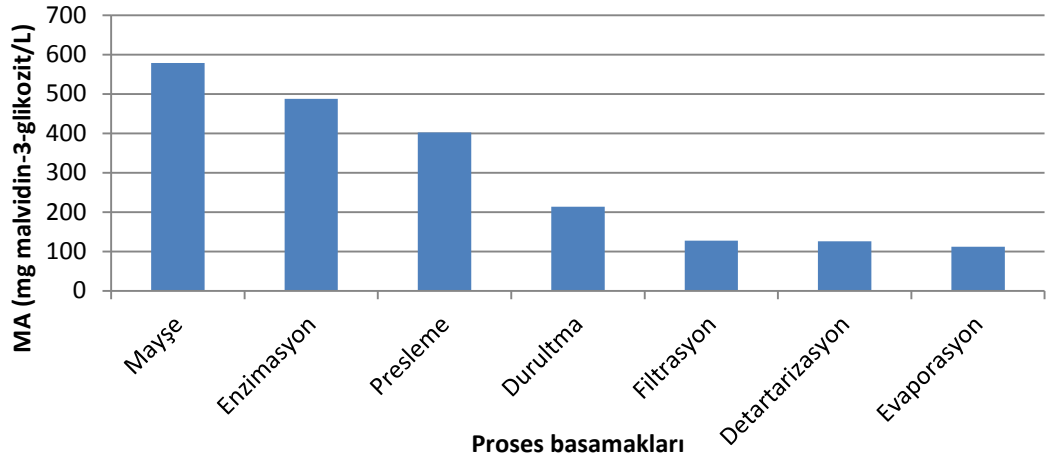


Şekil 4.2 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2013)

Öküzgözü ile yapılan 2012 yılı denemesinde, mayşeden evaporasyona MA miktarı 242.20 mg/L'den 76.79 mg/L'ye (Şekil 4.3), 2013 denemesinde ise 578.36 mg/L'den 111.85 mg/L'ye (Şekil 4.4) azalmıştır. Mayşeye göre evaporasyon sonrası MA azalması 2012 yılında %68, 2013 yılında ise %81'dir. 2012 yılında; bir önceki işlem basamağına göre enzimasyon, durultma ve filtrasyondaki MA azalmaları istatistik olarak önemlidir ( $p < 0.01$ ). 2013 yılında ise, istatistik açıdan önemli ( $p < 0.01$ ) azalmaların enzimasyon, presleme, durultma ve filtrasyon proseslerinde ortaya çıktığı görülmektedir.

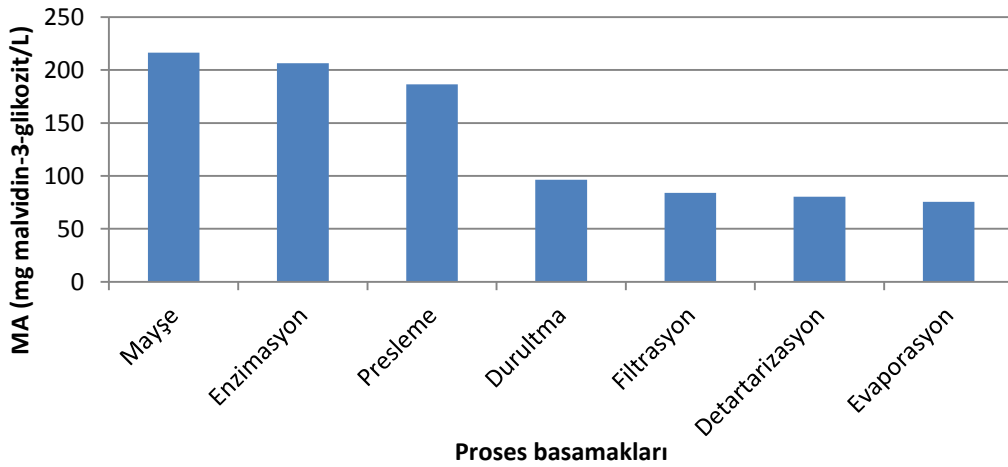


Şekil 4.3 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2012)

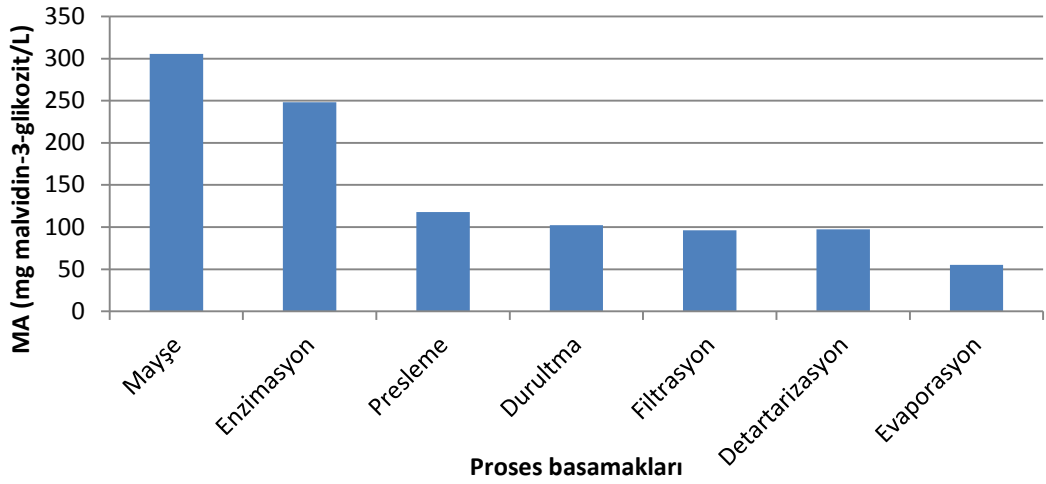


Şekil 4.4 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2013)

Köhnü üzüm çeşidi ile gerçekleştirilen 2012 denemesinde mayşedeki MA miktarı 216.28 mg/L'dir ve evaporasyon sonrasında 75.54 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 4.5). 2013 yılı denemesinde ise mayşedeki MA miktarı 305.44 mg/L'dir ve evaporasyondan sonra 55.32 mg/L'ye azalmıştır (Şekil 4.6). Proses boyunca MA azalması 2012 yılında %65, 2013 yılında ise %82'dir. Bir önceki basamağa göre istatistik olarak önemli azalmaların ( $p < 0.01$ ) 2012 yılında presleme ve durultma, 2013 yılında ise enzimasyon, presleme, durultma ve evaporasyon işlemlerinde ortaya çıktığı görülmektedir. Presleme ve durultma basamağındaki azalmaların her iki yılda da önemli olduğu dikkati çekmektedir.



Şekil 4.5 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2012)



Şekil 4.6 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyunun monomerik antosiyanin (MA) miktarındaki değişim (2013)

Denemelerin tümü birlikte değerlendirildiğinde; istatistik olarak önemli ( $p < 0.01$ ) MA azalma sıklığı açısından ilk sırayı enzimasyon ve durultma prosesleri almaktadır. Enzimasyondaki azalma, esas olarak mayşenin  $60^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılması ve enzimasyon için  $50^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dakika bekletilmesinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Durultma sırasındaki azalmanın nedeni ise bir miktar antosiyaninin tortu oluşumuna katılması ve/veya oluşan tortu ile birlikte çökmesidir (Ekşi 1987). Üzüm suyundaki monomerik antosiyanin miktarının korunması açısından bu iki procese özellikle dikkat edilmesi gereklidir.

Öte yandan, Öküzgözü antosiyaninlerinin diğer iki çeşide göre, proseslere karşı daha stabil olduğu anlaşılmaktadır. Mayşeden konsantreye MA kaybı bu çeşitte yıllara göre % 63 ve %81 iken Köhnü çeşidinde % 65 ve %82, Papazkarası çeşidinde %94 ve %86'dır.

Aynı yıl, aynı processte çeşitler arasındaki farklara bakıldığında; 2012 yılında enzimasyon ve presleme basamaklarında toplam MA miktarı azalması açısından Papazkarası, Öküzgözü ve Köhnü çeşitleri arasındaki farklar istatistik olarak önemlidir ( $p < 0.01$ ). Durultma, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyon proseslerindeki azalma açısından ise Papazkarası ile diğer iki çeşit arasındaki farkın önemli olduğu ( $p < 0.01$ ) bulunmuştur. 2013 yılında ise işlem basamaklarının tümünde Papazkarası, Öküzgözü ve

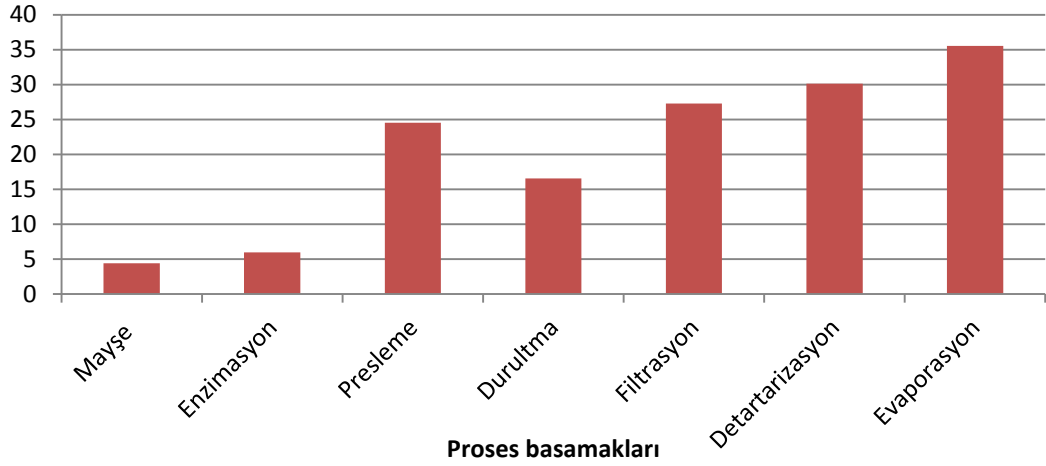
Köhnü çeşitleri arasındaki farkların istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) olduğu görülmektedir.

Aynı çeşidin aynı procesten etkilenmesinin yıllara göre farklı olup olmadığı açısından sonuçlara bakıldığında; Papazkarası çeşidinin MA miktarında mayşe, enzimasyon, presleme, durultma, filtrasyon ve detartarizasyon basamaklarında ortaya çıkan azalmalar yıllara göre (2012 ve 2013) istatistik olarak önemlidir ( $p<0.01$ ). Öküzgözü çeşidinin MA miktarında yıllar arasındaki farklar proses basamaklarının tümünde yıllara göre istatistik açıdan anlamlıdır ( $p<0.01$ ). Köhnü çeşidinde ise yıllar arasındaki önemli ( $p<0.01$ ) farklar yalnızca enzimasyon, presleme ve evaporasyon proseslerinde ortaya çıkmaktadır.

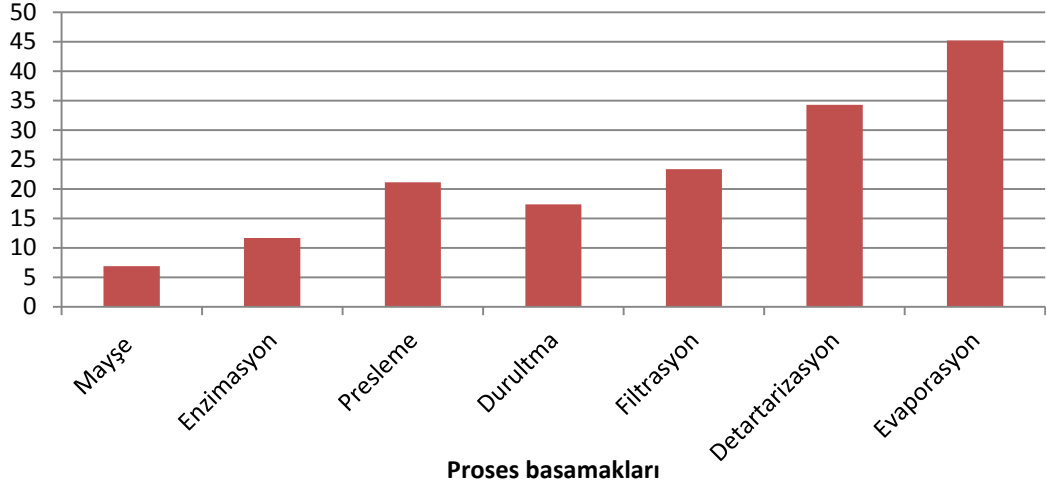
#### **4.3.1.2 Degradasyon indeksinin (Dİ) değişimi**

Mayşeden konsantreye üzüm suyundaki MA miktarının azalmasına karşılık degradasyon indeksinin (Dİ) arttığı saaptanmıştır. Dİ, monomerik antosiyaninlerdeki değişmeyi yansıttığı için bu beklenen bir sonuçtur.

Papazkarası 2012 denemesinde mayşedeki Dİ 4.42 iken evaporasyondan sonra 35.56'ya yükselmiştir (Şekil 4.7). 2013 denemesinde ise mayşede 6.91 olan Dİ evaporasyon sonrası 45.22'ye artmıştır (Şekil 4.8). Buna göre mayşeden konsantreye Dİ, 2012 yılında 8.0 kat, 2013 yılınca ise 6.5 kat artmıştır. 2012 yılında presleme, filtrasyon ve evaporasyon; 2013 yılında ise enzimasyon, presleme, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyon sırasında ortaya çıkan Dİ artışları bir önceki proseseye göre istatistik olarak önemlidir ( $p<0.01$ ).



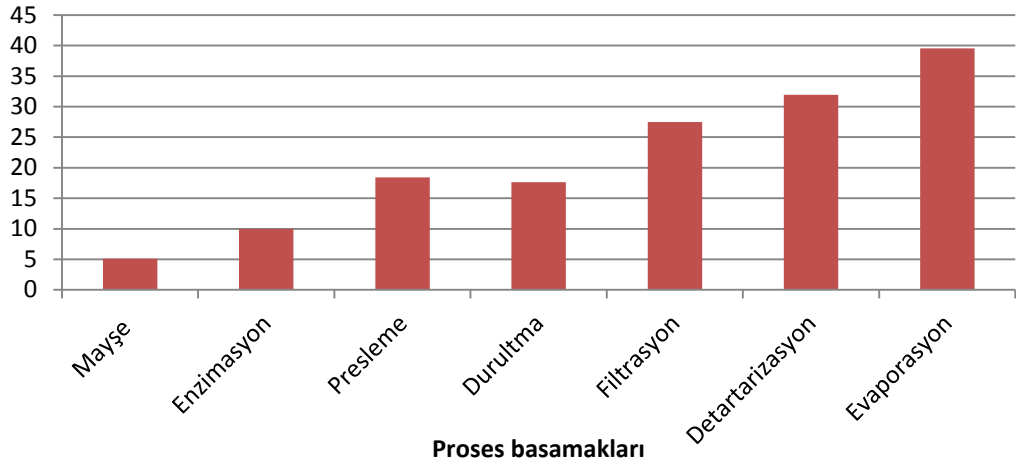
Şekil 4.7 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2012)



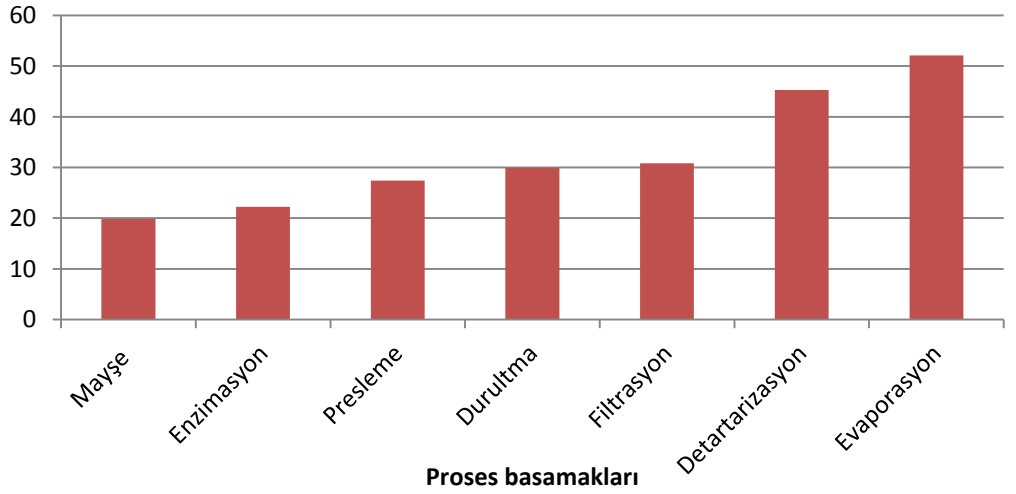
Şekil 4.8 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2013)

Öküzgözü 2012 yılı denemesinde mayşeden evaporasyona Dİ miktarı 5.12'den 39.55'e (Şekil 4.9), 2013 denemesinde ise 19.84'den 52.09'a (Şekil 4.10) artmıştır. Mayşeden evaporasyona Dİ miktarı 2012 yılında 7.7 kat, 2013 yılında ise 2.6 kat artış göstermiştir. 2012 yılında; bir önceki işlem basamağına göre enzimasyon, presleme, filtrasyon ve evaporasyondaki Dİ artışları istatistik olarak önemlidir ( $p < 0.01$ ). 2013 yılında ise, istatistik açıdan önemli ( $p < 0.01$ ) artışların presleme, detartarizasyon ve evaporasyon proseslerinde ortaya çıktığı görülmektedir.



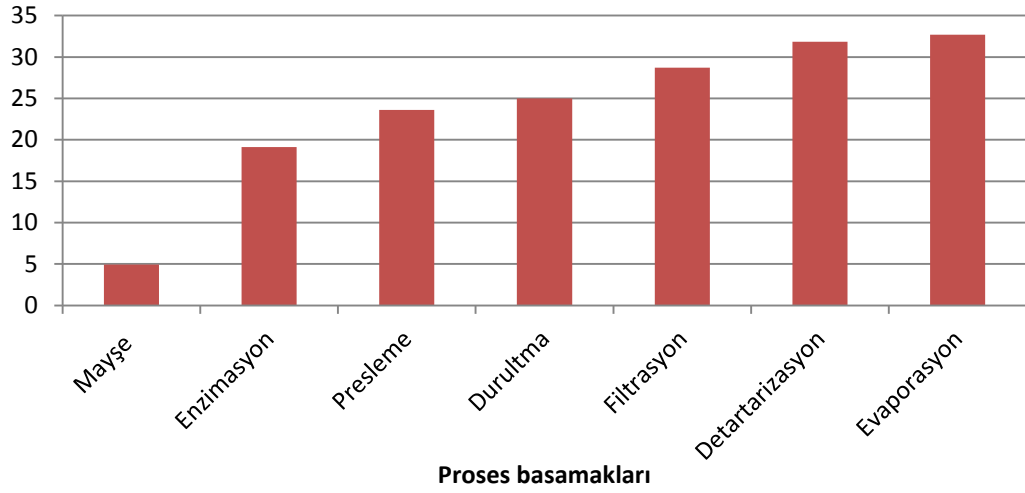


Ŗekil 4.9 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değışimi (2012)

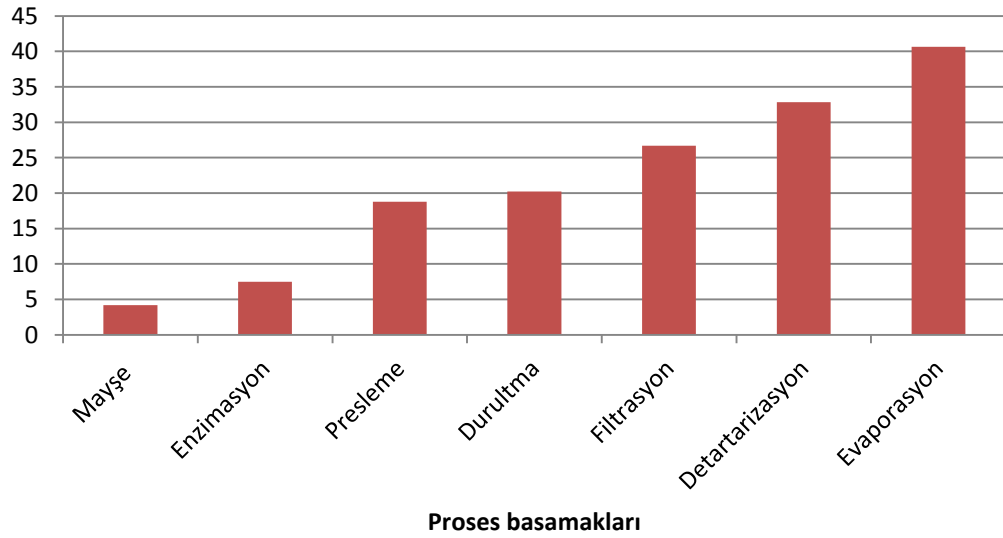


Ŗekil 4.10 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değışimi (2013)

Köhnü 2012 denemesinde mayıŖedeki Dİ miktarı 4.93'den evaporasyondan sonra 32.69'a (Ŗekil 4.11), 2013 denemesinde ise 4.18'den 40.67'ye (Ŗekil 4.12) yükselmiştir. Buna göre mayıŖeden konsantreye Dİ, 2012 yılında 6.6 kat, 2013 yılında ise 9.7 kat artmıştır. 2012 yılında enzimasyon, presleme, ve durultma; 2013 yılında ise presleme, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyon sırasında ortaya çıkan Dİ artışları bir önceki prosese göre istatistik olarak önemlidir ( $p < 0.01$ ).



Şekil 4.11 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2012)



Şekil 4.12 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyu degradasyon indeksinin (%) değişimi (2013)

Dİ değişimine ilişkin bulgular topluca değerlendirildiğinde istatistik olarak önemli ( $p < 0.01$ ) artışın en çok preslemede ortaya çıktığı ve bunu evaporasyon ve filtrasyonun izlediği görülmektedir.

Öte yandan, Öküzgüzü antosiyaninlerinin proseslere karşı diğer iki çeşide göre daha stabil olduğu, Dİ sonuçları ile de doğrulanmaktadır. Mayşeden konsantreye Dİ artışı

(MA degradasyonu) Öküzgözü çeşidinde yıllara göre sırasıyla 7.7 ve 2.6 iken Papazkarası çeşidinde 8.0 ve 6.5, Köhnü çeşidinde 6.6 ve 9.7'dir.

Aynı yıl, aynı proste çeşitler arasındaki farklılıklara bakıldığında; 2012 yılında Köhnü çeşidinin enzimasyon ve durultma proseslerinde, Öküzgözü çeşidinin ise evaporasyon prosesinde diğer ikisinden istatistik olarak farklı olduğu görülmektedir ( $p<0.01$ ). 2013 yılı örneklerinde ise presleme prosesi hariç diğer proseslerde çeşitlerden sadece Öküzgözü diğerlerinden farklıdır ( $p<0.01$ ). Ayrıca presleme prosesinde Öküzgözü ve Köhnü çeşitleri arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ( $p<0.01$ ).

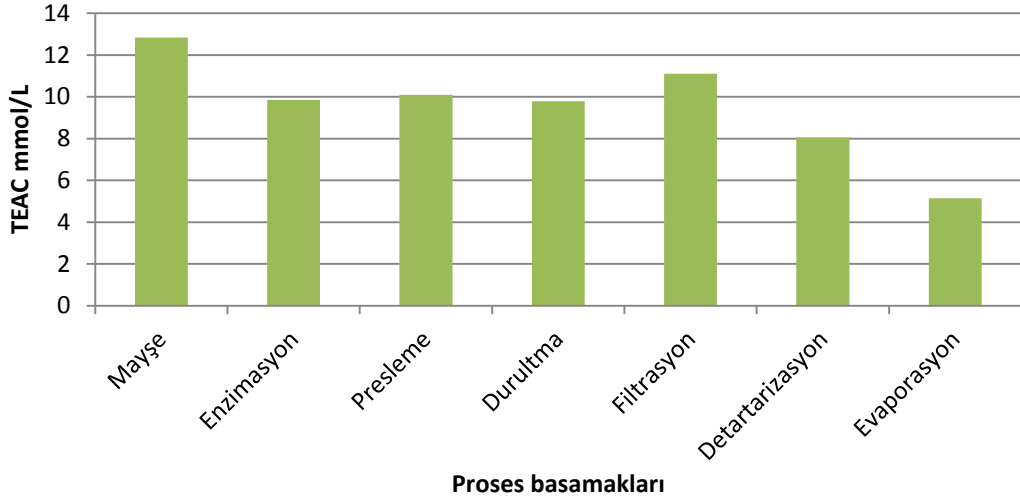
Aynı çeşidin aynı prosten etkilenmesinin yıllara göre farklı olup olmadığı açısından sonuçlara bakıldığında; Papazkarası çeşidinde evaporasyon prosesinde, Öküzgözü çeşidinde mayşe, enzimasyon, presleme, durultma, detartarizasyon ve evaporasyon proseslerinde, Köhnü çeşidinde ise enzimasyon ve evaporasyon proseslerinde 2012 ve 2013 yılları arasındaki farkın istatistik olarak önemli olduğu ortaya çıkmaktadır ( $p<0.01$ ).

#### **4.3.1.3 Antioksidan (AO) kapasite değişimi**

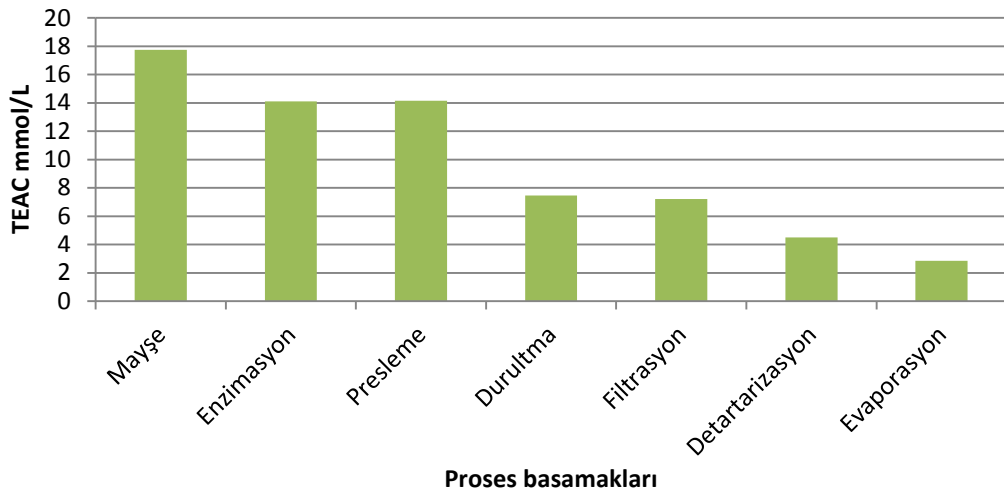
Mayşeden konsantreye üzüm suyundaki MA miktarı gibi antioksidan (AO) kapasite de azalmaktadır. Bu durum, üzüm suyu AO kapasitesinin esas olarak monomerik antosiyaninlerden kaynaklandığını da göstermektedir.

Papazkarası 2102 denemesinde AO kapasite, mayşede 12.83 mmol/L iken konsantrede 5.15 mmol/L'ye (Şekil 4.13); 2013 denemesinde ise mayşede 17.74 mmol/L iken konsantrede 2.85 mmol/L'ye (Şekil 4.14) azalmıştır. Buna göre AO kapasite azalma oranı 2012 yılında %60, 2013 yılında ise %84'dür. İstatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) azalmaların 2012 yılında enzimasyon, detartarizasyon ve evaporasyon; 2013 yılında ise enzimasyon, durultma ve detartarizasyon basamaklarında ortaya çıktığı görülmektedir. Enzimasyon ve detartarizasyon basamaklarındaki azalmalar her iki yılda da önemli

( $p < 0.01$ ) bulunurken , presleme ve filtrasyon aşamasındaki değişmeler her iki yılda da önemli değildir ( $p > 0.01$ ).



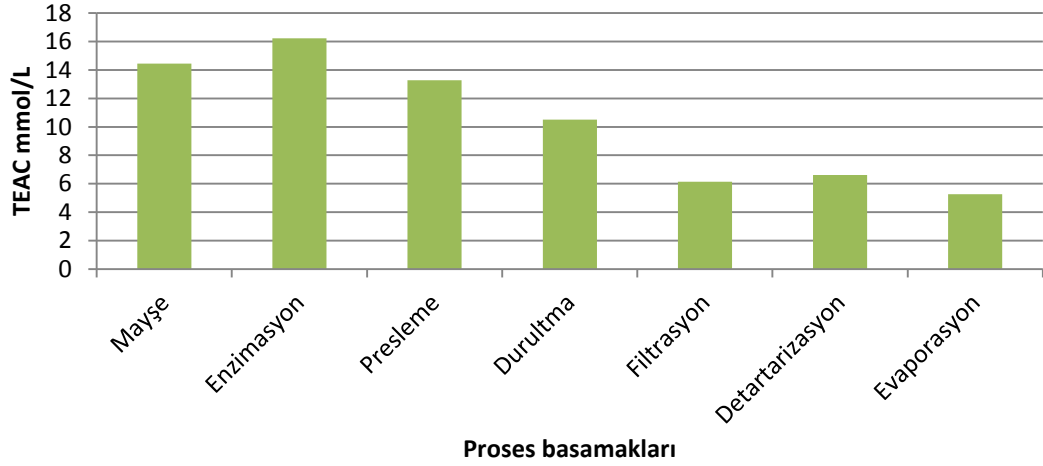
Şekil 4.13 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2012)



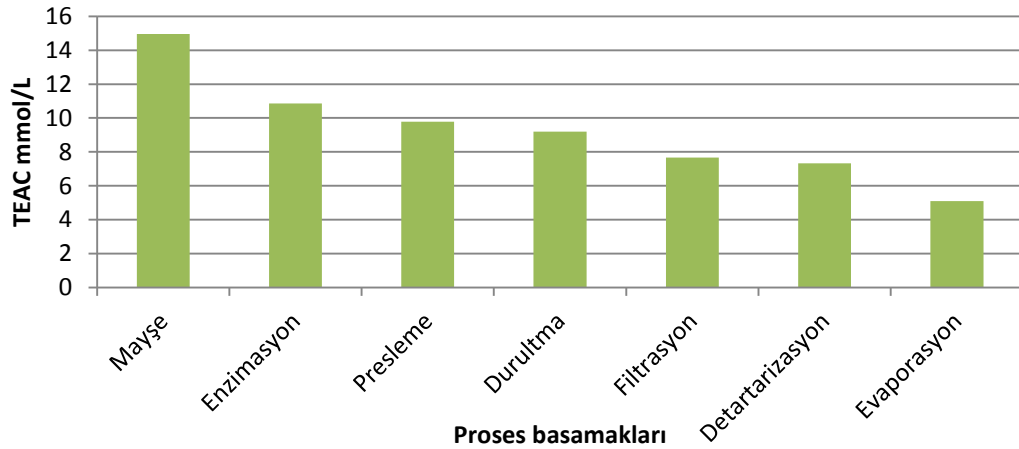
Şekil 4.14 Farklı proses basamaklarında Papazkarası üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2013)

Öküzgözü 2012 denemesinde mayığeden konsantreye AO kapasite azalması 14.45 mmol/L'den 5.25 mmol/L'ye (Şekil 4.15), 2013 yılında ise 14.96 mmol/L'den 5.10 mmol/L'ye (Şekil 4.16) olmuştur. Bu süreçte AO kapasite kaybı 2012 denemesinde % 64, 2013 denemesinde ise %66'dır. Bir önceki işlem basamağına göre 2012 yılında; presleme, durultma ve filtrasyon, 2013 yılında ise; enzimasyon ve evaporasyon

proseslerindeki AO aktivite azalmalarının istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) olduğu görülmektedir. Ayrıca detartarizasyon aşamasındaki kayıplar her iki yılda da önemsiz ( $p>0.01$ ) bulunmuştur.



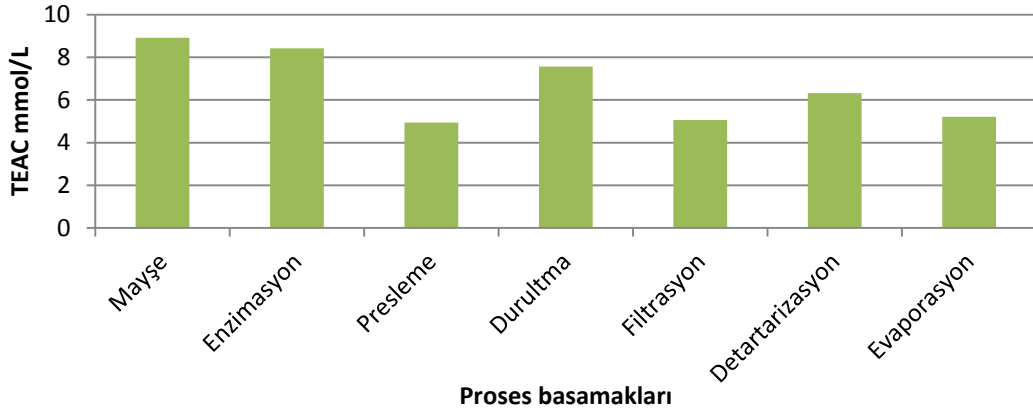
Şekil 4.15 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2012)



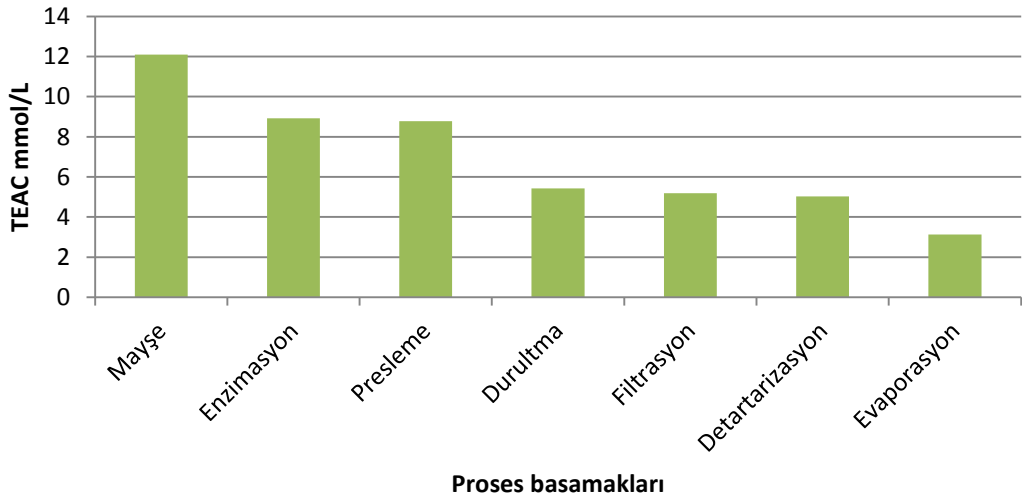
Şekil 4.16 Farklı proses basamaklarında Öküzgözü üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2013)

Köhnü üzüm çeşidi ile yapılan deneme sonuçlarına göre mayşeden konsantreye AO kapasite 2012 yılında 8.91 mmol/L'den 5.21 mmol/L'ye (Şekil 4.17), 2013 yılında ise 12.10 mmol/L'den 3.13 mmol/L'ye (Şekil 4.18) azalmıştır. 2012 yılında mayşeden konsantreye AO kapasite kaybı %42, 2013 yılında ise %74'dür. 2012 yılı verilerine göre istatistik açıdan anlamlı ( $p<0.01$ ) AO kapasite kaybına yol açan proses

basamakları presleme, durultma ve filtrasyondur. 2013 yılı verilerine göre istatistik açıdan anlamlı ( $p<0.01$ ) AO kapasite kaybına yol açan proses basamakları ise enzimasyon ve durultmadır. Durultma prosesindeki azalma her iki yılda da önemli ( $p<0.01$ ) iken, detartarizasyon ve evaporasyon proseslerindeki azalmalar her iki yılda da önemli değildir ( $p>0.01$ ).



Şekil 4.17 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2012)



Şekil 4.18 Farklı proses basamaklarında Köhnü üzüm suyunun antioksidan kapasitesinin değişimi (2013)

AO kapasite değişimine ilişkin bulgular topluca değerlendirildiğinde istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) azalmaların en fazla enzimasyon ve durultmada ortaya çıktığı

görülmektedir. Bu olgu, MA miktarı ve AO kapasite arasındaki paralelliği yansıtması açısından da önemlidir.

Aynı yıl, aynı proste çeşitler arasındaki farklara bakıldığında; 2012 yılında; mayşe prosesinde Köhnü, enzimasyon prosesinde Öküzgözü ve filtrasyon prosesinde Papazkarası çeşidinin diğerlerinden farkı istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) bulunmuştur. Presleme prosesinde çeşitlerin üçü, durultma prosesinde ise Öküzgözü ve Köhnü arasındaki farklar önemlidir ( $p<0.01$ ). 2013 yılında ise, mayşe prosesinde çeşitlerin tümü arasındaki farklar önemlidir ( $p<0.01$ ). Enzimasyon ve presleme proseslerinde Papazkarası, detartarizasyon prosesinde ise Öküzgözü çeşidinin diğer çeşitler ile arasındaki farklar istatistik olarak önemlidir ( $p<0.01$ ). Durultma prosesinde ise Öküzgözü ve Köhnü çeşitleri arasındaki fark istatistik açıdan önemli ( $p<0.01$ ) bulunmuştur.

Aynı çeşidin aynı prosten etkilenmesinin yıllara (2012 ve 2013 yılı) göre farklı olup olmadığı açısından sonuçlara bakıldığında; AO kapasite açısından Papazkarası çeşidinde mayşe, enzimasyon, presleme, filtrasyon ve detartarizasyon proseslerinde; Öküzgözü çeşidinde enzimasyon ve presleme proseslerinde; Köhnü çeşidinde ise mayşe, enzimasyon ve presleme proseslerinde yıllar arasındaki farklar istatistik olarak önemlidir ( $p<0.01$ ).

#### **4.4 Proses Sırasında Antosiyanin Profili Değişimi**

Üzüm suyunun (Papazkarası, Öküzgözü ve Köhnü) konsantreye işlenmesi sırasında antosiyanin fraksiyonlarının değişimi de araştırılmıştır. Bu amaçla her işlem basamağından sonra üzüm suyundaki Siyanidin-3-glukozit (Cy-3-glu), Peonidin-3-glukozit (Pn-3-glu), Malvidin-3-glukozit (Mv-3-glu), Delfinidin-3-glukozit (Dp-3-glu) ve Petunidin-3-glukozit (Pt-3-glu) miktarı belirlenmiştir. 2012 ve 2013 yılında tekrarlanan denemelere ilişkin bulgular çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22 Üzüm suyunda konsantreye işlenmesi sırasındaki antosiyanin profili değişimi (15.9 brikste mg/L olarak) (2012 ve 2013)

Siyanidin-3-glukozit								
Yıl	Çeşit	Proses						
		Mayşe	Enzimasyon	Presleme	Durultma	Filtrasyon	Detartarizasyon	Evaporasyon
2012	Papazkarası	-	-	-	-	-	-	-
	Öküzgözü	16.30Ab <sup>a</sup>	8.04Bb <sup>a</sup>	4.29Bb <sup>a</sup>	6.82Bb <sup>a</sup>	4.57Bb <sup>a</sup>	5.13Ba <sup>a</sup>	4.93Ba <sup>a</sup>
	Köhnü	34.11Aa <sup>a</sup>	18.78Ba <sup>a</sup>	15.82BCa <sup>a</sup>	14.91Ca <sup>a</sup>	12.26Ca <sup>a</sup>	7.98Da <sup>a</sup>	7.50Da <sup>a</sup>
2013	Papazkarası	-	-	-	-	-	-	-
	Öküzgözü	14.39Aa <sup>a</sup>	6.89Bb <sup>a</sup>	6.720Bb <sup>a</sup>	6.97Bb <sup>a</sup>	5.12Bb <sup>a</sup>	5.820Bb <sup>a</sup>	4.38Bb <sup>a</sup>
	Köhnü	17.08Aa <sup>b</sup>	17.98Aa <sup>b</sup>	12.77ABa <sup>a</sup>	14.63Aba <sup>a</sup>	9.75BCa <sup>a</sup>	11.00ABCa <sup>a</sup>	10.72BCa <sup>a</sup>
Peonidin-3-glukozit								
		Mayşe	Enzimasyon	Presleme	Durultma	Filtrasyon	Detartarizasyon	Evaporasyon
2012	Papazkarası	13.16Ac <sup>a</sup>	4.71Bc <sup>a</sup>	5.52Bb <sup>a</sup>	4.21Bc <sup>a</sup>	4.25Bc <sup>a</sup>	3.95Bc <sup>a</sup>	2.82Bb <sup>a</sup>
	Öküzgözü	40.84Ab <sup>a</sup>	32.64Bb <sup>a</sup>	29.17BCa <sup>b</sup>	27.65Cb <sup>b</sup>	27.27Cb <sup>a</sup>	25.18Cb <sup>b</sup>	19.74Da <sup>a</sup>
	Köhnü	88.19Aa <sup>a</sup>	46.67Ba <sup>a</sup>	36.08CDa <sup>b</sup>	40.15Da <sup>a</sup>	35.78CDa <sup>a</sup>	34.95Da <sup>a</sup>	25.53Ea <sup>a</sup>
2013	Papazkarası	5.21Ac <sup>b</sup>	6.40Ab <sup>a</sup>	4.40Ab <sup>a</sup>	3.19Ab <sup>a</sup>	3.05Ab <sup>a</sup>	2.17Ab <sup>a</sup>	2.52Ac <sup>a</sup>
	Öküzgözü	44.12Ab <sup>b</sup>	42.72ABa <sup>b</sup>	44.23Aa <sup>a</sup>	46.15Aa <sup>a</sup>	36.17Ba <sup>b</sup>	39.25Ba <sup>a</sup>	16.26Cb <sup>a</sup>
	Köhnü	67.20Aa <sup>b</sup>	43.61Ba <sup>a</sup>	44.20Ba <sup>a</sup>	40.78Ba <sup>a</sup>	39.51Ba <sup>a</sup>	40.59Ba <sup>a</sup>	30.59Ca <sup>a</sup>
Malvidin-3-glukozit								
		Mayşe	Enzimasyon	Presleme	Durultma	Filtrasyon	Detartarizasyon	Evaporasyon
2012	Papazkarası	206.39Ab <sup>a</sup>	98.23Bb <sup>a</sup>	63.57Cc <sup>a</sup>	44.66CDc <sup>a</sup>	42.99CDb <sup>a</sup>	40.20CDb <sup>a</sup>	29.79Db <sup>a</sup>
	Öküzgözü	563.11Aa <sup>a</sup>	250.90Ba <sup>b</sup>	170.81Ca <sup>a</sup>	164.12Ca <sup>b</sup>	118.67Da <sup>b</sup>	106.42Da <sup>b</sup>	101.58Da <sup>b</sup>
	Köhnü	219.51Ab <sup>a</sup>	128.96Bb <sup>a</sup>	110.72BCb <sup>b</sup>	105.32BCb <sup>b</sup>	99.50Ca <sup>a</sup>	72.40Dab <sup>b</sup>	52.19Db <sup>b</sup>



Çizelge 4.22 Üzüm suyunda konsantreye işlenmesi sırasındaki antosiyanin profili değişimi (15.9 brikste mg/L olarak) (2012 ve 2013)  
(devam)

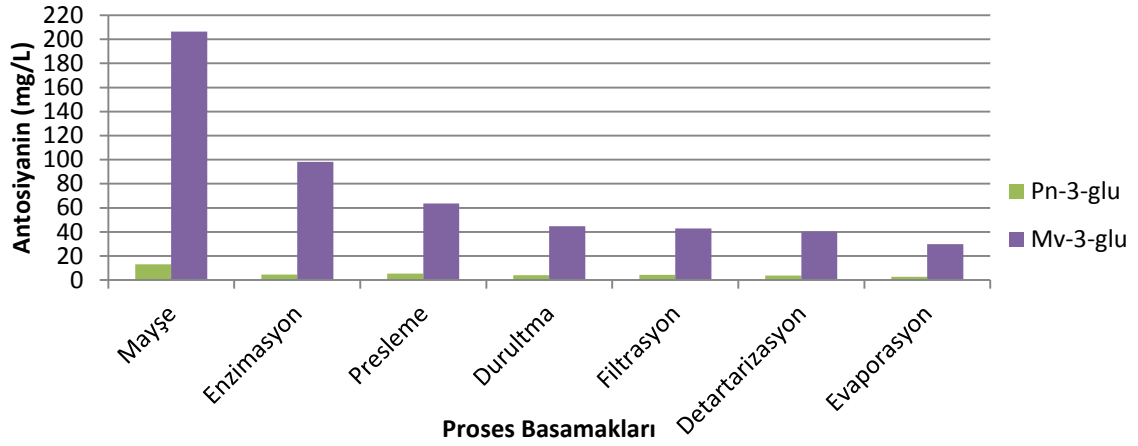
2013	Papazkarası	97.64Ac <sup>b</sup>	62.59Bc <sup>a</sup>	53.85BCc <sup>a</sup>	38.19BCDc <sup>a</sup>	34.65BCDb <sup>a</sup>	28.54CDc <sup>a</sup>	21.75Dc <sup>a</sup>
	Öküzgözü	402.80Aa <sup>b</sup>	346.97Ba <sup>a</sup>	212.32CDa <sup>a</sup>	223.29Ca <sup>a</sup>	175.39Ea <sup>a</sup>	187.78DEa <sup>a</sup>	164.81Ea <sup>a</sup>
	Köhnü	180.64Ab <sup>a</sup>	160.36ABb <sup>a</sup>	154.36ABb <sup>a</sup>	152.52ABb <sup>a</sup>	137.63Ba <sup>a</sup>	142.30Bb <sup>a</sup>	110.70Cb <sup>a</sup>
<b>Delfinidin-3-glukozit</b>								
		<b>Mayşe</b>	<b>Enzimasyon</b>	<b>Presleme</b>	<b>Durultma</b>	<b>Filtrasyon</b>	<b>Detartarizasyon</b>	<b>Evaporasyon</b>
2012	Papazkarası	-	-	-	-	-	-	-
	Öküzgözü	9.12	-	-	-	-	-	-
	Köhnü	5.60	-	-	-	-	-	-
2013	Papazkarası	-	-	-	-	-	-	-
	Öküzgözü	16.91	-	-	-	-	-	-
	Köhnü	-	-	-	-	-	-	-
<b>Petunidin-3-glukozit</b>								
		<b>Mayşe</b>	<b>Enzimasyon</b>	<b>Presleme</b>	<b>Durultma</b>	<b>Filtrasyon</b>	<b>Detartarizasyon</b>	<b>Evaporasyon</b>
2012	Papazkarası	-	-	-	-	-	-	-
	Öküzgözü	11.04	-	-	-	-	-	-
	Köhnü	-	-	-	-	-	-	-
2013	Papazkarası	-	-	-	-	-	-	-
	Öküzgözü	-	-	-	-	-	-	-
	Köhnü	-	-	-	-	-	-	-

Aynı satırdaki büyük harfler aynı yıl çeşit alt gruplarında prosesler arasındaki farkı göstermektedir.  
Aynı sütundaki küçük harfler aynı yıl proses alt gruplarında çeşitler arasındaki farkı göstermektedir.  
Aynı sütundaki üst simgeler aynı çeşit proses alt gruplarında yıllar arasındaki farkı göstermektedir.

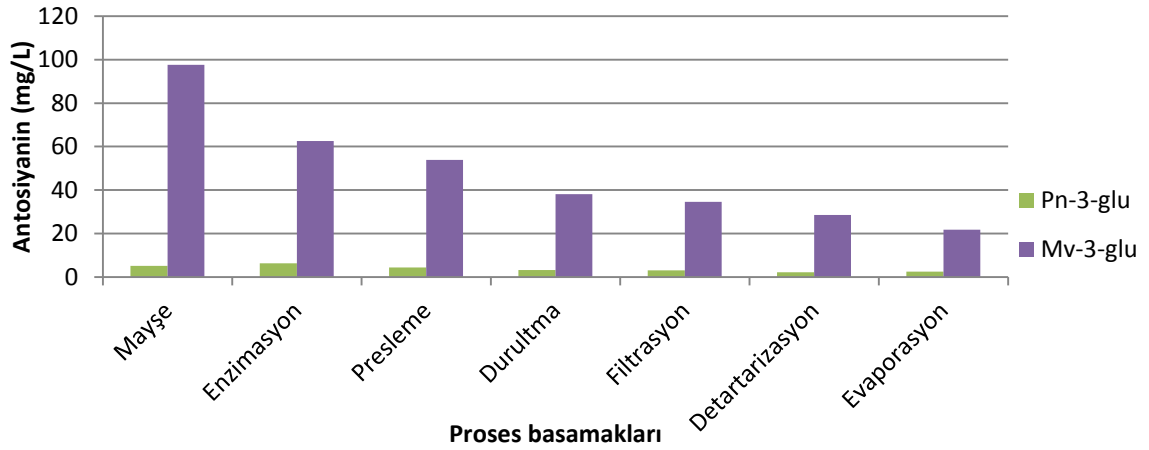
Genel olarak, mayşeden konsantreye antosiyanin fraksiyonlarının azaldığı görülmektedir. Ancak; üzüm çeşidi, antosiyanin fraksiyonu ve proses basamağına bağlı farklılıklar söz konusudur.

Papazkarası çeşidi ile gerçekleştirilen 2012 yılı denemesinde mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarı yaklaşık %86 ve Pn-3-glu miktarı ise %79 azalmıştır (Çizelge 4.22). Bir önceki işlem basamağına göre azalmanın en fazla olduğu proses basamakları ise Pn-3-glu azalması için enzimasyon ve Mv-3-glu azalması için enzimasyon ve preslemedir. 2013 yılında ise mayşeden konsantreye Mv-3-glu miktarı yaklaşık %78 azalırken ( $p>0.01$ ) Pn-3-glu miktarındaki azalma istatistik olarak önemli değildir ( $p>0.05$ ) (Şekil 34). Mv-3-glu azalması açısından kritik proses basamağı ise enzimasyondur.

Papazkarası üzüm suyunda proses sırasında antosiyanin profili değişimi şekil 4.19 (2012) ve şekil 4.20'de (2013) grafiksel olarak gösterilmiştir.



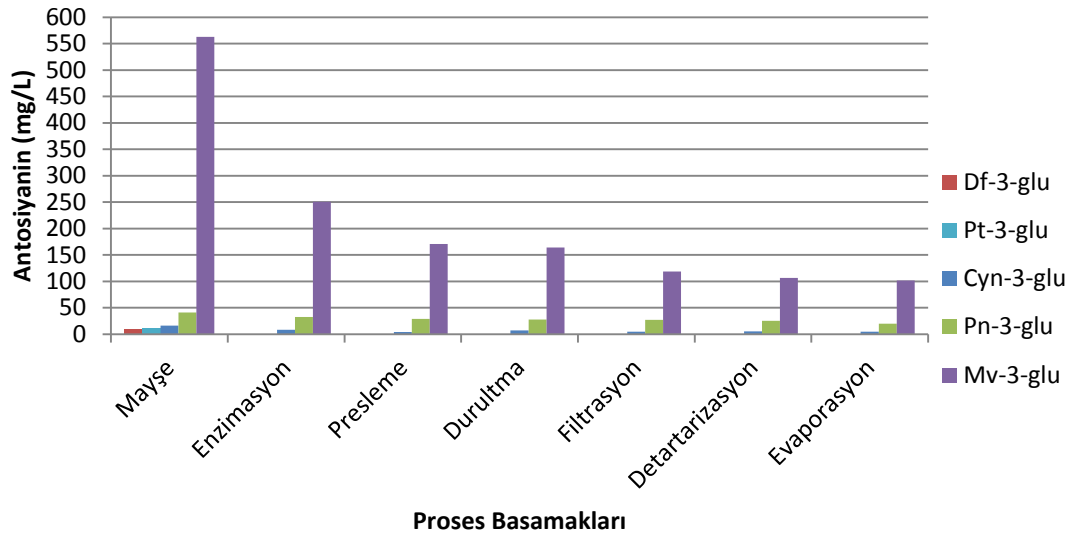
Şekil 4.19 Papazkarası üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2012)



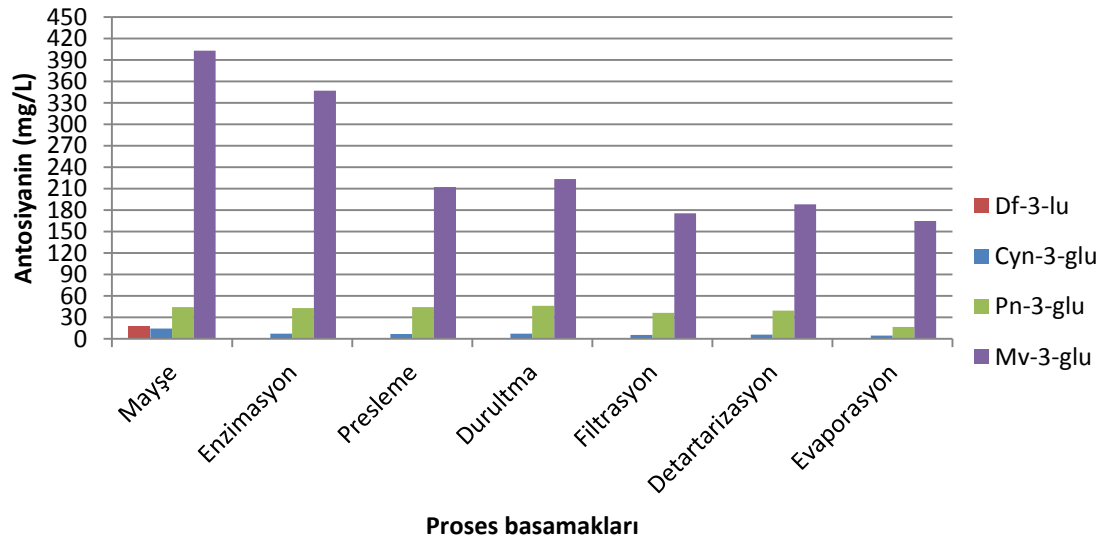
Şekil 4.20 Papazkarası üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2013)

Öküzgözü 2012 denemesinde mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarı yaklaşık %82, Cy-3-glu miktarı %70 ve Pn-3-glu miktarı ise %52 azalmıştır (Çizelge 4.22). Kritik proses basamakları ise; Cy-3-glu azalması açısından enzimasyon, Pn-3-glu azalması açısından enzimasyon ve evaporasyon, Mv-3-glu azalması açısından enzimasyon, presleme ve filtrasyondur. 2013 denemesinde ise mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarı yaklaşık %59, Cy-3-glu miktarı %70 ve Pn-3-glu miktarı ise %63 azalmıştır (Çizelge 4.22). Cy-3-glu azalması açısından enzimasyon, Pn-3-glu azalması açısından filtrasyon ve evaporasyon, Mv-3-glu azalması açısından enzimasyon, presleme ve filtrasyon işlemlerinin kritik olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü; bu basamaklarda bir önceki basamağa göre ortaya çıkan kayıplar istatistik olarak anlamlı ( $p > 0.01$ ) bulunmaktadır.

Öküzgözü üzüm suyunda proses sırasında antosiyanin profili değişimi şekil 4.21 (2012) ve şekil 4.22'de (2013) grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.21 Öküzgözü üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2012)

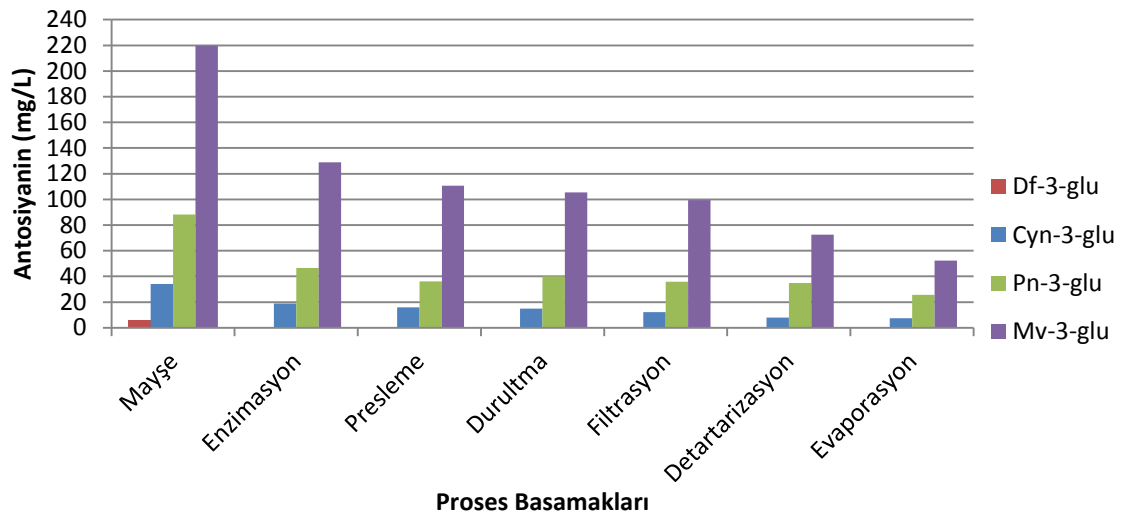


Şekil 4.22 Öküzgözü üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2013)

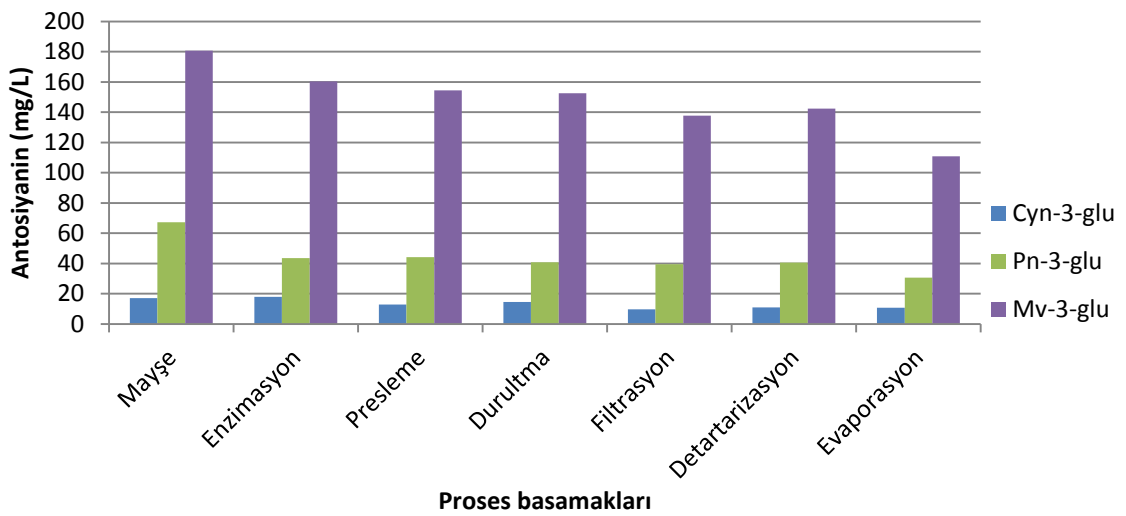
Köhnü üzüm çeşidi ile gerçekleştirilen 2012 denemesinde mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarı yaklaşık %76, Cy-3-glu miktarı %78 ve Pn-3-glu miktarı ise %71 daha düşüktür (Çizelge 4.22). Bir önceki işlem basamağına göre önemli ( $p>0.01$ ) azalmaların ortaya çıktığı kritik proses basamakları ise Cy-3-glu azalması açısından enzimasyon ve detartarizasyon, Pn-3-glu azalması açısından enzimasyon, presleme ve

evaporasyon, Mv-3-glu azalması açısından ise enzimasyon ve detartarizasyondur. 2013 yılı denemesinde ise mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarı yaklaşık %39, Cy-3-glu miktarı %37 ve Pn-3-miktarı %55 azalmıştır (Çizelge 4.22) ve kritik proses basamakları ise Cy-3-glu azalması açısından filtrasyon, Pn-3-glu azalması açısından enzimasyon ve evaporasyon, Mv-3-glu azalması açısından ise evaporasyondur.

Köhnü üzüm suyunda proses sırasında antosiyanin profili değişimi şekil 4.23 (2012) ve şekil 4.24'de (2013) grafiksel olarak gösterilmiştir



Şekil 4.23 Köhnü üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2012)



Şekil 4.24 Köhnü üzüm suyu antosiyanin fraksiyonu miktarının farklı proses basamaklarında değişimi (2013)

Antosiyanin fraksiyonlarının üçünde de (Cy-3-glu, Pn-3-glu ve Mv-3-glu) istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) azalma sıklığı en fazla enzimasyon prosesinde ortaya çıkmaktadır.

Aynı yıl, aynı proste çeşitler arasındaki farklara bakıldığında; Cy-3-glu miktarı azalması açısından 2012 yılında mayşe, enzimasyon, presleme, durultma ve filtrasyon proseslerinde Öküzgözü ve Köhnü çeşitleri arasındaki farklar istatistik olarak önemlidir ( $p<0.01$ ). 2013 yılında ise mayşe hariç işlem basamaklarının tümünde Öküzgözü ve Köhnü çeşitleri arasındaki farkların istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) olduğu görülmektedir. Ayrıca Papazkarası çeşidinde her iki yılda da Cy-3-glu saptanmamıştır. Pn-3-glu azalması açısından 2012 yılında mayşe, enzimasyon, durultma, filtrasyon ve detartarizasyon proseslerinde Papazkarası, Öküzgözü ve Köhnü çeşitleri arasındaki farklar istatistik olarak önemlidir. Presleme ve evaporasyon proseslerinde ise Papazkarası ile diğer iki çeşit arasındaki farkın önemli olduğu görülmektedir. 2013 yılında Pn-3-glu azalması açısından mayşe ve evaporasyon proseslerinde çeşitlerin üçü arasındaki fark önemli iken enzimasyon, presleme, durultma, filtrasyon ve detartarizasyon işlemlerinde Papazkarası çeşidi diğerlerinden istatistik olarak farklıdır. Mv-3-glu miktarı azalması açısından 2012 yılında mayşe, enzimasyon ve evaporasyon proseslerinde Öküzgözü çeşidi, filtrasyon prosesinde ise Papazkarası çeşidi ile diğer iki çeşit arasındaki farkın istatistik olarak önemli olduğu bulunmuştur. Detartarizasyon prosesinde Papazkarası ve Köhnü çeşitleri, presleme prosesinde ise çeşitlerin üçü arasındaki fark istatistik olarak önemlidir. Dp-3-glu miktarı Öküzgözü çeşidinde 9.12 mg/L, Köhnü çeşidinde 5.6 mg/L olarak belirlenmiş ve bu iki çeşit ortalamaları arasındaki fark istatistik olarak önemli bulunmuştur.

Aynı çeşidin aynı prosten etkilenmesinin yıllara göre farklı olup olmadığı açısından sonuçlara bakıldığında; Cy-3-glu miktarı azalması açısından Öküzgözü çeşidinde proseslerin tümünde yıllara göre (2012 ve 2013) fark bulunmazken, Köhnü çeşidinde sadece enzimasyon prosesinde yıllar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir. Pn-3-glu azalması açısından Papazkarası çeşidinde sadece mayşede, Köhnü çeşidinde mayşe ve preslemede, Öküzgözü çeşidinde ise mayşe, enzimasyon, presleme, durultma, filtrasyon ve detartarizasyon proseslerinde yıllar arasındaki fark istatistik olarak önemli

bulunmuştur. Mv-3-glu azalması açısından ise Papazkarası çeşidinde sadece mayşe, Öküzgözü çeşidinde mayşe, enzimasyon, durultma, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyon, Köhnü çeşidinde ise presleme, durultma, detartarizasyon ve evaporasyon proseslerinde yıllar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir. Öküzgözü hariç diğer çeşitlerde Dp-3-glu saptanmamıştır. Öküzgözü çeşidinde Dp-3-glu miktarı 2012 yılında 9.12 mg/L, 2013 yılında 16.91 mg/L olarak belirlenmiş ve yılların ortalamaları arasındaki fark istatistik olarak önemli bulunmamıştır.

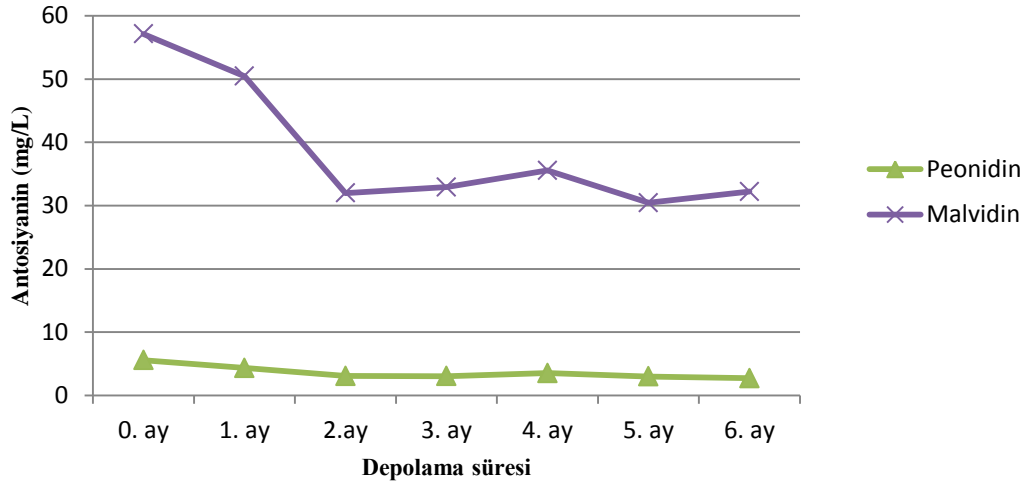
#### **4.5 Üzüm Suyu Konsantresinin Depolanması Sırasında Antosiyanin Profili Değişimi**

Papazkarası, Öküzgözü ve Köhnü çeşidi üzümlerden elde edilen üzüm suyu konsantrelerinin 4 °C'de 6 ay süre ile depolanması sırasında başlıca antosiyaninlerdeki değişimler çizelge 4.23'de verilmiştir. Ayrıca her bir çeşit için değişim şekil 4.25-4.27'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.23 Üzüm suyu konsantresinin depolanması sırasındaki antosiyanin profili değişimi (15.9 brikste mg/L olarak)

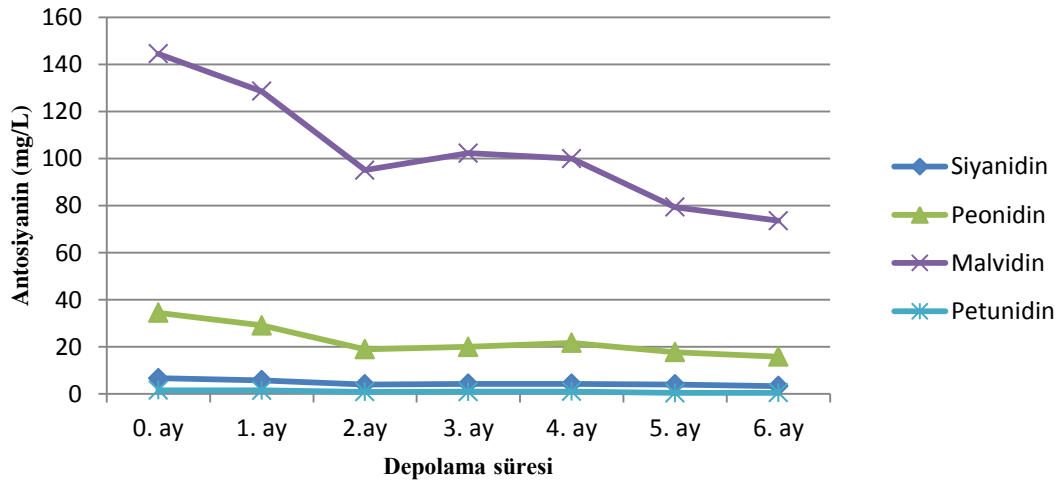
Çeşit	Proses	n	0.Ay	1.Ay	2.Ay	3.Ay	4.Ay	5.Ay	6.Ay
Papazkarası	Siyanidin-3-glukozit	3	-	-	-	-	-	-	-
	Delfinidin-3-glukozit	3	-	-	-	-	-	-	-
	Peonidin-3-glukozit	3	5.58Ab <sup>b</sup>	4.33Ab <sup>b</sup>	3.07Ab <sup>b</sup>	3.05Ab <sup>b</sup>	3.52Ab <sup>b</sup>	3.00Ab <sup>b</sup>	2.73Ab <sup>b</sup>
	Malvidin-3-glukozit	3	57.14Ac <sup>a</sup>	50.45Bc <sup>a</sup>	32.00CDc <sup>a</sup>	32.92CDc <sup>a</sup>	35.56Cc <sup>a</sup>	30.44Dc <sup>a</sup>	32.22CDc <sup>a</sup>
	Petunidin-3-glukozit	3	-	-	-	-	-	-	-
Öküzgözü	Siyanidin-3-glukozit	3	6.67Aa <sup>c</sup>	5.82Aa <sup>c</sup>	4.01Aa <sup>c</sup>	4.29Aa <sup>c</sup>	4.34Aa <sup>c</sup>	4.03Aa <sup>c</sup>	3.34Aa <sup>c</sup>
	Delfinidin-3-glikozit	3	-	-	-	-	-	-	-
	Peonidin-3-glukozit	3	34.49Aa <sup>b</sup>	29.16Ba <sup>b</sup>	18.97CDa <sup>b</sup>	20.00CDa <sup>b</sup>	21.73Ca <sup>b</sup>	17.74CDa <sup>b</sup>	15.90Da <sup>b</sup>
	Malvidin-3-glukozit	3	144.54Aa <sup>a</sup>	128.63Ba <sup>a</sup>	95.12Da <sup>a</sup>	102.34Ca <sup>a</sup>	100.02Ca <sup>a</sup>	79.37Ea <sup>a</sup>	73.61Fa <sup>a</sup>
	Petunidin-3-glukozit	3	1.61Aa <sup>c</sup>	1.50A <sup>c</sup>	0.89A <sup>c</sup>	0.98A <sup>c</sup>	1.01A <sup>c</sup>	0.45A <sup>c</sup>	0.52A <sup>c</sup>
Köhnü	Siyanidin-3-glukozit	3	9.08Aa <sup>c</sup>	6.32ABa <sup>c</sup>	6.03ABa <sup>c</sup>	5.52ABa <sup>c</sup>	6.11ABa <sup>c</sup>	5.61ABa <sup>c</sup>	4.32Ba <sup>c</sup>
	Delfinidin-3-glukozit	3	-	-	-	-	-	-	-
	Peonidin-3-glukozit	3	39.86Aa <sup>b</sup>	30.56Ba <sup>b</sup>	20.71CDEa <sup>b</sup>	24.33CDa <sup>b</sup>	25.11Ca <sup>b</sup>	20.27DEa <sup>b</sup>	19.53Ea <sup>b</sup>
	Malvidin-3-glukozit	3	81.94Ab <sup>a</sup>	75.22Bb <sup>a</sup>	55.57Cb <sup>a</sup>	46.99DEb <sup>a</sup>	51.62CDb <sup>a</sup>	49.29DEb <sup>a</sup>	45.12Eb <sup>a</sup>
	Petunidin-3-glukozit	3	-	-	-	-	-	-	-





Şekil 4.25 Papazkarası çeşidi üzüm suyu konsantresinin depolanması sırasında antosiyanin profili değişimi

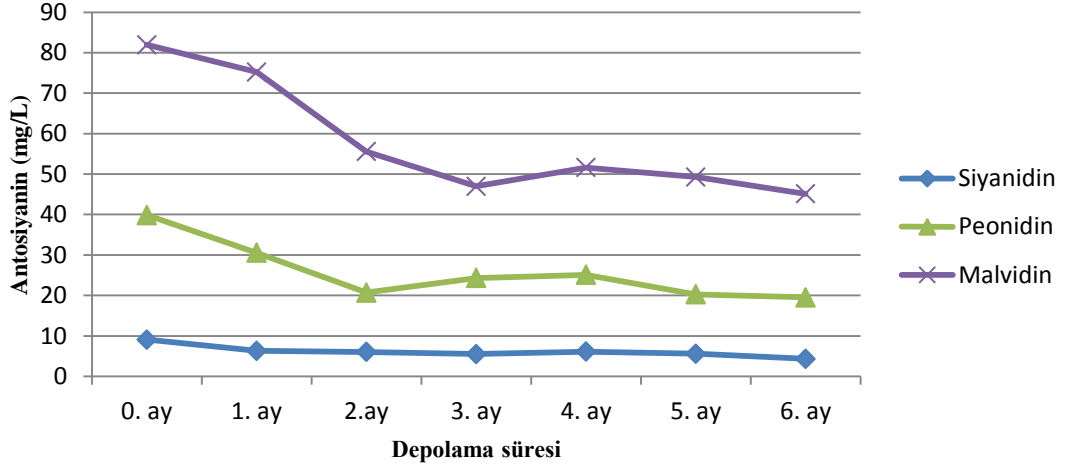
Papazkarası çeşidi üzüm suyu konsantresinde depolama süresine bağlı Pn-3-glu miktarındaki değişim istatistik açıdan önemli değil iken ( $p>0.01$ ), Mv-3-glu ve miktarındaki değişimler önemli bulunmuştur ( $p<0.01$ ). Özellikle 1., 2. ve 5. aylarda görülen azalma dikkat çekmektedir.



Şekil 4.26 Öküzgözü çeşidi üzüm suyu konsantresinin depolanması sırasında antosiyanin profili değişimi

Öküzgözü çeşidi üzüm suyu konsantresinde depolama süresine bağlı olarak Pt-3-glu ve Cy-3-glu miktarındaki değişim istatistik açıdan önemli değil iken ( $p>0.01$ ), Mv-3-glu

ve Pn-3-glu miktarındaki değişmeler önemli bulunmuştur ( $p<0.01$ ). Pn-3-glu azalması açısından 1. ve 2. aylar, Mv-3-glu azalması açısından ise 1., 2. ve 5. aylar önemlidir.



Şekil 4.27 Köhnü çeşidi üzüm suyu konsantresinin depolanması sırasında antosiyanin profili değişimi

Köhnü çeşidi üzüm suyu konsantresinde depolama süresine bağlı olarak Cy-3-glu, Pn-3-glu ve Mv-3-glu miktarındaki değişmeler istatistik açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.01$ ). Pn-3-glu azalması açısından 1., 2. ve 5. aylar, Mv-3-glu azalması açısından ise 1. 2. ve 3. aylar dikkat çekmektedir. Cy-3-glu azalması ise genel olarak 0. ay ile 6. ay arasında önemli çımıştır.

Aynı depolama süresinde, aynı antosiyanin fraksiyonunda çeşitler arasındaki fark incelendiğinde; Pn-3-glu miktarı açısından Papazkarası çeşidi ile diğer iki çeşit arasındaki fark, Mv-3-glu miktarı açısından ise çeşitlerin üçü arasındaki fark istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) bulunmuştur. Cyn-3-glu miktarı açısından ise Öküzgözü ve Köhnü çeşitleri arasındaki fark önemli ( $p<0.01$ ) iken Papazkarası çeşidinde Cyn-3-glu saptanmamıştır.

Aynı depolama süresinde, aynı çeşidin antosiyanin fraksiyonları miktarı arasındaki fark incelendiğinde; Papazkarası çeşidinde depolama sürelerinin tümünde Mv-3-glu ve Pn-3-glu miktarı arasındaki fark istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) bulunmuştur. Öküzgözü çeşidinde Mv-3-glu, Pn-3-glu ve Cyn-3-glu antosiyaninleri ve Mv-3-glu, Pn-3-glu ve

Pt-3-glu antosiyaninleri arasındaki fark istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) iken Cyn-3-glu ve Pt-3-glu antosiyaninleri arasındaki fark istatistik olarak önemli bulunmamıştır ( $p>0.01$ ). Köhnü çeşidinde ise antosiyanin fraksiyonlarının tümü (Mv-3-glu, Pn-3-glu ve Cyn-3-glu) arasındaki fark istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) bulunmuştur.

## 5. SONUÇ

Bu araştırma kapsamında 2012 ve 2013 yılında farklı yörelerden sağlanan 12 farklı üzüm ve bunlardan elde edilen üzüm suyu örneklerinin esas olarak antosiyanin profili ile konsantreye işleme ve depolama sırasındaki değişimi araştırılmıştır. Ayrıca üzüm çeşitleri ve üzüm suyunun meyve suyu kalitesi açısından önemli briks derecesi, pH değeri, titrasyon asitliği, monomerik antosiyanin, degradasyon indeksi, esmerleşme indeksi, antioksidan kapasite ve renk gibi özellikleri de belirlenmiştir.

Seçilen üzüm çeşitlerinin 4'ü yabancı (Alicante, Cabernet Sauvignon, Merlot ve Syrah) ve 8'i yerli (Boğazkere, Cimin, Horozkarası, Isabella, Kalecik Karası, Köhnü, Öküzgözü ve Papazkarası) dir. Bunlardan Cimin (Erzincan), Horozkarası (Kilis) ve Isabella (Doğu Karadeniz) belirli yörelere özgüdür.

Bulgulara göre; 2012 yılı üzüm örneklerinde çeşide bağlı olarak briks derecesi 15.37-25.82, pH değeri 3.30-4.15, titrasyon asitliği %0.33-0.95, briks/asit oranı 17.27-62.76, meyve suyu verimi ise çeşide göre %51.83-80.21 arasında değişmekte iken 2013 yılı üzüm örneklerinde çeşide bağlı olarak briks derecesi 10.23-22.79, pH değeri 2.98-3.76, titrasyon asitliği %0.40-0.75, briks/asit oranı 13.64-55.43, meyve suyu verimi ise çeşide göre %66.84-85.15 arasında değişmektedir. Her iki yıl için de briks derecesi en yüksek üzüm çeşidi Syrah'dır (sırası ile 25.82 ve 22.79) ve bunu Alicante çeşidi izlemektedir (sırası ile 25.20 ve 22.17). Titrasyon asitliği en yüksek çeşitler ise Isabella (sırası ile %0.95 ve %0.75), Papazkarası (sırası ile %0.76 ve %0.68) ve Syrah (sırası ile %0.72 ve 0.59)'dır.

Özden ve Vardin (2009) 4 farklı üzüm çeşidinde briks derecesinin 22.70-26.50, pH değerinin 3.17-3.82 ve toplam asitliğin %0.44-0.67 arasında değiştiğini bildirmiştir. Orak (2007)'in 16 farklı üzüm çeşidinde yaptığı çalışmada ise örneklerin briks derecesi 14.5-25.50 arasında, pH değeri 3.09-3.95, titrasyon asitliği %0.33-0.95 arasında değişmektedir. Bu çalışmanın bulguları ile literatür bilgileri uyumludur.

Üzüm çeşidinin meyve suyuna uygunluğunu belirleyen başlıca kriterlerden biri de briks/asit oranıdır. Üzüm suyunda beklenen tat dengesine, düşük briks/asit oranı daha uygundur. 2012 yılı örneklerinde briks/asit oranı en düşük üzüm çeşitleri sırası ile Isabella (17.27), Papazkarası (20.22), Öküzgözü (35.30) ve Kalecik Karası (35.69)'dır. 2013 yılı örneklerinde briks/asit oranı en düşük üzüm çeşitleri sırası ile Isabella (13.64), Papazkarası (22.34) ve Kalecik Karası (34.50)'dır.

Üzüm çeşitlerinde başat antosiyaninin Mv-3-glukozit olduğu (2012 yılı örneklerinde ortalama  $215.3 \pm 45.81$  mg/kg, 2013 yılı örneklerinde ortalama  $222.10 \pm 34.50$  mg/kg) ve bunu Pn-3-glukozitin (2012 yılı örneklerinde ortalama  $41.69 \pm 9.38$  mg/kg, 2013 yılı örneklerinde ortalama  $39.10 \pm 10.60$  mg/kg) izlediği anlaşılmaktadır. Bununla birlikte üzüm çeşitlerinin antosiyanin profili birbirinden oldukça farklıdır. 2012 yılı üzüm örneklerinden Mv-3-glukozit miktarı en yüksek çeşitler Öküzgözü, Isabella ve Syrah (sırası ile  $563.11$ ,  $438.17$  ve  $293.33$  mg/kg) iken Pn-3-glukozit miktarı en yüksek çeşitler Syrah, Köhnü ve Merlot (sırası ile  $89.08$ ,  $88.19$  ve  $82.30$  mg/kg)'dur. Cy-3-glukozit Köhnü ( $34.11$  mg/kg), Cimin ( $20.48$  mg/g), Merlot ( $18.22$  mg/kg) ve Öküzgözü ( $16.30$  mg/kg) çeşitlerinde fazla miktarda bulunurken Kalecik Karası, Cabernet Sauvignon ve Papazkarası çeşitlerinde saptanamamıştır. Dp-3-glukozit yalnızca 3 üzüm çeşidinde (Syrah, Köhnü ve Öküzgözü) ve Pt-3-glukozit yalnızca 1 üzüm çeşidinde (Öküzgözü) saptanabilmiş, diğer üzüm çeşitlerinde bulunmadığı görülmüştür. 2013 yılı üzüm örneklerinden Mv-3-glukozit miktarı en yüksek çeşitler ise Syrah, Öküzgözü ve Alicante (sırası ile  $417.08$ ,  $402.82$  ve  $301.53$  mg/kg) iken Pn-3-glukozit miktarı en yüksek çeşitler Alicante, Syrah ve Köhnü (sırası ile  $130.25$ ,  $82.19$  ve  $67.20$  mg/kg)'dür. Cy-3-glukozit en fazla Cimin ( $19.62$  mg/g), Köhnü ( $17.08$  mg/kg) ve Öküzgözü ( $14.39$  mg/kg) çeşitlerinde bulunurken Papazkarası çeşidinde saptanamamıştır. Dp-3-glukozit çeşitlerden 5'inde (Horozkarası, Syrah, Kalecik Karası, Cabernet Sauvignon ve Öküzgözü) ve Pt-3-glukozit yalnızca 1'inde (Isabella) saptanabilmiş, diğer üzüm çeşitlerinde bulunmamıştır.

Görüldüğü gibi antosiyanin dağılımı üzüm çeşidine ve yetiştirme yılına göre farklılık göstermektedir.

Cacho vd. (1992) İspanya'da; Tempranillo, Moristel ve Grenacha üzüm çeşitlerinin tane kabuğunda antosiyaninleri incelemişler ve Tempranillo çeşidinde Dp-3-glukozit ile Pt-3-glukozit miktarlarını diğer iki çeşide göre daha fazla bulmuşlardır. Moristel'de Mv-3-glukozit içeriği daha yüksek bulunurken, Grenacha'da Cy-3-glukozit ve Pn-3-glukozit içerikleri daha yüksek çıkmıştır. Cho vd. (2004) tarafından 5 farklı üzüm çeşidinde yapılan araştırmada çeşitlerden üçünde baskın antosiyanin Mv-3-glu iken diğer iki çeşitte Cy-3-glukozittir. Kuzey Portekiz'de 5 farklı bölgede şarap üretiminde kullanılan 26 üzüm çeşidinin kabuk ekstraktlarında antosiyanin dağılımını inceleyen Bakker ve Timberlake Mv-3-glukozit'in esas pigment (%33-60) olduğunu saptamıştır. Pn-3-glukozit 4 çeşitte belirgin düzeyde iken Dp-3-glukozit, Pt-3-glukozit ve Cy-3-glukozit düşük oranlarda saptanmıştır. Hmamouchi vd. (1995) tarafından Fas'ta yetiştirilen Alicante bouschet, Cinsault, Grenache noir ve Carignane üzümlerindeki antosiyaninlerin miktar ve bileşimleri üzerine yapılan çalışmada tüm çeşitlerde malvidin glukozitlerin baskın olduğu, delfinidin, siyanidin ve petunidin glukozitlerin ise daha düşük miktarda bulunduğu belirlenmiştir. Köseoğlu ve Gümüş (1987) tarafından Kalecik Karası çeşidi üzümde yapılan çalışmada azalan konsantrasyon sırasına göre malvidin-3-monoglukozit, malvidin-3-(p-kumariI)-glukozit, petunidin-3-monoglukozit, siyanidin-3-monoglukozit, delfinidin-3-monoglukozit ve peonidin-3-monoglukozit bulunduğu bildirilmiştir. Antosiyaninlerin yaklaşık %70'ini malvidin türevleri oluşturduğu görülmüştür. Revilla vd. (2001) Cabernet sauvignon ve Tempranillo üzümlerinde toplam antosiyanin içerisinde Mv-3-glukozit oranının, sırasıyla, % 47.4 ve %48.6 olduğunu belirlemiştir. Mazza (1995), benzer bir çalışmada, Cabernet sauvignon, Merlot, Syrah ve Tempranillo üzümlerinden elde edilen şaraplarda Mv-3-glukozit oranının % 44.4-69.40 arasında değiştiğini bildirmiştir. Gómez-Plaza ve ark. (2001), Monastrell şaraplarında antosiyaninlerin önemli bir kısmını monoglikozitlerin oluşturduğunu ve bu bileşikler içerisinde malvidin-3-monoglikozitin % 62-65 arasında değiştiğini saptamışlardır.

Genel olarak bakıldığında araştırılan üzüm çeşitlerinin antosiyanin profiline ilişkin bulguların literatür bilgileri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Üzüm suyu örneklerinin briks derecesi 2012 yılı örneklerinde 18.41-31.13, 2013 yılı örneklerinde ise 11.10-26.91 değerleri arasında değişmektedir ve bu değerler elde üzüm çeşidinin briks derecelerine göre daha yüksektir. Bunun nedeni özellikle mayşe ısıtma sırasında buharlaşma nedeniyle ortaya çıkan su kaybıdır. Ayrıca TS 3632 Üzüm Suyu Standardı'nda (Anonim 2009) belirtilen “en az %11.0” değeri ile kıyaslandığında tüm örnekler SÇKM oranları bakımından standarda uygundur. Titrasyon asitliği miktarları da 2012 yılı örnekleri için %0.34-0.99 (tartarik asit olarak), 2013 örnekleri için %0.41-0.78 (tartarik asit olarak) değerleri arasında değişmekte ve elde edildikleri üzümünkinden daha yüksektir. Üzüm suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerleri TS 3632 Üzüm Suyu Standardı (Anonim 2009) tarafından bildirilen “en az 2.0 g/L olmalı” hükmüne uygundur. 2012 ve 2013 yılı üzüm suyu örneklerinden briks/asit oranı en düşük olanlar Isabella (sırası ile 18.85 ve 14.23), Papazkarası (sırası ile 24.22 ve 22.47) ve Kalecik Karası (sırası ile 34.51 ve 35.27) çeşitlerinden elde edilenlerdir.

Siyah üzüm suyunun başat renk tonu kırmızıdır (a) ve sarı tonun (b) daha az olması istenir. Dolayısıyla renk kalitesi açısından a/b değerinin yüksek olması gereklidir. 2012 yılı üzüm suyu örneklerinde en yüksek a/b değerleri; sırası ile Horozkarası, Alicante ve Boğazkere çeşitlerinden elde edilenlerde (sırası ile 43.82, 29.30 ve 23.31); en düşük a/b değerleri ise Öküzgözü, Papazkarası ve Isabella çeşitlerinden elde edilenlerde (sırası ile 5.52, 6.25, ve 6.74) saptanmıştır. 2013 yılı üzüm suyu örneklerinde ise en yüksek a/b değerleri; sırası ile Horozkarası, Alicante ve Merlot çeşitlerinden elde edilenlerde (sırası ile 33.69, 17.92 ve 14.17); en düşük a/b değerleri ise Papazkarası, Kalecik Karası ve Cabernet Sauvignon çeşitlerinden elde edilenlerde (sırası ile 1.72, 1.84 ve 2.23) saptanmıştır.

Meyve suyunda esmerleşme indeksi, proses ve depolama sırasında kahverengi pigment oluşumunun bir göstergesidir ve kalite açısından düşük olması gereklidir. Esmerleşme indeksinin en düşük olduğu meyve suyu örnekleri Papazkarası, Isabella ve Horozkarası çeşitlerinden elde edilenlerdir. Esmerleşme indeksi gibi degradasyon indeksinin de

kalite açısından düşük olması olumludur. Çünkü bu değer ne kadar düşükse ısı uygulama sırasında antosiyaninler o kadar stabil demektir. 2012 ve 2013 yılı üzüm suyu örneklerinde çeşide bağlı olarak degradasyon indeksi sırası ile %14.85-38.57 ve %16.21-54.24 arasında değişmektedir. 2012 yılı üzüm suyu örneklerinden degradasyon indeksi en düşük olanlar Syrah, Öküzgözü ve Köhnü (sırası ile %14.85, %18.42 ve %23.59), 2013 yılı üzüm suyu örneklerinden ise degradasyon indeksi en düşük olanlar Syrah, Merlot ve Köhnü (sırası ile %16.21, %17.33 ve %18.77)'dür.

2012 yılı üzüm suyu örneklerinde monomerik antosiyanin miktarı 5.17-421.77 mg/L, antioksidan aktivite ise 4.56-16.44 TEAC mmol/L arasında değişmektedir. Monomerik antosiyanince en zengin üzüm suyu örnekleri Syrah (421.77 mg/L), Cabernet Sauvignon (299.34 mg/L) ve Cimin (247.17 mg/L); antioksidanca en zengin olanlar ise Boğazkere (16.44 mmol/L), Öküzgözü (13.26 mmol/L) ve Cabernet Sauvignon (12.68 mmol/L) çeşitlerinden elde edilenlerdir. Buna karşılık; Kalecik Karası, Köhnü ve Isabella çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu örneklerinin antioksidan kapasitesi oldukça düşük (sırası ile 4.56 TEAC mmol/L, 4.67 TEAC mmol/L ve 4.77 TEAC mol/L) tür. 2013 yılı üzüm suyu örneklerinde ise monomerik antosiyanin miktarı 44.35- 402.44 mg/L, antioksidan aktivite ise 5.07-17.82 TEAC mmol/L arasında değişmektedir. Monomerik antosiyanince en zengin üzüm suyu örnekleri Öküzgözü (402.44 mg/L), Alicante (360.89 mg/L) ve Kalecik Karası (232.82 mg/L); antioksidanca en zengin olanlar ise Boğazkere (17.82 mmol/L), Papazkarası (14.14 mmol/L) ve Isabella (11.07 mmol/L) çeşitlerinden elde edilenlerdir. Buna karşılık; Merlot, Alicante ve Kalecik Karası çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu örneklerinin antioksidan kapasitesi oldukça düşük (sırası ile 5.07 TEAC mmol/L, 5.28 TEAC mmol/L ve 6.04 TEAC mol/L) tür.

Araştırma bulguları değerlendirildiğinde Syrah, Öküzgözü ve Köhnü çeşidi üzümün ve bu çeşitlerden elde edilen üzüm sularının toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitelerinin diğer çeşitlere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle üzüm suyu üretiminde Syrah, Öküzgözü ve Köhnü çeşidi üzümün tercih edilmesi daha uygundur.

Malacrida ve Motta (2005) ticari üzüm sularında yaptıkları araştırmada MA miktarını



ortalama 28.70 mg/L olarak belirlemiştir. Burin vd. (2010) 12 farklı üzüm suyu örneğinin toplam monomerik antosiyanin (MA) miktarının 25.56-460.45 mg/L arasında değiştiğini belirlemiştir. Bermudez-Soto ve Tomas-Barberan (2004) siyah üzüm suyu konsantrisinde toplam MA miktarını 140 mg/L olarak saptamıştır. Bu araştırmadaki üzüm sularının MA miktarı bulgularının literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Ekşi (2006) tarafından 7 farklı ticari üzüm suyunda yapılan araştırmada örneklerin AO aktivite değerinin 3.20-19.90 mmol TEAC/L arasında değiştiği belirlenmiştir. Burin vd. (2010) ev yapımı, ticari ve organik üretim olmak üzere 12 farklı üzüm suyu örneğinin AO aktivite değerinin 2.51-11.05 mM TEAC arasında değiştiğini tespit etmiştir. Bakan (2011)'in yaptığı araştırmada da üzüm suyunun AO aktivite değeri ortalama 10.81 mM trolox/g olarak bulunmuştur. Bermudez-Soto ve Tomas-Barberan (2004) siyah üzüm suyu konsantrisinde toplam AO aktivite değerini 23.10 mg TEAC/mL olarak saptamıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde elde edilen bulgular literatür ile uyumludur.

Bulgular; üzüm suyunun konsantreye işlenmesi sırasında antosiyanin profili ve diğer kalite kriterlerinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. Ancak değişme düzeyi kalite kriterine ve proses basamağına göre oldukça farklıdır. Papazkarası çeşidinde MA miktarı 2012 denemesinde mayşede 18.26 mg/L iken konsantrede 1.11 mg/L'ye, 2013 denemesinde 103.55 mg/L iken konsantrede 15.23 mg/L'ye azalmıştır. Öküzgözü çeşidinde 2012 denemesinde mayşede 242.20 mg/L iken konsantrede 76.99 mg/L'ye, 2013 denemesinde ise 578.36 mg/L iken 111.85 mg/L'ye azalmıştır. Köhnü üzüm çeşidinde ise MA miktarı 2012 denemesinde mayşede 216.28 mg/L iken konsantrede 75.54 mg/L'ye, 2013 denemesinde ise mayşede 305.44 mg/L iken konsantrede 55.32 mg/L'ye azalmıştır. MA miktarı açısından en önemli azalmalar Papazkarası 2012 denemesinde detartarizasyon, 2013 denemesinde enzimasyon ve evaporasyonda, Öküzgözü 2012 denemesinde enzimasyon, durultma ve filtrasyon, 2013 denemesinde enzimasyon, presleme, durultma ve filtrasyonda, Köhnü 2012 denemesinde presleme ve durultma, 2013 denemesinde enzimasyon, presleme, durultma ve evaporasyon prosesinde saptanmıştır ( $p < 0.01$ ). Görüldüğü üzere istatistik olarak önemli ( $p < 0.01$ ) MA azalma sıklığı açısından denemelerin tümünde ilk sırayı enzimasyon ve durultma

prosesleri almaktadır. Enzimasyondaki azalmanın nedeni esas olarak mayşenin ısıtılması ve enzimasyon için 50°C’de 30 dakika bekletilmesi, durultmadaki azalmanın başlıca nedeni ise antosiyaninlerin durultma yardımcıları tarafından uzaklaştırılmasıdır (Ekşi 1988).

Ayrıca proseslere karşı Öküzgözü antosiyaninlerinin (mayşeden konsantreye MA kaybı yıllara göre %63 ve %81) Köhnü (mayşeden konsantreye MA kaybı yıllara göre %65 ve %82) ve Papazkarası (mayşeden konsantreye MA kaybı yıllara göre %94 ve %86) antosiyaninlerinden daha stabil olduğu görülmektedir.

Degradasyon indeksinin ise proses sırasında önemli düzeyde arttığı saptanmıştır. Papazkarası çeşidinde Dİ değeri 2012 denemesinde mayşede 4.42 iken konsantrede 35.56’ya, 2013 denemesinde mayşede 6.91 iken konsantrede 45.22’ye artmıştır. Öküzgözü çeşidinde 2012 denemesinde mayşede 5.12 iken konsantrede %39.55’e, 2013 denemesinde mayşede 19.84 iken 52.09’a artmıştır. Köhnü çeşidinde ise 2012 denemesinde mayşede 4.93 iken 32.69’a, 2013 denemesinde ise mayşede 4.18 iken konsantrede 40.67’ye yükselmiştir. Dİ artışları açısından en önemli prosesler Papazkarası 2012 denemesinde presleme, filtrasyon ve evaporasyon; 2013 denemesinde enzimasyon, presleme, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyon, Öküzgözü 2012 denemesinde presleme, filtrasyon ve evaporasyon; 2013 denemesinde presleme, detartarizasyon ve evaporasyon, Köhnü 2012 denemesinde enzimasyon, presleme, ve durultma; 2013 denemesinde presleme, filtrasyon, detartarizasyon ve evaporasyondur. Görüldüğü üzere çeşitlerin tümünde istatistik olarak önemli ( $p<0.01$ ) Dİ artışı en fazla presleme prosesinde tekrarlanmıştır.

Üzüm suyunun AO kapasitesi de MA miktarı gibi mayşeden konsantreye azalmaktadır. AO kapasite Papazkarası 2012 denemesinde mayşede 12.83 mmol/L iken konsantrede 5.15 mmol/L’ye, 2013 denemesinde mayşede 17.74 mmol/L iken konsantrede 2.85 mmol/L’ye azalmıştır. Öküzgözü 2012 denemesinde mayşeden 14.45 mmol/L iken konsantrede 5.25 mmol/L’ye, 2013 denemesinde 14.96 mmol/L iken 5.10 mmol/L’ye azalmıştır. Köhnü 2012 denemesinde mayşede 8.91 mmol/L iken konsantrede 5.21 mmol/L’ye, 2013 denemesinde 12.10 mmol/L iken 3.13 mmol/L’ye azalma olmuştur.

Bulgulara göre istatistik açıdan önemli AO kapasite kaybına yol açan prosesler Papazkarası 2012 denemesinde enzimasyon, detartarizasyon ve evaporasyon; 2013 denemesinde enzimasyon, durultma ve detartarizasyon, Öküzgözü 2012 denemesinde presleme, durultma ve filtrasyon, 2013 denemesinde enzimasyon ve evaporasyon ve Köhnü 2012 denemesinde presleme, durultma ve filtrasyon, 2013 denemesinde ise enzimasyon ve durultmadır. Denemelerin tümü bir arada değerlendirildiğinde istatistik olarak önemli AO kaybının MA azalmasında olduğu gibi en fazla enzimasyon ve durultma proseslerinde ortaya çıkmaktadır.

Capanoglu vd. (2013) tarafından yapılan araştırmada 4 farklı AO kapasite tayin yöntemine (ABTS, CUPRAC, FRAP, DPPH) göre üzümden konsantreye AO kapasitede yaklaşık %83-92 azalma olduğu bildirilmiştir.

Üzüm suyunun konsantreye işlenmesi sırasında antosiyanin fraksiyonlarında genel olarak azalma söz konusudur. Papazkarası çeşidi 2012 yılı denemesinde mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarı yaklaşık %86 ve Pn-3-glu miktarı %79 azalmıştır. 2013 yılında ise mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarında yaklaşık %78 azalma ( $p>0.01$ ) olmuş ancak Pn-3-glu miktarındaki azalma istatistik olarak önemli bulunmamıştır. Papazkarası çeşidinde Mv-3-glu azalması açısından kritik prosesler 2012 yılı denemesi için enzimasyon ve presleme, 2013 yılı denemesi için enzimasyondur. Ayrıca Pn-3-glu azalması açısından 2012 denemesinde kritik proses enzimasyondur. Öküzgözü 2012 denemesinde mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarı yaklaşık %82, Cy-3-glu miktarı %70 ve Pn-3-glu miktarı ise %52, 2013 denemesinde ise Mv-3-glu miktarı yaklaşık %59, Cy-3-glu miktarı %70 ve Pn-3-glu miktarı ise %63 azalmıştır. Öküzgözü denemesi için Cy-3-glu azalması açısından kritik prosesler her iki yıl için de enzimasyon, Pn-3-glu azalması açısından 2012 denemesi için enzimasyon ve evaporasyon, 2013 denemesi için filtrasyon ve evaporasyon, Mv-3-glu azalması açısından ise yine her iki yıl için de enzimasyon, presleme ve filtrasyondur. Köhnü çeşidi 2012 denemesinde mayşeye göre konsantredeki Mv-3-glu miktarı yaklaşık %76, Cy-3-glu miktarı %78 ve Pn-3-glu miktarı %71, 2013 yılı denemesinde ise Mv-3-glu miktarı yaklaşık %39, Cy-3-glu miktarı %37 ve Pn-3-miktarı %55 daha düşüktür. Köhnü çeşidinde Cy-3-glu azalması açısından 2012 denemesinde

kritik prosesler enzimasyon ve detartarizasyon, 2013 denemesinde filtrasyondur. Pn-3-glu azalması açısından 2012 denemesinde kritik prosesler enzimasyon, presleme ve evaporasyon, 2013 denemesinde enzimasyon ve evaporasyondur. Mv-3-glu azalması açısından kritik prosesler ise 2012 denemesinde enzimasyon ve detartarizasyon, 2013 denemesi için evaporasyondur. Görüldüğü üzere antosiyanin fraksiyonlarının üçünde (Cy-3-glu, Pn-3-glu ve Mv-3-glu) de azalma sıklığı en fazla enzimasyon prosesinde gerçekleşmektedir.

Capanoglu vd. (2013) Nevşehir Patlak çeşidi üzümünden endüstriyel ölçekte üzüm suyu konsantresi üretiminde proses basamaklarında antosiyaninlerin değişimini araştırmıştır. Buna göre üzümden üzüm suyu konsantresi işleme süreci sırasında antosiyaninlerin her birinde azalma olduğu bildirilmiştir. Dp-3-glu miktarında %99, Mv-3-glu miktarında %98, Pn-3-glu miktarında %95 ve Cy-3-glu miktarında %94 azalma olduğu belirlenmiştir. Antosiyanin fraksiyonlarının her bir proses basamağından etkilenme durumu ve etkilenme düzeyi de birbirinden farklı bulunmuştur. Dp-3-glu miktarı preslemede, Cy-3-glu miktarı presleme, pastörizasyon ve klarifikasyonda, Pt-3-glu miktarı presleme ve pastörizasyon, Pn-3-glu miktarı presleme, pastörizasyon ve klarifikasyon, Mv-3-glu miktarı ise pastörizasyon ve klarifikasyon proseslerinde en fazla değişim göstermiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, antosiyanin degradasyonunun en fazla presleme ve pastörizasyon proseslerinde görüldüğü ve bunları klarifikasyon ve filtrasyon proseslerinin izlediği bildirilmiştir.

Revilla vd. (2001) tarafından 6 farklı üzüm çeşidinde (Cabernet Sauvignon, Garnacha, Graciano, Mencia, Merlot ve Tempranillo) ve bunlardan elde edilen kırmızı şaraplarda antosiyanin miktarı üzerine yapılan araştırmada şarapların Dp-3-glu, Cy-3-glu, Pt-3-glu ve Pn-3-glu miktarı elde edildikleri üzüm çeşidinden daha düşük iken Mv-3-glu miktarı ise daha yüksek bulunmuştur.

Garcia-Beneytez vd. (2002) tarafından 15 farklı üzüm çeşidinin ve bunlardan elde edilen şarapların antosiyaninleri üzerine yapılan araştırmada şarapların antosiyanin profili elde edildikleri üzümlere göre oldukça farklı bulunmuştur. Mv-3-glu, üzüm çeşitlerinin tümünde olmasa bile üzüm kabuğu/cibre fermantasyonu sonrasında ve

üretilen şarapların tümünde baskın antosiyanin olarak belirlenmiştir. Yani Mv-3-glu miktarı şarap işleme prosesi sırasında giderek artış göstermiştir. Bu olgu, Mv-3- proses sırasında tamamen ekstrakte olması ile açıklanmıştır. Pn-3-glu miktarı ise üzümde en fazla iken sırası ile üzüm kabuğu/cibre fermantasyonu ve şarapta giderek azalma göstermiştir. Bu durum, Pn-3-glu'in üzüm kabuğundan ekstrakte olduktan sonra diğer antosiyanin fraksiyonlarına göre daha kolay ve hızlı polimerizasyona uğramasına bağlanmıştır.

Üzüm suyu konsantresinin depolanması (6 ay) sırasında süreye bağlı olarak Papazkarası çeşidinde Mv-3-glu, Öküzgözü çeşidinde Mv-3-glu ve Pn-3-glu, Köhnü çeşidinde ise Cy-3-glu, Pn-3-glu ve Mv-3-glu miktarındaki değişimler istatistik açıdan önemli( $p<0.01$ ) bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- Acar J. 1998. Fenolik bileşikler ve doğal renk maddeleri. Gıda Kimyası, Ed: Saldamlı, İ., 435-452, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Ağaoğlu, Y.S. 1999. Bilimsel ve Uygulamalı Bağcılık. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Ankara, 205s.
- Amerine, M.A. Berg, H.W. Cruess, W.V. 1972. The Technology of Winemaking. The AVI Publishing Company, Inc, Westport, Connecticut.
- Andersen, O. M. and Jordheim, M. 2006. The anthocyanins. In: Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications. (eds: Andersen, O.M. and Markham, K.R.). Boca Raton, Florida, USA, CRC Press, Taylor & Francis Group. pp:471-552.
- Anonim. 2009. TS 3632, Üzüm Suyu Standardı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim. 2011. ([http://tr.wikipedia.org/wiki/Türkiyede\\_yetiştirilen\\_bazı\\_üzüm\\_çeşitlerinin\\_özellikleri](http://tr.wikipedia.org/wiki/Türkiyede_yetiştirilen_bazı_üzüm_çeşitlerinin_özellikleri)). Erişim Tarihi: 03.12.2013.
- Anonim. 2015. T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu. Web sitesi. <http://www.tuik.gov.tr>, Erişim Tarihi: 16.06.2015.
- Anonymous. 1990. Code of practice for evaluation of fruit and vegetable juices. Association of the Industry of Juices and Nectars from Fruit and Vegetables of the European Union (A.I.J.N.). Brussels.
- Anonymous. 1991. Determination of soluble solids (indirect method by refractometry). IFJP-Analysis Nr. 8. International Federation of Fruit Juice Producers. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous. 1996a. Determination of titratable acidity. IFJP-Analysis Nr. 3. International Federation of Fruit Juice Producers. (I.F.J.P.) Paris.
- Anonymous. 1996b. Hunter lab color scale applications note, Vol.8, No.9, Hunter Associates Lab., Virginia, pp.1-4.
- Anonymous. 2015. Food And Agriculture Organization Of The United Nations. Web sitesi: <http://faostat.fao.org/default.aspx> Erişim Tarihi: 16.06.2015.
- Bakan, A. 2011. Meyve sularında Raf Ömrü Süresince Antioksidan Aktivite ve Kalite Değişimi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi. 174 Sf.

- Barritt, B. H. and Torre, L. C. 1973. Cellulose thin-layer chromatographic separation of Rubus fruit anthocyanins. *Journal of Chromatography*, 75, 151-155.
- Belitz, H. D. und Grosch, W. 1992. *Lehrbuch der Lebensmittel-Chemie*. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, New York.
- Bermudez-Soto, M.J. and Tomas-Barberan, F.A. 2004. Evaluation of commercial red fruit juice concentrates as ingredients for antioxidant functional juices. *European Food Research Technology*, 219, 133–141
- Bitsch, R. Netzel, M., Frank, T., Strass, G. and Bitsch, I. 2004. Bioavailability and Biokinetics of Anthocyanins From Red Grape Juice and RedWine. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 5, 293–298
- Blando, F., Geradi, C. and Nicoletti, I. 2004. Sour cherry (*Prunus cerasus L.*) anthocyanins as ingredients for functional foods. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 5, 253-8.
- Boss, P. K., Davies, C. And Robinson, S. P. 1996. Analysis of the expression of anthocyanin pathway genes in developing *Vitis vinifera L.* Cv Shiraz grape berries and the implications for pathway regulation, *Plant Physiology*, 111, 1059-1066.
- Bridle, P. and Timberlake, C. F. 1997. Anthocyanins as natural food colors-selected aspects. *Food Chemistry*, 58, 103-109.
- Bub, A., Watzl, B., Heeb, D., Rechkemmer, G. and Briviba, K. 2001. Malvidin-3-glucoside bioavailability in humans after ingestion of red wine, dealcoholized red wine and red grape juice. *Eur. J. Nutr.*, 40, 113-120
- Burin, V. M., Falcao, L.D. and Gonzaga, L.V. 2010. Colour, phenolic content and antioxidant activity of grape juice, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 30(4): 1027-1032.
- Cacho, J., Fernandez, P. Ferreira, V., Castells, J. E., 1992. Evolution of Five Anthosyanidin-3-Glucoside in the Skin of the Tempranillo, Moristel and Garnacha Grape Varieties and Influence of Climatological Variables. *Am. J. Enol. Vitic.*, 43(3): 224-248.
- Capanoglu, E., Vos, .R.C.H., Hall, R.D., Boyacioglu, D. and Beekwilder, J. 2013. Changes in polyphenol content during production of grape juice concentrate. *Food Chemistry*, 139, 521–526.
- Castaneda-Ovando, A., Pacheco-Hernandez, L., Paez-Hernandez, E., Rofriguez, J. A. and Galan-Vidal, C. A. 2009. Chemical studies of anthocyanins: A Review. *Food Chemistry*, 113, 859-871.

- Cemeroğlu, B. ve Artık, N. 1990. Isıl işlem ve depolama koşullarının nar antosiyaninleri üzerine etkisi, *Gıda*, 15,1, 13-19.
- Cemeroğlu, B. ve Karedeniz, F. 2004. Meyve suyu üretim teknolojisi. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Cilt I, Cemeroğlu, B. (ed.), s. 297-654, Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Cemeroğlu, B. Velioğlu, S. and Işık, S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. *Journal of Food Science*, 59, 1216-1218.
- Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A. ve zkan M. 2001. Meyve ve sebzelerin bileşimi soğukta depolanmaları, *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*, 24, 328.
- Cho, M.J., Howard, L.R., Prior, R.L. and Clark, J.R. 2004. Flavonoid glycosides and antioxidant capacity of various blackberry, blueberry and red grape genotypes determined by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, 1771-1782.
- Clifford M. N. 2000. Anthocyanins-nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food Agriculture*, 80, 1063-1072.
- Costa, C.T., Horton, D. and Margolis, S.A. 2000. Analysis of Anthocyanins in foods by liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 881, 403-410.
- elik, H., elik, S., Kunter, B., Sylemezoğlu, G., Boz, Y., zer, C., ve Atak, A. 2005. Bağcılıkta Gelişme ve retim Hedefleri. TMMOB Ziraat Mhendisleri Odası Türkiye Ziraat Mhendisliği VI. Teknik Kongresi Bildirileri (1. Cilt): 565-588s. 3-7 Ocak 2005, Ankara.
- Daravingaz, G. and Cain, R. F. 1968. Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model systems. *Journal of Food. Science*, 33, 138-142.
- Darne, G. 1989. Changes in Different Anthocyanins of Cabernet-Sauvignon Skins During Berry Development. *Horticultural Abstr.*, 59 (1): 212.
- Debicki-Pospısil, J., Lovric, T. and Trinajstic, N. 1983. Anyhocyanin degradation in the presence of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Food Science*, 48, 411-416.
- Dekazos, E. D. 1970. Anthocyanin pigments in red tart cherries. *Journal of Food Science*, 35, 237.



- Deryaoğlu, A., 1997. Elazığ yöresinde yetişen siyah şaraplık Boğazkere ve Öküzgözü üzümünün olgunlaşması sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler. Ç.Ü. Fen Bilimleri Ens. Gıda Müh. Anabilim Dalı Doktora Tezi, Adana, 148s.
- Du, C. T., Wang, P. L. and Francis, F. J. 1975. Anthocyanins of pomegranate, *Punica granatum*. Journal of Food Science. 40, 417-418.
- Durst, R. W. and Wrolstad, R. E., 2001. Separation and characterization of anthocyanins by HPLC. R.E. Wrolstad (Ed.), Current Protocols in Food Analytical Chemistry, Wiley, New York.
- Ekşi, A. 1988. Meyve suyu durultma tekniği. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No:9.Ankara. 127 s.
- Ekşi, A. 2006. Antioksidan kaynağı olarak meyve suyu ve meyve nektarı. Dünya Gıda, 11(6), 85-88.
- Ekşi, A. ve Akdağ, E. 2008. 2000'den 2007'ye Türkiye'de meyve suyu üretimi ve tüketimi.4 Mevsim Meyve Suyu, 6(2), 18-23.
- Erbaş, S. and Cemeroglu, B. 1992. Erzeugung und Verarbeitung von Sauerkirschen in der Turkei. Flüss. Obst. 59, 170-175.
- Fernández-Lopez, J.A., Almela, L., Munoz, J.A., Hidalgo, V. and Carreno, J. 1998. Dependence between colour and individual anthocyanin content in ripening grapes. Food Research International. 31 (9): pp.667 -672.
- Fernández-López, J.A., Hidalgo, V., Almela, L. and Roca, J.M.L. 1992. Quantitatif changes in anthocyanins pigments of *Vitis vinifera* cv. Monastrell during maturation. J. Sci. Food Agric., 58: pp.153-155.
- Fischer-Zorn, M. and Ara, V. 2007. Pomegranate juice-chemical composition and potential adulteration. Fruit Processing,17, 204-213.
- Flamini, R., Tomasi, D. 2000. The Anthocyanin Content in Berries of the Hybrid Grape Cultivars Clinton and Isabella. Vitis., 39(2): 79-81.
- Fong, R. A., Kepner, R. E. and Webb, A. D. 1971. Acetic acid acylated anthocyanin pigments in the grape skins of a number of varieties of *Vitis vinifera*. Am. J. Enol. Vitic., 22, 150-5.
- Fuleki, T. and Babjak, L.J. 1986. Natural food colorants from Ontario grapes. Highlights Agr. Res. Ont. 9:6-9.

- Fuleki, T. and Francis, F. 1968. Quantitative methods for anthocyanins. *Journal of Food Science*, 33, 72-83.
- Galet, P. 1993. *Précis de viticulture*. Emprimerie Déhan, Montpellier, pp.216-228.
- Gao, L., Girard, B., Mazza, G. and Reynolds, A.G. 1997. Changes in anthocyanins and color characteristics of Pinot Noir wines during different vinification process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2003-2008.
- Gao, Y. and Cahoon, G.A. 1994. Cluster shading effects on fruit quality, fruit skin colour, and anthocyanin content and composition in Reliance, *Vitis*, 33: pp. 205-209.
- Garcia-Beneytez, E., Revilla, E. and Cabello, F. 2002. Anthocyanin pattern of several red grape cultivars and wines made from them. *European Food Research Technology*, 215, 32-37.
- Gil-Muñoz, R., Gómez-Plaza, E., López-Roca, J.M., Martínez Cutillas, A., Carreño Espin, J., Fernández, J. I. 1998. Color Evolution During Storage of Red Wines From *Vitis vinifera* L. c.v. Monastrell. *Polyphénols Communications* 98, XIXèmes Journées Internationales d'Etude des Polyphénols, Lille, France, 361-362.
- Giusti, M. M. and Wrolstad, R. E. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy current protocols. In *Food Analytical Chemistry*. F1.2.1-F1.2.13.
- Gomez, E., Martinez, A., Barron, L.J.R. and Diez, C. 1995. Change in volatile compounds during maturation of some grape varieties, *J. Science Food and Agriculture*, 51: pp.337-343.
- Gómez-Plaza, E., Gil-Muñoz, R., López-Roca, J.M., Martínezcutillas, A., Fernández, J. I., 2001. Phenolic compounds and color stability of red wines: Effect of skin maceration time. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52:3, 266-270.
- Gonzales-Nevez, G., Barreiro, L., Gil, G., Franco, J., Ferrer, M., Moutounet, M. and Carbonneau, A., 2004a. Anthocyanic composition of Tannat grapes from the south region of Uruguay. *Analytica Chimica Acta*, 513: pp.197-202.
- Gonzalez-Nevez, G., Charaello, D., Balado J., Barreiro, L., Bochicchio, R., Gatto, G., Gil, G., Tessore, A., Carbonneau, A. and Moutounet, M. 2004b. Phenolic potential of Tannat, Cabernet sauvignon, and Merlot grapes and their correspondence with wine composition. *Analytica Chimica Acta*, 513: pp.11.

- Hmamouchi, M., Es-Safi, N., Pellecuer, J., Essassi, E.M., 1995. Anthocyanic composition of grape skins of four red grape varieties grown in Morocco. *Bulletin de L' O.I.V.* 777–778, 907–919.
- Hendry, G. A. F. and Houghton, J. D. 1996. *Natural Food Colorants*. 2nd ed. Blackie Academic. London.
- Hrazdina, G., Franzese, A.J. 1974. Structure and Properties of the Acylated Anthocyanins From *Vitis* Species. *Phytochemistry*, 13: 225-229.
- Jackman, R. L. and Smith, J. L. 1992. Anthocyanins and betalains. In G.A.F. Hendry and J. D. Houghton (Eds.) *Natural Food Colorants*, 183-241.
- Jackman, R. L., Yada, R. Y., Tung, M. A. and Speers, R. A. 1987. Anthocyanins as food colorants-a review. *Journal of Food Biochemistry*, 11, 201-247.
- Jackson, R.S. 2000. *Wine Science*. Academic Press, Elsevier Science, USA. (648)s.
- Kallithraka, S., Mohdaly, A.A., Makris, D.P. and Kefalas, P. 2005. Determination of major anthocyanin pigments in Hellenic native grape varieties (*Vitis vinifera* sp.) association with antiradical activity. *Journal of Food Composition and Analysis*. 18: pp. 375–386.A
- Kamei, H., Kojima, T., Hasegawa, M., Koide., Umeda, T. Yukawa, T. and Terabe, K. 1995. Suppression of tumor cell growth by anthocyanins in vitro. *Cancer Investigation.*, 13, 59.
- Kamiloğlu, Ö. 2007. Üzümlerde antosiyaninler ve biyosentezi. *Alatarım*, 6 (1), 47-52.
- Karadeniz, F. ve Ekşi, A. 1999. Mayşe enzimasyonunun vişne suyu randımanı ve kimyasal bileşimi üzerine etkisi. *Tr. J. of Agriculture and Forestry*, Ankara, 347-353.
- Karaivanova, M., Drenska, D. and Ovcharov, R. 1990. A modification of the toxic effects of platinum complexes with anthocyanins. *Eksp. Med. Morfol.* 29:19-24.
- Kelebek, H. 2009. Değişik bölgelerde yetiştirilen Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik Karası üzümlerinin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların fenol bileşikleri profili üzerinde araştırmalar. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana, 259s.
- Kesici, T. ve Kocabaş, Z. 2007. *Biyoistatistik*. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Basımevi, 369s.

- Kırca, A. and Cemeroğlu, B. 2003. Degradation kinetics of anthocyanin in blood orange juice and concentrate. *Food Chemistry*, 81, 583-587.
- Kırca, A. ve Özkalp, B. 2003. Piyasada satılan vişne nektarlarının antosiyanin içeriği. *Gıda*, 28, 1, 55-60.
- Kırca, A., Özkan, M. and Cemeroğlu, B. 2003. Thermal stability of black carrot anthocyanins in blond orange juice. *Journal of Food Quality*, 26, 361-366.
- Koca, İ., Karadeniz, B. ve Tural, S. 2006. Antosiyaninlerin Antioksidan Aktivitesi. Türkiye 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs 2006, Bolu, 133-136.
- Kong, J. M., Chia, L. S., Goh, N. K., Chia, T. F., & Brouillard, R. 2003. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, 64(5), 923–933.
- Köseoğlu, F., Gümüş, Ş. 1987. Kalecik Karası Üzümlerinin Antosiyanin Pigmentlerinin Kromatografik İncelenmesi. *Gazi Üniv. Eğitim Fak. Dergisi*, 3 (1): 223-249.
- Lamikanra, O. 1989. Anthocyanins of *Vitis rotundifolia* hybrid grapes. *Food Chem.* 33, 225–237.
- Macheix, J.J., Sapis, J.C., Fleuriet, A. 1991. Phenolic compounds and polyphenoloxidase in relation to browning in grapes and wines. *Food Science and Nutrition*, 30(3), 441-486.
- Malacrida, C. R. and Motta, S. 2005. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25, 659-664.
- Mateus, N., Machado, J.M. and Freitas, V. 2002a. Development changes of anthocyanins in *Vitis vinifera* grapes grown in the Douro Valley and concentration in respective wines. *Journal of the Science of Food and Agric.*, 82: pp.1689-1695.
- Mateus, N., Pascual-Teresa, S. and Rivas-Gonzalo, C. 2002b. Structural diversity of anthocyanin-derived pigments in Port wines. *Food Chemistry*, 76: pp.335-342.
- Mazza, G. 1995. Anthocyanin in grape and grape products. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 35(4): pp.341-371.
- Mazza, G. and Brouillard, R. 1987. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry*. 25, 207-225.
- Mazza, G. and Miniati, E. 1993. Anthocyanins in fruits, vegetables and grains. CRC Press, London

- Miller, N. J., Diplock, A. T. and Rice-Evans, C. A. 1995. Evaluation of the total antioxidative activity as a marker of the deterioration of apple juice on storage. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1794-1801.
- Morris, J. R., Sims, C. A. and Cawthon, D. L. 1983. Effects of excessive potassium levels on pH, activity and color of fresh and stored grape juice, *Am. J. Enol. Vitic.*, 34, 35.
- Morris, J. R., Sistrunk, W. A., Junek, J. and Sims, C. A. 1986. Effects of fruit maturity, juice storage, and juice extraction temperature on quality of 'Concord' grape juice. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.*, 111, 742.
- Munoz-Espada, A. C., Wood K.V., Bordelon, B. and Watkins, B. A. 2004. Anthocyanin quantification and radical scavenging capacity of concord, Norton, and marechal Foch grapes and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(22): pp. 6779-6786.
- Orak, H.H. 2007. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. *Scientia Horticulturae*, 111, 235-241.
- Özden, M. ve H. Vardin. 2009. Sanliurfa kosullarında yetistirilen bazı saraplık üzüm çeşitlerinin kalite ve fitokimyasal özellikleri. *Hr.Ü.Z.F.Dergisi*, 2009, 13(2):21-27.
- Özkan, M. Yemenicioğlu, A., Asefi, N. and Cemeroğlu, B. 2002. Degradation kinetics of anthocyanins from sour cherry, pomegranate and strawberry juices by hydrogen peroxide. *Journal of Food Science*, 67, 525-529.
- Özkan, M. Yemenicioğlu, A., Çıtak, B. Cemeroğlu, B. 2000. Effect of hydrogen peroxide on sour cherry anthocyanins. *Journal of Food Quality.*, 23, 421-428.
- Patil, P.B., Adsule, R.N., Naik, R.M. 1994. Changes in Reducing Sugars, Total Phenols, Anthocyanins and Polyphenoloxidase Activity in the Developing Grape Berries of Thompson Seedless, Cheema Sahebi and Anab-E-Shahi Varieties. *Horticultural Abstr.*, 64 (2): 1018.
- Piergiovanni, L. and Volonterio, G. 1981. Studio della frazione antocianica delle uve, *Vignevini*, 8, 49.
- Poei-Langston, M. S. and Wrolstad, R. E. 1981. Color degradation in an ascorbic acid-anthocyanin-flavonol model system. *Journal of Food Science*. 46, 1218-1222, 1326.

- Pomar, F., Novo, M. and Masa, A. 2005. Varietal differences among the anthocyanin profiles of 50 red table grape cultivars studied by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1094, 34-41.
- Rein, M. 2005. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. Helsinki: University of Helsinki. pp. 10–14.
- Revilla, E., Garcia-Beneytez, E., Cabello, F., Martín-Ortega, G. and Ryan, J. M. 2001. Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them. *Journal of Chromatography A*, 915, 53–60
- Revilla, I., Luisa, M. and González-Sanjozé, L. 2001. Evolution during the storage of red wines treated with pectolytic enzymes: New Anthocyanin Pigment Formation. *Journal of Wine Research*, 12 (3): pp.183-197.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y. 1986. Phenolics in Grapes and Wine. Proceeding of the Sixth Australian Wine Industry Technical Conference, Terry Lee, Adelaide, South Australia , 14-17 July, 1986, 247-256.
- Ri'ó Segade, S., Va'zquez, E. S. and Di'az Losada, E. 2008. Influence of ripeness grade on accumulation and extractability of grape skin anthocyanins in different cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis* 21: pp.599– 607.
- Ri'ó Segade, S., Va'zquez, E. S., Rolle, L. Giacosa, S. and Orriols, I. 2011. Possible use of texture characteristics of winegrapes as markers for zoning and their relationship with anthocyanin extractability index. *International Journal of Food Science and Technology*, 46: pp.386–394.
- Ribéreau-Gayon, P. and Glories, Y. 1986. Phenolic in grapes and wine. Proceeding of the Sixth Australian Wine Industry Technical Conference. Terry Lee. Adelaide. South Australia. 14-17 July, 247-256.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories Y., Maujean, A. and Dubourdieea, U. 2000. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments, 441 p, John Wiley and Sons Ltd.
- Ribéreau-Gayon. P. 1971. Les arômes des vins et des eaux-devie. Leur formation et leur évolution. *Bull. OIV* 44, pp. 428–466.
- Ristic, R., Downey, O, Iland, P., Bindon, K., Francis, L., Herderich, M. and Robinson, S.P. 2007. Exclusion of sunlight from Shiraz grapes alters wine colour, tannin and sensory properties. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 13: pp.53–65.

- Roggero, J. P., Ragonnet, B. and Coen, S. 1984. Analyse fine des anthocyanines des vins et des pellicules de raisin par la technique HPLC. *Vignes and Vins*, 327, 38.
- Roggero, J.P., Coen, S., Rogonnet, B. 1986. High performance liquid chromatography survey on changes in pigment content in ripening grapes of syrah. An approach to antocyanin metabolism. *Am. J. Enol. Vitic.*, 37(1): 77-83.
- Satué-Garcia MT, Heinonen M, Frankel E. N. 1997. Anthocyanins as antioxidants on human low-density lipoprotein and 1 ecithin liposome systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45:3362-3367.
- Sistrunk, W. A. and Gascoigne, H. L. 1983. Stability of color in Concord grape juice and expression of color. *Journal of Food Science*, 48, 430.
- Skalski, C. and Sistrunk, W. A. 1973. Factors influencing color degradation in Concord grape juice. *Journal of Food Science*, 38, 1060.
- Sondheimer, E. and Kertsz, Z. I. 1952. The kinetics of the oxidation of strawberry anthocyanin by hydrogen peroxide. *Food Research*, 17, 288-298.
- Sondheimer, E. and Kertsz, Z. I. 1953. Participation of ascorbic acid in the destruction of anthocyanin in strawberry juice and model systems. *Food Research*, 18, 475-479.
- Starr, M. S. and Francis, F. J. 1968. Oxygen and ascorbic acid effect on the relative stability of four anthocyanin pigments in cranberry juice. *Food Technology*, 22, 91-93.
- Sullivan, J. 1998. Anthocyanin. *Carnivorous Plant Newsletter*, 27, 86–88.
- Tahmaz, H. 2009. Kalecik karası üzüm çeşidi klon adaylarının gelişme, verim ve ürün kalitesi yönüyle değerlendirilmesi. Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 90 s. Ankara.
- Takamura, H. and Yamagami, A. 1994. Antioxidative activity of mono-acylated anthocyanins isolated from muscat bailey a grape. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1612-1615.
- Timberlake, C. F. and Bridle, P. 1980. Anthocyanin-occurrence, extraction and chemistry. *Food Chemistry*, 5, 69-80.
- Toprak, F. E. 2011. Ankara ve Nevşehir illerinde yetiştirilen Kalecik Karası üzüm çeşidinin fitokimyasal özellikleri üzerine araştırmalar. Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 64s. Ankara.

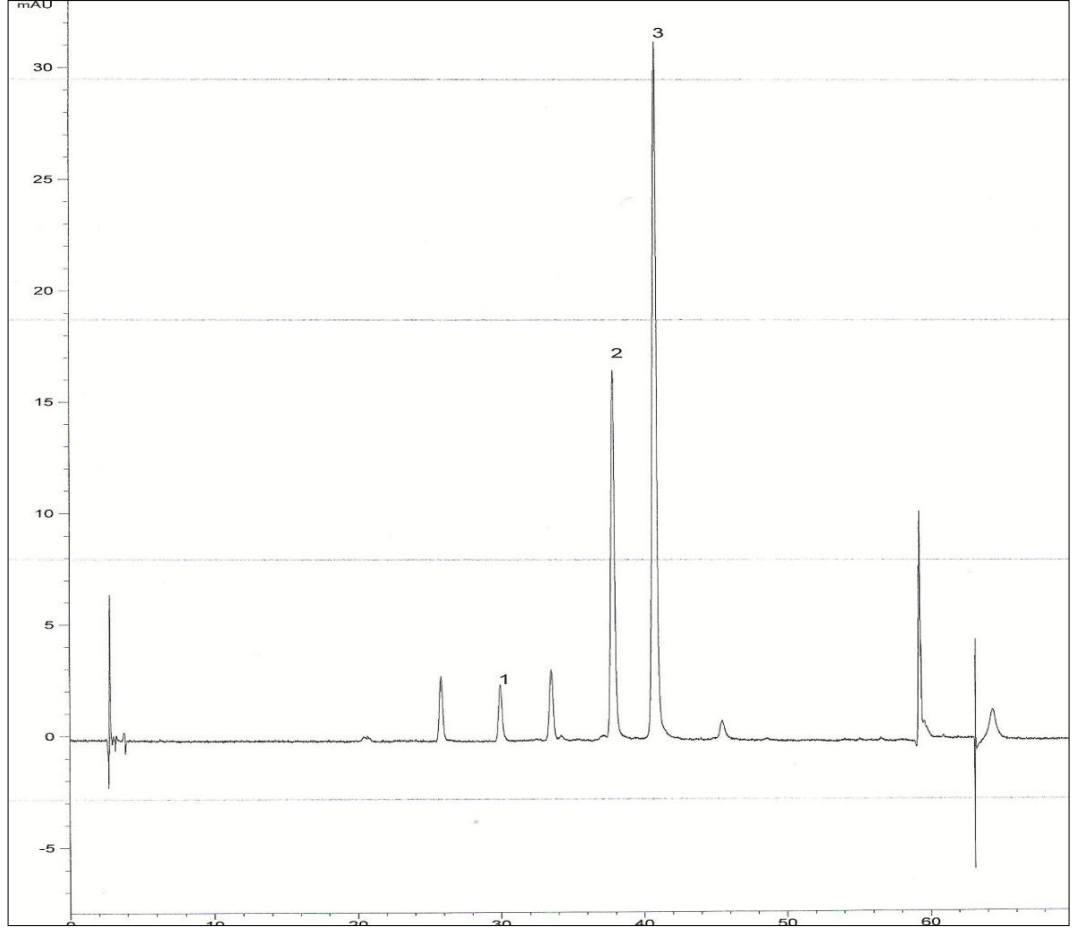
- Tsuda, T., Watanabe, M., Ohshima, K., Norinobu, S., Choi, S-W., Kawakishi, S. and Osawa, T. 1994. Antioxidative activity of the anthocyanin pigments cyanidin 3-o- $\beta$ -D-glucoside and cyanidin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 42, 2407-2410.
- Velioğlu, Y. S. and Mazza, G. 1991. Characterization of flavonoids in petals of *Rosa damascena* by HPLC and spectral analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39, 463-467.
- Winkler A.J., Cook, J.A., Kliewer, W.M., Lider, L.A. 1974. *General Viticulture*. University of California Press. Berkeley. California. 710 p.
- Wrolstad, R. E. 1993. Color and pigment analyses in fruit products. *Agricultural Experiment Station Bulletin 624*. Oregon State University, Corvallis, OR.
- Wrolstad, R. E., Putnam, T. P. and Varseveld, G. W. 1970. Color quality of frozen strawberries: Effect of anthocyanin, pH, total acidity and ascorbic acid availability. *Journal of Food Science*, 35, 448-452.
- Wrolstad, R.E., Durst, R. W. and Lee, J. 2005. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in Food Science and Technology*, 16, 423-428.
- Wulf, L. W. and Nagel, C. W. 1978. High pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins in *Vitis vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.*, 29, 42.



## **EKLER**

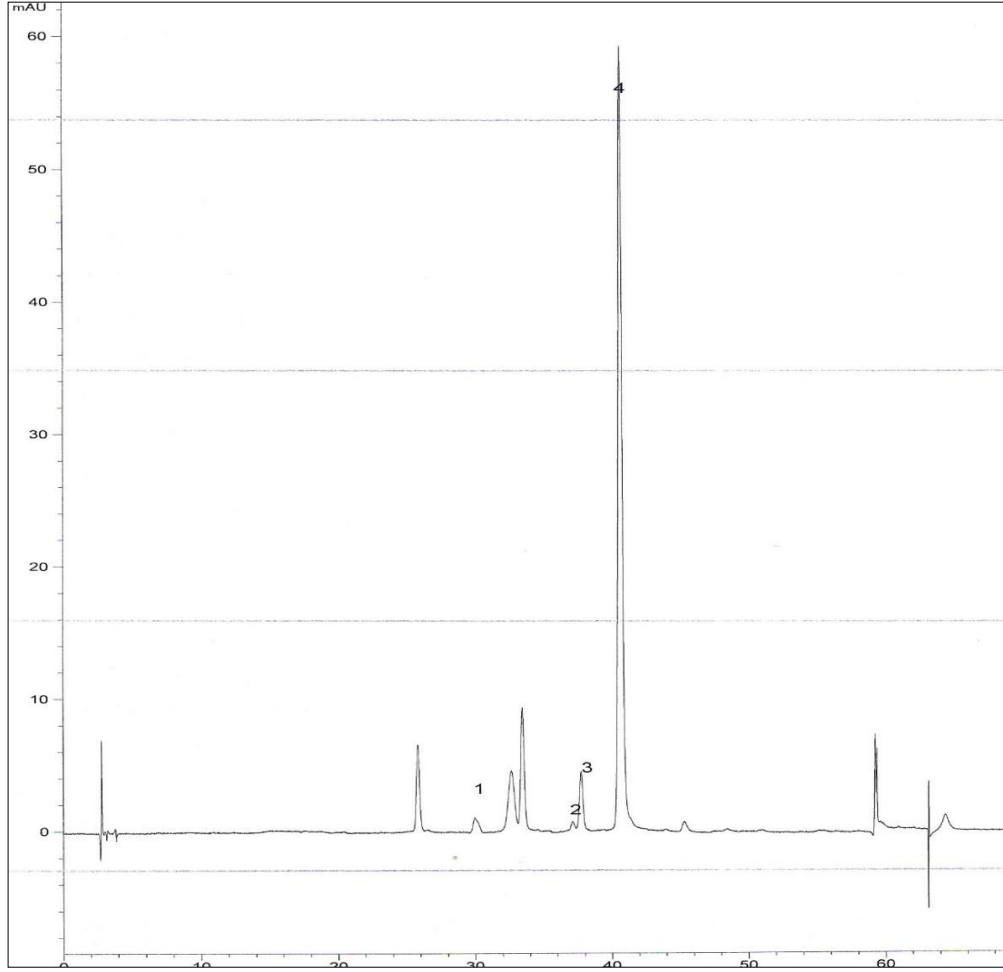
- EK 1 Alicante çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 2 Boğazkere çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 3 Cabernet Sauvignon çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 4 Cimin çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 5 Horozkarası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 6 Isabella çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 7 Kalecik karası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 8 Köhnü çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 9 Merlot çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 10 Papazkarası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 11 Syrah çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 12 Öküzgözü çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı
- EK 13 Öküzgözü üzümünün enzimasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı
- EK 14 Öküzgözü üzümünün presleme prosesindeki antosiyanin kromatogramı
- EK 15 Öküzgözü üzümünün durultma prosesindeki antosiyanin kromatogramı
- EK 16 Öküzgözü üzümünün filtrasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı
- EK 17 Öküzgözü üzümünün detartarizasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı
- EK 18 Öküzgözü üzümünün konsantrasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı

EK 1 Alicante çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



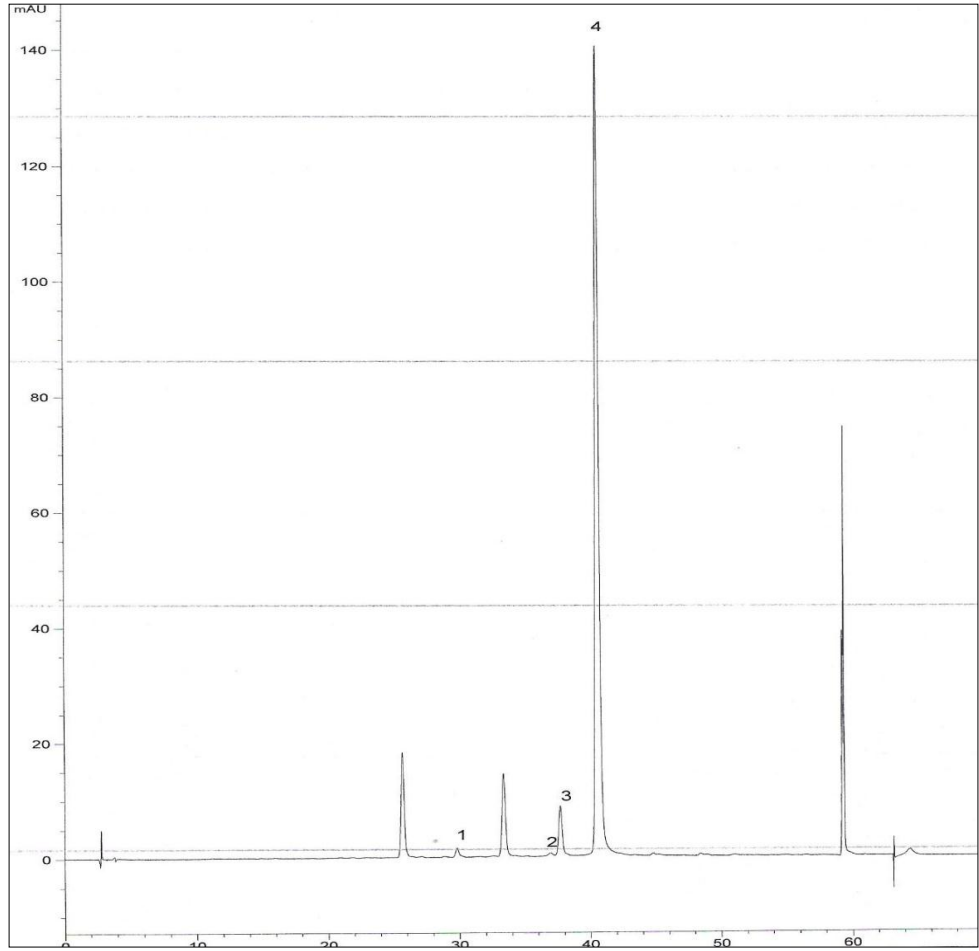
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

EK 2 Boğazkere çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



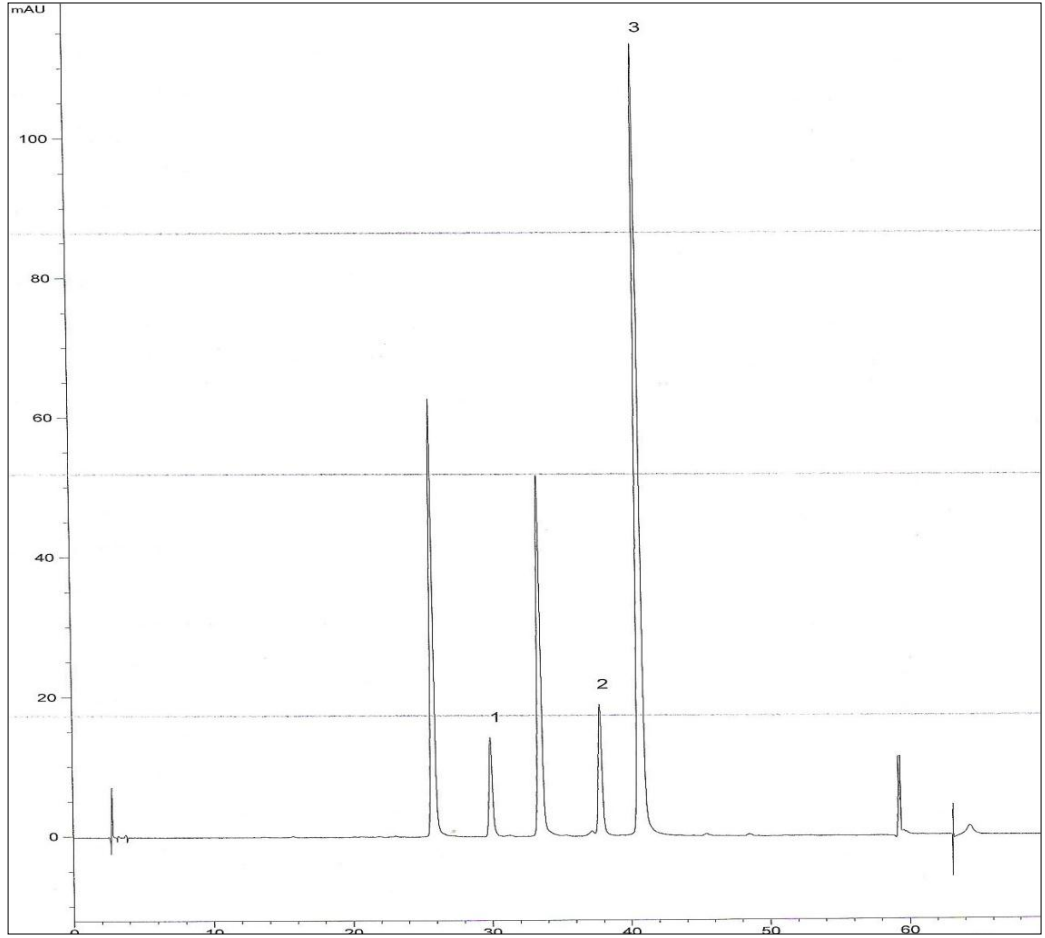
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Delfinidin-3-glukozit, (3) Peonidin-3-glukozit,  
(4) Malvidin-3-glukozit

EK 3 Cabernet Sauvignon eşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



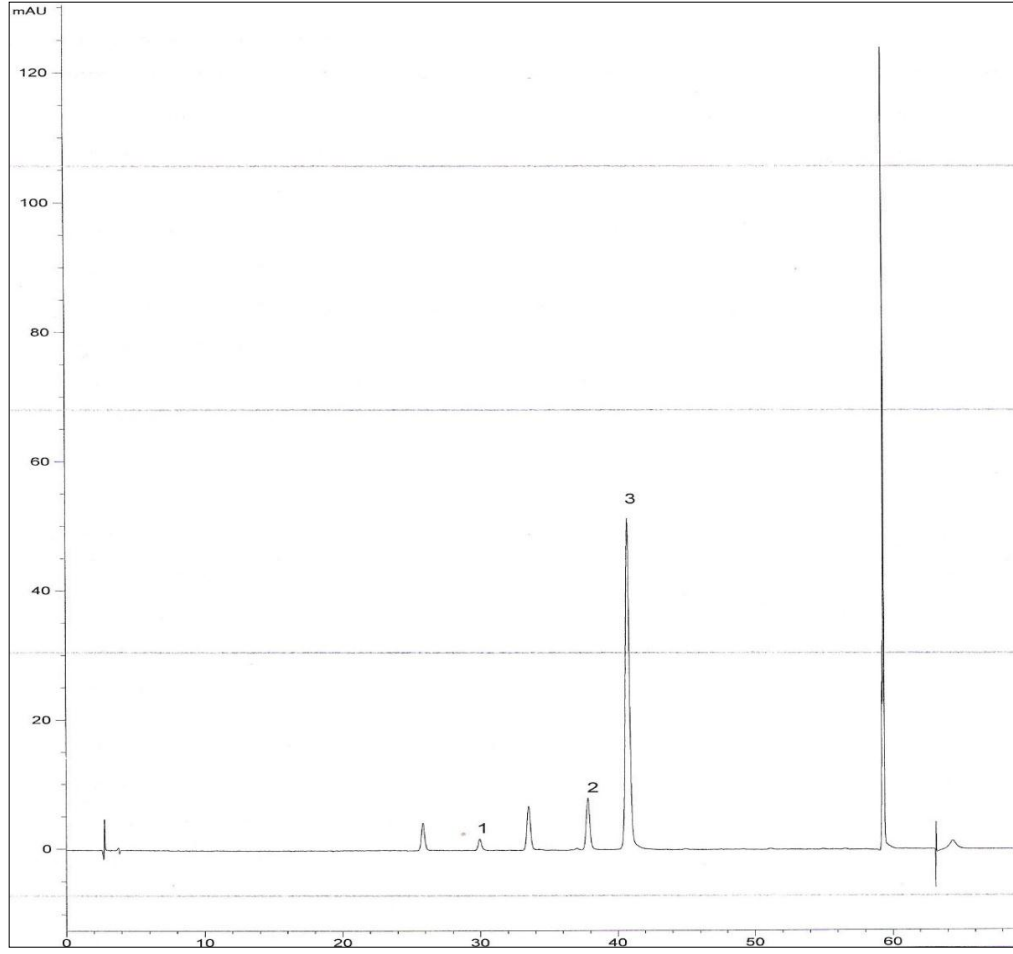
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Delfinidin-3-glukozit, (3) Peonidin-3-glukozit,  
(4) Malvidin-3-glukozit

EK 4 Cimin çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



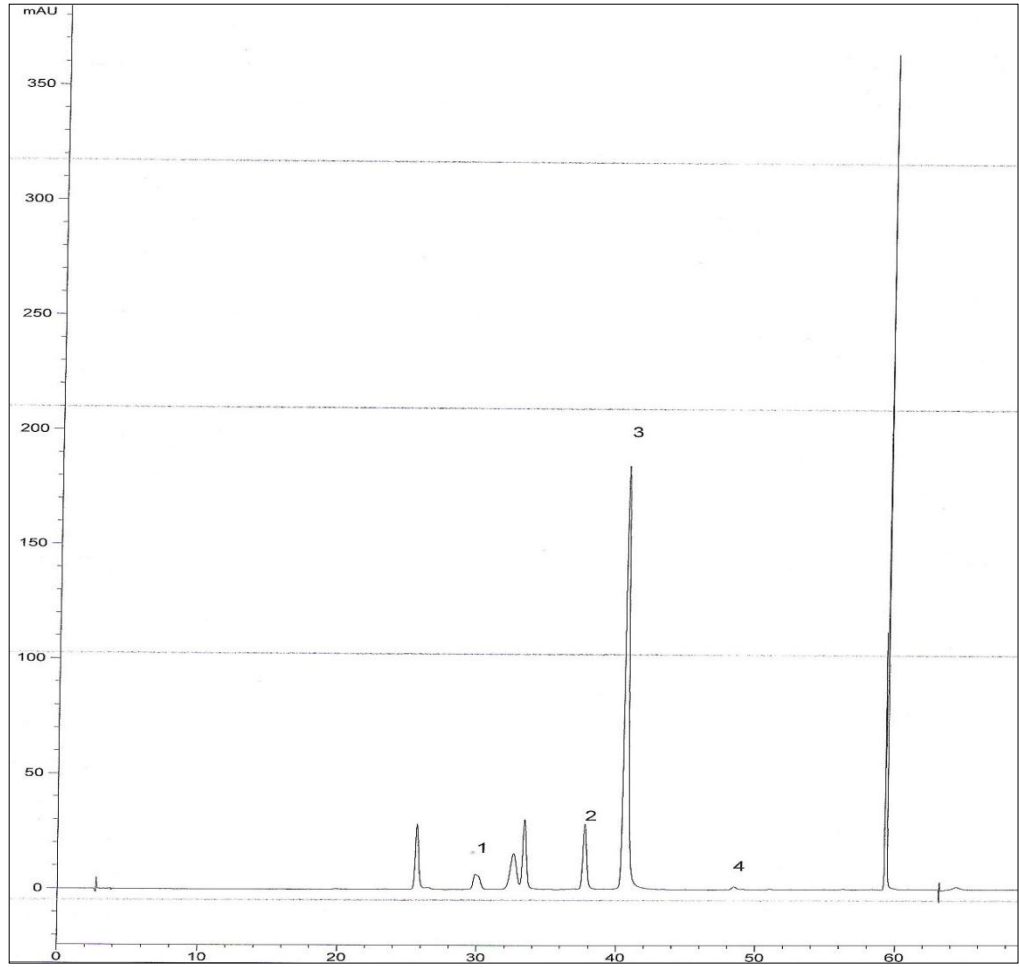
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

EK 5 Horozkarası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



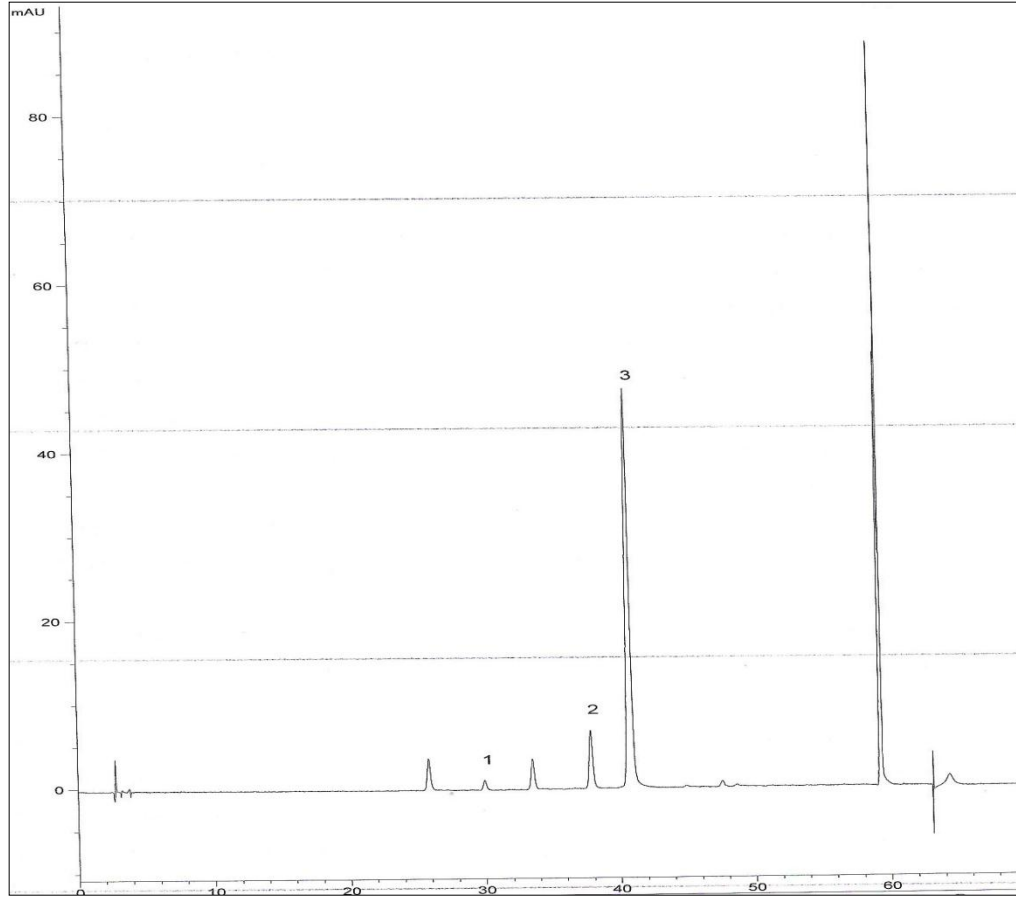
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

EK 6 Isabella çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit,  
(4) Petunidin-3-glukozit

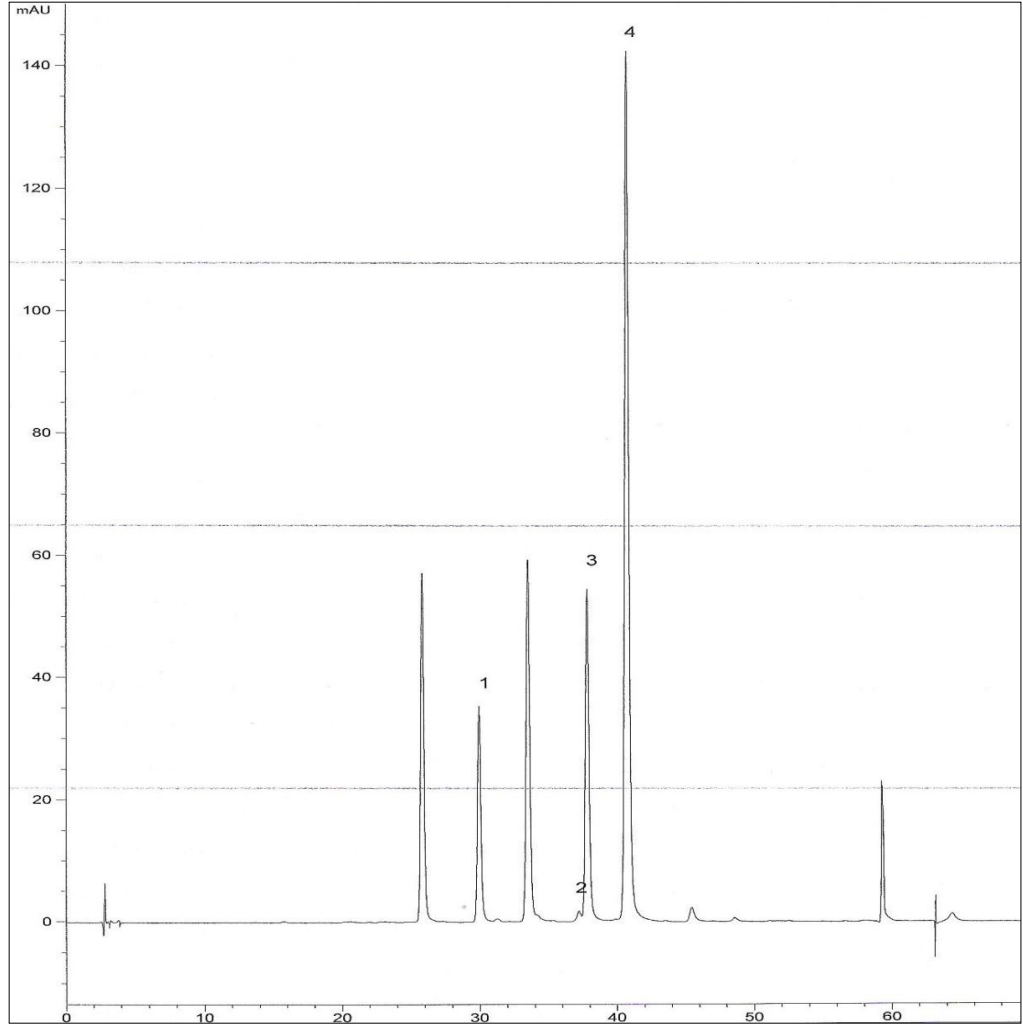
EK 7 Kalecik karası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

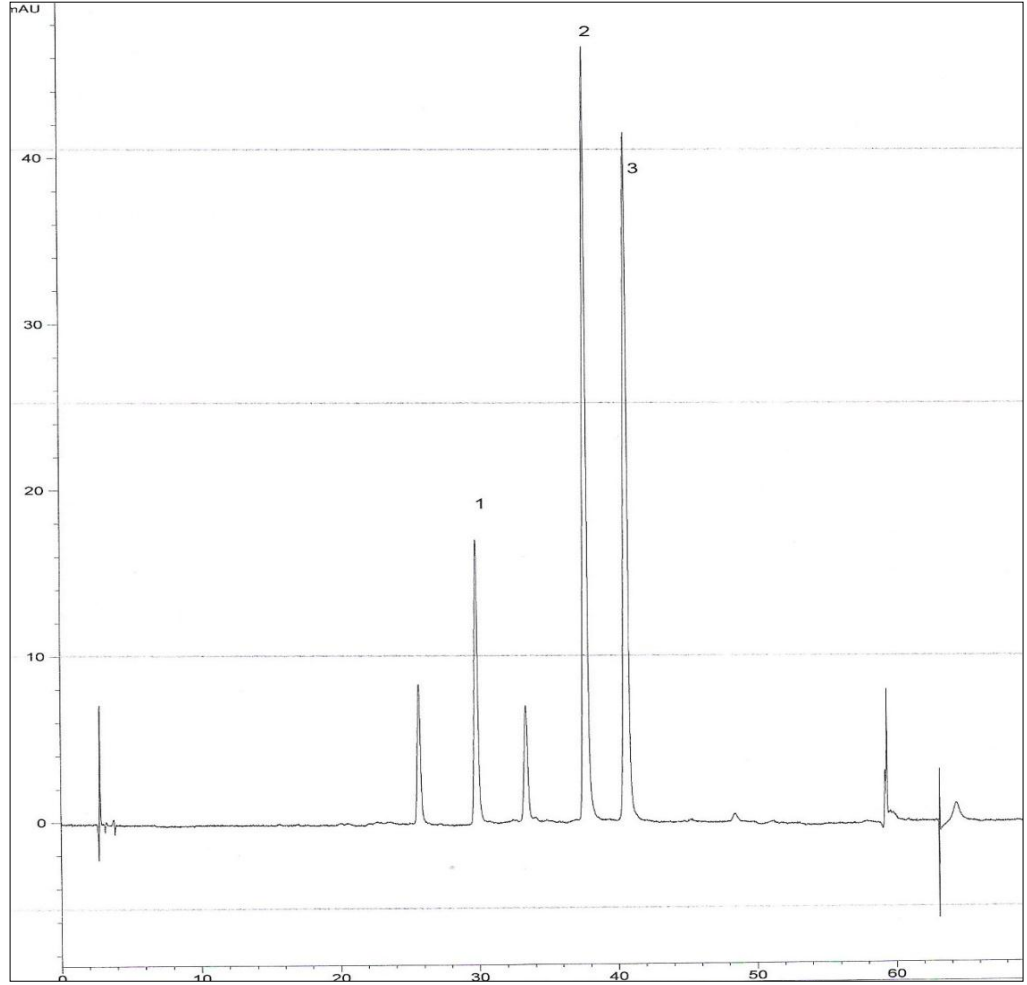


EK 8 Köhnü çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



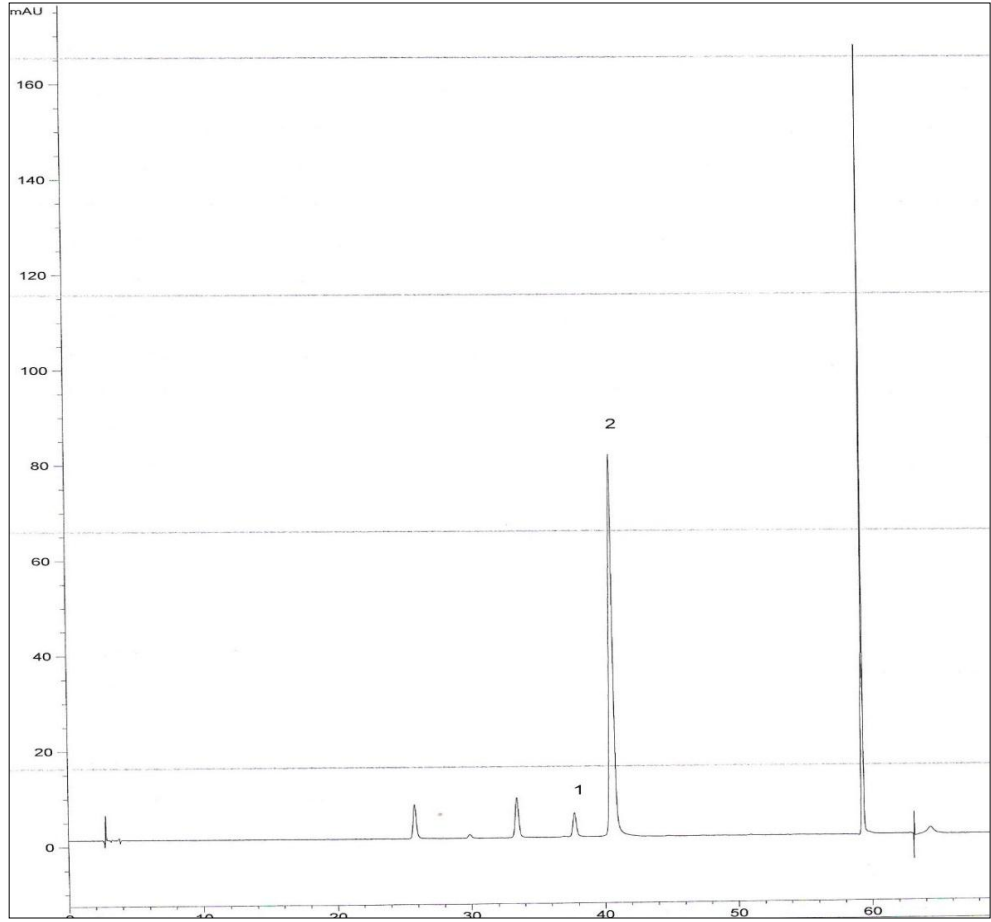
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Delfinidin-3-glukozit, (3) Peonidin-3-glukozit, (4) Malvidin-3-glukozit

EK 9 Merlot çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



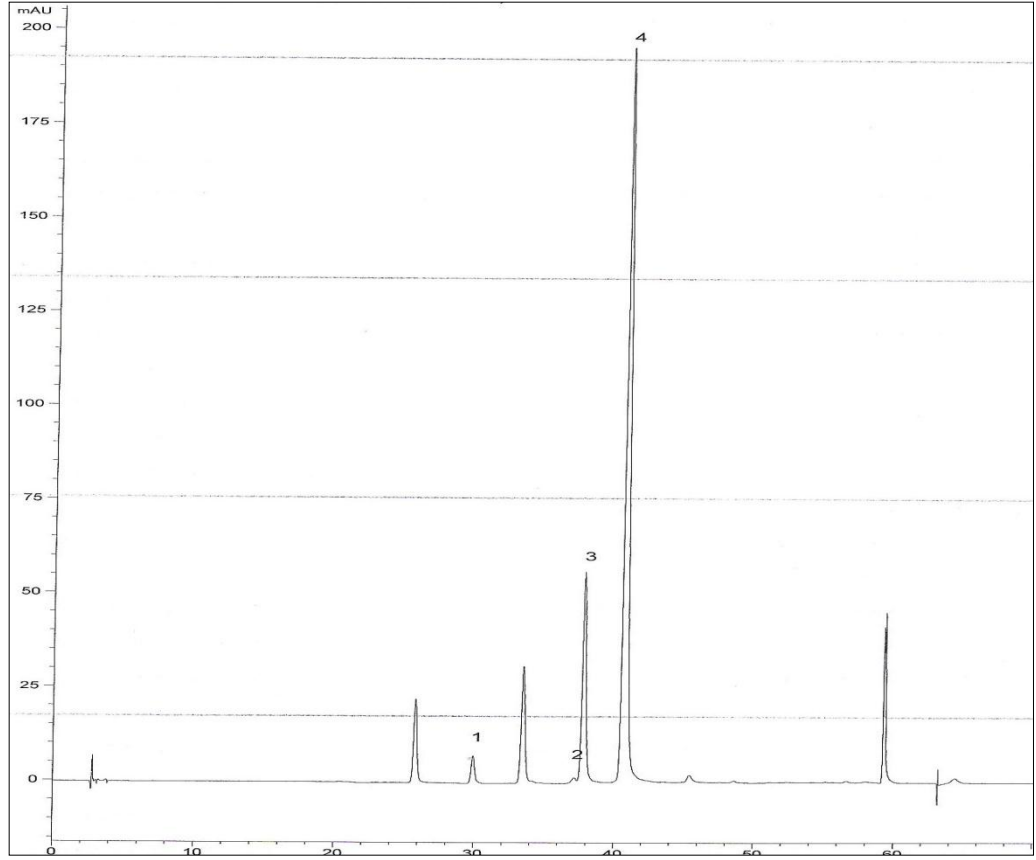
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

EK 10 Papazkarası çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



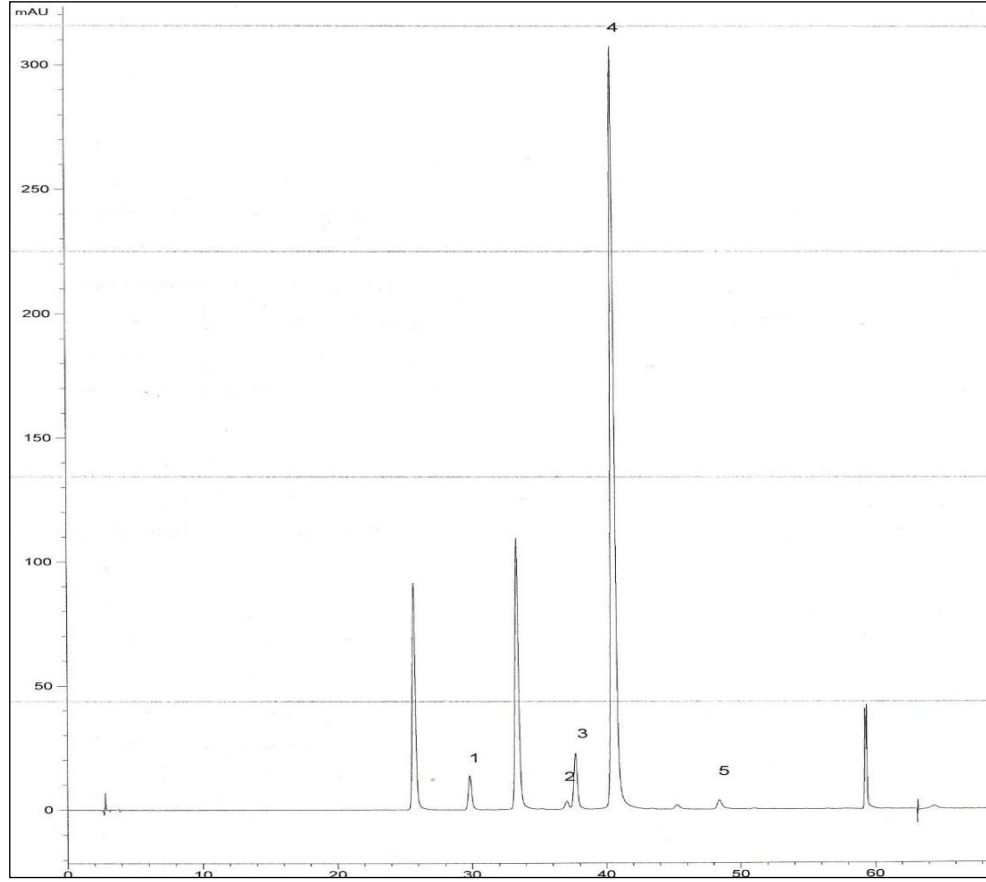
(1) Peonidin-3-glukozit, (2) Malvidin-3-glukozit

EK 11 Syrah çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



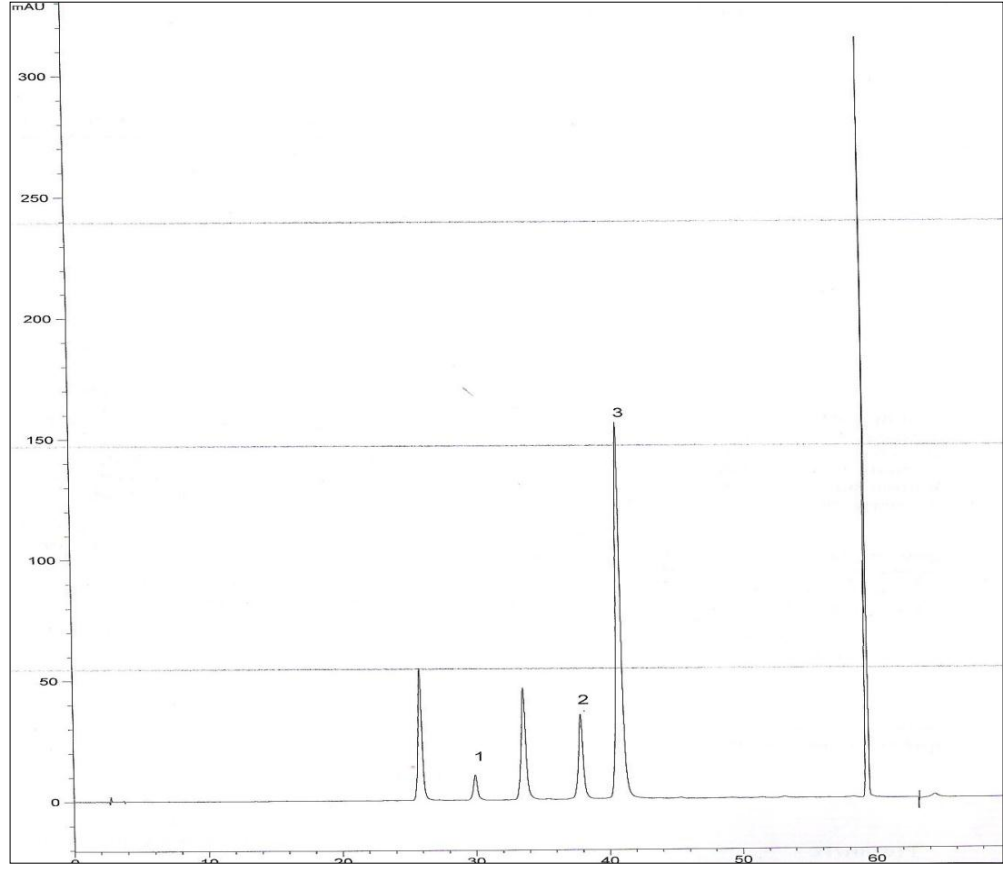
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Delfinidin-3-glukozit, (3) Peonidin-3-glukozit, (4) Malvidin-3-glukozit

EK 12 Öküzgözü çeşidi üzümün antosiyanin kromatogramı



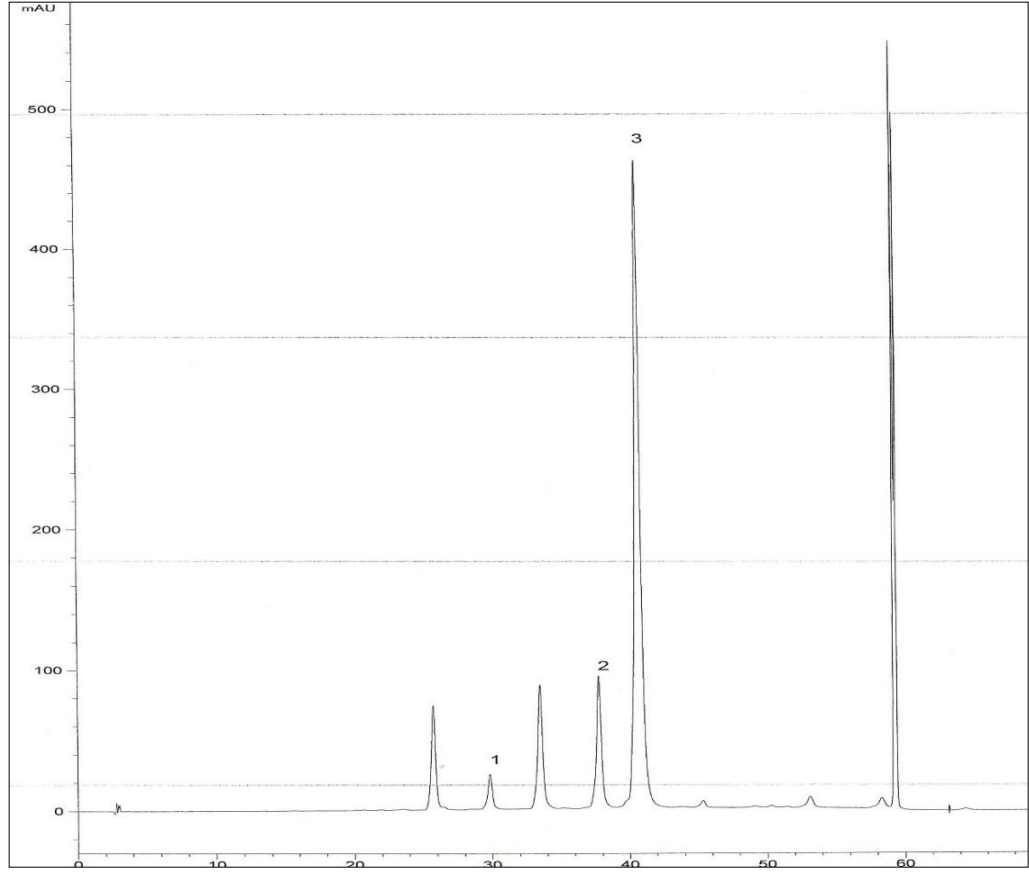
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Delfinidin-3-glukozit, (3) Peonidin-3-glukozit, (4) Malvidin-3-glukozit, (5) Petunidin-3-glukozit

EK 13 Öküzgözü üzümünün enzimasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı



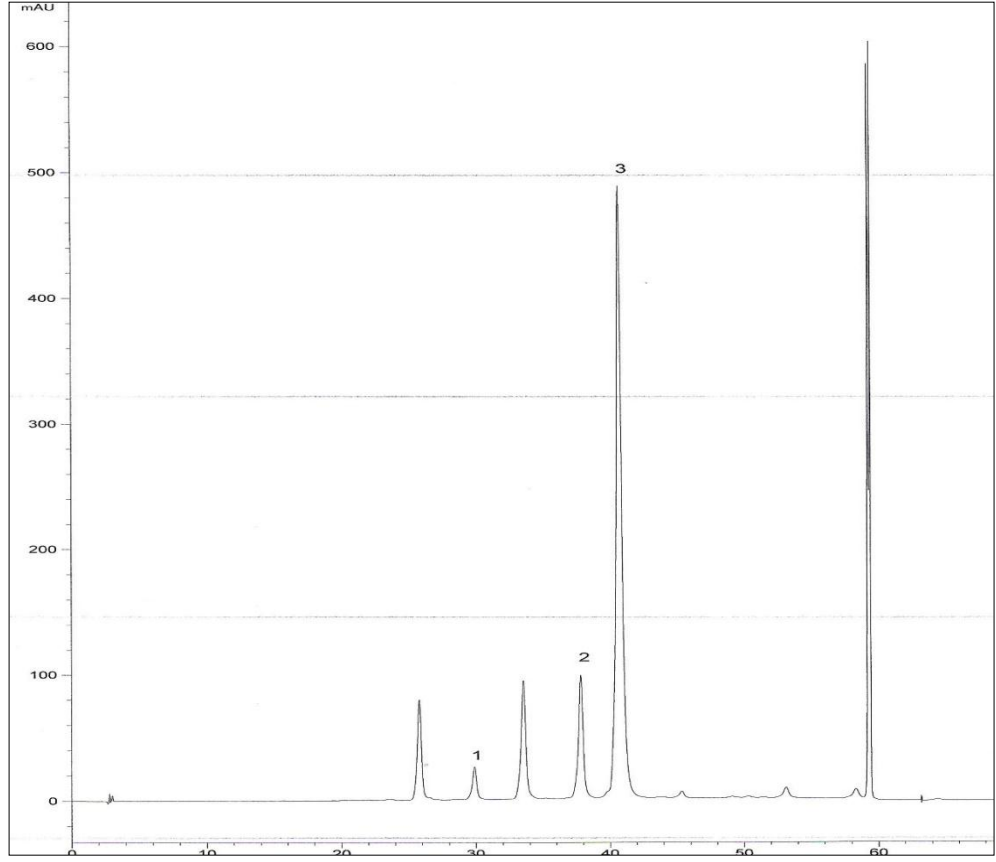
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

EK 14 Öküzgözü üzümünün presleme prosesindeki antosiyanin kromatogramı



(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

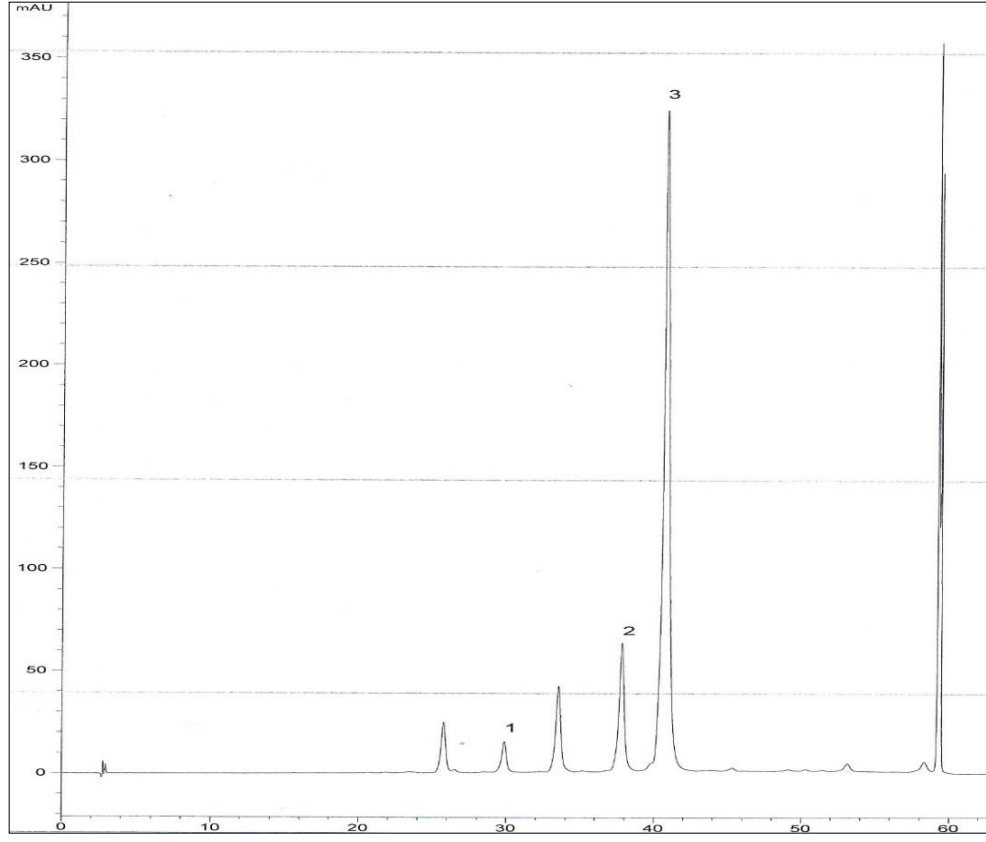
EK 15 Öküzgözü üzümünün durultma prosesindeki antosiyanin kromatogramı



(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

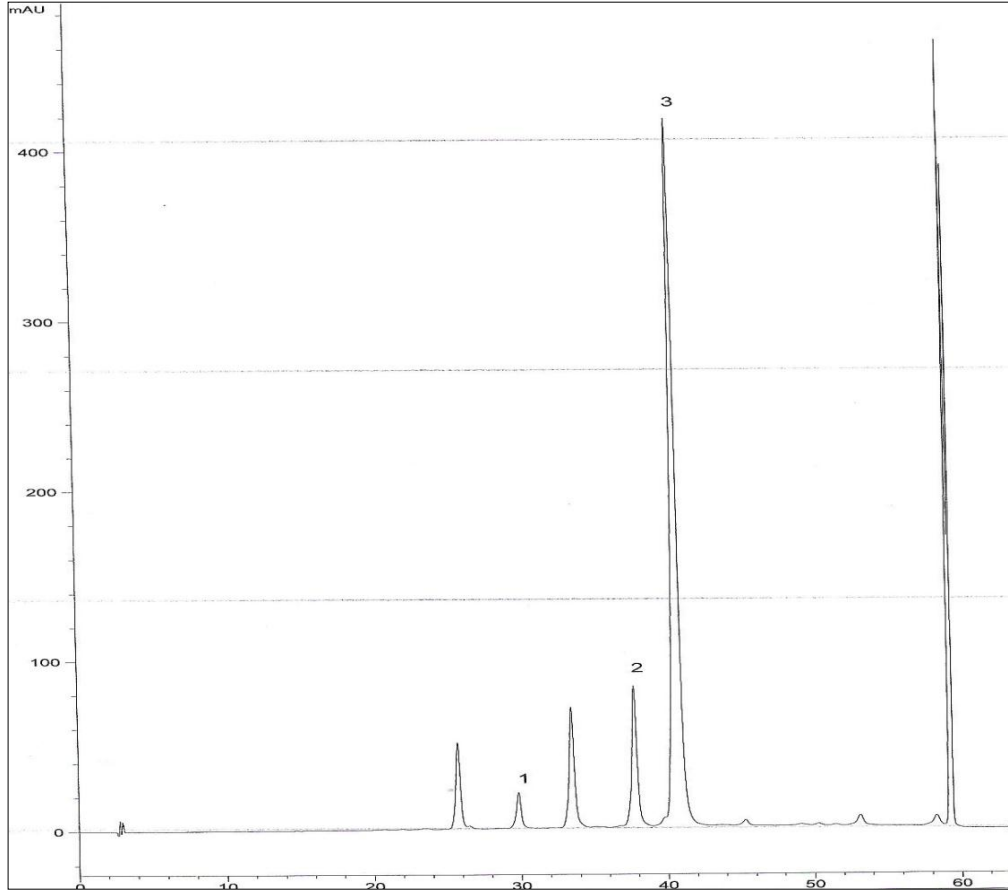


EK 16 Öküzgözü üzümünün filtrasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı



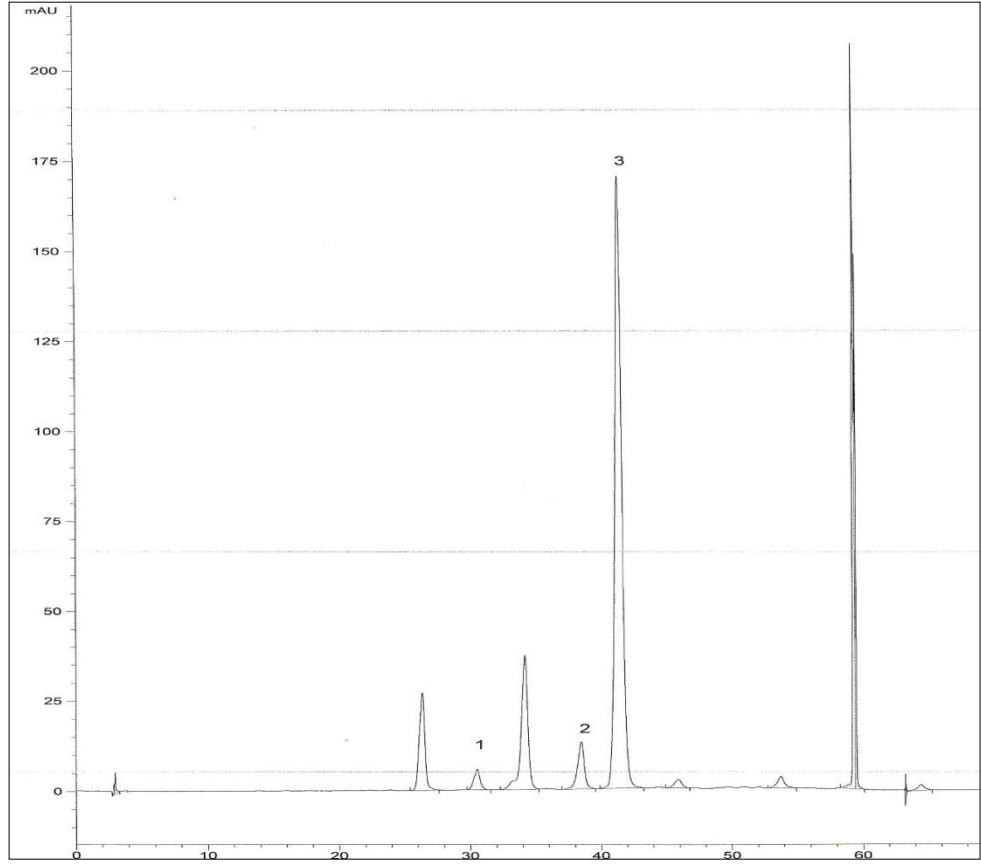
(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

EK 17 Öküzgözü üzümünün detartarizasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı



(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

EK 18 Öküzgözü üzümünün konsantrasyon prosesindeki antosiyanin kromatogramı



(1) Siyanidin-3-glukozit, (2) Peonidin-3-glukozit, (3) Malvidin-3-glukozit

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İlkay TÜRKMEN ÖZEN

Doğum Yeri : Ordu

Doğum Tarihi : 29.05.1984

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : Mamak Anadolu Lisesi (1999-2002)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği  
Anabilim Dalı (2002-2006)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği  
Anabilim Dalı (2006-2008)

Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği  
Anabilim Dalı (2008-2015)

### **Çalıştığı Kurum**

Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2009-).

### **Yayınlar (SCI)**

**Turkmen, I.** and Eksi, A. 2011. Brix degree and sorbitol/xylitol level of authentic pomegranate (*Punica granatum*) juice. Food Chemistry, 127, 1404-1407.

**Turkmen Ozen, I.,** Karav, S. and Eksi, A. 2014. Variability of Sorbitol/Xylitol Content in Pomegranate (*Punica Granatum*) Juice As Affected by Processing Conditions. International Journal of Food and Nutrition Science, 3(1), 4-7.

### **Hakemli Dergiler**

**Türkmen, İ.** ve Ekşi, A. 2010. Gıda analitiğinde izotopik yöntemler. Dünya Gıda, 11, 68-74.

**Türkmen, İ.** ve Ekşi, A. 2011. Gıda bileşeni ve gıda katkısı olarak poliyollerin önemi. Dünya Gıda, 3, 83-88.

Ekşi, A. ve **Türkmen Özen, İ.** 2012. Kivi meyvesinin kimyasal bileşenleri ve fonksiyonel özellikleri. Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 2, 54-67.

### **Uluslararası Kongre Sunum**

**Turkmen, I.**, Uncu Kirtis, E.B. and Eksi, A. 2010. Quality improvement alternatives for pestil. The 1st International Symposium on "Traditional Foods from Adriatic to Caucasus", s: 805, Tekirdağ/Turkey.

**Turkmen, I.**, Uncu Kirtis, E.B., and Eksi, A. 2010. Isotopic analyses for detection of adulteration. 1. International Congress on Food Technology (03-06 November 2010, Antalya) Abstract Book, page :681. Food Technology Association. Ankara.

**Turkmen, I.** and Eksi, A. 2010. The importance of polyols as a food ingredient. 1. International Congress on Food Technology (03-06 November 2010, Antalya) Abstract Book, page : 486. Food Technology Association. Ankara.

**Turkmen, I.**, Karav, S. and Eksi, A. 2012. Variability of sorbitol content in pomegranate (*Punica granatum*) juice depending on processing conditions. IFT Annual Meeting & Food Expo, June 25–28, Las Vegas.

**Turkmen Ozen, I.** and Eksi, A. 2013. Melatonin and serotonin content of sour cherry and sour cherry juice. Eurofoodchem XVII, Abstract Book, page:397, 7-10 May 2013, İstanbul/Turkey.