

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Haşim KELEBEK

**DEĞİŞİK BÖLGELERDE YETİŞTİRİLEN ÖKÜZGÖZÜ, BOĞAZKERE VE
KALECİK KARASI ÜZÜMLERİNİN VE BU ÜZÜMLERDEN ELDE
EDİLEN ŞARAPLARIN FENOL BİLEŞİKLERİ PROFİLİ ÜZERİNDE
ARAŞTIRMALAR**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2009

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEĞİŞİK BÖLGELERDE YETİŞTİRİLEN ÖKÜZGÖZÜ,
BOĞAZKERE VE KALECİK KARASI ÜZÜMLERİNİN VE BU
ÜZÜMLERDEN ELDE EDİLEN ŞARAPLARIN FENOL
BİLEŞİKLERİ PROFİLİ ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR**

Haşim KELEBEK

DOKTORA TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Bu tez / /2009 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile
Kabul Edilmiştir.**

İmza.....

Prof. Dr.Ahmet CANBAŞ

DANIŞMAN

İmza.....

Prof.Dr.Nevzat ARTIK

ÜYE

İmza.....

Prof. Dr.Filiz ÖZÇELİK

ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. Sultan VAYISOĞLU GİRAY

ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. Turgut CABAROĞLU

ÜYE

Bu tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof. Dr.Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

İmza ve Mühür

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri ve TÜBİTAK-TOVAG
tarafından desteklenmiştir.**

Proje No:ZF-2005 D12 ve TÜBİTAK-TOVAG105O364

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

ÖZ
DOKTORA TEZİ

**DEĞİŞİK BÖLGELERDE YETİŞTİRİLEN ÖKÜZGÖZÜ, BOĞAZKERE
VE KALECİK KARASI ÜZÜMLERİNİN VE BU ÜZÜMLERDEN ELDE
EDİLEN ŞARAPLARIN FENOL BİLEŞİKLERİ PROFİLİ ÜZERİNDE
ARAŞTIRMALAR**

Haşim KELEBEK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof.Dr. Ahmet CANBAŞ

Yıl: 2009 Sayfa:259

Jüri: Prof.Dr. Ahmet CANBAŞ

Prof.Dr. Nevzat ARTIK

Prof.Dr. Filiz ÖZÇELİK

Prof.Dr. Sultan GİRAY VAYISOĞLU

Prof.Dr. Turgut CABAROĞLU

Bu araştırmada, Denizli ve Elazığ bölgelerinden sağlanan Öküzgözü ve Boğazkere ve Nevşehir bölgelerinden sağlanan Kalecik karası üzümlerinin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların renkli ve renksiz fenol bileşikleri incelenmiş ve çeşit, bölge ve yılın bu bileşikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Renkli ve renksiz fenol bileşiklerinin tayinlerinde HPLC ve tanımlanmalarında ise HPLC-MS yöntemleri kullanılmıştır.

Öküzgözü ve Kalecik karası üzümlerinde ve bu üzümlerden elde edilen şaraplarda 5'i monoglikozit, 5'i asetil ve 4'ü kumaril formda olmak üzere toplam 14 adet antosiyanin, Boğazkere üzümünde bunlara ek olarak 2 adet diglikozit formda antosiyaninin (malvidin-3,5-diglikozit ve malvidin-3,5-diglikozit-kumaril) ile birlikte toplam 16 adet antosiyanin belirlenmiştir. Ayrıca, her üç çeşitte, 7'si flavanol, 13'ü fenol asidi ve 6'sı flavonol olmak üzere toplam 26 adet renksiz fenol bileşiği belirlenmiştir. Toplam antosiyanin miktarının en fazla Boğazkere çeşidinde bulunduğu ve bunu Öküzgözü ve Kalecik karası çeşitlerinin izledikleri belirlenmiştir. Tüm çeşitlerde antosiyaninler arasında miktar olarak en fazla malvidin-3-glikozit ve en az siyanidin-3-glikozitin bulunduğu ve antosiyaninlerin toplam miktarının olgunluğa bağlı olarak arttığı saptanmıştır. Antosiyanin bileşimi bakımından, Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinin benzerlik taşıdıkları ve bu çeşitlerde malvidin-3-glikoziti, miktar olarak önem sırasına göre, petunidin, delfinidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozitlerin izledikleri belirlenmiştir. Kalecik karası üzümlerinde ise malvidin-3-glikoziti peonidin, petunidin, delfinidin ve siyanidin-3-glikozitlerin izledikleri saptanmıştır. Antosiyaninlerin oranı bakımından çeşitler arasında önemli farklılık olduğu ancak, bölgeler arasında farkın önemli olmadığı saptanmıştır. Denizli bölgesi Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerindeki toplam antosiyanin miktarının Elazığ bölgesi üzümlerinden ve Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerindeki miktarın ise Nevşehir bölgesi üzümlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Renksiz fenol bileşiklerinin toplam miktarının en fazla Öküzgözü çeşidinde bulunduğu ve bunu Boğazkere ve Kalecik karası çeşitlerinin izledikleri belirlenmiştir. Renksiz fenol bileşikleri miktarının olgunluğa bağlı olarak azaldığı ve çeşit, yıl ve bölgeye göre önemli farklılık göstermediği belirlenmiştir. Üzümlerdeki kateşin ve prosiyanidin B2 miktarları olgunluğa bağlı olarak azalırken, epikateşin miktarı artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antosiyanin, fenol bileşikleri, Öküzgözü, Boğazkere, Kalecik karası

ABSTRACT
PhD THESIS

**RESEARCHES ON THE PHENOLIC COMPOUNDS' PROFILE OF
ÖKÜZGÖZÜ, BOĞAZKERE AND KALECİK KARASI CULTIVARS
GROWN IN DIFFERENT REGIONS AND THEIR WINES**

Haşim KELEBEK

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

Supervisor : Prof.Dr. Ahmet CANBAŞ

Year: 2009, Pages: 259

Jury: Prof.Dr. Ahmet CANBAŞ

Prof.Dr. Nevzat ARTIK

Prof.Dr. Filiz ÖZÇELİK

Prof.Dr. Sultan GİRAY VAYISOĞLU

Prof.Dr. Turgut CABAROĞLU

In this research, coloured and colourless phenolic constituents of Öküzgözü, Boğazkere and Kalecik karası grapes and their wines and the effects of climate conditions on phenolic compounds of these varieties were investigated. High performance liquid chromatography (HPLC) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) were used for the analysis and identification, respectively of the coloured and colourless phenolic compounds.

Fourteen different anthocyanins, including five glucosides, five acetyl-glucosides, and four coumaroyl-glucosides were identified and quantified in Öküzgözü, Boğazkere and Kalecik karası grapes and their wines. In addition to these compounds, two diglucosides anthocyanins (malvidin-3,5-diglucoside and malvidin-3,5-diglucoside- coumaroyl) were detected in Boğazkere grapes and wines. In addition, twenty-six different colourless phenolic constituents including seven flavanols, thirteen phenolic acids, and six flavonols were identified and quantified in grapes and wines. It was determined that the highest level of total anthocyanin was found in Boğazkere grape variety and followed by the amounts in Öküzgozu and Kalecik karasi varieties. Malvidin-3-glucoside was the major and cyanidin-3-glucoside was the minor anthocyanins in all varieties and total amounts of anthocyanins increased with maturity. With regard to anthocyanin composition Öküzgözü and Boğazkere grapes are similar and higher amount of malvidin-3-glucoside was followed by the amounts of petunidin, delphinidin, peonidin and cyanidin-3-glucosides. In Kalecik karasi grapes, malvidin-3-glucoside was followed by poenidin, petunidin, delphinidin and cyanidin-3-glucosides. Anthocyanin ratio was significantly different among the grape varieties, but no significant was determined between the regions. The amount of total anthocyanin compounds in Boğazkere and Öküzgözü grapes grown in Denizli region was higher than that of these grapes grown in Elazığ region. The concentration of these constituents in Kalecik karası grapes grown in Ankara region was higher than that of Kalecik karası grapes grown in Nevşehir region.

The highest concentration of total colourless phenolic compounds was found in Öküzgozu variety and that variety and was followed by Boğazkere and Kalecik karasi varieties. The amount of colourless phenolic compounds decreased by maturity and significantly varied by grape variety, year and region. Distribution of anthocyanin compounds in Öküzgözü grapes showed similarities with these compounds of Boğazkere grapes. Depending on ripening, proportion of catechin and procyanidin dimer B2 decreased, while proportion of epicatechin increased.

KeyWords: Anthocyanins, phenolic compounds, Öküzgözü, Boğazkere, Kalecik karasi

TEŞEKKÜR

Çalışma konumu belirleyen, çalışmamın her aşamasında katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen ve fenol bileşiklerinin analizlerini Bordeaux-2 Üniversitesi Şarapçılık Fakültesi'nde yapabilmeme olanak sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Ahmet Canbaş'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tezin yürütülmesi sırasında yapmış oldukları katklardan dolayı Tez İzleme Komitesi üyeleri sayın Prof.Dr. Sultan Giray Vayisoğlu ve sayın Prof.Dr. Turgut Cabaroğlu'na ve tez jürisinde yer alarak tezimi değerlendiren sayın Prof.Dr. Nevzat Artık ve Sayın Prof.Dr. Filiz Özçelik'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında, bir abi ve dost olarak, yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Doç.Dr. Serkan Selli'ye ve istatistiksel analizlerim sırasında yardımlarını esirgemeyen oda arkadaşım Ar.Gör. Kemal Şen'e, laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını sunan Ayşen Bulur, Melek Lora Sakarlı ve Gonca Gül Çayhan'a, bölüm hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve bölüm çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Araştırma sırasında üzümlerin temininde yardımlarını esirgemeyen sayın Ahmet Gürbüz, Levent Sağlamer ve Alper Gümüş'e, tez çalışmamı destekleyen Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Destekleme Birimine ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na teşekkür ederim.

Son olarak, bu günlere gelmemde sonsuz emekleri olan ve maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVII
1.GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Üzümlerde Fenol Bileşiklerinin Sentezi.....	4
2.2. Üzüm ve Şaraplardaki Fenol Bileşikleri.....	10
2.2.1. Fenol asitleri	10
2.2.2. Flavonoidler	12
2.2.3. Antosiyaninler.....	14
2.2.4. Tanenler.....	23
2.3. Cibre Fermantasyonunun Fenol Bileşikleri Üzerine Etkisi	30
2.4. Üzüm ve Şaraplarda Fenol Bileşiklerinin Analizleri.....	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM	41
3.1. Materyal	41
3.1.1 Üzüm örnekleri	41
3.1.2. Bağ Bölgeleri	41
3.1.3. Şarap yapımında kullanılan araç ve gereçler	43
3.1.4. Analizlerde kullanılan araç ve gereçler	43
3.2. Yöntem.....	44
3.2.1. Toprak analizleri	44
3.2.2. Üzüm Örneklerinin Alınması	44
3.2.4. Üzümlerin şaraba işlenmesi.....	45
3.2.5. Üzümlerde yapılan analizler	46
3.2.5.1. Fenol bileşikleri olgunluk analizleri	47

3.2.5.2. Organik asit ve şeker tayinleri.....	48
3.2.5.3. Kabuk ve çekirdeklerden fenol bileşiklerinin ekstraksiyonu	49
3.2.5.3.(1). Kabuk ekstraktlarının saflaştırılması	50
3.2.5.3.(2). Çekirdek ekstraktlarının saflaştırılması	51
3.2.5.4. Antosiyanin bileşiklerinin tayini	52
3.2.5.5. Renksiz fenol bileşiklerinin tayini.....	54
3.2.5.6. Renkli ve renksiz fenol bileşiklerinin LC-MS analizleri	55
3.2.6. Üzüm şıralarda yapılan analizler	55
3.2.6.1. Toplam asit tayini	56
3.2.6.2. pH tayini.....	56
3.2.6.3. Kurumadde tayini	56
3.2.6.4. İndirgen şeker tayini	56
3.2.6.5. Renk yoğunluğu tayini	56
3.2.6.6. Renk tonu tayini	57
3.2.6.7. Renk bileşimi tayini.....	57
3.2.7. Şaraplarda yapılan analizler.....	58
3.2.7.1. Yoğunluk tayini	58
3.2.7.2. Alkol tayini.....	58
3.2.7.3. Uçar asit tayini.....	58
3.2.7.4. Kükürt dioksit tayini	58
3.2.7.5. Toplam tanen tayini	58
3.2.7.6. HCl indisi tayini	59
3.2.7.7. Jelatin indisi tayini.....	59
3.2.8. Duyusal Analizler	60
3.2.9. İstatistiksel Analizler.....	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	62
4.1. Üzüm ve Şarap Örneklerindeki Antosiyanin ve Renksiz fenol Bileşiklerinin Tanımlanmasına İlişkin Bulgular	62
4.1.1. Antosiyaninler ile ilgili bulgular	62
4.1.2. Renksiz fenol bileşikleri ile ilgili bulgular	72
4.2. Üzümlerin Fenol Bileşikleri Profilleri	78

4.2.1. Öküzgözü üzümleri	78
4.2.1.1. Örneklerin alındığı bağların toprak yapıları ve bölgelerin iklim özellikleri.....	78
4.2.1.2. Üzümlerin genel bileşimi	82
4.2.1.3. Üzümlerin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri miktarları	86
4.2.1.3.(1). Antosiyaninler	86
4.2.1.3.(2). Renksiz fenol bileşikleri.....	94
4.2.1.4. Fenol bileşiklerinin olgunluk durumları	101
4.2.2. Boğazkere üzümleri	104
4.2.2.1. Örneklerin alındığı bağların toprak yapıları ve bölgelerin iklim özellikleri.....	104
4.2.2.2. Üzümlerin genel bileşimi	105
4.2.2.3. Üzümlerin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri miktarları	108
4.2.2.3.(1). Antosiyaninler	108
4.2.2.3.(2). Renksiz fenol bileşikleri.....	117
4.2.2.4. Fenol bileşiklerinin olgunluk durumları	123
4.2.3. Kalecik karası üzümleri.....	125
4.2.3.1. Örneklerin alındığı bağların toprak yapısı ve bölgelerin iklim özellikleri.....	125
4.2.3.2. Üzümlerin genel bileşimi	126
4.2.3.3. Üzümlerin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri miktarları	128
4.2.3.3.(1). Antosiyaninler	128
4.2.3.3.(2). Renksiz fenol bileşikleri.....	135
4.2.3.4. Fenol bileşiklerinin olgunluk durumları	142
4.2.4. Çeşitlerin, antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri içerikleri bakımından, kıyaslanması	144
4.2.4.1. Antosiyanin içerikleri	144
4.2.4.2. Renksiz fenol bileşikleri içerikleri.....	146

4.3. Şarapların Fenol Bileşikleri Profilleri.....	148
4.3.1. Öküzgözü şarapları.....	148
4.3.1.1. Şarapların genel bileşimi.....	148
4.3.1.2. Cibre fermantasyonunun fenol bileşikleri üzerine etkisi	151
4.3.1.2.(1). Antosiyaninler üzerine etkisi.....	151
4.3.1.2.(2). Renksiz fenol bileşikleri üzerine etkisi	160
4.3.1.3. Şarapların antosiyanin içerikleri ve renk özellikleri.....	166
4.3.1.4. Şaraplarda renksiz fenol bileşikleri	169
4.3.1.5. Şarapların duyuşal özellikleri.....	172
4.3.2. Boğazkere şarapları.....	174
4.3.2.1. Şarapların genel bileşimi.....	174
4.3.2.2. Cibre fermantasyonunun fenol bileşikleri üzerine etkisi	175
4.3.2.2.(1). Antosiyaninler üzerine etkisi.....	175
4.3.2.2.(2). Renksiz fenol bileşikleri üzerine etkisi	184
4.3.2.3. Şarapların antosiyanin içerikleri ve renk özellikleri.....	190
4.3.2.4. Şarapların renksiz fenol bileşikleri	193
4.3.2.5. Şarapların duyuşal özellikleri.....	196
4.3.3. Kalecik karası şarapları	198
4.3.3.1. Şarapların genel bileşimleri.....	198
4.3.3.2. Cibre fermantasyonunun fenol bileşikleri üzerine etkisi	199
4.3.3.2.(1). Antosiyaninler üzerine etkisi.....	199
4.3.3.2.(2). Renksiz fenol bileşikleri üzerine etkisi	207
4.3.3.3. Şarapların antosiyanin ve renk özellikleri.....	213
4.3.3.4. Şaraplarda renksiz fenol bileşikleri	217
4.3.3.5. Şarapların duyuşal özellikleri.....	219
4.4. Şarapların antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri içerikleri bakımından kıyaslanması.....	221
4.4.1 Antosiyanin içerikleri.....	221
4.4.2. Renksiz fenol bileşikleri bakımından.....	224
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	226
KAYNAKLAR.....	229

ÖZGEÇMİŞ	250
EKLER	251

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1. Bağ bölgelerinde denizden yükseklikliğin üzüm ve şaraplardaki prosiyanidin bileşikleri üzerine etkileri.....	8
Çizelge 2.2. Bağ bölgelerinde denizden yüksekliğin şaraplardaki antosiyaninler üzerine etkileri	9
Çizelge 2.3. Kırmızı şaraplarda belirlenen fenol bileşikleri.....	39
Çizelge 4.1. Üzüm ve şaraplardaki antosiyaninlerin alıkonma zamanları, kütle spektroskopileri verileri ve UV spektrumları	71
Çizelge 4.2. Üzüm ve şaraplardaki fenol bileşiklerinin alıkonma zamanları, kütle spektroskopileri verileri ve UV spektrumları	73
Çizelge 4.3. Öküzgözü üzümlerinin yetiştirildiği bağların toprak yapıları.....	78
Çizelge 4.4. Öküzgözü üzümlerinin yetiştirildiği bağ bölgelerinin iklim özellikleri .	80
Çizelge 4.5. Öküzgözü üzümlerinin genel bileşimi.....	84
Çizelge 4.6. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları.....	89
Çizelge 4.7.Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyaninmiktarları	90
Çizelge 4.8. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları.....	96
Çizelge 4.9. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları.....	97
Çizelge 4.10. Öküzgözü üzümlerinde fenol bileşikleri ve olgunluk durumları	103
Çizelge 4.11. Boğazkere üzümlerinin yetiştirildiği bağların toprak yapıları	105
Çizelge 4.12. Boğazkere üzümlerinin genel bileşimi	107
Çizelge 4.13.Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümlerinin, değişik olgunluk aşamalarında, antosiyanin miktarları (mg/100 g)	114
Çizelge 4.15. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında renksiz fenol bileşikleri miktarları	118

Çizelge 4.16. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümünün, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları	119
Çizelge 4.17. Boğazkere üzümünde fenol bileşikleri ve olgunluk durumları.....	124
Çizelge 4.18. Kalecik karası üzümünün yetiştirildiği bağların toprak yapıları	125
Çizelge 4.19. Kalecik karası üzümünün yetiştirildiği bölgelere ait iklim özellikleri	126
Çizelge 4.20. Kalecik karası üzümünün genel bileşimi.....	127
Çizelge 4.21. Ankara bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümünün değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g).....	130
Çizelge 4.22. Nevşehir bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümünün, değişik olgunluk aşamalarında, antosiyanin miktarları (mg/100g)...	131
Çizelge 4.23. Ankara bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümünün, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları .	137
Çizelge 4.24. Nevşehir bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümünün, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları	138
Çizelge 4.25. Kalecik karası üzümünde fenol bileşikleri ve olgunluk durumları .	143
Çizelge 4.26. Öküzgözü şaraplarının genel bileşimi	149
Çizelge 4.27. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümünün cibre fermentasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları.....	154
Çizelge 4.28. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümünün cibre fermentasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları.....	155
Çizelge 4.29. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümünün cibre fermentasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları.....	156
Çizelge 4.30. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümünün cibre fermentasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları.....	157
Çizelge 4.31. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümünün cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2005 yılı)	162
Çizelge 4.32. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümünün cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları(2006 yılı)	163

Çizelge 4.33. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2005 yılı)	164
Çizelge 4.34. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2006 yılı)	165
Çizelge 4.35. Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin miktarları	167
Çizelge 4.36. Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların renk bileşimleri	169
Çizelge 4.37. Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların renksiz fenol bileşikleri	170
Çizelge 4.38 Öküzgözü şaraplarının duyuusal değerlendirmede aldığı puanlar	173
Çizelge 4.39. Boğazkere şaraplarının genel bileşimi.....	174
Çizelge 4.40. Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları(mg/l) (2005 yılı)	178
Çizelge 4.41. Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (2006 yılı).....	179
Çizelge 4.42. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (2005 yılı).....	180
Çizelge 4.43. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (2006 yılı).....	181
Çizelge 4.44. Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2005 yılı)	186
Çizelge 4.45. Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2006 yılı)	187
Çizelge 4.47. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2006 yılı)	189
Çizelge 4.48. Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin miktarları	190
Çizelge 4.49. Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların renk bileşimleri	193
Çizelge 4.50.Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların renksiz fenol bileşikleri	194

Çizelge 4.51	Boğazkere şaraplarının duyusal değerlendirmede aldığı puanlar....	197
Çizelge 4.52.	Kalecik karası şaraplarının genel bileşimleri	198
Çizelge 4.53.	Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (2005 yılı)	201
Çizelge 4.54.	Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (2006 yılı)	202
Çizelge 4.55.	Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (2005 yılı)	203
Çizelge 4.56.	Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (2006 yılı)	204
Çizelge 4.57.	Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2005 yılı) .	209
Çizelge 4.58.	Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2006 yılı) .	210
Çizelge 4.59.	Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2005 yılı) .	211
Çizelge 4.60.	Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (2006 yılı) .	212
Çizelge 4.61.	Kalecik karası üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin bileşimleri.....	214
Çizelge 4.62.	Kalecik karası şaraplarının renk bileşimleri.....	216
Çizelge 4.63.	Kalecik karası şaraplarının renksiz fenol bileşikleri.....	218
Çizelge 4.64.	Kalecik karası şaraplarının duyusal değerlendirmede aldığı puanlar	220

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Fenol bileşiklerinin sentezi	5
Şekil 2.2. Antosiyanin ve tanenin bileşiklerinin olgunluğa bağlı değişimleri	6
Şekil 2.3. Üzüm ve şaraplarda bulunan fenol asitleri	11
Şekil 2.4. Flavonoidlerin genel yapısı.....	13
Şekil 2.5. Üzüm ve şaraptaki antosiyanidinlerin yapısı	16
Şekil 2.6. Antosiyanin-3-monoglikozit (a) ve antosiyanin-3, 5-diglikozit'in (b) genel yapısı	16
Şekil 2.7. p-Kumarik asit ile asile olmuş antosiyanin-3-monoglikozit.....	18
Şekil 2.8. Malvidin-3-monoglikozit'in ortamın pH'na bağlı olarak değişimi.....	19
Şekil 2.9. pH'ya bağlı olarak antosiyanin bileşiklerinin yapısındaki değişim.....	20
Şekil 2.10. Antosiyaninlerin pH ve SO ₂ 'ye bağlı değişimi	21
Şekil 2.11. Tanenlerin (proantosiyanidinlerin) genel yapısı	24
Şekil 2.12. Kateşinlerin genel yapısı	26
Şekil 2.13. Dimer yapılı prosiyanidinlerin genel yapısı.....	27
Şekil 3.1. Kırmızı şarap üretiminde uygulanan işlemler.....	46
Şekil 3.2. Fenol bileşikleri fraksiyonlarının ayrılması.....	51
Şekil 3.3. Duyusal analiz formu	61
Şekil 4.1. Öküzgözü üzümündeki antosiyaninlerin 520 nm'de alınan kromatogramı	64
Şekil 4.4. Malvidinin pozitif elektrosiprey spektrumları	67
Şekil 4.5. Malvidin-3,5-diglikozitin kütle spektrumu.....	68
Şekil 4.6. Malvidin-3,5-diglikozit-kumarilin kütle spektrumu	68
Şekil 4.7. Malvidin-3,5-diglikozit ve malvidin-3,5-diglikozit-kumaril bileşiklerinin kimyasal yapıları.....	69
Şekil 4.8. m/z 331 fragman taraması	70
Şekil 4.9. Üzüm ve şaraplarda belirlenen fenol bileşiklerinin 280, 320 ve 360 nm'de kaydedilen kromatogramları.....	74
Şekil 4.10. m/z 289 (kateşin ve epikateşin) ve m/z 577 (prosiyanidin dimerleri)'deki HPLC-MS kromatogramları.....	75
Şekil 4.11. m/z 169 (gallik asit)'deki HPLC-MS kromatogramı	76

Şekil 4.12. m/z 295 (kutarik asit)'deki HPLC-MS kromatogramı	77
Şekil 4.13. Öküzgözü üzümlerinin organik asit içeriklerine ait kromatogram.	85
Şekil 4.14. Öküzgözü üzümlerinin şeker içeriklerine ait kromatogram.	85
Şekil 4.15. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)	91
Şekil 4.16. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)	92
Şekil 4.17. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin çekirdeğinde renksiz fenol bileşikleri (%).	99
Şekil 4.18. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin çekirdeğindeki renksiz fenol bileşikleri (%)	100
Şekil 4.19. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)	115
Şekil 4.20. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)	116
Şekil 4.21. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümlerinin çekirdeğindeki renksiz fenol bileşikleri (%)	121
Şekil 4.22. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümlerinin üzümlerinin çekirdeğindeki renksiz fenol bileşikleri (%)	122
Şekil 4.23. Ankara bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)	132
Şekil 4.24. Nevşehir bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)	133
Şekil 4.25. Ankara bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümlerinin çekirdeğinde renksiz fenol bileşikleri (%)	140
Şekil 4.26. Nevşehir bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümlerinin çekirdeğinde renksiz fenol bileşikleri (%)	141
Şekil. 4.27. Diskriminant analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde antosiyanin içeriklerine göre oluşan gruplar	144
Şekil 4.28. Kümeleme analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde antosiyanin içeriklerine göre oluşan kümeler.....	145

Şekil. 4.29. Diskriminant analizler sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde renksiz fenol bileşikleri içeriklerine göre oluşan gruplar ...	147
Şekil. 4.30. Kümeleme analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde renksiz fenol içeriklerine göre oluşan kümeler	147
Şekil 4.31. Öküzgözü üzümlerindeki antosiyaninler üzerine cibre fermantasyonunun etkisi	151
Şekil 4.32. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi	158
Şekil 4.33. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi	159
Şekil 4.34. Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninler (%).....	168
Şekil 4.35. Elazığ bölgesi Öküzgözü şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninler (%).....	168
Şekil 4.36. Öküzgözü şaraplarının lezzet profilleri	173
Şekil 4.37. Boğazkere üzümlerindeki antosiyaninler üzerine cibre fermantasyonunun etkisi	176
Şekil 4.38. Denizli bölgesi, 2005 ve 2006 yılları, Boğazkere üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi	182
Şekil 4.39. Elazığ bölgesi, 2005 ve 2006 yılları, Boğazkere üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi	183
Şekil 4.40. Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril.....	192
formlarındaki antosiyaninler (%).....	192
Şekil 4.41. Elazığ bölgesi Boğazkere şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril	192
formlarındaki antosiyaninler (%).....	192
Şekil 4.42. Boğazkere şaraplarının lezzet profilleri.....	197

Şekil 4.43. Kalecik karası üzümlerindeki antosiyaninler üzerine cibre fermantasyonun etkisi	200
Şekil 4.44. Ankara bölgesi, 2005 ve 2006 yılları, Kalecik karası üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi	205
Şekil 4.45. Nevşehir bölgesi, 2005 ve 2006 yılları, Kalecik karası üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi	206
Şekil 4.46. Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninler (%).....	215
Şekil 4.47. Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninler.....	215
Şekil 4.48. Kalecik karası şaraplarının lezzet profilleri	220
Şekil 4.49. Diskriminant analizler sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası şaraplarında antosiyanin içeriklerine göre oluşan gruplar.....	222
Şekil 4.50. Kümeleme analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde antosiyanin içeriklerine göre oluşan kümeler.....	222
Şekil 4.51. Diskriminant analizler sonucu renksiz fenol içeriklerine göre Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası şaraplarının oluşturduğu gruplar.....	224
Şekil 4.52. Kümeleme analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası şaraplarında renksiz fenol bileşiklerine göre oluşan kümeler	225

SİMGELER VE KISALTMALAR

HPLC : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

MS : Kütle spektrometrisi

LC : Sıvı kromatografisi

Glik : Glikozit

Aset : Asetil

Kum : Kumaril

EST : Etkili sıcaklık toplamı

1.GİRİŞ

Şarabın kalitesi ve özellikleri, şaraba işlenen üzümlerin bileşimine, şarap yapımında uygulanan işlemlere ve fermantasyon sonrası dinlendirme ve olgunlaştırma koşullarına bağlıdır (Ribéreau-Gayon ve ark. 2000b; Jackson, 2000).

Üzümün bileşimi öncelikle üzüm çeşidine göre değişir. Üzümler, değerlendirilme şekillerine göre sofralık, kurutmalık ve şıralık-şaraplık çeşitler olmak üzere, üç grup altında toplanabilir. Ancak, bu gruplar arasındaki ayırım çok kesin değildir (Amerine ve ark., 1972; Jackson, 2000; Canbaş 2006). Dünya’da çok yaygın olan ve çok iyi kalitede şarap verdikleri kabul edilen evrensel üzüm çeşitleri (Cabernet sauvigon, Merlot, Shiraz, Tempranillo, Grenache) vardır (Kerridge ve Antcliff, 1999). Bu çeşitler şarapçılığın gelişmiş olduğu çeşitli ülkelerde yaygın olarak yetiştirilir. Bu evrensel çeşitler dışında bağcı ülkelerde yerel nitelikli ve iyi kalitede şarap verebilen yerli çeşitler de bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak ülkemizde yetiştirilen Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası çeşitleri verilebilir (Anon, 1990).

Öte yandan, her üzüm çeşitinin toprak ve iklim isteği aynı değildir. Bu nedenle bir üzüm çeşitinin erişebileceği en uygun kimyasal bileşim yetiştirildiği yörenin toprak yapısı ve iklim koşulları ile yakından ilgilidir (Amerine ve ark., 1972; Jackson, 2000; Canbaş 2006).

Üzümün bileşimini belirleyen bir diğer faktör de üzümlerin olgunluk durumudur. Üzüm asma üzerinde belli bir sürede olgunlaşır. Olgunlaşma süresince üzümün bileşimi değişir. Üzümlerde renk dönüşümünden itibaren olgunluk kontrolleri yapılmaya başlanır ve elde edilmek istenen şarap tipine göre en uygun bileşime ulaştıkları zaman kesilir yani bağbozumu yapılır. Bağbozumunun zamanında yapılması elde edilecek şarabın kalitesi bakımından çok önemlidir (Gomez ve ark., 1995; Deryaoğlu, 1997).

Şarapların bileşiminde bulunan ve kaliteyi etkileyen en önemli unsurlardan biri fenol bileşikleridir. Fenol bileşikleri siyah üzümlerin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların renkleri ve duyuşal özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır.

Kırmızı şarapların rengi ve tatlarındaki dolgunluk ve burukluk gibi özellikleri fenol bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Fenol bileşiklerinin miktarı üzüm çeşidine, üzümlerin olgunluk durumuna, bağcılık yapılan yörenin toprak ve iklim koşullarına ve yetiştirmeye ilişkin sulama, gübreleme vb. uygulamalara göre değişmektedir. Üzümlerdeki fenol bileşiklerinin miktarı yıllara göre değişim gösterebilmekte ve bu durum şarap kalitesinin yıllara göre farklılık göstermesine neden olmaktadır. Fenol bileşikleri üzümlerin kabuk, meyve eti ve çekirdeklerinde yer almaktadır. Siyah üzümlerdeki toplam fenol bileşiklerinin % 33'ü kabuklarda, % 4.1'i meyve etinde ve % 62.6'sı çekirdekte bulunmaktadır (Deryaoğlu, 1997). Fenol bileşikleri arasında en önemlileri kırmızı renkli antosiyaninler ve renksiz nitelikteki tanenlerdir (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986; Macheix ve ark., 1991; Gil-Munoz ve ark., 1998).

Geleneksel kırmızı şarap üretiminde, üzümün katı kısımlarında bulunan ve şaraba kendine özgü niteliklerini kazandıran fenol bileşiklerinin çözünmesini sağlamak amacıyla cibre fermantasyonu uygulanır. Cibre fermantasyonu sırasında renkli fenol bileşikleri (antosiyaninler) ile birlikte renksiz fenol bileşikleri (tanenler, fenol asitleri) de şaraba geçerler ve şarabın dinlendirilmesi sırasında birçok fiziksel ve kimyasal değişime uğrarlar (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986; Sims ve Bates, 1994).

Bağcılığın ve şarapçılığın gelişmiş olduğu Fransa, İtalya, İspanya ve Amerika Birleşik Devletleri gibi ülkelerde bağ bölgeleri ve buna bağlı iklim koşullarının üzüm ve şaraplardaki fenol bileşikleri üzerine etkilerini konu alan çok sayıda araştırmalar yapılmıştır (Goldberg ve ark., 1998; Mcdonald ve ark., 1998; Yokotsuka ve ark., 1999; Arozarena ve ark., 2000; Pena-Neira ve ark., 2000; Esteves ve Orgaz, 2001; Gomez-Plaza ve ark., 2001; Mateus ve ark., 2001; Spayd ve ark., 2002; Mateus ve ark., 2002a; Pozo-Bayon ve ark., 2004; Gonzalez-Neves ve ark., 2004b). Ülkemizde ise yerli üzüm çeşitlerimiz ve bu üzümlerin yetiştirildiği bağ bölgeleri ve iklim koşullarının üzümlerin ve şarapların fenol bileşikleri üzerine etkilerini konu alan sistemli bir araştırmaya rastlanmamıştır. Oysa ki, ülkemizde bağcılık değişik coğrafi bölgelere dağılmış durumdadır ve bu bölgeler arasında toprak ve iklim koşulları bakımından önemli farklılıklar vardır. Bu nedenle yerli üzüm çeşitlerimiz ve bu

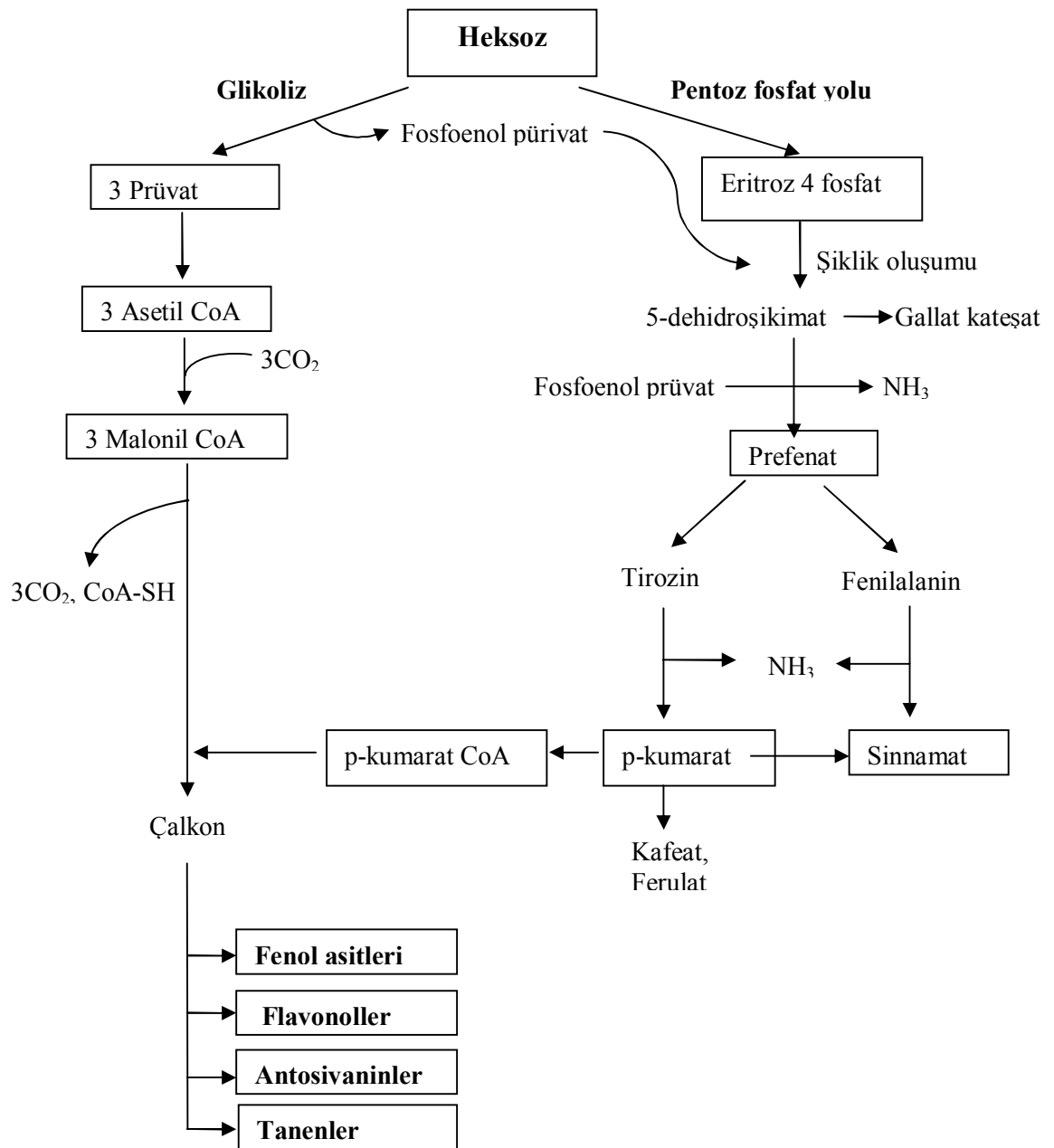
üzümlerin yetiştirildiği bölgeleri konu alan sistemli araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu araştırma, ülkemizin önemli siyah şaraplık çeşitlerinden Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların renkli ve renksiz fenol bileşikleri profillerini incelemek amacıyla ele alınmıştır. Bu çalışmada, ayrıca, Öküzgözü ve Boğazkere üzümleri Denizli (Çal) ve Elazığ (Sün) bölgelerinden ve Kalecik karası üzümü Ankara (Kalecik) ve Nevşehir (Gülşehir) bölgelerinden alınarak toprak yapısı ve iklim özelliklerinin bu bileşikler üzerindeki olası etkileri araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**2.1. Üzümlerde Fenol Bileşiklerinin Sentezi**

Üzümlere rengini ve duyusal özelliklerini veren fenol bileşikleri, üzümün olgunlaşması sırasında tanede sentezlenir ve depolanır. Fenol bileşikleri şekerlerin katabolizması sırasında ikincil ürün olarak oluşur (Şekil 2.1) Bitkilerde fotosentez ile oluşan karbonun yaklaşık % 2'si fenol bileşiklerine dönüşmektedir (Merken ve Beecher, 2000; Harborne ve Williams, 2001).

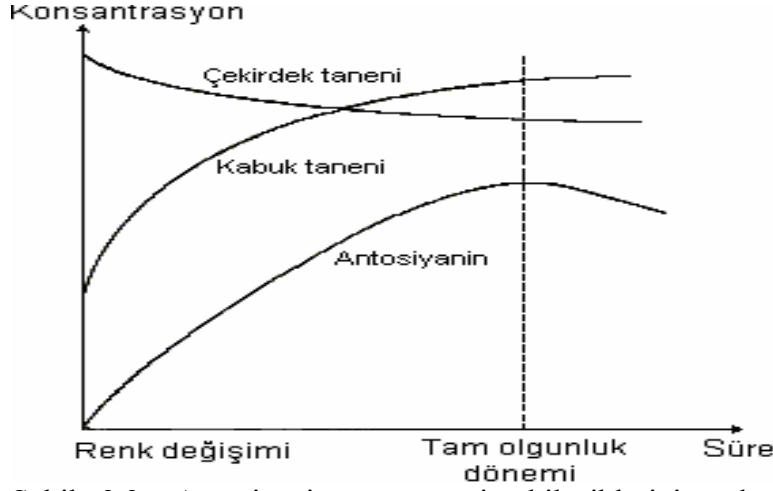
Fenol bileşikleri benzen halkalarından oluşmuştur. Benzen halkaları ise pentoz fosfat yolundaki ürünlerden eritroz 4-fosfatın kondansasyonu sonucu oluşur. Şikimik asit yolu olarak tanımlanan bu biyosentetik yoldan ürün olarak, aromatik karakterli benzoik ve sinnamik asitler meydana gelir. Glikoliz yolunda ise şekerler parçalanarak prüvatları oluşturur. Oluşan prüvatlar da Krebs döngüsünde asetil koenzim A molekülüne dönüşür. Üç asetil koenzim A molekülü de benzen halkasını oluşturur. Bu benzen halkasının sinnamik asit molekülü ile kondansasyonu sonucu da “fenol bileşikleri” ortaya çıkar. Fenol bileşiklerinin sentezinde fenilalanin ammonilaz ve çalkon sentaz enzimleri önemli rol oynamaktadır. Fenilalanin ammonilaz enzimi sinnamik asitin sentezlenmesinde, çalkon sentaz ise iki benzen halkasının kondansasyonunda etkili olur (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



Şekil 2.1. Fenol bileşiklerinin sentezi (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Fenol bileşiklerinin yapısı ve miktarı üzümlerin olgunlaşma süresince geçirdiği fenolojik evrelere bağlı olarak değişim gösterir. Kabuktaki antosiyanin ve tanen bileşikleri ben düşme aşamasından sonraki evrelerde sentezlenmeye ve tanede depolanmaya başlamakta, buna karşılık, çekirdekteki tanen miktarı ben düşme

aşamasından sonraki evrelerde azalmaktadır (Şekil 2.2.) (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



Şekil 2.2. Antosiyanin ve tanenin bileşiklerinin olgunluğa bağlı değişimleri (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Üzümlerdeki fenol bileşiklerinin miktarı:

- çeşit ve olgunluk durumu,
- çevresel faktörler (iklim, toprak gibi) ve
- uygulanan kültürel işlemler gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir

(Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Olgunlaşma sırasında hava sıcaklığının çok yüksek veya çok düşük olması, aşırı veya yetersiz yağışlar ve fazla sulama yapılması fenol bileşiklerinin sentezini azaltmaktadır (Guilloux., 1981). Mateus ve ark. (2002b)'na göre, üzümlerin olgunlaşması süresince antosiyanin sentezi için optimum gündüz sıcaklığı 15-25°C ve gece sıcaklığı 10-20°C arasındadır. Araştırmacılar, ayrıca, 35°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda veya gece-gündüz arasındaki sıcaklık farkının 15°C'nin altında olması durumunda antosiyanin sentezinin azaldığını, yüksek gece sıcaklığının flavonoller üzerine önemli etkisinin olmadığını ancak, şalkon sentaz, flavanon-3 hidroksilaz, dehidroflavanol 4-reduktaz, leukoantosiyanin dioksijenaz ve flavonoid-3-O-glikoziltransferaz enzimlerini inhibe ettiğini bildirmişlerdir.

Mori ve ark. (2005), yüksek gece sıcaklığının antosiyanin sentezini azalttığını ancak, flavonollerin sentezi üzerine önemli önemli bir etkinin olmadığını, şalkon sentaz, flavanon 3-hidroksilaz, dihidroflavonol 4-redüktaz ve lökoantosiyonidin dioksijenaz enzimlerini olumsuz yönde etkilediğini ve bunun sonucunda da antosiyanin sentezinin azaldığını belirtmişlerdir.

Gao ve Cahoon (1994), Reliance üzümünün antosiyanin miktarı ve kalitesi üzerinde gölgelemenin etkisini araştırdıkları çalışmada, gölgelemenin üzümlerde çözünür kurumadde ve toplam antosiyanin miktarını önemli ölçüde azalttığını belirlemişlerdir.

Spayd ve ark. (1994), ben düşme döneminin başlangıcından olgunluğa kadar, dört farklı miktarda uygulanan azot gübresinin, miktara bağlı olarak, üzümlerde olgunluğu geciktirdiğini, toplam asit, tartarik asit, malik asit ve potasyum miktarlarını etkilemediğini ancak, pH değerinde ve azotlu bileşiklerin miktarında bir artışa neden olduğunu açıklamışlardır.

Gomez ve ark. (1995), Monastrell, Cabernet sauvignon ve Tempranillo üzümünün olgunlaşması sırasında toplam asit, çözünür kurumadde, antosiyanin, tane ağırlığı ve uçucu bileşiklerde değişimleri inceledikleri çalışmada, ben düşme ile tam olgunluk arasındaki aşamanın üzümlerin ve şarapların kalitesini belirleyen en önemli aşama olduğunu ve bu aşamada meyvenin karakteristik özelliklerinin oluştuğunu açıklamışlardır. Araştırmacılar, olgunlaşma sırasında tane ağırlığı, çözünür kurumadde ve antosiyanin miktarlarının arttığını, toplam asit miktarının azaldığını ve bu değişimlerin çeşitlere göre farklılık gösterdiğini bildirmişlerdir.

Kennedy ve ark. (2000), Cabernet sauvignon üzümünün çekirdeklerinde bulunan flavan-3-ollerin ve prosiyaninlerin ve bu bileşiklerin polimerizasyon derecelerinin olgunluğa bağlı azaldığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar, kateşin, epikateşin ve epikateşin gallatın üzüm çekirdeğinde baskın flavan-3-oller olduğunu ve bu bileşiklerin miktarının olgunluğa bağlı olarak azaldığını belirtmişlerdir.

Mateus ve ark. (2001), yüksekliğe bağlı iklim koşullarının üzümlerin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların fenol bileşikleri üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada, yükseklik arttıkça antosiyanin bileşikleri miktarının arttığını, ancak, profil

olarak farklılık göstermediğini ve renksiz fenol bileşikleri miktarının ise azaldığını belirlemişlerdir. Araştırmacılar, yüksek bağlarda olgunlaşma süresince ortalama hava sıcaklığının 29-35°C arasında değiştiğini ve bağıl nem oranının % 40 olduğunu, daha alçak bağlarda ise sıcaklığın 33-38°C arasında değiştiğini ve nem oranının % 20 dolaylarında olduğunu ve yüksek bölgelerde antosiyanin sentezinin ve alçak bölgelerde ise prosiyanidinlerin sentezinin olumlu etkilendiğini bildirmişlerdir (Çizelge 2.1. ve Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.1. Bağ bölgelerinde denizden yükseklikliğin üzüm ve şaraplardaki prosiyanidin bileşikleri üzerine etkileri (Mateus ve ark., 2001)

Prosiyanidinler	Yükseklik					
	100-150m			300-350m		
	Kabuk ^a	Çekirdek ^a	Şarap ^b	Kabuk ^a	Çekirdek ^a	Şarap ^b
(+) kateşin	1.1	30.4	7.88	0.8	24.5	3.53
(-) epikateşin	-	52.8	4.53	-	66.3	4.89
(-) epikateşin O-gallat	-	14.9	0.78	-	0.009	0.37
Dimerler						
B ₁	14.2	136.0	50.42	12.8	81.5	46.68
B ₂	-	198.8	20.91	1.4	167.8	7.54
B ₃	-	36.5	3.01	0.9	19.3	1.36
B ₄	-	97.7	7.00	-	53.2	2.35
B ₅	-	39.9	0.03	-	22.1	0.09
B ₆	-	72.6	0.88	-	-	0.02
B ₇	-	-	-	-	9.7	3.44
B ₈	-	27.0	0.40	-	17.6	0.45
B ₂ O-gallat	-	74.9	5.23	-	54.9	3.17
Trimer C ₁	-	54.3	5.58	-	38.0	2.97
Oligomerler+	15.3	835.0	93.45	14.9	563.7	68.05
kateşinler						

^a mg/g, ^b mg/l

Çizelge 2.2. Bağ bölgelerinde denizden yüksekliğin şaraplardaki antosiyaninler üzerine etkileri (mg/l)(Mateus ve ark., 2001)

Antosiyaninler	Touriga Nacional		Touriga Francesa	
	100-150 m	300-350m	100-150 m	250-300m
Delfinidin-3-glikozit	2.45	13.47	0.69	1.23
Siyanidin-3-glikozit	0.66	1.32	0.60	0.77
Petunidin-3-glikozit	5.62	11.55	0.92	2.23
Peonidin-3-glikozit	8.78	26.01	0.95	2.19
Malvidin-3-glikozit	87.33	217.41	16.46	64.46
Delfinidin-3-glikozit-asetil	11.36	13.23	6.07	6.20
Siyanidin-3 -glikozit-asetil	5.28	12.81	0.61	2.97
Petunidin-3-glikozit-asetil	2.79	10.77	0.53	0.84
Peonidin-3-glikozit-asetil	1.38	6.79	0.67	1.75
Malvidin-3-glikozit-asetil	20.46	40.72	3.47	13.46
Delfinidin-3-glikozit-kumaril	0.67	3.11	0.87	0.91
Siyanidin-3-glikozit-kumaril	4.0	-	-	-
Petunidin-3-glikozit-kumaril	0.84	2.00	0.68	1.12
Peonidin-3-glikozit-kumaril	2.73	7.40	0.64	1.76
Malvidin-3-glikozit-kumaril	17.70	26.95	2.43	7.87
Peonidin-3-glikozit-kafeik	0.62	-	0.55	0.34
Malvidin-3-glikozit-kafeik	0.84	2.00	0.68	1.12
Toplam antosiyanin	187.40	412.64	39.56	117.05

Kennedy ve ark. (2001), Shiraz üzümünün olgunlaşması sırasında çekirdekteki fenol bileşiklerinin değişimini inceledikleri araştırmada, prosiyanidin miktarının ben düşme aşamasından sonraki 3 hafta içerisinde maksimum düzeye ulaştığını ve çekirdekteki bulunan fenol bileşiklerinin çözünürlüklerinin olgunluğa bağlı olarak azaldığını belirlemişlerdir.

Harbertson ve ark. (2002), Cabernet sauvignon, Syrah ve Pinot noir üzümlerinde tanen miktarının olgunluğa bağlı değişimlerini inceledikleri

araştırmada, bu bileşiklerin miktarının ben düşme aşamasından hemen önce en yüksek düzeye ulaştığını ve daha sonra azaldığını, çekirdekteki tanen miktarının kabuktakinden yaklaşık üç kat fazla olduğunu ve şaraplarda tanen miktarının çeşitli faktörlere bağlı olarak değiştiğini açıklamışlardır.

Gagne ve ark. (2006) Cabernet sauvignon üzümünün kabuklarındaki prosiyanidinlerin olgunluğa bağlı olarak değişimlerini inceledikleri araştırmada, tanenlerin daha çok kabuğun iç hücrelerinde yer aldığını, olgunlaşmaya bağlı olarak polimerizasyon derecesinin arttığını ve epikateşinin kabuktaki baskın prosiyanidin olduğunu ve bunu epigallokateşinin izlediğini belirtmişlerdir.

2.2. Üzüm ve Şaraplardaki Fenol Bileşikleri

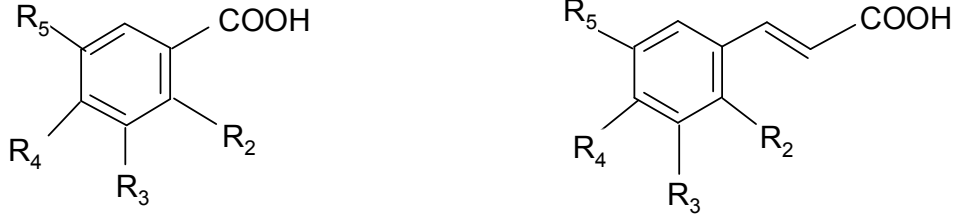
Üzüm ve şaraplarda bulunan fenol bileşiklerini; fenol asitleri, flavonoidler, antosiyaninler ve tanenler olmak üzere dört grup altında toplamak mümkündür (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). Çok sayıda araştırmaya konu olan fenol bileşiklerinin miktarı, üzümlerde 1610-10850 mg/kg (Galet, 1993) ve şaraplarda 748-1200mg/l dolayındadır (Mazza ve ark., 1999).

2.2.1. Fenol asitleri

Fenol asitleri, kimyasal yönden hidroksisinnamik (sinnamik) ve hidroksibenzoik (benzoik) asitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Canbaş, 1983; Budic-Leto ve Lovric, 2002). Hidroksisinnamik asitlerin birbiri ile veya diğer asitlerle oluşturduğu esterlere ise hidroksisinnamik türevleri denilmektedir (Shahidi ve Naczki, 1995; Boulton ve ark., 1996; Haslam, 1998). Hidroksibenzoik asitler C₆-C₁, hidroksisinnamik asitler ise C₃-C₆ fenilpropan yapısındadır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Fenol asitleri, fenilpropan halkasına bağlanan hidroksil grubunun (-OH) sayısına ve konumuna göre adlandırılır (Canbaş, 1983; Gamballi ve Santaroni, 2004). Üzüm ve şaraplarda bulunan fenol asitleri ve bu asitlerin kimyasal yapıları Şekil

2.3.'de görülmektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). Bunlardan salisilik asit (orto-hidroksi benzoik asit) ve gentisik asit (2', 5'-dihidroksi benzoik asit) iz miktarlardadır (Shahidi ve Naczki, 1995).



Benzoik Asitler	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Sinamik asitler
p-Hidroksibenzoik asit	H	H	OH	H	p-Kumarik asit
Protokateşik asit	H	OH	OH	H	Kafeik asit
Vanilik asit	H	OCH ₃	OH	H	Ferulik asit
Gallik asit	H	OH	OH	OH	
Sirinjik asit	H	OCH ₃	OH	OCH ₃	Sinapik asit
Salisilik asit	OH	H	H	H	
Gentisik asit	OH	H	H	OH	

Şekil 2.3. Üzüm ve şaraplarda bulunan fenol asitleri (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Üzüm ve şaraplarda bulunan fenol asitleri serbest halde değil, diğer bileşenlerle bileşik halindedirler. Bu bileşikler, fenol asidinin asit grubu ile diğer bir maddenin hidroksil grubu arasında oluşan esterler şeklindedir. Bunlara örnek olarak hidroksisinnamik asitlerin antosiyanin ve tartarik asit ile meydana getirdiği bileşikler gösterilebilir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Fenol asitleri renksiz bileşiklerdir. Ancak, oksidasyona bağlı olarak sarı renkli bileşiklere dönüşmektedir (Haslam, 1998; Jackson, 2000).

Fenol asitlerinin şarabın duyuşal özellikleri üzerinde pek etkileri yoktur. Ancak, bazı mikroorganizmalar (*Brettanomyces* cinsi mayalar ve bazı bakteriler) uçucu fenol asitleri sentezlemekte ve bunların bazıları aromayı olumsuz yönde etkilemektedir. Örneğin bunlar arasında etil fenol hayvansı bir koku vermektedir. Ayrıca p-kumarik asit ve ferulik asitin parçalanması sonucu vinil fenol oluşmakta ve

bu madde şaraba yağlı boya kokusuna benzer bir koku vermektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

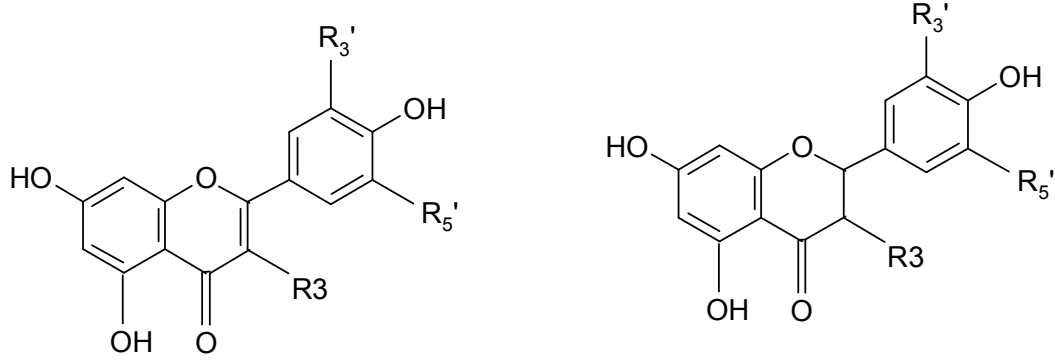
Budic-Leto ve Lovric (2002) üzüm şirasındaki hidroksibenzoik asit miktarının hidroksisinnamik asit miktarından fazla olduğunu ve protokateşik asit ile gallik asitin şırada en fazla bulunan fenol asitleri olduklarını bildirmişlerdir.

Kılınç ve Kalkan (2003) piyasadaki çeşitli şarapların fenol asitleri içerikleri üzerine yaptıkları çalışmada miktar olarak en fazla gallik asitin bulunduğunu ve bunu sırasıyla hidroksisinnamik asit, sirinjik asit ve ferulik asitin izlediğini bildirmişlerdir. Fenol asitlerinin miktarları kırmızı şaraplarda litrede 100-200 mg ve beyaz şaraplarda litrede 10-20 mg kadardır (Canbaş, 1983; Budic-Leto ve Lovric, 2002).

Fenol asitleri içerisinde yer alan bir diğer önemli bileşik grubu ise stilbenlerdir. Bu bileşiklerden trans izomer yapılı resveratrolün (3,5,4'-trihidroksistilen) sağlık üzerine olumlu etkide bulunduğu ileri sürülmektedir. Resveratrol üzümün kabuk kısmında yer almakta ve şarap yapımı sırasında çözünerek şaraba geçmektedir. Resveratrolün şaraplardaki miktarları kullanılan üzüm çeşidine ve şarap yapım tekniğine bağlı olarak 1-3 mg/l arasında değişmektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

2.2.2. Flavonoidler

Flavonoidler ya da diğer adıyla flavon türevlerinin yapısında $C_6-C_3-C_6$ (difenilpropan) formunda iki benzen halkası vardır ve bunlar 2-fenil kromon (flavonlar ve flavonoller) ya da 2-fenil kromanon (flavononlar ve flavononoller) çekirdeğinin oksitlenmesiyle oluşan benzen halkası ile bağlanmıştır (Şekil 2.4.)(Shahidi ve Nacz, 1995; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



Flavonlar Flavonoller	ve R ₃ '	R ₅ '
Kemferol	H	H
Kuersetin	OH	H
Mirisetin	OH	OH

Flavanon	R ₃ '	R ₅ '
Dihidrokuersetin	OH	H

Şekil 2.4. Flavonoidlerin genel yapısı (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Flavonoidler, hidroksil grubu sayısı, doymamışlık derecesi ve üçlü karbon atomunun oksidasyon derecesine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Shahidi ve Naczki, 1995; Gambelli ve Santaroni, 2004).

Doğada yaygın halde bulunan ve şarapçılıkta önem taşıyan flavonoid grubu flavonollerdir. Flavonoller, beyaz ve siyah üzümlerde bulunan sarı renkli pigmentlerdir. Siyah üzümlerde kemferol, mirisetin ve kuersetin, beyaz üzümlerde ise kemferol ve kuersetin pigmentleri yer almaktadır (Boulton ve ark., 1996; Jackson, 2000).

Flavonoller üzümlerde glikozit yapıda bulunmakta ve üzümün kabuk kısmında yer almaktadır. Beyaz şarap yapımında maserasyon işlemi uygulanmadığından beyaz şaraplarda miktarı kırmızı şaraplardakinden azdır. Flavonoller, fermantasyon sırasında hidrolize olmakta ve bu nedenle de şaraplarda aglikon halde bulunmaktadır (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986).

Vuorinen ve ark. (2000) şaraplardaki mirisetin ve kuersetin miktarının kemferol miktarından fazla olduğunu, mirisetin ve kuersetin miktarlarının sırasıyla 2.5-22.0 mg/l ve 1.6-17.7 mg/l arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Şaraplardaki flavonol miktarı üzümün çeşidine ve yetiştirildiği bölgeye ve uygulanan teknolojik işlemlere bağlı olarak değişmekle birlikte kırmızı şaraplarda litrede 100 mg civarında ve beyaz şaraplarda 1-3 mg arasındadır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

2.2.3. Antosiyaninler

Antosiyaninler, siyah üzümlerdeki renk pigmentleridir. Bu bileşikler üzüm ve şarapların kendilerine özgü kırmızı, mavi ve mor tonlardaki renklerini veren, suda ve şıradan az ve alkolde çok çözünen doğal renk maddeleridir (Mazza, 1995; Darné ve Glories, 1998; Ho ve ark., 2001). Antosiyaninler, üzümde tanenin dış dokusu olan kabukta bulunmaktadır. Bu doku, epidermis ile 6-10 sıra küçük kalın duvarlı hücre tabakasından oluşmuştur. Üzümlerde antosiyaninler genelde kabuğun dış kısmındaki 3-4 sıra hücre tabakasında yer almaktadır. Antosiyaninler, şekilsiz kümeler veya ince granüller halinde hücre duvarlarında veya sitoplazmada oluşabilmektedir. Ancak, çoğunlukla da hücre vakuollerinde bulunmaktadır (Winkler ve ark., 1974).

Antosiyaninler üzümde renk dönüşümü yani ben düşme aşamasında oluşmaya başlarlar. Bu aşamada basit monomer ve serbest antosiyaninler halindedirler. Olgunlaşma süresince birikirler, kısmen polimerize olurlar. Olgunluk anından sonra maksimum düzeye ulaşırlar. Miktarları yaklaşık 2 g/kg düzeyindedir. Mazza (1995), bazı üzüm çeşitlerinde tanede toplam antosiyanin içeriğinin yaklaşık 30 ile 750 mg/100 g olduğunu, toplam fenolik madde içeriğinin ise 260 mg/100g ile 900 mg/100g arasında değiştiğini belirtmiştir. Antosiyaninlerin %10-15 kadarı polimerler halindedir. Şeker miktarını artıran;

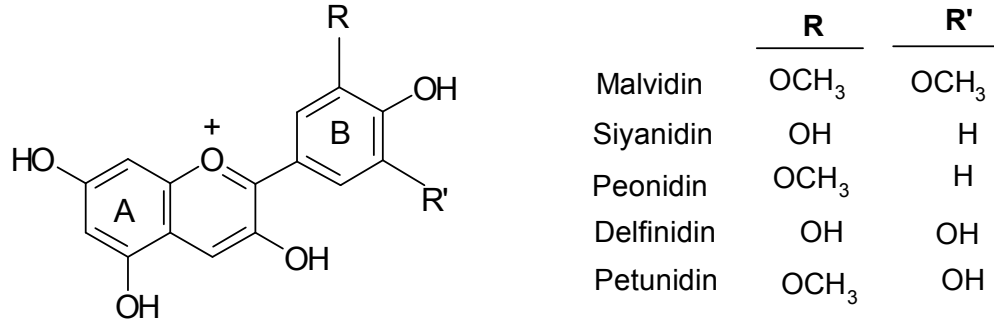
- ışık
- sıcaklık ve
- bitkinin zayıf olması gibi faktörler renk maddesi miktarını da arttırırlar.

Antosiyaninlerin sentezlenmesi fenilalanin varlığına bağlıdır. Şikimat yolu ile şekerlerden sentezlenen fenilalaninden, fenilalanin amonyaliyaz (PAL) enzimi etkisinde, amonyak çıkışıyla sinamik asit oluşmaktadır. Hidroksilaz enzimi, oksijen

ortamında nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADPH)'ı kofaktör olarak kullanıp, sinnamik asidin p-kumarik aside dönüşümünü, buradan Koenzim-ligaz enzimiyle p-kumaril-koenzim A'ya ve şalkonsentaz enzimi ile narinjenin şalkona dönüşümünü sağlamaktadır. Bu maddeden şalkon izomeraz enzimiyle şalkon izomerizasyonu sonucu narinjenin oluşmaktadır. Narinjenin'den bir takım dönüşümler sonucu flavonlar ve flavonoller oluşurken, bu maddenin oksidasyonu sonucu siyanidinden üridin-difosfat glikoz (UDPG) varlığında glikoziltransferaz enzimiyle siyanidin-3-glikozit oluşmaktadır (Hrazdina ve ark., 1984). Siyanidin-3-glikozitten flavonoid 3-hidroksilaz (FH) kataliziyle delfinidin-3-glikozit, o-dihidroksifenol o-metiltransferaz (MT) kataliziyle peonidin-3-glikozit oluşmaktadır. Delfinidin-3-glikozit'in MT ile katalizlenmesi petunidin-3-glikozit, tekrar katalizlenmesi ise malvidin-3-glikozit oluşumunu sağlamaktadır (Roggero ve ark.,1986).

Antosiyanlar, meyve eti renkli bazı üzüm çeşitleri dışında, üzümün yalnız kabuğunda yer almakta ve serbest halde değil bileşik halinde bulunmaktadır. Serbest aglikon haldeki antosiyanlara antosiyanidin ve glikozit haldekilere ise antosiyanin adı verilmektedir. Glikozit yapıdaki antosiyan (antosiyanin), aglikon (antosiyanidin) yapıdakine göre daha stabildir (Somers ve Evans, 1977; Harborne ve Williams, 2001).

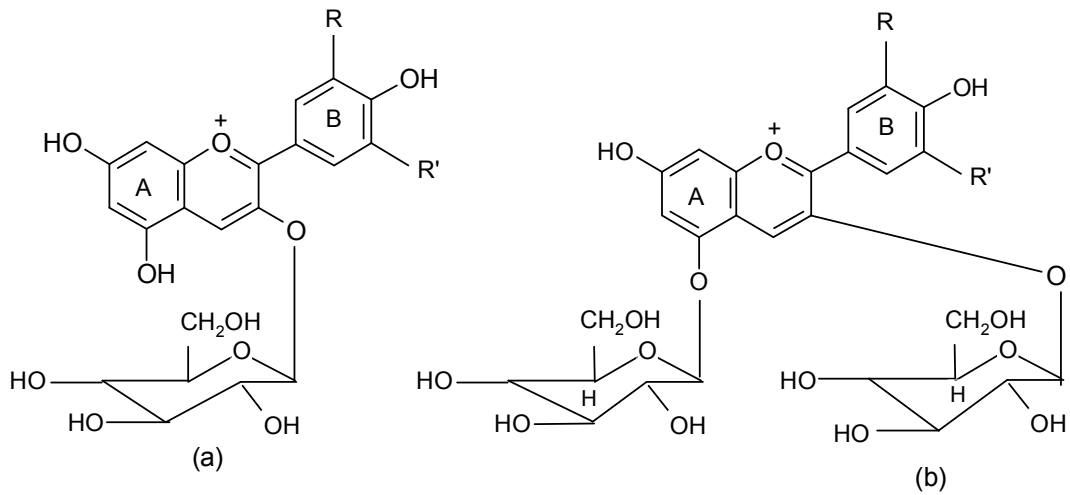
Üzümde bulunan en önemli antosiyanidin pigmentleri malvidin, siyanidin, peonidin, petunidin ve delfinidindir (Şekil 2.5). Üzümlerde genel olarak bu pigmentler bulunmakla birlikte miktarları çeşide göre farklılık göstermektedir. Üzümdeki antosiyanidinler arasında miktar olarak en fazla bulunan malvidindir ve siyah üzümlerde rengin temelini malvidin monoglikozit oluşturmaktadır (Ribéraeu-Gayon ve ark., 2000).



Şekil 2.5. Üzüm ve şaraptaki antosiyanidinlerin yapısı (Canbaş, 1983).

Antosiyanin molekülündeki hidroksil grubu (-OH) sayısı arttıkça renk maviye doğru dönmekte, metoksil grubu (-OCH₃) sayısındaki artış kırmızı tonun güçlenmesine neden olmaktadır. Örneğin renkteki kırmızılık, siyanidinden peonidine doğru artış göstermektedir (Canbaş, 1983).

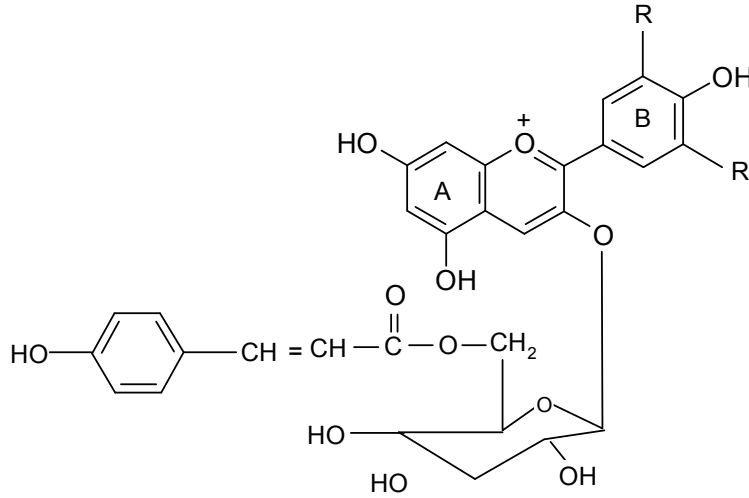
Üzümdeki antosiyaninlerin yapısında şekerlerden yalnız glikoz bulunmakta ve glikoz antosiyanin molekülünde genellikle 3. ve 5. karbon atomlarındaki hidroksil grubuyla bağlanmaktadır (Canbaş, 1983). Monoglikozitlerde antosiyanidin molekülünün 3. karbon atomuna ve diglikozitlerde 3. ve 5. karbon atomlarına birer molekül glikoz bağlanmış durumdadır (Şekil 2.6.) (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



Şekil 2.6. Antosiyanin-3-monoglikozit (a) ve antosiyanin-3, 5-diglikozit'in (b) genel yapısı (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Antosiyaninler, *Vitis vinifera* türlerinde monoglikozit, Amerikan türlerinde (*V. riparia* ve *V. rupestris*) ve hibritlerde ise diglikozit yapıda bulunmaktadır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). Bu durum türlerin ayırımına temel oluşturmaktadır (Mazza, 1995; Canbaş, 1983; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). *Vitis vinifera* türü siyah üzümlerden en tanınmışları Cabernet sauvignon, Pinot noir, Carignane, Merlot, Pinot noir, Syrah, Grenache çeşitleridir. Yapılan çalışmalarda *V. Rotundifolia*'nın yalnız diglikozitleri içerdiği, *V. amurensis*'in mono ve diglikozitleri, *V. labrusca*, *V. arizonica*, *V. aestivalis*, *V. berlandieri*, *V. rubra*'nın, mono ve diglikozitler ve asillenmiş monoglikozitleri, *V. coriacea*'nın mono ve diglikozitler ve asillenmiş diglikozitleri, *V. riparia*, *V. rupestris*, *V. cordifolia* ve *V. lincecumii*'nin mono ve diglikozitler ve asillenmiş mono ve diglikozitleri içerdikleri bildirilmiştir (Mazza, 1995). *V. riparia* ve *V. rupestris*'lerin diglikozit karakteri, *V. vinifera*'ların monoglikozit karakterine göre daha baskın olduğundan *V. riparia* ve *V. vinifera*'lar arasındaki melezlemelerde F1 hibrit popülasyonunun hepsi diglikozit karakterde olmaktadır. Fakat F1 hibritlerden birinin *V. vinifera* ile melezlenmesi sonunda, F2 hibritlerin yarısında 3,5-diglikozit bulunmamaktadır (Mazza, 1995).

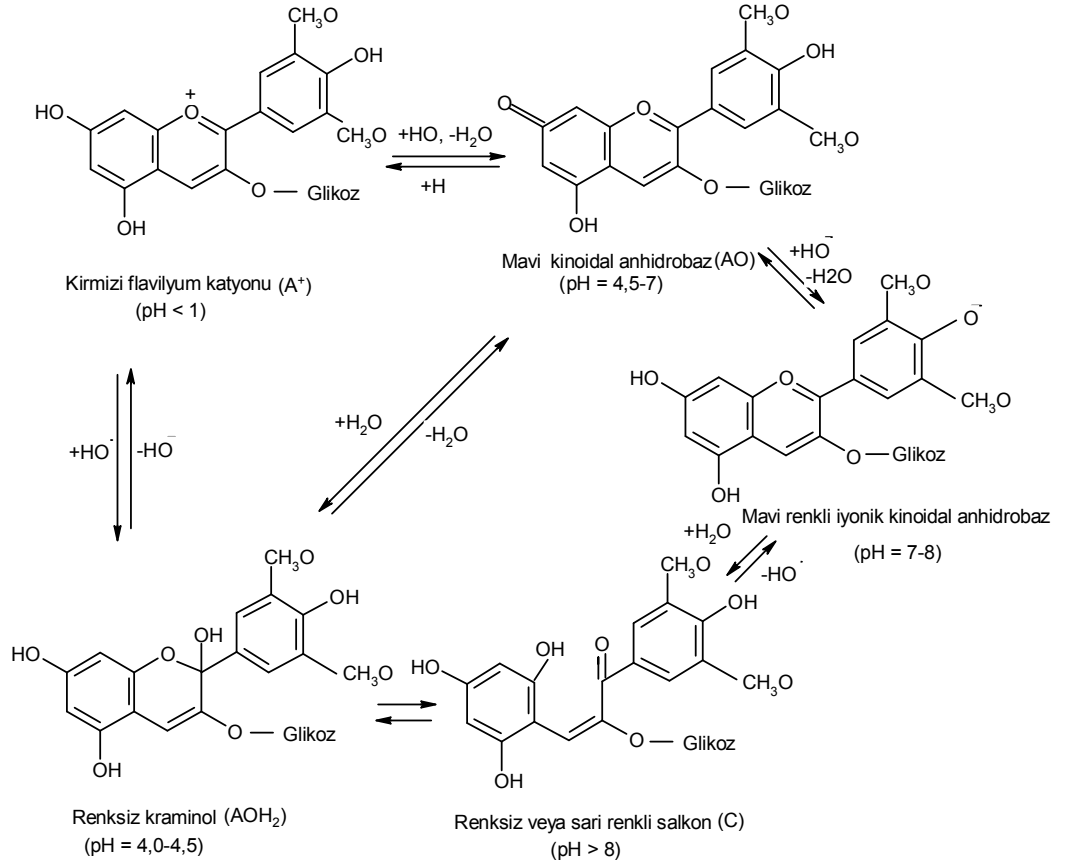
Antosiyanin bileşiklerinde, temel yapıyı oluşturan antosiyanidinler ve buna bağlı şekerler dışında, bazen üçüncü bir bileşik de yer almaktadır. Bu çoğunlukla p-kumarik, ferulik, kafeik ve sinapik asitler ve ender olarak da p-hidroksibenzoik, malonoik veya asetik asit gibi bileşiklerden biridir. Bu bileşik, 3. karbon atomuna bağlı şeker molekülüne asillenerek bağlanmaktadır (Şekil 2.7.)(Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



Şekil 2.7. p-Kumarik asit ile asile olmuş antosiyanin-3-monoglikozit (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b)

Antosiyanlar aynı zamanda diğer bileşiklerle (tanen, tartarik asit, şekerler gibi) kondensasyona da eğilimlidir. Antosiyaninlerin yapılarında, heterosiklik bir halka olan, pirilyum katyonu bulunmaktadır. Pirilyum, yapısında pozitif yüklü oksijen bulunan bir oksonyum iyonudur. Antosiyanin bileşikleri flavilyum çekirdeğindeki eksik elektrondan dolayı aktif niteliktedir ve bu bileşiklerin reaksiyona girmesi rengin açılmasına neden olmaktadır (Liao ve ark., 1992; Malien-Aubert ve ark., 2001). Antosiyan-tanen birleşmesinden oluşan bileşik dayanıklı bir renge sahiptir ve bu renk, ortamın asitliğinden etkilenmez. Bileşiğin miktarı ile tanen miktarı arasında bir ilişki yoktur. Üzüm çeşidi ve şarap yapımında uygulanan işlemler (hücreler üzerinde etkili olan) bu bileşik üzerinde önemli rol oynar (Canbaş, 2006).

Antosiyaninlerin rengi, ortamın pH değeri ve SO₂ içeriğine göre değişim göstermektedir (Canbaş, 2006; Glories, 1999; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

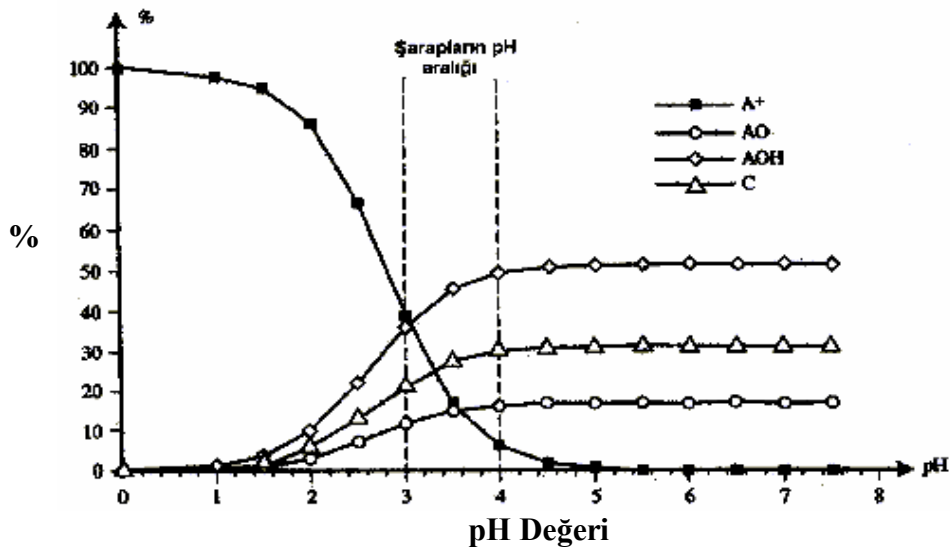


Şekil 2.8. Malvidin-3-monoglikozit'in ortamın pH'na bağlı olarak değişimi (Davidek ve ark., 1990).

Antosiyanin bileşikleri ortamın pH değerine bağlı olarak bir indikatör gibi davranmakta ve farklı pH'larda farklı renkler vermektedir (Brouillard ve ark., 1991; Liao ve ark., 1992; Markovic ve ark., 2000). Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi mavi renkli kinoidal baz (AO) proton alarak kırmızı renkli flavilyum katyonuna (A^+) dönüşmektedir. Flavilyum katyonu (kırmızı) yalnızca çok düşük pH'larda stabil olarak kalmakta ve pH'nın yükselmesiyle yapısına su alarak renksiz kraminol (AOH_2) haline geçmektedir. Ortamın pH değeri 6-8 olduğunda, kinoidinlerin iyonik anhidro bazlarının (AOH_4) oluşumu ile tekrar koyu bir renk almakta ve pH 7-8 arasında renk koyu maviye dönüşmekte ve halkanın açılımı ile sarı renkli şalkon

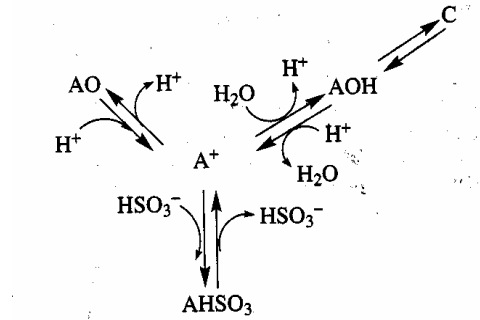
oluşmaktadır (C) (Timberlake ve Bridle, 1980; Sims ve Morris, 1985; Mazza ve Brouillard, 1990; Brouillard ve ark., 1991).

Antosiyanin bileşiklerinin pH'ya bağlı renk kaybının pH 3.2-3.5 aralığında en fazla olduğu saptanmıştır. Şekil 2.8. ve 2.9.'da görüldüğü gibi antosiyanlar asit ortamda kırmızı renkli flavilyum katyonu halindeyken, nötr ve bazik ortamlarda mavi renkli bileşikler haline dönüşmektedir (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1983; Canbaş, 1983; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



Şekil 2.9. pH'ya bağlı olarak antosiyanin bileşiklerinin yapısındaki değişim (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Antosiyanin bileşikleri serbest SO_2 ile tepkimeye girdiklerinde renklerini kaybederler. Ancak bu tepkime geri dönüşümlüdür. pH 3.2'de SO_2 'in ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) % 96'sı HSO_3^- (bisülfite) anyonuna dönüşmekte ve bisülfitin flavilyum katyonu ile reaksiyona girmesi sonucu renksiz bileşikler oluşmaktadır (Şekil 2.10.) (Bakker ve ark., 1998; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



Şekil 2.10. Antosiyaninlerin pH ve SO₂'ye bağlı değişimi (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Üzüm çeşitlerini karakterize edebilmek amacıyla, spektrofotometre ve HPLC kullanılarak, antosiyaninler üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bazı araştırmacılar bu amaçla malvidin-3-glikozit/peonidin-3-glikozit oranını (MG/PnG) (Roggero ve ark., 1986) bazıları da malvidin-3-glikozit/delfinidin-3-glikozit oranını (Ortega Mender ve ark., 1994) kullanmışlardır. Baldi ve ark. (1993) ise toplam delfinidin, petunidin ve malvidini toplam peonidine oranlamışlardır ($\Sigma D/\Sigma Pn$, $\Sigma Pt/\Sigma Pn$ ve $\Sigma M/\Sigma Pn$). Tüm bu parametreler siyanidini, delfinidin, peonidin, petunidin ve malvidine dönüştüren flavonoid-3-hidroksidaz ve *o*-dihidroksifenil-*o*-metiltransferaz enzimlerinin aktiviteleri ile ilgilidir. Kullanılan bir diğer sınıflandırma ise asetil ve kumaril formdaki antosiyaninlerin oranlanmasına dayalıdır (Gonzalez-Sanjósé ve Diez, 1993; Marx ve ark., 2000). Bu oranlama ise üzümlerdeki asetil ve sinamil tranferaz enzimlerinin aktiviteleri hakkında bilgi vermektedir (Roggero ve ark., 1988).

Munoz-Espada ve ark. (2004), Concord, Norton ve Marechal Foch üzüm ve şaraplarındaki antosiyanin bileşiklerini araştırdıkları çalışmada, toplam antosiyanin içeriğini Foch üzümlerinde 258 mg/100g, Norton üzümlerinde 888 mg/100g ve Concord üzümlerinde 326 mg/100g olarak ve bu üzümlerden elde edilen şaraplarda sırasıyla 140, 880 ve 170 mg/l olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, malvidin 3,5-diglikozit miktarının Foch üzümlerinde 15.4 mg/l, Norton üzümlerinde 140 mg/l ve

Concord üzümlerinde 45 mg/l ve bu üzümlerden elde edilen şaraplarda ise sırasıyla 2, 58 ve 5 mg/l olduğunu açıklamışlardır.

Genç şaraplarda antosiyanin miktarı, kullanılan üzümün çeşidine, yetiştirildiği bölgenin iklim koşullarına, üzümün olgunluk durumuna ve uygulanan şarap yapım tekniğine bağlı olarak, 100 mg/l (Pinot noir) ile 1500 mg/l (Syrah, Cabernet sauvignon) arasında değişim göstermektedir (Pieri ve ark., 1995; Freitas ve ark., 1998; Fernández-López ve ark., 1998).

Şaraplarda antosiyanin miktarı olgunlaşma süresince azalmakta ve yıllanmış şaraplarda renk, antosiyaninler ile renksiz fenol bileşikleri (fenol asitleri, flavonoidler ve tanenler) arasındaki kopigmentasyondan oluşan bileşiklerden ileri gelmektedir. (Mazza ve Brouillard, 1990; Brouillard ve Dangles, 1994; Boulton, 2001).

Kırmızı şaraplardaki renk 420, 520 ve 620nm’lerdeki optik yoğunluk değerlerinin toplamı ile ifade edilir. Bu değerlerin toplamı renk yoğunluğunu ve aralarındaki çeşitli oranlar da renk tonu, renk bileşimi ve renk parlaklığını verir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Renk yoğunluğu, kırmızı şaraplarda rengin yoğunluğunu gösterir ve şarapların tipine ve kullanılan üzüm çeşidine göre 0.3-1.8 arasında değişmektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Renk tonu, 420nm’deki absorbans değerinin 520nm’deki değerine bölünmesi ile bulunur ve bu oran arttıkça kırmızı şaraplarda renk kırmızıdan turuncuya doğru değişir. Genç şaraplarda 0.5-0.7 arasında değişen renk tonu yıllanmış şaraplarda 1.2-1.3’e kadar çıkar. Ülkemizde bazı şaraplar üzerinde yapılan bir araştırmaya göre, renk yoğunluğu, üzüm çeşidine bağlı olarak, 0.4-0.7 arasında ve renk tonu 0.5-0.9 arasında değişmektedir (Canbaş, 1978).

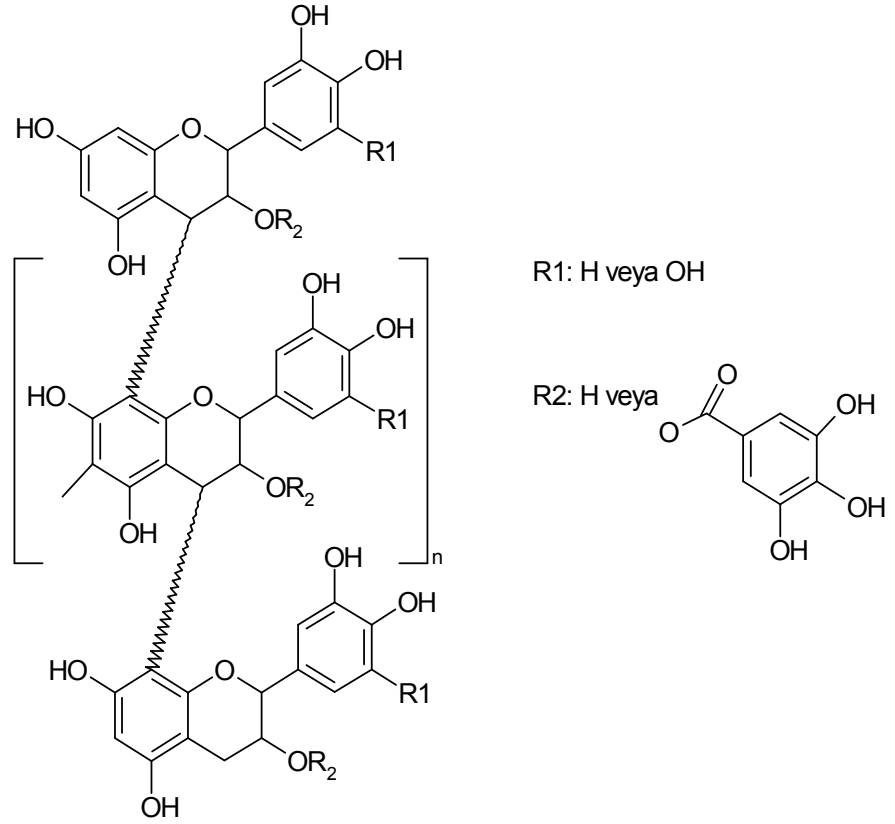
Renk bileşimi, sarı, kırmızı ve mavi renklerin oluşturduğu, toplam rengi ifade etmektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). Glories (1984), kırmızı şaraplarda renk bileşiminin %35 oranında sarı, %55 oranında kırmızı ve %10 oranında mavi renkten oluştuğunu bildirmiştir. Tsanova-Savova ve ark.(2002) yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Renk parlaklığı, sarı renk ve mavi renk toplamının kırmızı renge oranını göstermekte ve % dA olarak ifade edilmektedir. Bu değer kırmızı şaraplarda 40 ile 60 arasında değişmekte ve yüksek olması parlak kırmızı rengin, düşük olması ise kiremit kırmızısı rengin, baskın olduğunu göstermektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

2.2.4. Tanenler

Tanenler veya diğer adıyla proantosiyanidinler, protein ve polisakkarit gibi diğer bitkisel polimerlerle bileşik oluşturabilen, monomer yapılı flavan-3-ol bileşiklerinin C₄-C₈ veya C₄-C₆ şeklinde interflavan bağı ile bağlanmasıyla oluşan polimer yapılı bileşiklerdir (Şekil 2.11)(Sarni-Manchado ve Cheynier, 1999; Freitas ve ark., 2000; Harbetson ve ark., 2002).

Tanenler, üzümlerin kabuk (Resim 2.1), çekirdek ve çöplerinde yer almakta ve cibre fermantasyonu sırasında şaraba geçmektedir. Cibre fermantasyonu süresince tanenlerin şaraptaki miktarı süreye bağlı olarak artmaktadır (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986; Gómez-Plaza ve ark., 2001). Üzüm kabuğunda bulunan tanenler, şarap yapımında çözünerek şıraya geçen ilk bileşikler olmaları nedeniyle, önemlidir. Bu bileşiklerin çözünürlüğü hücre duvarındaki interaksiyonlara bağlıdır. Kabuk taneni çekirdek taneninden daha polimer yapıdadır. Tanenlerin polimerizasyon derecesi arttıkça proteinlerle reaksiyon kabiliyeti de artmaktadır. Üzümün kabuğundaki polimer yapılı tanenler proteinlerle reaksiyona girmekte ve hücre duvarının daha sıkı olmasını ve dolayısıyla üzümün dış etkenlere karşı direnç kazanmasını sağlamaktadır (Gagne ve ark. 2006).



Şekil 2.11. Tanenlerin (proantosiyanidinlerin) genel yapısı (Saucier ve ark., 2001).



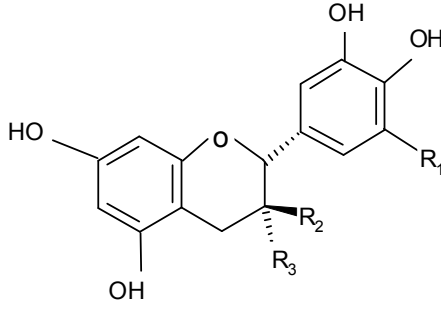
Resim 2.1. Üzüm kabuğunda bulunan tanenlerin elektron mikroskopundaki görünümü (Amrani-Joutei ve Glories, 1995).

Tanenler alkolde, suya göre, daha iyi çözünürler. Cibre fermantasyonu sırasındaki maserasyon sonucu üzümün katı kısımlarından şaraba geçerler. Aynı zamanda, fiçıda olgunlaştırma yapılırsa, fiçıdan da şaraba geçebilirler. Şarap yapımı sırasında üzümde bulunan tanenlerin pek az bir kısmı (yaklaşık % 30-50) çözünerek şaraba geçerler. Bu maddelerin çözünmesi üzüm çeşidine, üzümün olgunluk durumuna ve aynı zamanda maserasyon koşullarına göre değişir. Tanenler de antosiyanlar gibi çözünürler, ancak, maksimumdan geçmezler, çünkü maksimuma ulaşmak için çok daha uzun bir süre ihtiyaç duyarlar. Tanence zengin bir şarap elde edilmek istenirse cibre fermantasyonu süresinin 15 günden az olmaması ve hatta 3 haftaya kadar uzaması gerekebilir (Canbaş, 2006).

Tanenler, kimyasal olarak, hidrolize olabilen tanenler ve kondanse tanenler (kateşik tanenler) olarak iki gruba ayrılmaktadır (Haslam, 1998). Hidrolize olabilen tanenler, fenol asitleri ve türevlerinin karbonhidratlarla oluşturduğu esterlerdir. Karbonhidrat molekülü genellikle glikozdur (Puech ve ark., 1999; Haslam, 1995). Hidrolize olabilen tanenler grubunda yer alan gallotanen ve elajik tanen, asit hidrolizi sonucunda gallik asit ve elajik asite parçalanmaktadır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Hidrolize olabilen tanenler üzümde bulunmamakta ve olgunlaşma sırasında meşe fiçılardan şaraba geçmekte veya şarap katkısı olarak kullanılmaktadır (Glories, 1999; Puech ve ark., 1999). Meşe fiçılardan şaraba geçen elajik tanenlerden en önemlileri vaskalajin ve kastalajindir. Bu bileşikler heksahidroksidifenik ve nanohidroksitrifenik asitin glikoz ile esterleşmesi sonucu oluşmaktadır (Jourdes, 2003).

Üzümlerin doğal bileşenleri olan kondanse tanenler ise flavan-3-ol veya kateşinlerin polimerizasyonu sonucu oluşan kompleks yapılı bileşiklerdir. Kondanse tanenlerin temel yapısını (+)-kateşin ve (-)-epikateşin oluşturmaktadır (Şekil 2.12.). Kondanse tanenler asit ortamında ısıtıldıklarında kırmızı renkli siyanidinler oluşmaktadır. Bu nedenle kondanse tanenlere ‘prosiyanidinler’ veya ‘lökosiyanidinler’ de denmektedir (Goldberg ve ark., 1998; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



(+) - kateşin	$R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = H$
(-) - epikateşin	$R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = OH$
(-) - epikateşin-3-gallat	$R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = \text{gallik asit}$
(-) - epigallokateşin	$R_1 = OH, R_2 = H, R_3 = OH$

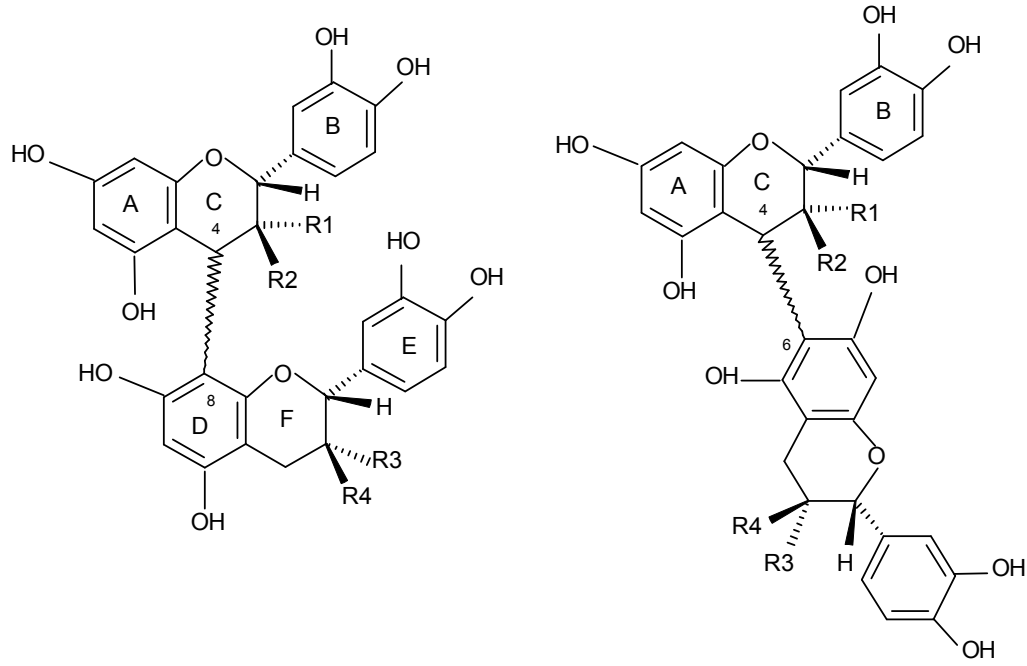
Şekil 2.12. Kateşinlerin genel yapısı (Freitas ve ark., 2000)

Üzüm ve şaraplarda (-)-epikateşin ve (+)-kateşinin kombinasyonlarından oluşan dimer (prosiyanidin B₁-B₈) ve trimer yapıları prosiyonidinler de bulunmaktadır (Goldberg ve ark., 1998; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Dimer yapıları prosiyonidinler A tipi ve B tipi dimerler olmak üzere 2 grup altında toplanmaktadır:

- A tipi dimerler (C₃₀H₂₄O₁₂); flavan-3-ollerin C₄-C₈ veya C₄-C₆ interflavan bağlarıyla bağlanması sonucu ve

- B tipi dimerler (C₃₀H₂₆O₁₂); flavan-3-ollerin C₄-C₈ (prosiyanidin B₁ - B₄) veya C₄-C₆ (prosiyanidin B₅ - B₈) şeklinde interflavan bağlarıyla bağlanması sonucu oluşmaktadır (Şekil 2.13)(Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).



(**B₁**: R₁=OH; R₂=H; R₃=H; R₄=OH, **B₂**: R₁=OH; R₂=H; R₃=H; R₄=OH, **B₃**: R₁=H; R₂=OH; R₃=H; R₄=OH, **B₄**: R₁=H; R₂=OH; R₃=OH; R₄=H, **B₅**: R₁=OH; R₂=H; R₃=OH; R₄=H, **B₆**: R₁=H; R₂=OH; R₃=H; R₄=OH, **B₇**: R₁=OH; R₂=H; R₃=H; R₄=OH, **B₈**: R₁=H; R₂=OH; R₃=OH; R₄=H)

Şekil 2.13. Dimer yapılı prosiyanidinlerin genel yapısı (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Üzümlerindeki tanen miktarı ben düşme aşamasından hemen önce en yüksek düzeye ulaşmakta ve sonraki günlerde miktarı azalmaktadır. Romeyer ve ark. (2007) kateşin ve epikateşin miktarının ben düşme aşamasından hemen önce maksimum düzeye ulaştığını ve sonraki günlerde azaldığını, dimer yapılı prosiyanidinlerin (B₁, B₂ ve B₄) ise olgunlaşma süresince arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, trimer yapılı prosiyanidinlerin de (C₂) bulunduğunu, ancak miktarları çok düşük olduğundan kantitatif olarak belirlenmediklerini belirtmişlerdir. Benzer bir çalışmada, üzümde oligomerik prosiyanidinlerin olgunluğa bağlı olarak azaldığı, kateşin ve epikateşinin olgunluğun ilk aşamalarında arttığı ve sonraki günlerde azaldığı ve ayrıca, B₄ ve B₂ dimerlerinin üzümün çekirdeğinde ve B₁ dimerinin ise üzümün kabuğunda baskın olduğu belirlenmiştir (Jordao ve ark., 2001).

Bourzeix ve ark.(1986), üzümün kabuk ve çekirdeğindeki fenol bileşiklerinin belirlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada, (+)-kateşin, (-)-epikateşin, prosiyanidin dimerleri (B₁-B₄) ve trimerlerini incelemişler ve çekirdekte B₂ dimerinin baskın olduğunu (% 38), bunu sırasıyla B₁ (% 29) ve B₄ (% 24) dimerlerinin izlediğini ve üzümün kabuğunda ise B₁ (% 64) dimerinin baskın olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, kabuktaki (+)-kateşin miktarının (-)-epikateşin miktarından 4 kat fazla olduğunu, çekirdekte ise bu bileşiklerin yaklaşık aynı miktarlarda bulunduklarını belirtmişlerdir.

Fuleki ve Ricardo da Silva (1997), şaraplık kırmızı ve beyaz üzüm çeşitlerinin kateşin ve prosiyanidin bileşimlerini inceledikleri çalışmada tüm çeşitlerde (+)-kateşin ve (-)-epikateşin miktarının yüksek ve prosiyanidin B₂ dimerinin baskın dimer olduğunu ve çeşide bağlı olarak fenol bileşimindeki değişimin en fazla üzüm çekirdeğinde gözlemlendiğini belirlemişlerdir.

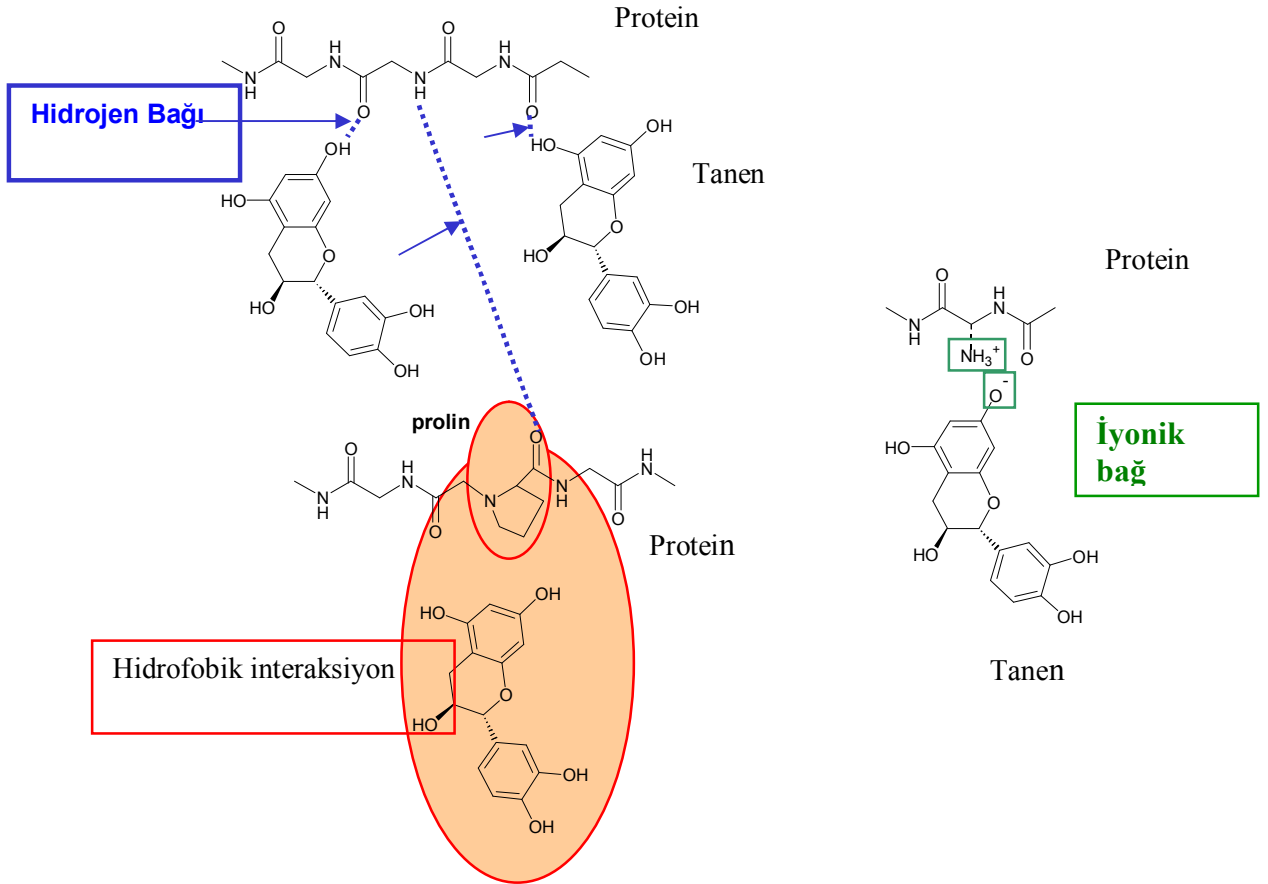
Goldberg ve ark (1998), farklı bölgelerden sağlanan 800'den fazla kırmızı şarapta (+)-kateşin ve (-)-epikateşin içeriklerini belirlemişler ve (+)-kateşin ve (-)-epikateşin miktarlarının en fazla Pinot noir ve en az Shiraz şaraplarında bulunduğunu ve kateşin/epikateşin oranının bölgelere göre değişim gösterdiğini bildirmişlerdir.

Trimer yapılı prosiyanidinler A ve B tipi dimerlerin veya B tipi dimerlerin interflavan bağlarıyla bağlanması sonucu oluşmaktadır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Tanenlerin molekül ağırlığı polimerizasyon derecesine bağlı olarak 600 ile 7000 Dalton (yaklaşık 20 flavan-3-ol ünitesi karşılığı) arasında değişmekte ve polimerizasyon derecesi arttıkça tanenlerin renkleri sarıdan kahverengiye dönmektedir (Jackson, 2000; Merken ve Beecher, 2000). Tanenlerin polimerizasyon derecesi HCl indisi (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b) ile ya da, son zamanlarda sıkça kullanılan bir yöntem olan tioliz analizi (Mirabel, 2000; Saucier, 2001) yapılarak belirlenmektedir. Şaraplardaki HCl indisi 5 ile 40 arasında değişmekte ve indisteki artışa bağlı olarak polimer yapılı tanen miktarı artmaktadır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). Tioliz analizinde ise polimerizasyon derecesi % olarak verilmektedir (Mirabel, 2000; Saucier, 2001; Atanasova ve ark., 2002).

Peng ve ark. (2001) üzüm çekirdeğindeki prosiyanidin miktarının 33200-50700 mg/kg arasında değiştiğini ve şaraplardaki prosiyanidinlerin yaklaşık yarısının çekirdekten geçtiğini bildirmişlerdir.

Tanenlerin en belirgin özellikleri proteinli maddeler ve jelatin ile tepkimeye girmeleridir (Canbaş, 1977; Prieur ve ark., 1994; Sarni-Manchado ve ark., 1999; Puech ve ark., 1999). Tanen ile proteinin bağlanmasında hidrofobik etki ve hidrojen bağı etkili olmakta ve ayrıca kovalent ve iyonik bağlar da rol oynamaktadır ancak, bu bağların etkisi pek önem taşımamaktadır (Şekil 2.14)(Mirabel, 2000; Saucier ve ark., 2001).



Şekil 2.14. Tanen-protein interaksiyonu (Mirabel, 2000).

Şarapların tadındaki burukluk, tanenlerin tükürükte bulunan protein ve glikoprotein ile birleşerek bunları çöktürmelerinden ileri gelmekte ve tanenlerin bu

özelliği molekül ağırlığına bağlı olarak artmaktadır (Haslam, 1998; Mirabel, 2000). Tanenlerin protein ile reaksiyon kabiliyetini belirlemek amacıyla jelatin indisi analizi yapılmakta ve şaraplarda jelatin indisi 25 ile 80 arasında değişmektedir. İndisteki artışa paralel olarak tanenlerin protein ile reaksiyon kabiliyeti artmaktadır (Ribéreau-Gayon ve ark. 2000b).

Tanenlerin bir diğer önemli özelliği ise acılık vermeleridir. Şaraplarda acılığa molekül ağırlığı düşük olan tanenler neden olurken, yüksek moleküllü polimerler burukluğu artırmaktadır (Glories, 1999). Kırmızı şaraplarda tanenlerin miktarı litrede 1.5-5 g ve beyaz şaraplarda 0-100 mg arasında değişmektedir (Canbaş, 1983).

2.3. Cibre Fermantasyonunun Fenol Bileşikleri Üzerine Etkisi

Üzüm tanesindeki toplam fenol bileşiklerinin yaklaşık % 30'u kabuklarda, % 5'i meyve etinde ve % 65'i çekirdeklerde bulunmaktadır (Sims ve Morris, 1985; Ough ve Amerine, 1988; Sims ve Bates, 1994; Deryaoğlu, 1997). Geleneksel kırmızı şarap üretiminde, üzümün katı kısımlarında bulunan fenol bileşiklerinin çözünerek şaraba geçmelerini sağlamak amacıyla, cibre fermantasyonu uygulanır. Cibre fermantasyonu sırasında şaraba geçen renkli ve renksiz fenol bileşikleri şarabın kendine özgü rengini ve tadını oluşturur (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986; Sims ve Bates, 1994).

Çözünerek şıraya geçen fenol bileşiklerinin miktarı cibre fermantasyonu süresine, ortamın sıcaklığına, ortamda oluşan alkol miktarına ve kullanılan kükürt dioksit miktarına bağlı olarak değişim gösterir (Deryaoğlu ve ark., 1997; Bakker, ve ark., 1998; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b; Revilla ve González-Sanjozé, 2001; Gómez-Plaza ve ark., 2001; Netzel ve ark., 2003).

Alkol fermantasyonu ilerledikçe ortamdaki sıcaklığın yükselmesi, çözünen renkli ve renksiz fenol bileşikleri miktarını artırır. Sıcaklığın etkisiyle üzümün katı kısımlarındaki hücreler parçalanır ve bu hücrelerdeki maddelerin çözünmesi kolaylaşır (Canbaş, 1981; Kontek ve ark., 1998; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). Cibre fermantasyonu süresi fenol bileşikleri miktarını belirleyen bir diğer önemli

etkendir. Süre uzadıkça renksiz fenol bileşiklerinin çözünmesi devam eder, oysaki kırmızı renk pigmentleri antosiyanlar bir süre sonra maksimuma ulaşır ve sürenin uzaması bu maddelerin miktarında azalmaya neden olur (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986; Deryaoğlu, 1997; Canbaş, 2006).

Alkol fermentasyonu sonucu oluşan alkol ve şarap yapımının değişik aşamalarında kullanılan kükürt dioksit dokulardaki hücreleri etkileyerek fenol bileşiklerinin çözünmesini kolaylaştırır (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986; Canbaş, 1992; Glories, 1999).

Fenol bileşiklerinin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla bazı enzim preparatları da kullanılmakta ve bunlar hücre duvarlarını parçalayarak fenol bileşiklerinin çözünmesini kolaylaştırmaktadır (Jolyne ve ark., 1997; Revilla ve ark., 2003).

Nagel ve Wulf (1979), cibre fermentasyonu ve dinlendirme aşamalarında Merlot ve Cabernet sauvignon üzümlerinin hidroksisinnamik asit, tartarik asit esterleri, antosiyanin ve kateşin miktarlarındaki değişimi izlemişler ve fermentasyonun 1. gününde kafeol ve p-kumarol tartarat esterlerinin ve fermentasyonun 3. gününde antosiyanların maksimuma ulaştığını belirlemişlerdir.

Ribéreau-Gayon (1982), şaraptaki fenol bileşiklerinin temelini antosiyaninler ile tanenlerin oluşturduğunu ve şarap yapımı sırasında antosiyaninlerin tanenlerden daha kolay çözündüklerini ve oksidasyona daha duyarlı olduklarını açıklamıştır.

Canbaş (1983), kırmızı şarap yapımında uygulanan cibre fermentasyonunun fenol bileşiklerinin çözünmelerini sağladığını ve siyah üzümün kabuklarındaki renk maddelerinin de şıraya geçmesiyle kırmızı şarabın kendine özgü tat ve renginin oluştuğunu açıklamıştır.

Canbaş (1985), piyasadan sağlanan bazı kırmızı şarapların fenol bileşikleri üzerine yapmış olduğu araştırmada, şarapların antosiyanin miktarlarının düşük fakat, toplam fenol bileşikleri miktarlarının tadı olumsuz etkileyecek kadar yüksek olduğunu bildirmiş ve Türkiye’de yetiştirilen şaraplık üzüm çeşitlerinin fenol bileşikleri miktarlarının belirlenmesi ve işleme tekniğinin buna göre saptanması gerektiğini vurgulamıştır.

Somers ve Ziemelis (1985), üzümelerde ekstrakte olabilen fenol bileşiklerinin şarap tipini belirlemede önemli bir rolü olduğunu, bunun aynı tarihte hasat edilen üzümlerden farklı tipte şarapların yapımına olanak sağlayabileceğini, fenol bileşiklerinin serbest şıradan yapılan şaraplarda, kabuk ve çekirdeklerin maserasyonu ile yapılan şaraplara göre daha az olduğunu, ekstrakte edilebilen fenol bileşiklerinin iklim ve bölge koşullarına göre önemli ölçüde değişebildiğini ve bunun kırmızı şarapların kalitesi açısından çok önemli olduğunu bildirmişlerdir.

Oszmianski ve ark. (1986), sentetik çözelti içerisinde, SO₂, alkol ve sıcaklığın üzüm çekirdeğindeki fenol bileşiklerinin (gallik asit, (+) kateşin, (-) kateşin ve prosiyanidinlerden B₁, B₂, B₃, B₄'ün) ekstraksiyonu üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, SO₂, alkol ve sıcaklık arttıkça fenol bileşikleri ekstraksiyonunun arttığını ve sıcaklığın ekstraksiyon işleminde en önemli faktör olduğunu bildirmişlerdir.

Ribèreau-Gayon ve Glories (1986), antosiyaninlerin ve toplam polifenollerin çözünürlüğü üzerine maserasyon süresi, sıcaklık ve SO₂'in etkisini araştırmışlar ve sonuçta maserasyon süresi, SO₂ ve sıcaklık artışına bağlı olarak fenol bileşikleri miktarının da arttığını bildirmişlerdir.

Sims ve Bates (1994), *Vitis rotundifolia* üzümleri üzerinde yaptıkları çalışmada, farklı olgunluk ve cibre fermantasyonu sürelerinin fenol bileşikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, üzümleri optimum olgunluk ve aşırı olgunluk dönemi olmak üzere iki farklı dönemde hasat etmişler ve 2, 4 ve 6 gün olmak üzere üç farklı cibre fermantasyonu uygulamışlardır. Araştırma sonucunda, aşırı olgunluk döneminde hasat edilen üzümlerden elde edilen şaraplarda toplam fenol bileşikleri, renk yoğunluğu, peonidin, malvidin, delfinidin, siyanidin ve petunidinin 3,5 diglikozit miktarlarının daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Auw ve ark. (1996), toplam fenol ve antosiyanin bileşiklerinin çözünürlüğü üzerine farklı uygulamaların etkisini araştırdıkları çalışmada, Cabernet sauvignon (*Vitis vinifera*), Chambourcin (Fransız-Alman hibridi), ve Noble (*Vitis rotundifolia*) üzümlerini kullanmışlardır. Üzümlere doğrudan presleme, ısıtıldıktan sonra presleme (sıcak presleme) ve farklı sürelerde cibre fermantasyonu olmak üzere üç farklı işlem uygulamışlardır. Araştırma sonucunda, doğrudan preslenen üzümlerde fenol

bileşikleri içeriğinin düşük olduğunu, cibre fermantasyonu uygulanan Noble şaraplarında toplam fenol ve antosiyanin miktarlarının, sıcak pres uygulanan şaraplara göre, daha yüksek olduğunu, Chambourcin şaraplarında ise sıcak pres uygulanan örneklerde toplam fenol ve antosiyanin miktarlarının, cibre fermantasyonu uygulananlara göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Deryaoğlu ve ark. (1997), Boğazkere ve Öküzgözü üzümleri üzerinde yaptıkları çalışmada, cibre fermantasyonu süresi arttıkça şaraplarda toplam fenol bileşikleri ve antosiyanin miktarlarının arttığını, toplam artışın Boğazkere şaraplarında Öküzgözü şaraplarına göre daha fazla olduğunu, Boğazkere çeşidinden 1 günlük cibre fermantasyonu sonunda elde edilen şaraplarda fenol bileşikleri miktarının Öküzgözü çeşidinde 7 günlük cibre fermantasyonu sonunda elde edilen miktar ile aynı düzeyde olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, deneme koşullarında, en uygun cibre fermantasyonu süresinin Boğazkere için 1-2 gün ve Öküzgözü için 5-6 gün olarak belirlendiğini açıklamışlardır.

Jolynne ve ark. (1997), Pinot noir ve Cabernet sauvignon üzümleri üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada, fenol bileşiklerinin çözünürlüğü üzerine çeşitli enzim preparatlarının etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, Rapidase Ex Color ve Rohapect VR Super L enzim uygulamalarında çözünen antosiyanin bileşikleri miktarının tanıktan farklı olmadığını ve AR 2000 ve Cytolase PCL5 enzim uygulamalarında antosiyanin bileşikleri miktarının ise tanıktan düşük olduğunu bildirmişleridir.

Bakker ve ark. (1998), SO₂'in kırmızı şaraplardaki renk ve fenol bileşikleri bileşimi üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada, SO₂ miktarındaki artışa bağlı olarak antosiyanin bileşiklerinin de arttığını bildirmişleridir.

Kontek ve ark. (1998), Cabernet sauvignon ve Merlot üzümleri üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada, çöplerinden ayrılmış üzüm tanelerinden sıraya geçen antosiyanin ve toplam fenol bileşikleri miktarının süreye bağlı olarak değişimini incelemişlerdir. Araştırmacılar, antosiyanin bileşiklerinin 2-5 günlük maserasyon sonunda maksimuma ulaştığını, daha sonra antosiyanin miktarında azalma

başladığını fakat toplam fenol bileşikleri miktarının maserasyon süresince arttığını bildirmişlerdir.

Canbaş ve ark. (2000), Ankara bölgesinin Kalecik karası, Elazığ bölgesinin Öküzgözü ve Boğazkere üzümleri üzerinde yaptıkları çalışmada, kırmızı şarap yapımında uygulanan cibre fermantasyonu süresinin çeşide bağlı olarak değiştiğini ve Öküzgözü çeşidi için 6 gün, Boğazkere çeşidi için 3-6 gün ve Kalecik karası çeşidinde ise 6-10 günlük sürelerin uygun olacağını bildirmişlerdir.

Darias-Martin ve ark. (2000), Kanarya adalarında yetişen *Vitis vinifera* türü Liston blanco üzümü üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada, cibre fermantasyonunun şarabın duyuşal özellikleri ve antioksidan karakterli fenol bileşiklerinin çözünürlüğü üzerine etkisini incelemişlerdir. Araştırma sonucunda, cibre fermantasyonunun şarabın fenol bileşikleri içeriğinde önemli bir artışa neden olduğunu ve süre ve sıcaklık artışına bağlı olarak flavonoidlerde ve diğer fenol bileşiklerinde önemli bir artış meydana geldiğini bildirmişlerdir.

Gómez-Plaza ve ark. (2001), farklı cibre fermantasyonu süresinin (4, 5 ve 10 gün) fenol bileşiklerinin çözünürlüğü üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada, cibre fermantasyonu süresi uzun olan şaraplarda kateşin, prosiyanidin, antosiyanin bileşiklerinin ve renk yoğunluğunun arttığını ve polimer yapılı bileşik içeriğinin yüksek olduğunu açıklamışlardır.

Gómez-Plaza ve ark. (2002), Monastrell üzümünü kullandıkları çalışmada, fenol bileşiklerinin çözünürlüğü üzerine SO₂ miktarı ve cibre fermantasyonu süresinin etkisini incelemişler ve cibre fermantasyonu süresi ve SO₂ miktarındaki artışa bağlı olarak antosiyanin, toplam fenol ve renk yoğunluğunun arttığını bildirmişlerdir.

Deryaoğlu ve Canbaş (2003) Öküzgözü üzümlerinin olgunlaşması sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimleri incelemişler ve olgunluğa bağlı olarak tane ağırlığı ve iriliği, pH, antosiyan ve tanen miktarının arttığını, çekirdek ve kabuk oranının, toplam asitliğin ve glikoz/fruktoz oranının azaldığını bildirmişlerdir.

Netzel ve ark. (2003), fenol bileşiklerinin çözünürlüğü üzerine cibre fermantasyonu süresi ve üzümlerin ısıtılarak işlenmesinin etkilerini inceledikleri

çalışmada üzümlerin ısıtılması ve aynı zamanda cibre fermantasyonu uygulanması halinde şıraya geçen antosiyanin, flavan-3-ol, flavonol ve stilben bileşikleri miktarlarının fazla olduğunu, üzüm ve şaraplarda hakim olan antosiyanin bileşiğinin malvidin-3-monoglikozit olduğunu ve miktarının litrede 164 mg ile 403 mg arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Spranger ve ark. (2004) fenol bileşiklerinin çözünürlüğü üzerine farklı şarap yapım tekniklerinin etkisini araştırdıkları çalışmada, karbonik maserasyon (35°C'de 21 gün), çöplerle birlikte maserasyon (7 ve 21 gün) ve çöpsüz maserasyon (7 gün) işlemlerini uygulamışlardır. Araştırmacılar, karbonik maserasyon yoluyla elde edilen şaraplarda renk yoğunluğu ve fenol bileşikleri içeriğinin en düşük ve çöpsüz olarak maserasyona terk edilen şaraplarda antosiyanin miktarının en yüksek düzeyde olduğunu ve 21 gün maserasyona terk edilen şaraplarda antosiyanin miktarının 7 gün maserasyona terk edilen şaraplardan daha düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Gomez-Miguez ve ark.(2004), geleneksel kırmızı şarap yapımının ve karbonik maserasyon yönteminin antosiyaninler ve renk bileşimi üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, karbonik maserasyon yöntemiyle elde edilen şarapların antosiyanin ve toplam fenol içeriklerinin geleneksel yöntemle göre daha düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Romero-Cascales ve ark. (2005), cibre fermantasyonunun antosiyaninlerin ekstraksiyonu üzerine etkisini inceledikleri araştırmada, fermantasyonunun ilk yedi günü içerisinde antosiyaninlerin çözünerek şıraya geçtiğini, sonraki günlerde, kabukta yaklaşık %30-40 oranında antosiyanin kalmasına rağmen, önemli bir değişimin olmadığını ve üzümler ile bu üzümlerden elde edilen şarapların antosiyanin profillerinin farklılık gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar bu durumun,

- fenol bileşiklerinin polifenol oksidaz enziminin etkisiyle okside olarak kinonlara dönüşmesinden (bu olay fermantasyonun ilk birkaç günü içerisinde gerçekleşmekte ve mayaların gelişmesine bağlı olarak ortamda bulunan oksijenin tükenmesiyle sonlanmaktadır),

- antosiyaninlerin mayalar tarafından adsorbe edilmelerinden (en çok peonidin ve peonidin kumaril glikozit mayalar tarafından adsorbe edilmektedir) ve
- şarabın asitliğine bağlı olarak asetil yapıli antosiyaninlerin hidrolize olmasından (bu nedenle şaraplardaki asetil yapıdaki antosiyanin miktarı üzümdekinden düşüktür) kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Morata ve ark. (2003) asile olmuş antosiyaninlerin ve özellikle de peonidin ve malvidinin mayalar tarafından adsorbe edildiğini bildirmişlerdir. Ortamdaki alkol miktarı arttıkça antosiyaninlerin mayalar tarafından adsorbsiyonunun azaldığı bildirilmiştir (Vasserot ve ark., 1997).

2.4. Üzüm ve Şaraplarda Fenol Bileşiklerinin Analizleri

Fenol bileşiklerinin analizleri, kimyasal özelliklerindeki benzerlik nedeniyle son derece zordur. Bu bileşiklerin belirlenmesi ve miktarlarının tayininde önceleri kağıt kromatografisi (Vrhovsek ve ark., 2001), ince tabaka kromatografisi ve spektrofotometrik yöntemler (Somers ve Evans, 1977; Myers ve ark., 1979; Gonzalez-Rodriguez ve ark., 2002) kullanılırken, günümüzde bu metotların yerini yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Wulf ve Nagel, 1978; Roggero, 1997; Kennedy ve Waterhouse, 2000; Merken ve Beecher, 2000; Vrhovsek ve ark., 2001; Gonzalez-Rodriguez ve ark., 2002; Ilbern-Gómez ve ark., 2002) ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi (LC-MS) yöntemleri (Fiorini, 1995; Gómez-Cordovés ve ark., 2001) almıştır. HPLC, üzüm ve şarapta bulunan fenol asitleri, flavonoller, antosiyaninler ve tanenlerin tayininde yaygın olarak kullanılmakta ve diğer yöntemlere göre kısa sürede ve hassas sonuçlar vermesinden dolayı daha çok tercih edilmektedir (Bourzeix ve ark., 1986; Hebrero ve ark., 1988; Fiorini, 1995; Merken ve Beecher, 2000; Gonzalez-Rodriguez ve ark., 2002).

HPLC yöntemiyle fenol bileşiklerinin belirlenmesine yönelik ilk çalışmayı yapan Wulf ve Nagel (1978) üzümlerde 21 adet antosiyanin bileşiği belirlemişlerdir. Daha sonra, Jaworski ve Lee (1987) üzümlerdeki fenol bileşiklerini, C₁₈ Sep-pak kartuş kullanarak asit ve nötral yapıda olmak üzere 2 fraksiyona ayırmışlar ve

bileşimlerini HPLC’de incelemişlerdir. Aynı yöntemin kullanıldığı benzer araştırmalar Oszmianski ve ark. (1988), Oszmianski ve Lee (1990) ve son zamanlarda ise birçok araştırmacı (Sun ve ark., 1998; Peng ve ark., 2001; Atanasova ve ark., 2002; Pozo-Bayon ve ark., 2003; Jourdes, 2003) tarafından yapılmıştır.

Bazı araştırmacılar şaraplara hiçbir ön işlem uygulamadan doğrudan HPLC’ye enjekte ederek renkli ve renksiz fenol bileşiklerini incelemişlerdir. Bu şekilde elde edilen çok karmaşık kromatogramlarda bileşiklerin ayrımları oldukça güçtür (Gambelli ve Santaroni, 2004; Rosa ve ark., 1994; Villers ve ark., 2004; Proestos ve ark., 2005).

Jaworski ve Lee (1987) üzümelerde bulunan fenol bileşiklerini, C₁₈ kartuş kullanarak, asidik ve nötral karakterli fraksiyonlarına ayırmışlar ve HPLC kullanarak bu fraksiyonların bileşimlerini belirlemişlerdir. Araştırmacılar bu yöntem ile kimyasal yapılarındaki benzerlik nedeniyle ayırım ve analizleri zor olan hidroksisinnamik asit tartaratları, kateşinleri ve prosiyanidinleri belirlemişlerdir.

Lee ve Jaworski (1987) New York’da yetiştirilen 21 üzüm çeşidinin fenol bileşikleri içeriklerini araştırdıkları çalışmada trans-kaffeil tartarik asit, cis-kumaril asit, trans kumaril asit, kateşin, epikateşin, prosiyanidin B1, prosiyanidin B2, prosiyanidin B3, prosiyanidin B4 ve 2 adet kateşin izomeri olmak üzere toplam 10 adet fenol bileşiği belirlemişler ve bunlardan trans-kaffeil tartarik asit, cis-kumaril asit, kateşin ve epikateşinin tüm üzümelerde baskın fenol bileşikleri olduklarını bildirmişlerdir. Araştırmacılar, fenol bileşikleri bakımından bağ bölgeleri arasında önemli farklılıklar belirlemişler ve New York bölgesindeki üzümlerin fenol içeriklerinin Batı Amerika ve Avrupa’dakinden yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Rosa ve ark. (1994), Cabernet sauvignon üzümünden elde edilen şarapların sinnamik asit türevlerini, flavonoid ve antosiyanin içeriklerini, herhangi bir ön saflaştırma işlemi uygulamadan, doğrudan HPLC’ye enjekte ederek belirlemişlerdir. Araştırmacılar, fenol bileşiklerinin kısa sürede tanımlanabileceğini ve miktarlarının belirlenebileceğini bildirmişlerdir.

Sun ve ark.(1998) üzüm ve şaraplardaki fenol bileşiklerini, C18 Sep-pak kartuş ve farklı çözümler kullanarak, üç farklı fraksiyona ayırmışlar ve I. fraksiyonda (+)-

kateşin, (-)-epikateşin ve (-)-epikateşin-gallat, II. fraksiyonda dimer yapılı prosiyanidinleri (B1, B2, B3, B4), bunların izomerlerini ve trimerik prosiyanidinleri, III. fraksiyonda kateşin ve prosiyanidinler dışında kalan ve kartuşun yıkanması sırasında taşınan diğer fenol bileşiklerini belirlemişlerdir. Araştırmacılar, HPLC kullanılarak yapılan analizlerde fenol bileşiklerinin geri kazanımlarının yüksek olduğunu açıklamışlardır.

Mazza ve ark. (1999), Cabernet franc, Merlot ve Pinot noir şarapları üzerinde yaptıkları çalışmada, toplam fenol, flavonol ve antosiyanin bileşiklerini HPLC yöntemiyle tayin etmişlerdir. Araştırmacılar, toplam fenol bileşikleri miktarının Cabernet franc şaraplarında 982-1193 mg/l, Merlot şaraplarında 907-974 mg/l ve Pinot noir şaraplarında 748-965 mg/l arasında değiştiğini ve aynı şaraplarda sırasıyla flavonollerin 128-157 mg/l, 113-130mg/l, 91-94 mg/l ve antosiyaninlerin 420-469mg/l, 412-455mg/l, 219-440mg/l arasında bulunduğunu belirlemişlerdir.

Gomez-Alonso ve ark. (2007) üzüm ve şaraplardaki fenol bileşiklerini doğrudan enjeksiyon yöntemiyle inceledikleri çalışmada, 2 benzoik asit, 9 hidroksisinnamik asit, 7 flavan-3-ol, 12 flavonol, 15 antosiyanin ve 2 stilben bileşiği olmak üzere, toplam 47 fenol bileşiği belirlemişlerdir.

Vivas ve ark. (2003), kırmızı şarapların fenol bileşikleri içeriklerini araştırdıkları çalışmada, fenol asitleri, antosiyaninler, flavanoller ve flavonoller ile ilgili maksimum, minimum ve ortalama değerleri vermişlerdir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Kırmızı şaraplarda belirlenen fenol bileşikleri (mg/l) (Vivas ve ark., 2003)

Fenol asitleri	Maksimum	Minimum	Ortalama
<i>Benzoik asitler</i>			
p-hidroksi benzoik asit	10	-	4
Protokateşik asit	35	-	15
Gallik asit	140	5	80
Vanilik asit	15	-	5
Sirinjik asit	10	2	7
Sinapik asit	5	-	2
<i>Sinnamik asitler</i>			
Kaffeik asit	35	2	12
p-kumarik asit	10	0.5	5
Ferulik asit	1	-	-
Kaftarik asit	220	10	50
p-kumariltartarik asit	30	5	10
<i>Antosiyaninler</i>			
Delfinidin-3-glikozit	80	5	30
Siyanidin-3-glikozit	40	-	15
Petunidin-3-glikozit	50	3	20
Peonidin-3-glikozit	25	-	10
Malvidin -3-glikozit	350	30	250
Malvidin-3-glkozit-asetat	15	2	7
Malvidin-3-glkozit-kumarat	50	5	30
<i>Flavanoller</i>			
Kateşin	300	20	130
Epikateşin	120	5	60
Kateşingallat	80	7	35
Epikateşingallat	35	2	13
<i>Prosiyanidinler</i>			
Prosiyanidin B1	300	50	100
Prosiyanidin B2	100	5	30
Prosiyanidin B3	80	2	15
Prosiyanidin B4	150	10	30
<i>Flavonoller</i>			
Mirisetin	15	1	4
Mirisetin-3-glikozit	5	-	2
Kuersetin	25	4	7
Kuersetin-3-glikozit	20	5	10

Piergiovanni ve Volonterio (1980), HPLC yöntemi ile, İtalya'nın Pavese bölgesinde yetiştirilen Merlot üzümünün kabuklarından delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin 3-glikozitleri ve asetil esterlerini ayırmış ve miktarlarını belirlemişlerdir. Roggero ve ark. (1986) da Güney Fransa'da yetişen *V. vinifera* çeşitlerinde (Grenache, Carignane, Syrah, Mourvedre ve Cinsault) ve Cabernet Sauvignon'da antosiyanin kompozisyonunu belirlemek amacıyla HPLC tekniğini kullanmışlardır. Elde etikleri bulgular, her çeşitte antosiyanin oranlarının farklı olduğunu göstermekte ve nitel yönden ise Piergiovanni ve Volonterio (1980)'nun bulgularıyla benzerlik taşımaktadır. Söz konusu araştırmada, kabuktaki 3-glikozitlerin Syrah'da toplam antosiyaninlerin %57'sini, Cabernet Sauvignon'da %65.3'ünü ve Grenache üzümünde %84.2'sini oluşturduğu, kabuktaki 3-asetil glikozitlerin Grenache'de %1.9, Syrah'ta %14.3 ve Cabernet Sauvignon'da %26.2 olduğu, çeşitlerdeki malvidin türevlerinden asillenmemiş monoglikozitlerin %54.5-74.2, monoglikozit asetatların %65.7-%78.9 ve monoglikozit-kafeolatlar ve p-kumaratların %75.6 ve %80.7 olarak belirlendiği açıklanmıştır. Hebrero ve ark. (1988), İspanya'nın Toro bölgesi Tempranillo üzümlerinde, benzer özellikte antosiyanin pigmentlerine rastlamışlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Materyal****3.1.1 Üzüm örnekleri**

Araştırmada kullanılan Öküzgözü ve Boğazkere üzümleri Elazığ ve Denizli yörelerinden ve Kalecik karası üzümü Ankara ve Nevşehir yörelerinden sağlanmıştır. Böylece, her çeşidin iki farklı bölgeden alınan örnekleri denemelerde kullanılmıştır. Üzümlerin bileşimlerinde meydana gelen değişimi belirlemek amacıyla, ben düşme anından tam olgunluk aşamasına kadar, belli aralıklarla, her çeşitten 400-500 üzüm tanesi örnek alınarak analizleri yapılmış ve olgunluk aşamasında her çeşitten 500kg üzüm alınarak şaraba işlenmiştir. Kullanılan üzümlere ait resimler Ek-Resim 2-4’de gösterilmiştir.

3.1.2. Bağ Bölgeleri

Araştırmaya konu olan Öküzgözü ve Boğazkere üzümleri Elazığ’ın Sün köyü ve Denizli’nin Çal ilçesindeki bağlardan ve Kalecik karası üzümü Ankara’nın Kalecik ve Nevşehir’in Gülşehir ilçelerindeki bağlardan alınmıştır (Ek-Resim 1). Bağların seçiminde, yetiştirmeye ilişkin gübreleme, sulama ve ilaçlama gibi uygulamaların aynı olmasına dikkat edilmiştir. Üzümlerin alındığı bağlardan toprak örnekleri alınmış ve analizleri yapılmıştır.

Denizli bölgesinde üzümler Çal ilçesindeki bağlardan alınmıştır. Çal, Denizli ilinin kuzeydoğusunda yer alır ve Güney, Bekeilli, Çivril, Baklan ve Honaz ilçeleri ile çevrili olan ilçe, il merkezine 64 km uzaklıktadır. İlçenin denizden yüksekliği yaklaşık 850m’dir. Coğrafi konumundan dolayı Çal ilçesi, Akdeniz ikliminden karasal iklime geçiş özellikleri göstermektedir. Bölgedeki uzun yıllar ortalama sıcaklığı 16.1°C, toplam güneşlenme süresi 2628 saat ve toplam yağış miktarı 512 mm’dir (Anon, 2008). Bu bölgede örnek alınan aylardaki meteorolojik veriler Ek-Çizelge 1’de verilmiştir. Bağlardaki omcalar arasındaki mesafe sıra arası 2 m ve sıra

üzeri 1.5 m'dir. Öküzgözü ve Boğazkere omcaları 9 yaşındadır. Boğazkere üzümlerinin alındığı bağ düze yakın ve Öküzgözü bağı ise güney-batı yönünde hafif eğimli arazide kurulmuştur.

Sün Köyü, Elazığ'ın kuzey batısında, Kuzova bölgesinde ve il merkezinden 21 km mesafede, 5200 dönümlük arazi üzerinde kurulmuştur. Sün köyü, karasal iklime sahip olmasına rağmen, ılıman iklim özelliği taşımaktadır. Köyün denizden yüksekliği yaklaşık 1000 metredir. Bölgedeki uzun yıllar sıcaklık ortalaması 12.9°C, toplam güneşlenme süresi 2713 saat ve toplam yağış miktarı 406 mm'dir (Anon, 2008). Elazığ bölgesinin örnek alınan aylardaki meteorolojik verileri Ek-Çizelge 2'de verilmiştir. Bu bölgede Öküzgözü omcalarının yaşı 11 ve Boğazkere omcalarının yaşı ise 13'dür. Omcalar kısa gövdeli goble şeklinde terbiye edilmiş ve genellikle kolları uzundur. Omcalar arasındaki mesafe sıra arası 1.5 m ve sıra üzeri 1.5 m'dir. Boğazkere bağı batıya ve Öküzgözü bağı ise güneye eğimli arazide kurulmuştur. Boğazkere üzümlerinin alındığı bağ 6 dekar ve Öküzgözü bağı 8 dekar büyüklüğündedir.

Ankara'nın kuzeydoğusunda bulunan Kalecik ilçesi kısmen engebeli bir toprak yapısına sahiptir. Bu durum, ilçenin doğu ve güney kesimlerinde daha belirgindir. Yörenin topraklarının kuzey-güney kesimleri arasında kuzeye doğru genişleyen bir biçimde Kızılırmak nehrinin yatağı uzanır. Yöre, bulunduğu bölgeye göre nispeten alçakta olduğundan, tipik bir mikroklima alanı özelliği gösterir. Bununla beraber yaz ve kış sıcaklık farkları yüksektir. Uzun yıllar ortalama sıcaklığı 11.8°C, yıllık yağış miktarı 406 mm ve güneşlenme süresi 2481 saattir (Anon, 2006). İlçenin denizden yüksekliği yaklaşık 725 metredir. Bu bölgede seçilen bağ 5 yaşındadır. Omcalar, dikim sıklığı sıra arası 3 m ve sıra üzeri 1.5 m olan ve 2 kollu 2 yedekli guyot şeklindedir. Örnek alınan aylardaki meteorolojik verileri Ek-Çizelge 3'de verilmiştir.

Nevşehir'in Gülşehir bölgesinde karasal iklim hüküm sürmektedir. Bu nedenle yazları sıcak ve kurak, kışları soğuk ve sert geçer. Uzun yıllar ortalama yağış miktarı 386 mm'dir. Yörenin en sıcak ayı Temmuz ayıdır. Bu ayda sıcaklık ortalaması 21.1°C'dir. En soğuk aylar Ocak ve Şubat aylarıdır. Uzun yıllar sıcaklık

ortalaması Ocak ayı için -0.5°C , Şubat ayı için 0.8°C 'dir. Güneşlenme süresi 2481 saattir. Ortalama nisbi nem %60-64 dolayındadır (Anon, 2006). Örnek alınan aylardaki meteorolojik veriler Ek-Çizelge 4'de verilmiştir. İlçenin denizden yüksekliği yaklaşık 1100 metredir. Bu ilçede tarıma elverişli arazinin yarıya yakın kısmını bağlar kaplar. Bağların çevrede bu kadar yaygın olmasının nedeni, volkanik-tüf yapıdaki arazinin ve çok engebeli toprakların diğer tarım kollarından daha çok bağcılığa elverişli olmasıdır. Bu bölgede seçilen bağda omcaların dikim sıklığı sıra arası 3 m ve sıra üzeri 1.5 m şeklindedir ve bağ 5 yıllıktır. Bağ alanı kuzeye doğru hafif meyillidir ve yaklaşık 5 dekar büyüklüğündedir.

3.1.3. Şarap yapımında kullanılan araç ve gereçler

Şaraba işlenecek üzümler, bağbozumunda kesilmiş ve yaklaşık 25kg'lık kasalar içerisinde toplanmış ve şarap işletmesine taşınmıştır. Ezme işlemi şarap işletmesinde bulunan paletli ve kauçuk valsli kombine bir değirmende gerçekleştirilmiştir. Sıkma işleminde kesikli çalışan yatık bir pres kullanılmıştır. Kükürtleme işleminde %5'lik sıvı kükürt dioksit çözeltisinden yararlanılmıştır. Şarap üretiminde 'Zymoflore F10' (Bordeaux, Fransa) kültür mayaları kullanılmış ve alkol fermantasyonu 250L'lik paslanmaz çelik tanklarda gerçekleştirilmiştir.

Şaraplar, "Freiderich, Morges-Suisse" marka plakalı filtrede süzülmüştür. Şişe olarak 750 ml'lik şarap şişeleri kullanılmış ve şişeler otomatik bir kapama makinasında mantar tapalarla kapatılmıştır.

3.1.4. Analizlerde kullanılan araç ve gereçler

Fenol bileşiklerinin spektrometrik analizlerinde "Shimadzu UV-1201" marka spektrofotometre kullanılmıştır. Üzüm, kabuk ve çekirdek örnekleri "Jouan-LP3, France" marka liyofilizatörde kurutulmuştur. Üzüm ve şaraplardaki fenol bileşiklerinin analizlerinde çift pompalı, diod array dedektörlü, "Agilent-1100, Palo Alto, CA, USA" marka HPLC ve bileşiklerin tanımlanmalarında "Micromass" (Waters, Saint-Quentin en Yvelines, Fransa) marka kütle spektrometresi

kullanılmıştır. pH ölçümleri “WTW-Inolab, Germany” marka pH-metre yardımıyla yapılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Toprak analizleri

Toprak örneklerinde tekstür tayini Bouyoucos (1951)’a göre, DK sodyum asetat ve amonyum asetat ekstraksiyonu yöntemiyle (U.S. Salinity Laboratory Staff, 1954), toprak reaksiyonu ve elektriksel geçirgenlik doygunluk çamurunda pH-metre ve Wheatstone köprüsü (Schlichting ve Blume, 1966) ile, yarayışlı fosfor Olsen (1954)’e göre, yarayışlı K1N Amonyum Asetat (pH=7) yöntemi (Kaçar, 1984) ile, organik madde modifiye Walkley-Black yöntemine göre (Black, 1957), yarayışlı mikroelementler (Fe ve Zn) Lindsay ve Norvell (1978)’e göre belirlenmiştir.

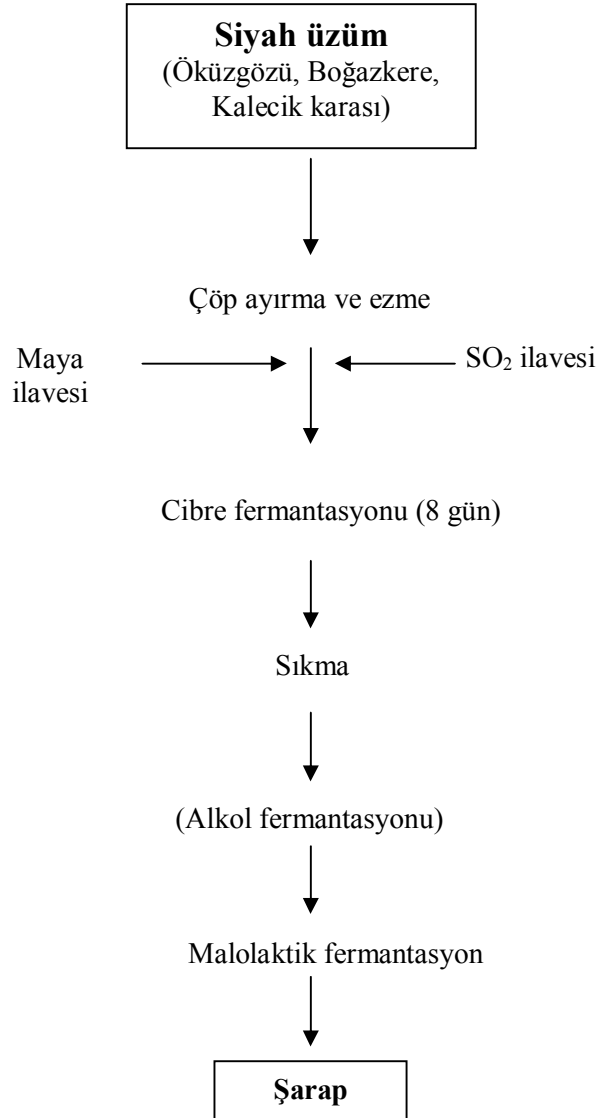
3.2.2. Üzüm Örneklerinin Alınması

Üzüm örnekleri ben düşme aşamasından itibaren alınmaya başlanmış ve ilk iki hafta süresince haftada 1 kez ve daha sonraki aşamada haftada 2 kez alınmıştır. Bağların her birinde 70-100 adet omca belirlenmiş ve örnekler bu omcalardan alınmıştır. Örnekler, her omcadan, 3-5 taneli salkımcıklar şeklinde, sürekli yön değiştirerek ve seçmemeye özen göstererek, değişik yükseklikteki salkımlardan alınmış ve yaklaşık 400-500 üzüm tanesinden oluşmuştur. Alınan örnekler, polietilen torbalarda, içerisinde buz bulunan izolasyonlu bir kap içerisine konarak, 24 saat içerisinde Adana’ya taşınmıştır.

Üzüm örnekleri sıcaklığı yaklaşık 10°C olan bir ortamda, tane ile sapın bağlantısı koparılmadan tanelenmiş, tekrar polietilen torbalara konarak ağızları kapatılmış ve analizleri yapılncaya kadar -20°C’de muhafaza edilmiştir.

3.2.4. Üzümlerin şaraba işlenmesi

Tam olgunluk aşamasında kesilip işletmeye taşınan üzümler, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, geleneksel şarap yapım tekniğine göre şaraba işlenmiştir. Denemelerde 8 günlük cibre fermantasyonu uygulanmıştır. Üzümler, çöp ayırma işleminden sonra, ezilmiş ve daha sonra 20 mg/kg SO₂ hesabıyla kükürtlenip cibre fermantasyonuna bırakılmıştır. Ortama 20 g/hl olacak şekilde “Zymoflore F-15, Bordeaux, Fransa” ticari maya ilave edilmiştir. Cibre fermantasyonu sırasında sıcaklık 20-25°C arasında tutulmuştur. Cibre fermantasyonu süresince, kabın yüzeyinde bulunan kitle günde iki kez kırılmış ve alttan alınan şıra üstten verilmek suretiyle karıştırılıp homojen hale getirilmiştir. Alkol fermantasyonu gidişi yoğunluk tayini yapılarak izlenmiştir. Alkol fermantasyonu sonunda şaraplar havalı olarak aktarılmış ve malolaktik fermantasyonun gerçekleşmesi için 20°C’lik bir mahzene alınmıştır. Malolaktik fermantasyonun gelişmesi kağıt kromatografisi yöntemiyle izlenmiştir. Malolaktik fermantasyondan sonra şaraplar yeniden aktarılmış yaklaşık 75 mg/l SO₂ hesabıyla kükürtlenmiştir.



Şekil 3.1. Kırmızı şarap üretiminde uygulanan işlemler

3.2.5. Üzümlerde yapılan analizler

Üzümlerde fenol bileşikleri olgunluk analizleri (Glories, 2001), organik asit ve şeker analizleri (Sturm ve ark., 2003) yapılmıştır. Üzümlerin çekirdeklerinde, renksiz

fenol bileşikleri [(+)-kateşin, (-)-epikateşin, (-)-epikateşin-gallat, dimer yapılı prosiyanidin (B₁, B₂, B₃ ve B₄) ve fenol asitleri] analizleri ve kabukta antosiyanin analizleri yapılmıştır. Üzümlerin kabuk ve çekirdeklerinden fenol bileşiklerinin ekstraksiyonu Bourzeix ve ark. (1986)'na göre gerçekleştirilmiştir. Ancak, bu metotta son çözen olarak kullanılan aseton çözeltisinin antosiyaninler ile reaksiyona girmesi ve antosiyanin türevi bileşikler oluşturması nedeniyle, yerine metanol çözeltisi kullanılmıştır. Ekstraktların saflaştırılması Sun ve ark. (1998)'na göre ve saflaştırılan bileşiklerin HPLC analizleri Freitas (1995)'a göre yapılmıştır.

3.2.5.1. Fenol bileşikleri olgunluk analizleri

Bu analizler için 200 üzüm tanesi alınmış mikserde 2 dakika süresince parçalanmış ve bu süre sonunda elde edilen karışımdan 50'er gram alınarak 50ml'lik pH'sı 1 ve 3.2 olan çözeltilere konmuş ve 4 saat beklenmiştir. Bu süre sonunda elde edilen ekstraktlar filtrelerden geçirilerek süzölmüş ve süzöntüde antosiyanin (bisülfid yöntemi) ve toplam fenol bileşikleri (OY₂₈₀) analizleri yapılmıştır. pH'sı 1 olan süzöntünün antosiyanin miktarı A₁, pH'sı 3.2 olan süzöntünün antosiyanin miktarı A_{3.2} ve toplam fenol bileşikleri miktarı A₂₈₀ olarak gösterilmiştir. Fenol bileşiklerinin olgunlukla ilgili çeşitli özellikleri, aşağıdaki formülleri verilen hesaplamalarla belirlenmiştir.

$$\text{Toplam fenol (A280)} = 2 \times \text{OY}_{280}(\text{pH}3.2) \times 100$$

$$\text{Üzüm kabuğunda bulunan toplam antosiyanin miktarı } \text{ApH}_1(\text{mg/l}) = 2 \times A_1$$

$$\text{Üzüm kabuğunda bulunan çözünebilir antosiyanin miktarı } \text{ApH}_{3.2}(\text{mg/l}) = 2 \times A_{3.2}$$

$$\text{Hücrel olgunluk indisi (\% EA)} = \frac{\text{ApH}_1 - \text{ApH}_{3.2}}{\text{ApH}_1} \times 100$$

$$\text{Kabüğün tanen bileşimi indisi (dpell)} = \frac{\text{ApH}_{3.2} \times 40^*}{1000}$$

$$\text{Kabuk taneninin olgunluğu (\% dpell)} = \frac{\text{dpell}}{\text{A280}} \times 100$$

$$\text{Çekirdeğin tanen bileşimi indisi (dtpep)} = \text{A280} - \text{dpell}$$

$$\text{Çekirdek taneninin olgunluğu (\% Mp)} = \frac{\text{A280} - (\text{ApH}_{3.2} \times 40^*)}{\text{A280}} \times 100$$

(* : Tüm üzüm çeşitleri için kullanılan sabit değerdir)

Çözünebilir antosiyanin miktarı üzüm çeşidine ve olgunluk durumuna bağlı olarak 500-2000mg/l arasında ve hücresel olgunluk indisi (%EA) 20-70 arasında değişim göstermektedir. Hücresel olgunluk indisi olgunluğa bağlı olarak azalmaktadır. Çekirdekteki tanenin olgunluğu (%Mp) ise üzüm çeşidine ve üzümün içerdiği çekirdek sayısına göre 0 ile 60 arasında değişmektedir. Bu değer yüksek olması çekirdek taneninin yüksek olduğunu ve buna bağlı olarak da yüksek tanen içerikli şarap elde edileceğini gösterir (Ribéreau-Gayon ve ark. 2000b).

3.2.5.2. Organik asit ve şeker tayinleri

Üzümlerde şeker ve organik asitlerin analizleri Sturm ve ark. (2003)'a göre yapılmıştır. Analizler için her bir çeşitten 100 g örnek alınmış ve mekanik bir parçalayıcı ile parçalandıktan sonra 12000 devir/dakikada 4°C'de santrifüj edilmiş ve üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilerek süzölmüştür. Daha sonra elde edilen ekstrakt doğrudan Shimadzu LC-20AD model SPD-20A UV ve RID 10A refraktif indeks dedektörlü HPLC'ye enjekte edilerek örneklerdeki organik asit ve şeker miktarları belirlenmiştir. Taşıyıcı faz olarak 5 mM'lık sülfürik asit çözeltisi kullanılmış ve akış hızı 1 ml/dakika olarak ayarlanmıştır.

Örneklerdeki şeker konsantrasyonlarının belirlenmesinde dış standart yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla glikoz ve fruktoz (Sigma&Aldrich) standartlarından 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp, HPLC analizleri yapılmış ve elde edilen verilere doğrusal regresyon analizi uygulanarak, eğriyi tanımlayan eşitlik hesaplanmıştır. Bu eşitlik kullanılarak, üzüm ekstraktlarındaki şeker miktarları belirlenmiştir. Organik asit konsantrasyonları da aynı yöntemle, tartarik, malik ve laktik asit standartları kullanmak suretiyle saptanmıştır.

3.2.5.3. Kabuk ve çekirdeklerden fenol bileşiklerinin ekstraksiyonu

Çöplerinden ayrılmış üzüm taneleri bıçak yardımıyla enine kesilerek kabuk ve çekirdek kısımları ayıklanmıştır. Ayıklanan kabuk ve çekirdekler derin dondurucuda (-20°C) 24 saat bekletilmiş ve daha sonra dondurularak kurutulmuştur.



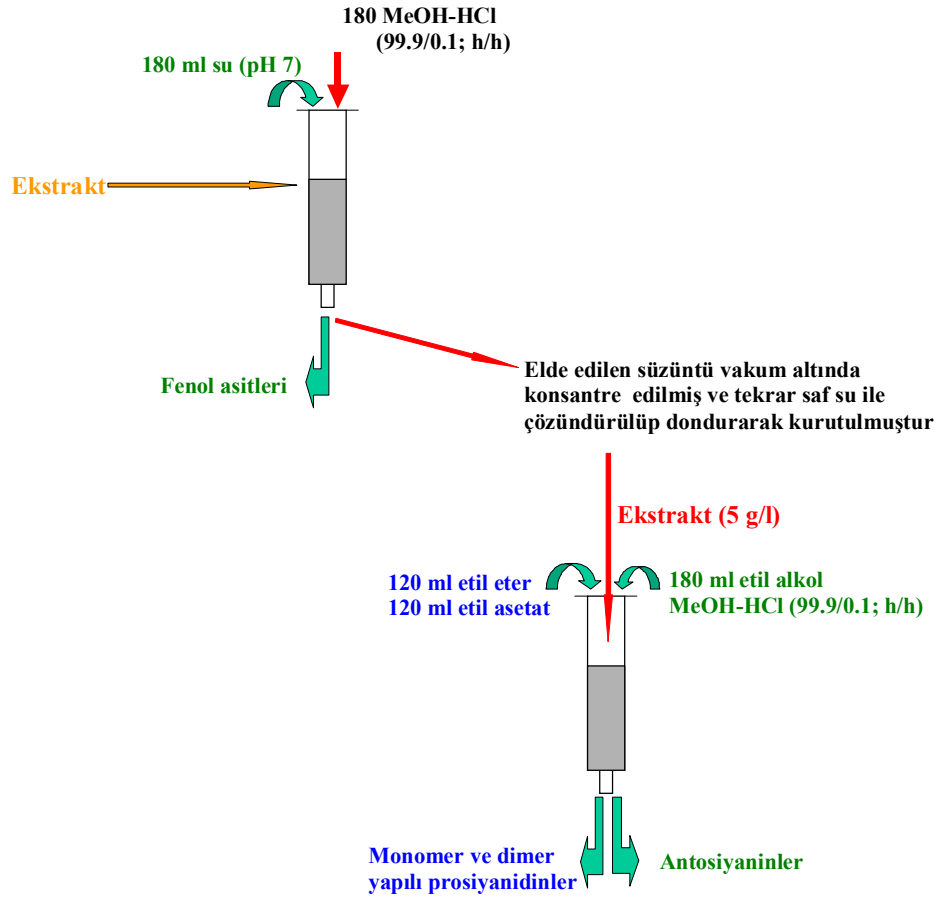
Resim 3.1. Kabuklardan fenol bileşiklerinin ekstraksiyonu

Kurutulmuş kabuk ve çekirdek örneklerinden 4'er gram alınmış ve üzerlerine 200'er ml aseton/su (70/30; h/h) çözeltisi ilave edilerek, azot gazı altında, karıştırıcıda 12 saat süresince ekstrakte edilmiştir (Resim 3.1.). Bu sürenin sonunda karışım filtre edilmiş ve filtrasyon sırasında Whatman kağıdı (GF/F) kullanılmıştır. Daha sonra kabuk ve çekirdek üzerine yeniden 200 ml aseton/su çözeltisi ilave

edilip, aynı işlemler tekrarlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Ekstraksiyon işlemleri sonrasında kabuk ve çekirdek için elde edilen 3 ekstrakt karıştırılıp vakum altında konsantre edilmiştir. Ekstraktların saflaştırılmasında kabuk ve çekirdek için farklı iki yöntem kullanılmıştır.

3.2.5.3.(1). Kabuk ekstraktlarının saflaştırılması

Kabuk ekstraktlarının saflaştırılmasında 60 ml'lik LC-18 Superclean (Supelco) kartuş kullanılmıştır (Şekil 3.2.). Kartuştan sırasıyla 120 ml metil alkol ve 120 ml saf su geçirilerek, kartuş analiz öncesinde şartlandırılmıştır. Daha sonra kabuktan elde edilen ekstraktan 10 ml alınarak kartuştan geçirilmiş ve antosiyaninlerin ve diğer renksiz fenol bileşiklerinin kartuş içerisinde bulunan reçineye bağlanması sağlanmıştır. Sonra, kartuştan 180ml pH'sı 7 olan saf su geçirilmiş ve bu şekilde ortamda bulunan fenol asitleri ve şekerler uzaklaştırılmıştır. Fenol asitlerinin analizleri bu fraksiyonda yapılmıştır. Daha sonra kartuştan 180 ml MeOH-HCl (99.9/0.1; h/h) geçirilerek reçineye bağlanan antosiyaninler ve diğer renksiz fenol bileşikleri çözüme alınmıştır. Çözgen daha sonra evaporatörde vakum altında 35°C'de kuruyuncaya kadar konsantre edilmiştir. Bu işlem sonunda bileşiklerin tekrar çözündürülmesi amacıyla minimum miktarda saf su kullanılmış ve derin dondurucuda 24 saat bekletilmiş ve daha sonra liyofilizatörde toz haline getirilmiştir. Saflaştırılmış toz halindeki ekstrakt, analiz öncesinde metanol/su/formik asit (40/55/5: h/h/h) çözeltisinde çözündürülerek, HPLC'ye enjekte edilmiştir.



Şekil 3.2. Fenol bileşikleri fraksiyonlarının ayrılması

3.2.5.3.(2). Çekirdek ekstraktlarının saflaştırılması

Konsantre haldeki çekirdek ekstraktı saf su ile çözündürölüp daha sonra liyofilizatörde kurutulmuştur. Kurutularak toz haline getirilen ekstrakt, litrede 5 gram olacak şekilde saf su ile çözölüp, saflaştırılmıştır. Saflaştırma işlemlerinde 250ml'lik ayırma hunisi kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yapılmıştır. Litrede 5 gram olacak şekilde hazırlanan ekstrakt kloroform çözeltisi ile 1:1 oranında karıştırılmış ve bu şekilde ortamda bulunan klorofiller, lipitler ve diğersafsızlık maddelerinin fenol bileşiklerinden ayrılmaları sağlanmıştır. Geriye kalan sulu kısım vakum altında konsantre hale getirilmiş ve liyofilizatörde kurutulmuştur. Kurutulmuş çekirdek

ekstraktları metanol/su/formik asit (40/55/5: h/h/h) çözeltisinde çözündürülüp HPLC'ye enjekte edilerek renksiz fenol bileşikleri belirlenmiştir. HPLC'nin çalışma koşullarına ilişkin detaylar, renksiz fenol bileşikleri analizi kısmında, ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.2.5.4. Antosiyanin bileşiklerinin tayini

Analizi yapılacak şıra/şaraptan 1 ml alınarak 6 ml'lik LC-18 Superclean kartuştan geçirilmiş ve bu şekilde antosiyaninlerin reçineye bağlanması sağlanmıştır. Sonra kartuştan 18 ml H₂O-HCl (99.9/0.1; h/h) geçirilerek ortamda bulunan şekerler uzaklaştırılmıştır (Resim 3.2). Daha sonra kartuştan 12 ml MeOH-HCl (99.9/0.1; h/h) geçirilerek reçineye bağlanan antosiyaninler bu çözügene alınmıştır. Antosiyaninler çözügene alındıktan sonra elde edilen bu karışım vakum altında evaporatörde 25°C'de kuruyuncaya kadar konsantre edilmiştir. Bu işlem sonunda evaporatör balonunun cidarına yapışmış halde bulunan antosiyaninler 1ml metanol/su/formik asit (40/55/5: h/h/h) çözeltisinde çözündürülüp HPLC'ye enjekte edilerek antosiyaninlerin miktarı ve profilleri belirlenmiştir. Daha önce saflaştırılan kabuk ekstraktları ise doğrudan enjeksiyon yapılarak antosiyanin profilleri belirlenmiştir. Antosiyanin bileşiklerinin tanımlanmasında HPLC-MS kullanılmıştır. Antosiyaninlerin miktarının belirlenmesi amacıyla delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit standartları (Extrasynthese, Fransa) kullanılmıştır. Her bir standart için beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanıp HPLC'ye enjekte edilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve elde edilen eğrilerden hesaplamalar yapılarak bileşiklerin miktarları belirlenmiştir.



(a)



(b)

Resim 3.2. Antosiyaninlerin ekstraksiyonu (a) ve konsantre hale getirilmesi (b)

HPLC'nin çalışma koşulları

Antosiyanin bileşiklerinin belirlenmesinde çift pompalı, çift dalga boylu ve diod array dedektörlü, Agilent-1100 marka HPLC kullanılmıştır.

Analizlerde kullanılan HPLC'nin çalışma koşulları aşağıdaki gibidir:

- Kullanılan kolon : Beckman Ultrasphere C₁₈ ODS (250 x 4.6 mm x 5 µ)
- Enjekte edilen miktar: 20 µl
- Mobil faz : A = Su / Formik asit (90/10: h/h)
B = Metil alkol / Formik asit (90/10: h/h)
- Akış hızı : 1 ml /dak
- Dalga boyu : 520 nm
- Dedektör tipi : Diod array dedektör

HPLC’de kullanılan elüsyon sistemi;

Süre (Dakika)	% A	% B
1	100	0
2	95	5
17	75	25
32	60	40
45	40	60
50	0	100
58	0	100
60	100	0

3.2.5.5. Renksiz fenol bileşiklerinin tayini

Analizi yapılacak şıra/şaraptan 50 ml alınarak vakum altında konsantre hale getirilmiştir. Daha sonra konsantre haldeki örnek üzerine sırasıyla 25 ml etil eter ve 25ml etil asetat ilave edilip sıvı-sıvı ekstraksiyon yapılmıştır. Daha sonra elde edilen ekstraktlar karıştırılıp konsantre hale getirilmiş ve HPLC’ye enjekte edilmiştir. Saflaştırılmış çekirdek ekstraktları ise ön işlem yapılmadan doğrudan HPLC’ye enjekte edilmiştir.

HPLC’nin çalışma koşulları aşağıdaki gibidir:

- Kullanılan kolon: Beckman Ultrasphere C₁₈ ODS (250 x 4.6 mm x 5 µ)
- Enjekte edilen miktar: 20 µl
- Mobil faz : A = Su / Asetik asit (95/5: h/h)
B= Metil alkol / Asetik asit (95/5: h/h)
- Akış hızı: 1 ml /dak
- Dalga boyu: 280nm, 320 ve 360 nm
- Dedektör tipi: Diod array dedektör

HPLC’de kullanılan elüsyon sistemi;

Süre (Dakika)	% A	% B
0	100	0
10	100	0
40	95	5
58	85	15
72	75	25
103	50	50
107	0	100
116	0	100
120	100	0

3.2.5.6. Renkli ve renksiz fenol bileşiklerinin LC-MS analizleri

LC-MS analizlerinde Masslynx 4.0 paket programı ile çalışan guadruple Micromass Plataform II (Waters, St Quentin en Yvelines, Fransa) marka elektrosprey iyon kaynaklı kütle spektrometresi ve Agilent-1100 (Palo Alto, CA, USA) marka sıvı kromatografisi kullanılmıştır. Çalışma pozitif ve negatif iyon modunda yürütülmüştür. Çalışmada kaynak sıcaklığı 120°C, azotun akış hızı 220 L/saat, azotun ekstraktı kurutma hızı 9 L/saat, kapiller voltaj 3.5 kV, iyonizasyon enerjisi 30, 60 ve 90 Ev’tur. Çalışmada 50-2000 amu arasında kütle spektralleri kaydedilmiştir. Renkli ve renksiz fenol bileşiklerinin LC-MS analizleri HPLC analizlerinde kullanılan yöntemle gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Üzüm şıralarda yapılan analizler

Üzüm şırasında toplam asitlik, pH, kurumadde (Ough ve Amerine, 1988), indirgen şeker (Anon, 1990) analizleri toplam fenol bileşikleri, renkli ve renksiz fenol bileşikleri analizleri, renk bileşimi, renk yoğunluğu ve renk tonu analizleri yapılmıştır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

3.2.6.1. Toplam asit tayini

10 ml şıra veya şarap örneği üzerine 20 ml saf su konulmuş ve pH'sı 8.2 oluncaya kadar 0.1 N NaOH ile titre edilmiştir. Sonuçlar me/l olarak verilmiştir(Ough ve Amerine, 1988).

3.2.6.2. pH tayini

Şıra ve şaraplarda pH doğrudan cam elektrotlu pH-metre kullanılarak ölçülmüştür (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.6.3. Kurumadde tayini

Kurumadde tayininde, 10 ml şarap örneği kurutma kaplarına alınarak $100\pm5^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde kurutulmuş ve yapılan tartımlar sonucunda g/l olarak kurumadde bulunmuştur (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.6.4. İndirgen şeker tayini

İndirgen şeker tayini, Carrez çözeltileri ile rengi giderilen ve durultulan şaraplarda Luff-Schoorl yöntemine göre yapılmıştır (Anon, 1990).

3.2.6.5. Renk yoğunluğu tayini

Örneklerin, 1mm kalınlığındaki küvetlerde, 420 nm ve 520 nm ve 620nm'lerde saf suya karşı absorbanları belirlenmiş ve bunların toplamı ($OY_{420} + OY_{520} + OY_{620}$) renk yoğunluğu (IC) olarak verilmiştir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

3.2.6.6. Renk tonu tayini

Örneklerin, 1mm kalınlığındaki küvetlerde, 420nm ve 520nm’lerde saf suya karşı absorbensları belirlenmiş ve bunların oranları (OY_{420} / OY_{520}) renk tonu olarak verilmiştir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

3.2.6.7. Renk bileşimi tayini

Örneklerin, 1mm kalınlığındaki küvetlerde, 420nm ve 520nm ve 620nm’lerde saf suya karşı absorbensları belirlenmiş ve aşağıda verilen formüller ile renk bileşimleri belirlenmiştir. % OY_{420} sarı, % OY_{520} kırmızı ve % OY_{620} ise mavi rengin % miktarını belirtmektedir. % dA ise kırmızı şaraplarda rengin parlaklığını gösterir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

$$\% OY_{420} = \frac{OY_{420}}{IC} \times 100$$

$$\% OY_{520} = \frac{OY_{520}}{IC} \times 100$$

$$\% OY_{620} = \frac{OY_{620}}{IC} \times 100$$

$$\% dA = \left(1 - \frac{OY_{420} + OY_{620}}{2 \times OY_{520}}\right) \times 100$$

3.2.7. Şaraplarda yapılan analizler

Şaraplarda, üzüm ve şırada yapılan analizlere ek olarak, yoğunluk, alkol, uçar asit, serbest ve toplam SO₂ tayinleri (Ough ve Amerine, 1988) ve toplam tanen, HCl ve jelatin indisi analizleri yapılmıştır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

3.2.7.1. Yoğunluk tayini

Yoğunluk, 20°C’de, piknometre ile tayin edilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.7.2. Alkol tayini

Alkol miktarı, damıtma sonucu elde edilen alkollü sıvının piknometre ile bulunan yoğunluğundan özel çizelgeler yardımıyla, önce ağırlık (g/l), sonra da hacim (% h) olarak hesaplanmıştır (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.7.3. Uçar asit tayini

Buharlı damıtma yöntemine göre yapılmış ve sonuçlar g/l olarak verilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.7.4. Kükürt dioksit tayini

Şaraplarda toplam ve serbest kükürt dioksit, taşıyıcı olarak kullanılan azot gazı yardımı ile hidrojen peroksit çözeltisinde toplanacak ve N/100’lük NaOH ile titre edilmek suretiyle belirlenmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.7.5. Toplam tanen tayini

Tanen tayininde, bu bileşikler oluşturulan polimer yapılı flavanollerden oluşan zincirin, asit ortamında sıcaklık etkisiyle parçalanması ve okside olmasına bağlı olarak siyanidinleri oluşturması esasına dayalı yöntem kullanılmıştır. Asit ortamında

ısıtılan örnek ile ısıtılmayan örnek arasındaki optik yoğunluk farkı 19.33 ile çarpılarak sonuçlar g/l olarak verilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.7.6. HCl indisi tayini

HCl indisi tanenin polimerizasyon derecesi hakkında bilgi vermektedir. Yöntem, tanenlerin asit ortamında çökmesi prensibine dayalıdır. HCl indisi şaraplarda bulunan tanenin polimerizasyon derecesi hakkında bilgi vermektedir. Şaraplardaki HCl indisi 5 ile 40 arasında değişmektedir. Bu değerin 25'in üzerinde olması polimer yapılı tanenlerin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

HCl indisi tayininde, 10 ml şarap örneği üzerine 15 ml HCl (%35) ilave edilecek ve elde edilen karışımda 0. saatte (do) ve 7. saatte (d) toplam fenol bileşikleri (OY₂₈₀) analizleri yapılmış ve aşağıdaki formülle hesaplama yapılmıştır.

$$\text{HCl indisi} = \frac{(d_o - d)}{d_o} \times 100$$

3.2.7.7. Jelatin indisi tayini

Jelatin indisi, tanenin protein ile reaksiyon kabiliyeti hakkında bilgi vermektedir. Jelatin indisi 25 ile 80 arasında değişim göstermektedir. Bu değerin 60'ın üzerinde olması protein ile reaksiyon kabiliyeti yüksek olan ve burukluk veren tanen miktarının fazla olduğunu gösterir.

Jelatin indisi tayininde, 50 ml şarap üzerine 5 ml jelatin (70g/l) ilave edilip 3 gün bekletilmiş ve bu sürenin sonunda tanen tayini yapılmıştır (C). Aynı işlem jelatin yerine su kullanılarak gerçekleştirilmiş (Co) ve aşağıdaki formülle jelatin indisi hesaplanmıştır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

$$\text{Jelatin indisi} = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100$$

3.2.8. Duyusal Analizler

Denemelerden elde edilen şarapların duyusal analizlerinde “tanımlama testi” uygulanmıştır. Duyusal analizler 7 kişiden oluşan uzman bir jüri tarafından yapılmış ve sonuçlar grafikler halinde verilmiştir. Duyusal analizlerde Şekil 3.3.’de gösterilen form kullanılmıştır (Amerine ve Roessler, 1976).

Adı:	Tarih:/...../2008	
Soyadı:		
Örnek Kodu:		
	Zayıf	Kuvvetli
RENK		
AROMA		
DOLGUNLUK		
TATLILIK		
EKŞİLİK		
ACILIK		
BURUKLUK		
SON BURUKLUK		
GENEL İZLENİM		

Şekil 3.3. Duyusal analiz formu

3.2.9. İstatistiksel Analizler

Elde edilen sonuçlar varyans analizi ile değerlendirilmiş ve önemli bulunan farklılıklara Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Ayrıca, fenol bileşikleri istatistiksel olarak “Diskriminant” ve “Cluster” kümeleme analizine tabi tutulmuştur. Bu amaçla “Windows SPSS 15 software” kullanılmıştır (Özdamar 1999).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**4.1. Üzüm ve Şarap Örneklerindeki Antosiyanin ve Renksiz fenol Bileşiklerinin Tanımlanmasına İlişkin Bulgular****4.1.1. Antosiyaninler ile ilgili bulgular**

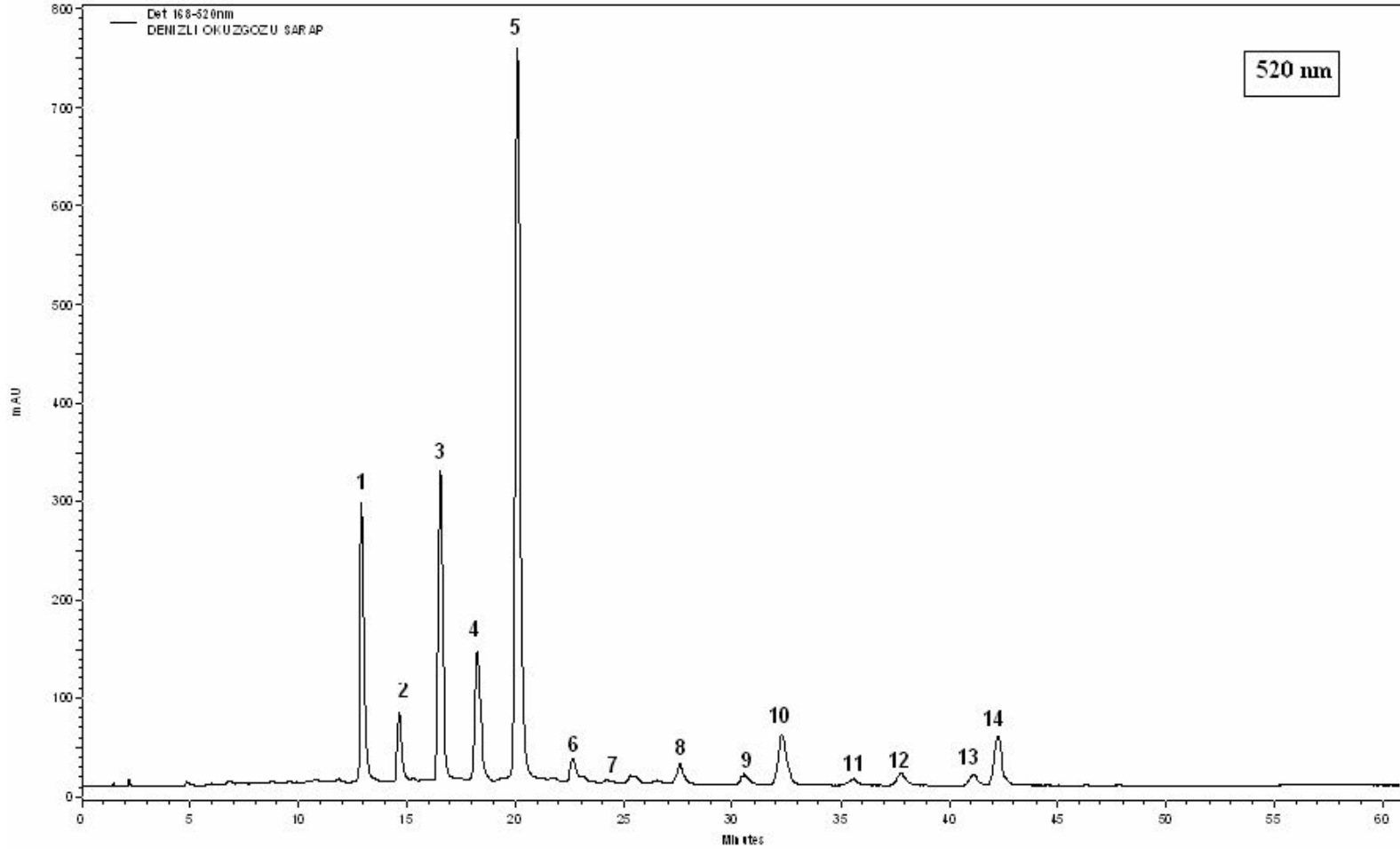
Üzüm ve şaraplardaki antosiyanin bileşiklerinin 520 nm’de alınan HPLC-MS kromatogramları Şekil 4.1., 4.2. ve 4.3.’de verilmiştir. Kromatogramlardan, Öküzgözü ve Kalecik karası üzümlerinde toplam 14 adet, Boğazkere üzümlerinde ise 16 adet antosiyanin bileşiği belirlenmiştir. Şekillerden bileşiklerin polaritelerine bağlı olarak glikozit <asetil <kumaril sırasıyla ayrıldıkları görülmektedir.

HPLC-MS analizleri bu bileşenlerin, Öküzgözü ve Kalecik karası üzümlerinde, 3-glikozit formunda delfinidin m/z 465 [100, M⁺] (Pik no:1), siyanidin m/z 449 [100, M⁺] (Pik no: 2), petunidin m/z 479 [100, M⁺] (Pik no: 3), peonidin m/z 463 [100, M⁺] (Pik no: 4) ve malvidin m/z 493 [100, M⁺] (Pik no: 5), 3-asetil-glikozit formunda delfinidin m/z 507 [100, M⁺] (Pik no: 6), siyanidin m/z 491 [100, M⁺] (Pik no: 7), petunidin m/z 521 [M⁺] (Pik no: 8), peonidin m/z 505 [100, M⁺] (Pik no: 9), malvidin m/z 535 [100, M⁺] (Pik no: 10) ve 3-kumaril-glikozit formunda, delfinidin m/z 611 [100, M⁺] (Pik no: 11), petunidin m/z 625 [100, M⁺] (Pik no: 12), peonidin m/z 609 [100, M⁺] (Pik no: 13) ve malvidin m/z 639 [100, M⁺] (Pik no: 14) olmak üzere toplam 16 adet antosiyanin ve Boğazkere üzümlerinde bu bileşenlerden ayrı malvidin-3.5-diglikozit m/z 655 [100, M⁺] (Pik no: a) ve malvidin-3.5-diglikozit-kumaril m/z 801 [100, M⁺] (Pik no: b) bileşenleri belirlenmiştir. Bileşiklerin alıkonma zamanları, kütle spektrumları ve UV spektrumları ile ilgili bilgiler Çizelge 4.1.’de verilmiştir.

Şekil 4.4 de malvidin türevlerinin kütle spektrumları verilmiştir. Kütle spektrumlarında M⁺’nin göreceli bolluğu 100 iken ikinci en bol iyon piki, glikoz molekülünün kopmasından kaynaklandığı düşünülen m/z 330 iyon pikidir.

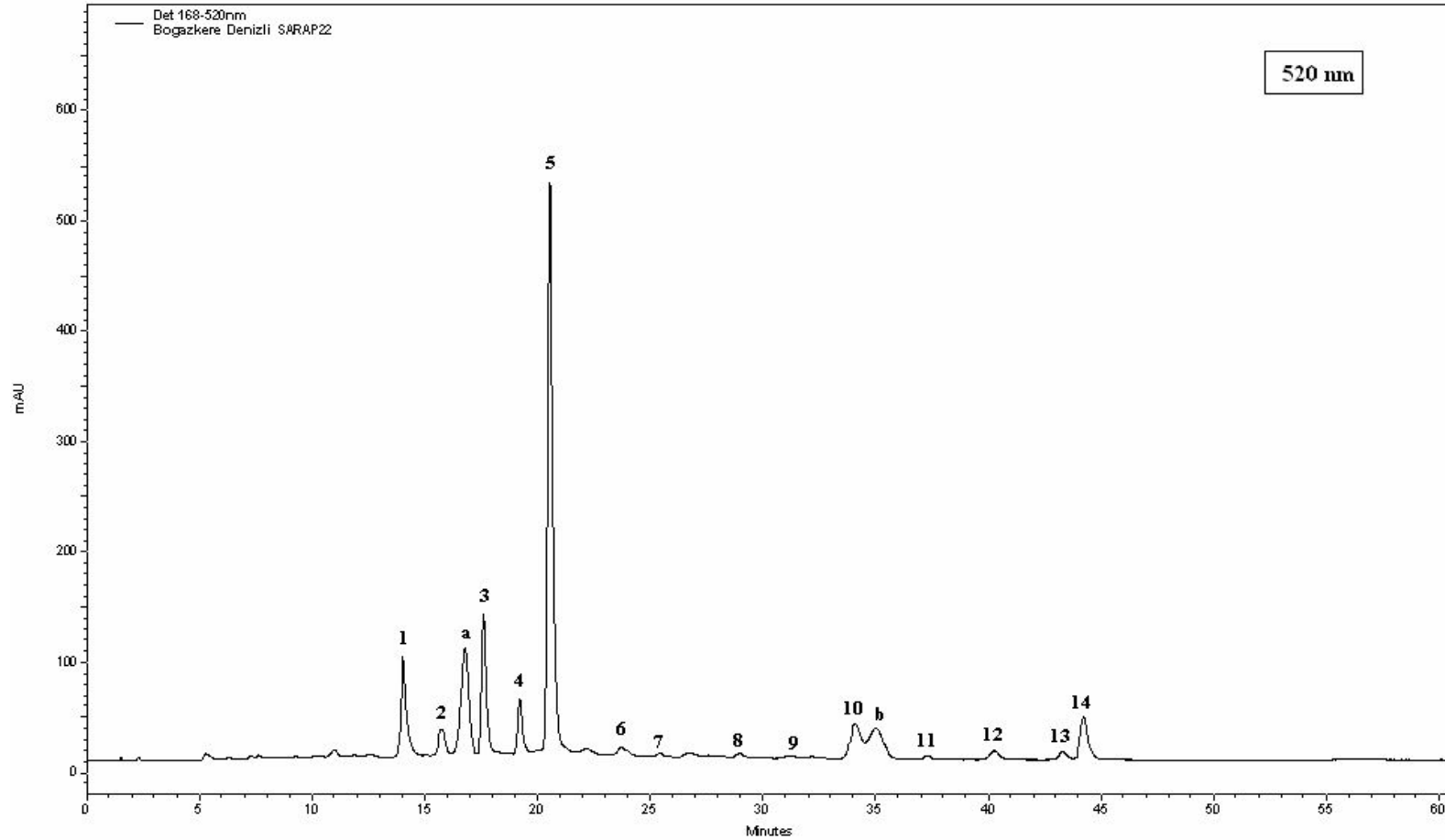
HPLC-MS kromatogramlarında 3-Glikozit-asetil formunda 5 (pik no: 6-10) ve 3-glikozit- kumaril formunda 4 antosiyanin (pik no: 11-14) belirlenmiştir. 3-Glikozit-asetil bileşiklerinin kütle spektrumlarında M⁺ ve bir parçalanma ürünü fragment

olmak üzere iki sinyal göreceli olarak en bol bulunmaktadır (Şekil 4.4.b). Parçalanma ürününün glikoz-asetil molekülünü kaybederek aglikon yapısına geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 3-Glikozit-kumaril bileşiklerinde ise M^+ ve m/z 330 iyonu arasındaki kütle farkı 308'dir ve bu iyonun molekülden glikoz-kumaril grubunun kopması ile oluştuğu düşünülmektedir (Şekil 4.4.c).



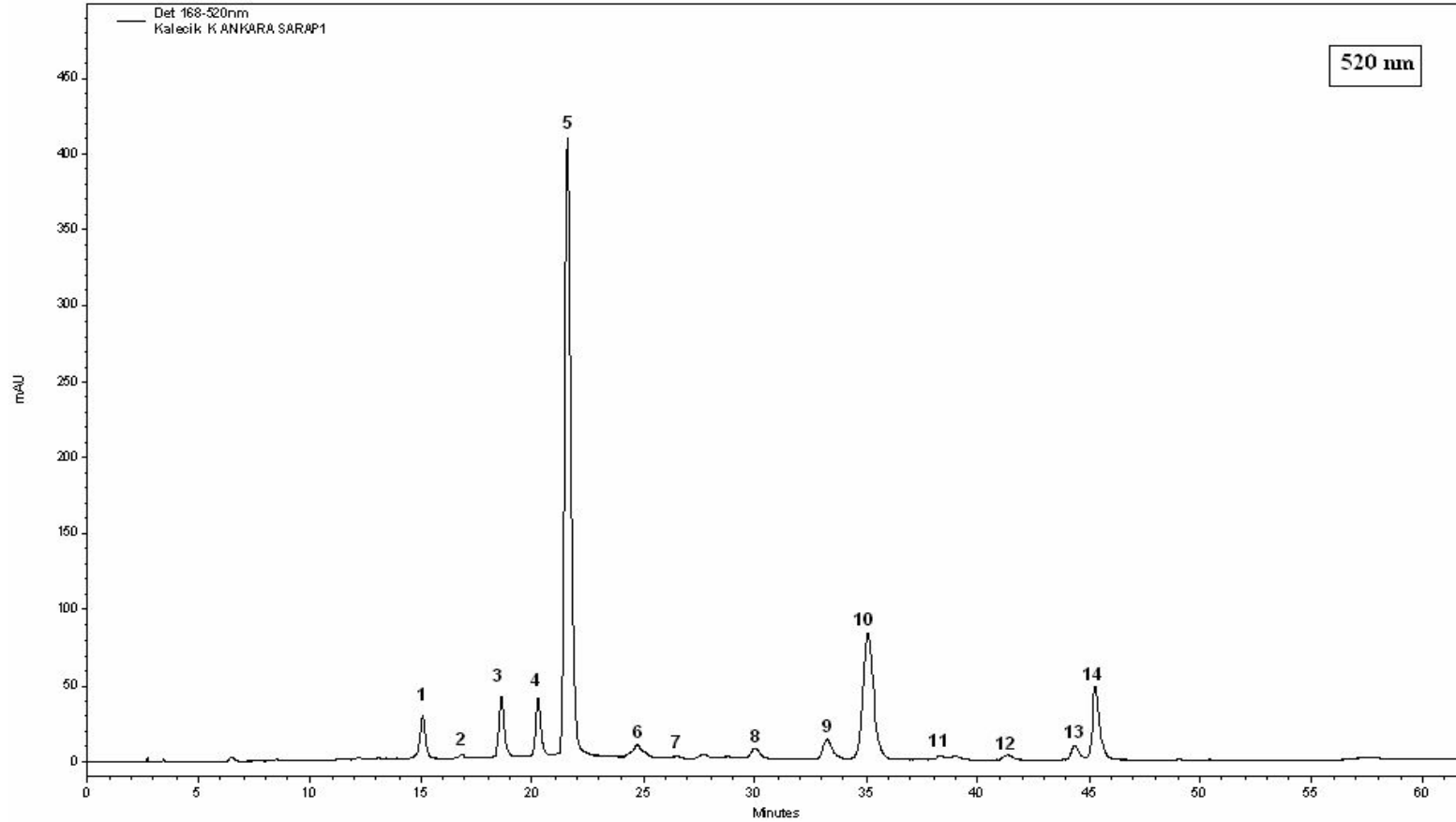
Şekil 4.1. Öküzgözü üzümlerindeki antosiyaninlerin 520 nm’de alınan kromatogramı

(1: Delfinidin-3-glikozit, 2: Siyanidin-3-glikozit, 3: Petunidin-3-glikozit, 4: Peonidin-3-glikozit, 5: Malvidin-3-glikozit, 6: Delfinidin-3-glikozit-asetat, 7: Siyanidin-3-glikozit-asetat, 8: Petunidin-3-glikozit-asetat, 9: Peonidin-3-glikozit-asetat, 10: Malvidin-3-glikozit-asetat, 11: Delfinidin-3-glikozit-p-kumarat, 12: Petunidin-3-glikozit-p-kumarat, 13: Peonidin-3-glikozit-p-kumarat, 14: Malvidin-3-glikozit-p-kumarat)



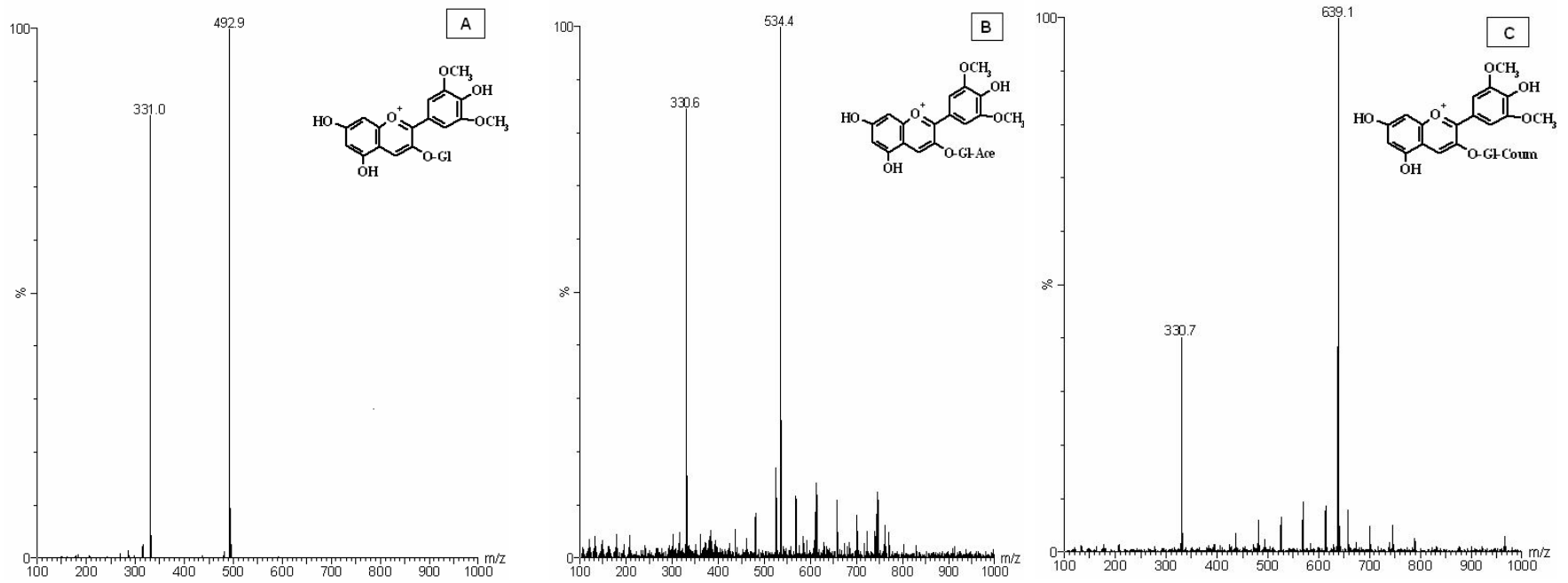
Şekil 4.2. Boğazkere üzümlerindeki antosiyaninlerin 520 nm’de alınan kromatogramı

(1: Delfinidin-3-glikozit, 2: Siyanidin-3-glikozit, a: Malvidin-3,5-diglikozit, 3: Petunidin-3-glikozit, 4: Peonidin-3-glikozit, 5: Malvidin-3-glikozit, 6: Delfinidin-3-glikozit-asetat, 7: Siyanidin-3-glikozit-asetat, 8: Petunidin-3-glikozit-asetat, 9: Peonidin-3-glikozit-asetat, 10: Malvidin-3-glikozit-asetat, b: Malvidin-3,5-glikozit-kumaril, 11: Delfinidin-3-glikozit-p-kumarat, 12: Petunidin-3-glikozit-p-kumarat, 13: Peonidin-3-glikozit-p-kumarat, 14: Malvidin-3-glikozit-p-kumarat)

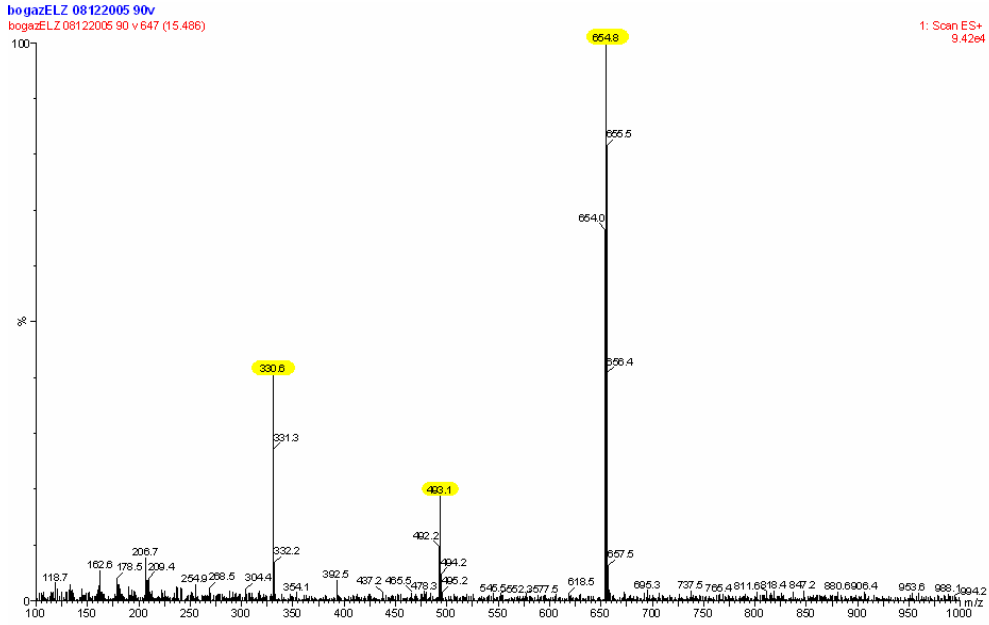


Şekil 4.3. Kalecik karası üzümündeki antosiyaninlerin 520 nm’de alınan kromatogramı

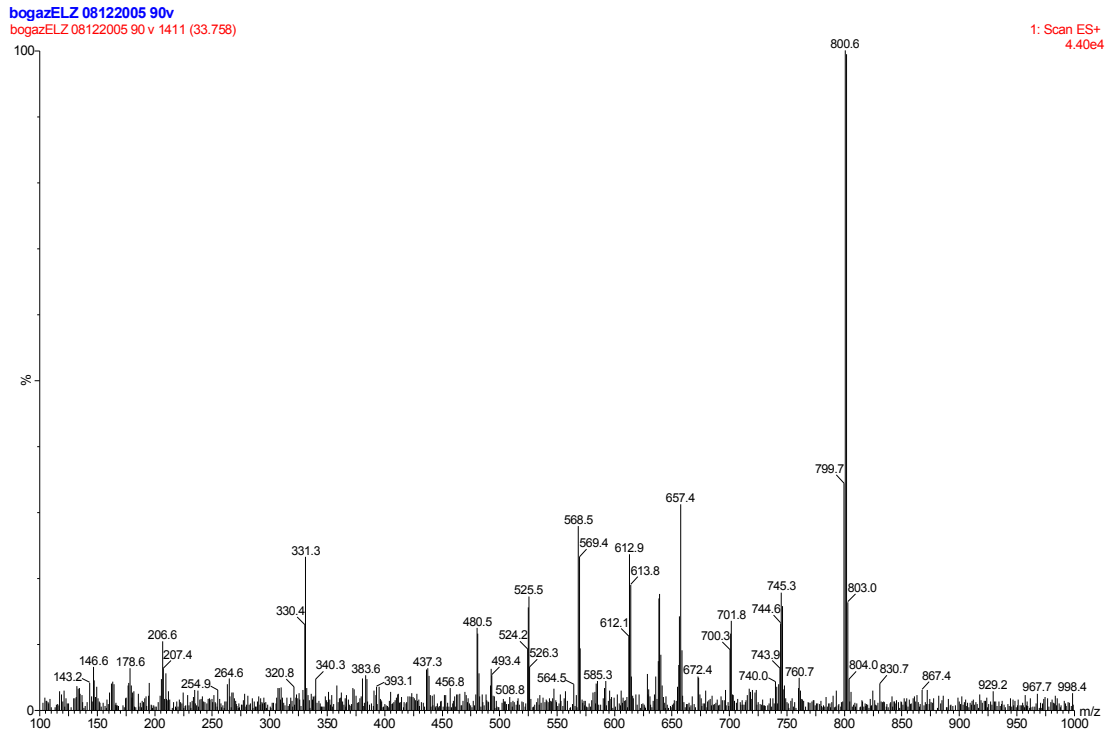
(1: Delfinidin-3-glikozit, 2: Siyanidin-3-glikozit, 3: Petunidin-3-glikozit, 4: Peonidin-3-glikozit, 5: Malvidin-3-glikozit, 6: Delfinidin-3-glikozit-asetat, 7: Siyanidin-3-glikozit-asetat, 8: Petunidin-3-glikozit-asetat, 9: Peonidin-3-glikozit-asetat, 10: Malvidin-3-glikozit-asetat, 11: Delfinidin-3-glikozit-p-kumarat, 12: Petunidin-3-glikozit-p-kumarat, 13: Peonidin-3-glikozit-p-kumarat, 14: Malvidin-3-glikozit-p-kumarat)



Şekil 4.4. Malvidinin pozitif elektrosiprey spektrumları

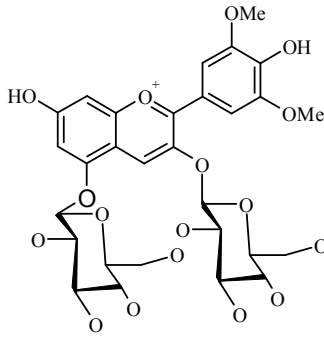


Şekil 4.5. Malvidin-3,5-diglikozitin kütle spektrumu



Şekil 4.6. Malvidin-3,5-diglikozit-kumarilin kütle spektrumu

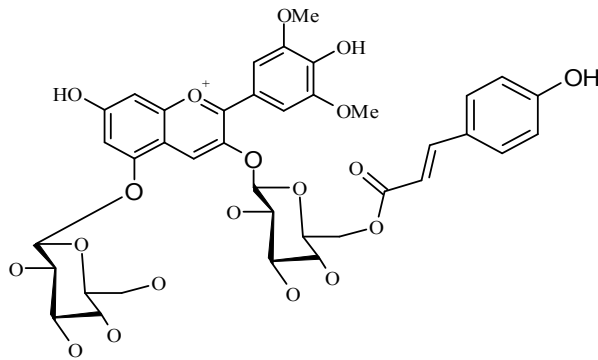
Şekil 4.2.' de görüldüğü gibi Boğazkere çeşidinde, diğer çeşitlerden farklı olarak, siyanidin ve malvidin-3-glikozit bileşiklerinden sonra farklı iki bileşik (Malvidin-3,5 diglikozit, Pik no: a ve Malvidin-3,5diglikozit-kumaril, Pik no: b) belirlenmiştir. Bunların HPLC-MS analizlerinde, malvidin-3,5 diglikozit bileşiğinin moleküler iyon pikinin m/z 655 (100, M^+) olduğunu ve bunun yanı sıra göreceli bolluğu fazla olan m/z 493 ve m/z 331 iyon piklerini vermiştir (Şekil 4.5). Malvidin-3,5diglikozit-kumaril bileşiğinin kütle spektroskopisi ile analizinde molekül ağırlığı m/z 801 (M^+) olarak belirlenmiştir. Malvidinin m/z 331'e göre kütle spektroskopisinde tarama yapılmasıyla elde edilen spektrum Şekil 4.8'de görülmektedir. Boğazkere üzümlüne ilişkin bu bulgular yenidir ve ilk kez bu çalışmada elde edilmiştir. Bu bulgular Boğazkere çeşidinin *V. vinifera* türüne aidiyetinin sorgulanmasını gündeme getirmektedir.



Malvidin-3,5 diglikozit

Molekül ağırlığı: 655

Molekül formülü: $C_{29}H_{35}O_{17}$

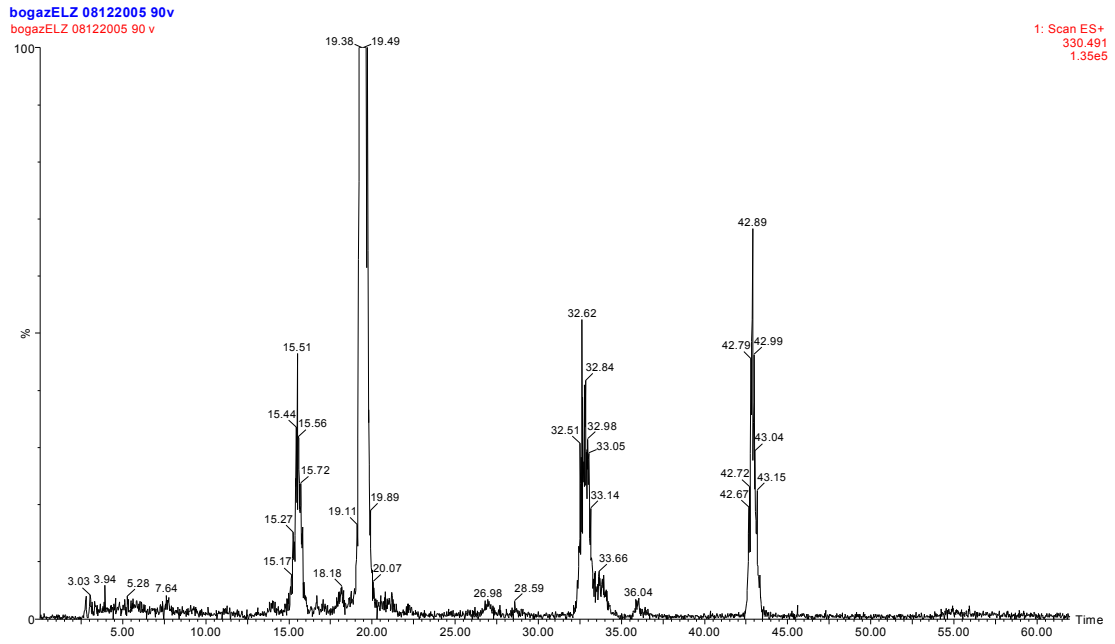


Malvidin-3,5diglikozit-kumaril

Molekül ağırlığı: 801

Molekül formülü: $C_{38}H_{41}O_{19}$

Şekil 4.7. Malvidin-3,5-diglikozit ve malvidin-3,5-diglikozit-kumaril bileşiklerinin kimyasal yapıları



Şekil 4.8. m/z 331 fragman taraması

Çizelge 4.1. Üzüm ve şaraplardaki antosiyaninlerin alıkonma zamanları, kütle spektroskopileri verileri ve UV spektrumları

Antosiyaninler	Kodu	Rt (dakika)	λ_{max} (nm)	$[M]^+$	Frag.	Ref.*
Delfinidin-3-glikozit	1	13.1	526	465	303	x, y
Siyanidin-3-glikozit	2	14.9	516	449	287	x, y
Malvidin-3.5-diglikozit	a	15.5	524	655	331, 493	w
Petunidin-3-glikozit	3	16.7	527	479	317	x, y
Peonidin-3-glikozit	4	18.3	516	463	301	x, y
Malvidin-3-glikozit	5	20.1	527	493	331	x, y
Delfinidin-3-glik-aset	6	22.6	529	507	303	x, y
Siyanidin-3-glik-aset	7	24.1	517	491	287	y, z
Petunidin-3-glik-aset	8	26.5	529	521	317	x, y
Peonidin-3-glik-aset	9	30.4	517	505	301	x, y
Malvidin-3-glik-aset	10	32.4	529	534	331	x, y
Malvidin-3.5-diglikozit-kum	b	33.7	530	801	331,493,655	w
Delfinidin-3-glikozit- <i>p</i> -kum	11	35.5	527	611	303	y, z
Petunidin-3-glikozit- <i>p</i> -kum	12	37.8	527	625	317	y, z
Peonidin-3-glikozit- <i>p</i> -kum	13	41.2	525	609	301	x, y
Malvidin-3-glikozit- <i>p</i> -kum	14	42.6	530	639	331	x, y

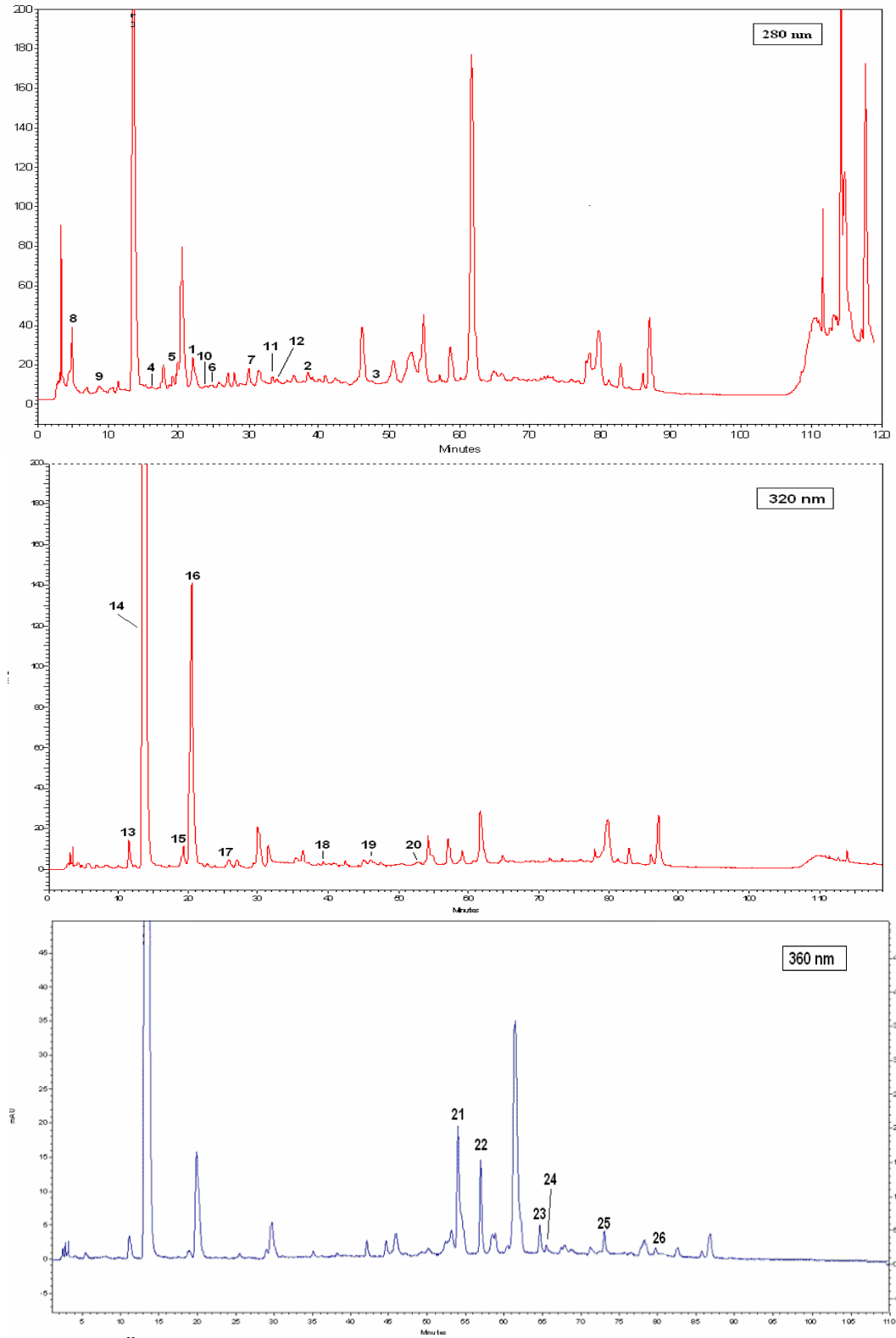
* (x) Wang ve ark. 2003; (y) Villiers ark. 2004; (z) Garcia-Beneytez ark. 2003; (w) Boselli ve ark. 2008.

4.1.2. Renksiz fenol bileşikleri ile ilgili bulgular

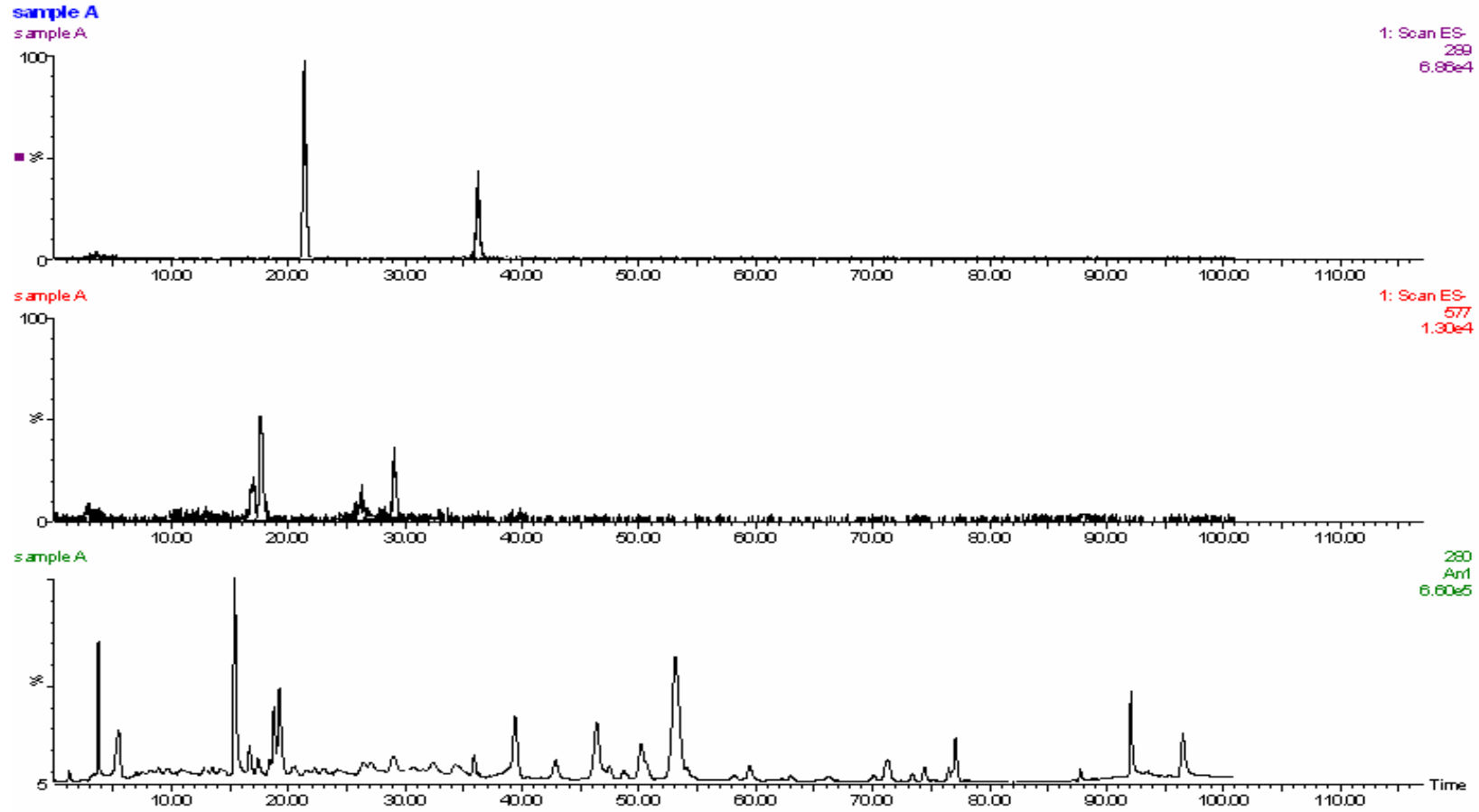
Üzüm, şıra ve şaraplarda belirlenen fenol bileşiklerinin 280 (flavanoller için), 320 (fenol asitleri için) ve 360nm'deki (flavonoller için) kromatogramları Şekil 4.9.'da verilmiştir. Görüldüğü gibi (+) kateşin m/z 289 [M^+](Pik no:1), (-) epikateşin m/z 289 [M^+](Pik no:2), (-) epikateşingallat m/z 289 [M^+](Pik no:3), prosiyanidin B3 m/z 577 [100, M^+](Pik no: 4), prosiyanidin B1 m/z 577 [M^+](Pik no: 5), prosiyanidin B4 m/z 577 [M^+](Pik no:6), prosiyanidin B2 m/z 577 [M^+](Pik no:7) olmak üzere 7 adet flavanol; gallik asit m/z 169 (Pik no:8), protokateşik asit m/z 153 [M^+](Pik no: 9), vanilik asit m/z 167 [M^+](Pik no:10), sirinjik asit m/z 197 [M^+](Pik no:11), vanilin m/z 151 [100, M^+](Pik no:12), cis-kaftarik asit m/z 311 [100, M^+](Pik no:13), trans-kaftarik asit m/z 311 [M^+](Pik no:14), cis-kutarik asit m/z 295 [M^+](Pik no:15), trans-kutarik asit m/z 296 [M^+](Pik no:16), kafeik asit m/z 179 [M^+](Pik no:17), parakumarik asit m/z 163 [M^+](Pik no:18), ferulik asit m/z 193 [100, M^+](Pik no:19), sinapik asit m/z 310 [M^+](Pik no: 20) olmak üzere 13 adet fenol asidi ve mirisetin-3-glikozit m/z 479 [M^+](Pik no:20), kuersetin-3-glikozit m/z 463 [M^+](Pik no: 22), mirisetin m/z 317 [M^+](Pik no:23), kaemferol-3-glikozit m/z 447 [M^+](Pik no:24), izoramnetin-3-glikozit m/z 478 [M^+](Pik no:25) ve kuersetin m/z 301 [M^+](Pik no:26) olmak üzere 6 adet flavonol bileşiği belirlenmiştir. Bileşiklerin alıkonma zamanları, kütle spektroskopisi verileri ve UV spektrumları ile ilgili bilgiler Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Üzüm ve şaraplardaki fenol bileşiklerinin alıkonma zamanları, kütle spektroskopileri verileri ve UV spektrumları

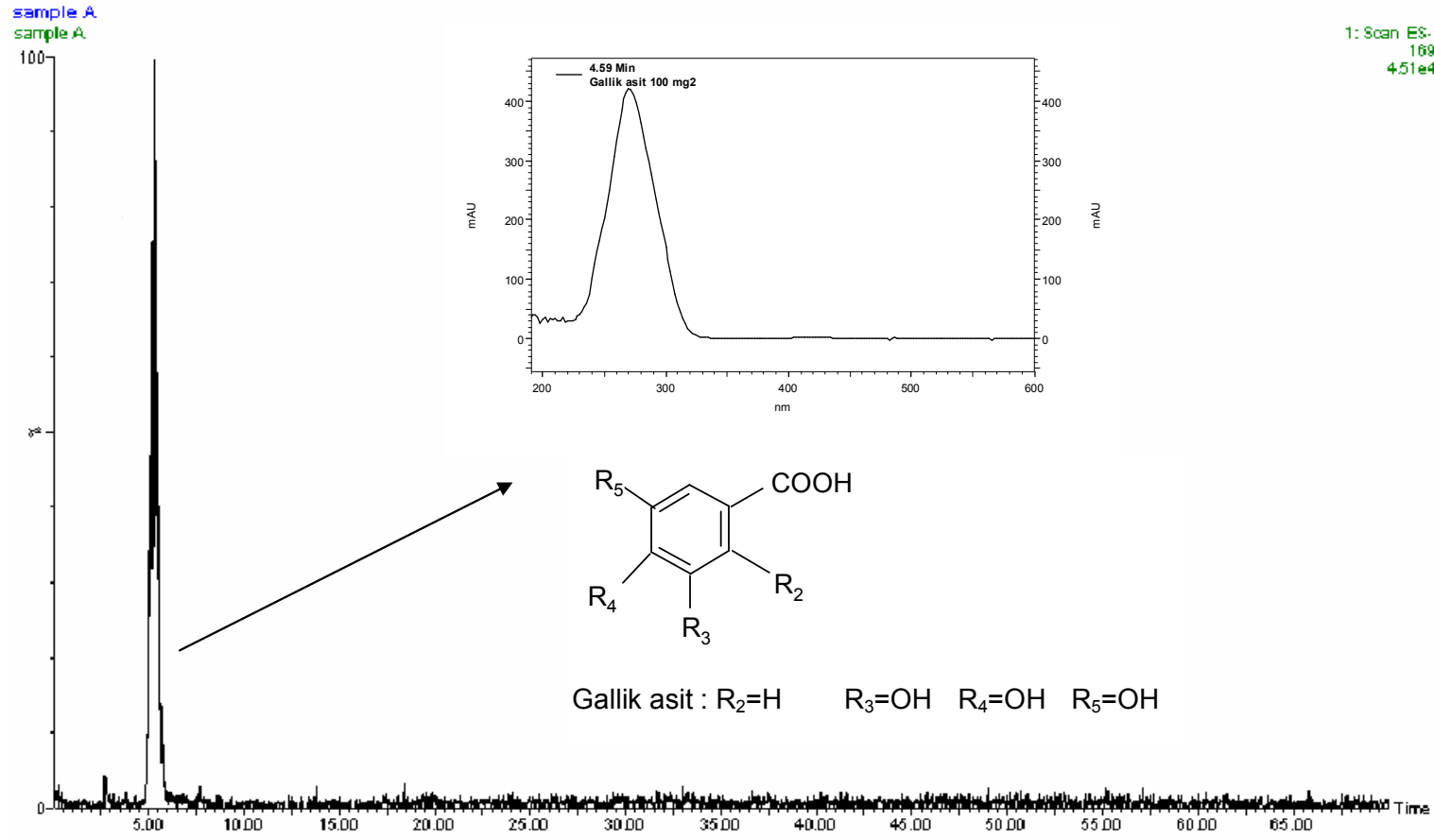
Bilesikler	Kodu	Alıkonma zamanı (dak)	λ max (nm)	[M-H] ⁻ (m/z)	Fragman (m/z)
Flavanoller					
(+)-kateşin	1	21.1	278	289	-
(-)-epikateşin	2	38.2	278	289	-
(-)-epikateşingallat	3	48.7	278	289	169, 289
Prosiyanidin B3	4	16.2	280	577	425, 289
Prosiyanidin B1	5	18.9	280	577	425, 289
Prosiyanidin B4	6	23.7	280	577	425, 289
Prosiyanidin B2	7	30.6	280	577	425, 289
Fenol asitleri					
Gallik asit	8	4.6	272	169	125
Protokateşik asit	9	10.0	260, 294	153	109
Vanilik asit	10	23.9	262	167	-
Sirinjik asit	11	33.2	275	197	-
Vanilin	12	33.6	309, 284	151	-
cis-Kaftarik asit	13	11.7	328, 294	311	179
trans-Kaftarik asit	14	13.8	328, 294	311	179
cis-Kutarik asit	15	19.6	310	295	163
trans-Kutarik asit	16	21.1	310	296	163
Kafeik asit	17	25.9	320, 300	179	135
para-Kumarik asit	18	39.1	308	163	119
Ferulik asit	19	46.9	323, 293	193	134
Sinapik asit	20	53.1	310	223	-
Flavonoller					
Mirisetin-3-glikozit	21	54.2	353	479	317
Kuersetin-3-glikozit	22	58.1	355	463	301
Mirisetin	23	64.2	371	317	-
Kaemferol-3-glikozit	24	65.2	345	447	285
İzoramnetin-3-glikozit	25	72.9	356	478	316
Kuersetin	26	79.8	372	301	-



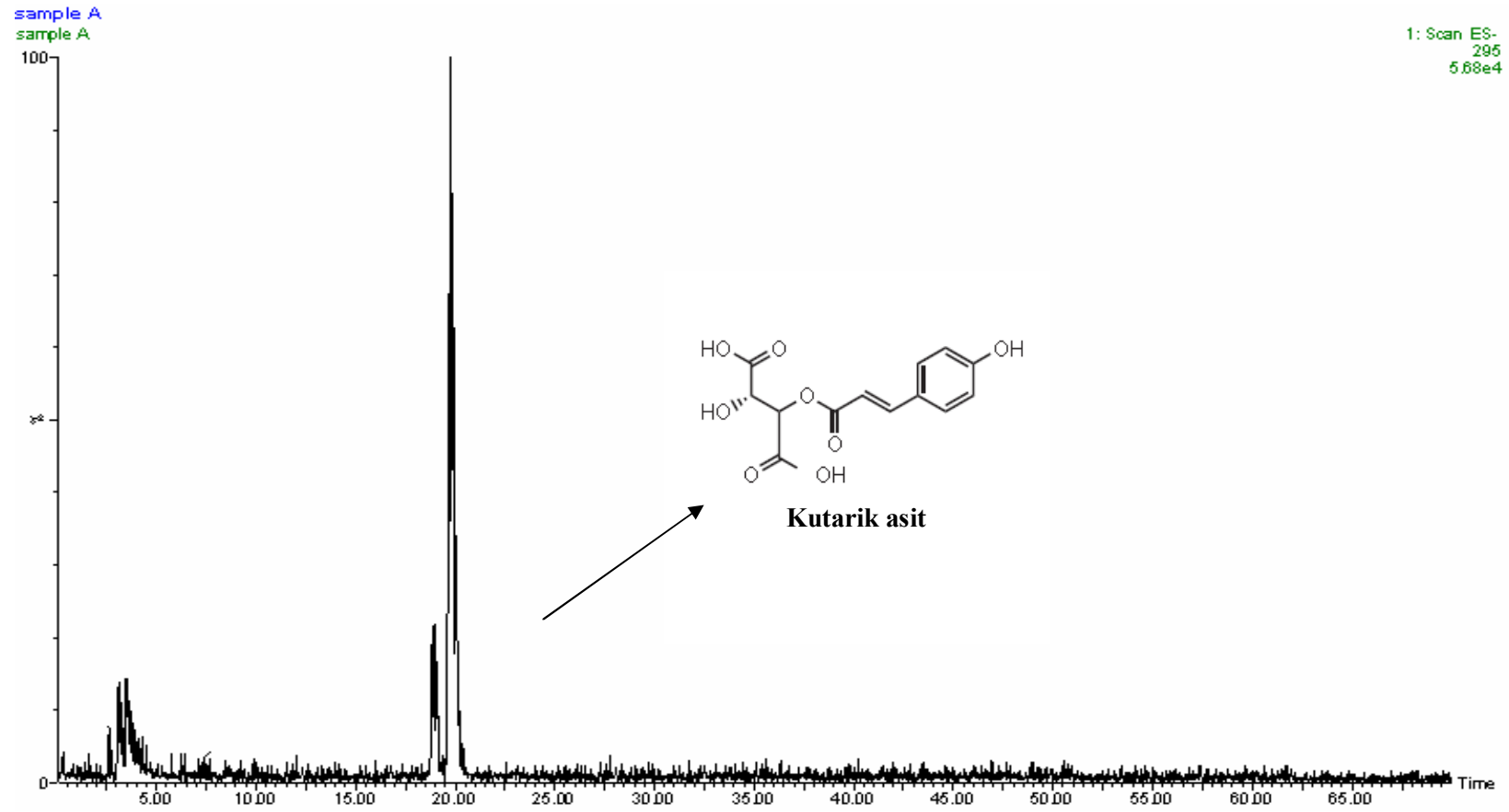
Şekil 4.9. Üzüm ve şaraplarda belirlenen fenol bileşiklerinin 280, 320 ve 360 nm’de kaydedilen kromatogramları



Şekil 4.10. m/z 289 (kateşin ve epikateşin) ve m/z 577 (prosiyanidin dimerleri)'deki HPLC-MS kromatogramları



Şekil 4.11. m/z 169 (gallik asit)'deki HPLC-MS kromatogramı



Şekil 4.12. m/z 295 (kutarik asit)'deki HPLC-MS kromatogramı

4.2. Üzümlerin Fenol Bileşikleri Profilleri**4.2.1. Öküzgözü üzümleri****4.2.1.1. Örneklerin alındığı bağların toprak yapıları ve bölgelerin iklim özellikleri**

Çizelge 4.3’de Öküzgözü üzümlerinin yetiştirildiği bağların toprak yapılarına ait analiz sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi, toprağın pH, tuz ve çinko bileşenleri hariç diğer tüm bileşenler bölgeler arasında önemli bir farklılık göstermiştir.

Çizelge 4.3. Öküzgözü üzümlerinin yetiştirildiği bağların toprak yapıları

	Denizli Bölgesi	Elazığ Bölgesi	F
Tekstür			
-Kil (%)	30.68±1.67	46.04±4.33	*
-Silt (%)	34.61±2.69	32.57±0.91	*
-Kum (%)	37.59±2.44	19.71±2.7	*
-Bünye	Killi-tınlı	Killi	-
pH (1:2,5)	7.86±0.03	7.78±0.11	öd
Tuz (%)	0.22±0.03	0.26±0.06	öd
P ₂ O ₅ (kg/da)	7.35±1.13	3.40±0.21	*
K ₂ O (kg/da)	146.2±18.11	102.23±6.09	*
Organik Madde (%)	1.59±0.06	1.20±0.10	*
Zn (ppm)	0.24±0.08	0.19±0.11	öd
Fe (ppm)	0.72±0.03	1.95±0.06	*

F: Bölgeler arasında t-testi sonuçlarına göre toprak yapıları bakımından önemli fark vardır: * p<0.05, öd önemli değil.

Asmanın kök sistemi ve buna bağlı olarak toprak üstü organlarının gelişmesi ve verimlilik üzerinde etkili olan toprağın, ürün kalitesi ile ilişkisi üzerinde sıkça durulmaktadır. Toprak-asma ilişkisi, son yıllarda Fransızca bir terim olarak bağcılık

literatürüne giren "terroir" kavramı ile ifade edilmektedir. Sözlük karşılığı "toprak" olan bu terim, kimi araştırmacılara göre belirli bir yöre için toprak ekolojisini, diğer bazı araştırmacılara göre ise söz konusu ekolojide asmanın içinde bulunduğu değişmeyen ekolojik özelliklerin bütününe ifade etmektedir (Jackson ve Lombard, 1993; Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b).

Topraklar, içerdikleri % kum, silt ve kil miktarlarına göre killi, tınlı, siltli topraklar olarak sınıflandırılmaktadır. Tekstür sınıfı baskın olan fraksiyona göre belirlenir. Dünyanın değişik yörelerinde çok farklı yapıdaki topraklarda bağcılık yapılmakla birlikte, tınlı veya kumlu-tınlı, biraz çakıllı ve orta düzeyde kalkerli toprakların ideal bağ toprakları olduğu kabul edilmektedir. Ağır killi veya alt katmanları geçirimsiz yüzlek (sığ) topraklar, zayıf drenaj ve yetersiz havalanma özellikleri nedeniyle, bağcılık için uygun olmayan topraklardır. Kuvvetli bir kök sistemine sahip olan asmalarda kökler, toprak yapısı uygun olduğunda oldukça derinlere inebilmektedir (Çelik ve ark., 1998). Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi Denizli bölgesi toprakları killi-tınlı ve Elazığ bölgesi toprakları ise killi topraklar sınıfındadır.

pH değerine göre topraklar asit (pH 6.5'den küçük), nötr (pH 6.5-8.0) ve alkali (pH 8.0'den büyük) olmak üzere üç gruba ayrılır. Her üç toprak sınıfında da, diğer özelliklerin sınırlayıcı etkisi söz konusu olmadıkça, bağcılık yapılabilir. pH'sı 9'un üzerinde olan topraklarda tuzluluk ve sodyum toksisitesi, düşük pH'lı topraklarda ise başta fosfor olmak üzere bazı besin elementlerinin alımındaki yetersizlikler ile metal toksisitesi (özellikle alüminyum ve mangan) gibi önemli sorunlar olduğu bildirilmiştir (Ağaoğlu, 1999; Çelik ve ark., 1998). Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi topraklar pH değerine göre farklılık göstermemiş ve her ikisi de nötr topraklar sınıfında yer almıştır.

Toprakta suda eriyebilir tuz konsantrasyonunun yükselmesinin sonucu olan tuzluluk, su ve besin maddesi alımını kısıtlayarak büyüme ve gelişmeyi sınırlandırmaktadır. Toprakta suda eriyebilir tuzların 2/3'ünden daha fazlasını tek başına NaCl oluşturmaktadır. Kalan kısmı ise bikarbonat, sülfat ve diğer tuzlar oluşturur. Asma tür ve çeşitlerinin tepkileri farklı olmakla birlikte, genel olarak

asmaların toprak tuzluluğuna orta düzeyde hassas oldukları kabul edilmektedir. *Vitis vinifera* L., NaCl tuzluluğuna, Amerikan türlerine göre, daha iyi tolerans göstermektedir. Tuza tolerans bakımından türler karşılaştırıldığında, en düşük tolerans düzeyinden başlamak üzere *rupestris* < *berlandieri*, *riparia* < *candicans*, *champinii*, *longii* < *cinerea*, *cordifolia* < *vinifera* şeklinde bir sıralama yapmak mümkündür.

Araştırmada kullanılan Öküzgözü üzümlerinin yetiştirildiği Denizli ve Elazığ bölgelerine ait iklim koşulları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Öküzgözü üzümlerinin yetiştirildiği bağ bölgelerinin iklim özellikleri

	Denizli Bölgesi			Elazığ Bölgesi		
	Uz.yıl. ort.	2005	2006	Uz.yıl. ort.	2005	2006
Ortalama sıcaklık(°C)	16.1	13.6	13.7	12.9	15.8	13.9
Toplam sıcaklık (°C)	5860	4893	4944	4702	5691	5016
EST* (derece-gün)	2132	2139	2251	2370	2556	2660
Toplam yağış miktarı (mm)	512	462	452	406	331	392
Güneşlenme süresi (saat)	2628	2817	2808	2713	2625	2892

*: Etkili sıcaklık toplamı

Denizli bölgesinin uzun yıllar ortalama sıcaklığı 16.1 ve Elazığ bölgesinin ise 12.9°C’dir. Araştırmanın yürütüldüğü 2005 ve 2006 yıllarında Denizli bölgesinin ortalama sıcaklığı uzun yıllar ortalamasından düşük ve Elazığ bölgesininki ise yüksektir. Herhangi bir ekolojide ekonomik anlamda bağcılık yapılabilmesi için; yıllık ortalama sıcaklığın 9°C’nin, en sıcak ay ortalamasının 18°C’nin, en soğuk ay ortalamasının 0°C’nin ve gelişme dönemine (Kuzey yarıküre için 1 Nisan-31 Ekim arası) ait ortalama sıcaklığın 13°C’nin üzerinde olması gerektiği belirtilmektedir. Diğer yandan, yıllık ortalama sıcaklığı 11-16°C arasında olan yörelerin, bağcılık için en elverişli yöreler olduğu kabul edilmektedir (Eggenberger ve ark. 1975, Ağaoğlu ve ark., 1997). Çizelge 4.4 görüldüğü gibi Denizli ve Elazığ bölgelerinin ortalama sıcaklık değerleri bağcılık için elverişli aralıkta yer almaktadır.

Herhangi bir yörenin bağcılık potansiyelini belirlemede yararlanılan en önemli parametre "Etkili Sıcaklık Toplamı (EST)'dır. Tüm üzüm çeşitleri olgunlaşabilmeleri için belirli bir sıcaklık toplamına ihtiyaç duymaktadır. Günderece (gd) olarak ifade edilen bu değer in hesaplanmasında genellikle, asma için gelişmenin başladığı ortalama sıcaklık olarak kabul edilen, 10°C esas alınmaktadır. Üzüm çeşitlerinin EST isteklerinin belirlenmesinde en duyarlı hesaplama yöntemi, tomurcukların kabarmaya başladığı tarihle üzümlerin olgunlaşma tarihi arasındaki dönemde, günlük ortalama sıcaklıkların 10°C'nin üzerindeki değerlerinin toplanmasıdır (Çelik ve ark., 1998).

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi, Denizli bölgesinin uzun yıllar ortalama EST değeri 2132, 2005 yılı değeri 2029 ve 2006 yılı değeri ise 2251 olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesinde uzun yıllar ortalama EST değeri ise 2370 olup, 2005 ve 2006 yılları değerleri ise sırasıyla 2556 ve 2660'tır. Öküzgözü üzümlerinin gereksinim duyduğu etkili sıcaklık toplamı 1542 gd'dir. Üzümlerde EST istekleri 1050 gd (Cardinal, Perlette) ile 1547 gd (Papaz karası) arasında değişmektedir (Çelik ve ark., 1998). Bir ekolojide bağcılığa elverişli etkili sıcaklık toplamının alt sınırı 900 gd olarak kabul edilmektedir (Eggenberger ve ark. 1975). Demirbükür (1983), EST açısından üzüm çeşitlerini çok erkenci çeşitler (900-1100 gd), erkenci çeşitler (1101-1300 gd), orta olum çeşitleri (1301-1700 gd) ve son turfanda çeşitler (EST> 1700 gd) olarak 4 gruba ayırmıştır. Buna göre Öküzgözü üzümleri orta olum çeşitler grubunda yer almaktadır.

Denizli bölgesinin uzun yıllar ortalama toplam yağış miktarı 512mm, 2005 yılı miktarı 462mm ve 2006 yılı miktarı ise 452mm'dir. Elazığ bölgesinde uzun yıllar ortalama yağış miktarı 406 olup, 2005 ve 2006 yılları miktarları ise sırasıyla 331 ve 392'dir. Görüldüğü gibi Denizli bölgesinin toplam yağış miktarları Elazığ bölgesinden yüksektir. Çelik ve ark. (1998) yıllık olarak 600 mm dolayında yağış alan yörelerde sulamaya gerek duyulmadan modern bağcılığın yapılabildiğini ve yağışın 300-600 mm arasında olduğu filokserasız yörelerde kurağa dayanıklılığı yüksek olan *V. vinifera* çeşitleri yetiştirilebildiğini ve yıllık toplam yağışın 300

mm'nin altında olduğu yörelerde ise sulama yapılmadan ekonomik anlamda bağcılık yapılmasının mümkün olmadığını bildirmişlerdir.

Denizli bölgesinin uzun yıllar ortalama güneşlenme süresi 2628 saat olup, 2005 yılı değerı 2817 ve 2006 yılı değerı 2808 saat olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesinde uzun yıllar ortalama sıcaklık süresi 2713 olup, 2005 ve 2006 yılları değerleri ise sırasıyla 2625 ve 2892 saattir. Güneşlenme, hava ve toprak sıcaklığı ile fotosentez üzerindeki etkisi nedeniyle önem taşımaktadır. Asma, tanelerinde yüksek oranda şeker biriktirdiği için, gneşı seven bir bitkidir. Gelişme dönemi boyunca en az 1250-1300 saatlik güneşlenme süresi istemektedir (Becker 1985; Ağaoğlu ve ark., 1995; elik ve ark., 1998). Ekonomik anlamda bir bağcılık için bu değerin 1500-1600 saatten az olmaması gereklidir (elik ve ark., 1998).

4.2.1.2. Üzümlerin genel bileşimi

Olgunluk aşamasında toplanan ve şaraba işlenen üzümler üzerinde yapılan genel analizlerin sonuçları izelge 4.5'de verilmiştir. Bölgeler arasında yıllara bağlı olarak önemli farklılıklar vardır. Görüldüğü gibi, ksele derecesi, 2005 yılı Denizli bölgesi zmlerinde 97, Elazığ bölgesi üzümlerinde 92 olarak ölçülmüştür. 2006 yılı Denizli bölgesi üzümlerinde ise bu değer 102 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde 101'dir. 2006 yılı ksele değerleri 2005 yılına göre daha yüksektir. Kırmızı şaraplara işlenecek üzümlerde ksele derecesinin 88-102 arasında, asit miktarının 87-100 me/l arasında olması istenir. Ancak bazı yıllar iklim koşullarından kaynaklanan ekstrem değerlerle karşılaşılabılır (Canbaş ve ark. 2001a ve 2001b).

Üzümlerin olgunluk durumunu belirlemek için, şeker ve asit oranını değişik şekilde ifade etmek ve bunlar arasında değişik şekilde oranlar kurmak suretiyle çeşitli olgunlaşma katsayıları elde edilir (Canbaş, 1978). Araştırmada kullanılan üzümlerin olgunluk durumları, şeker ve asit oranını temel alan ksele/asit (g/l) oranı kullanılarak belirlenmiştir (Canbaş, 2006). Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi olgunluk katsayıları arasında bölgelere ve yıllara bağlı olarak önemli bir farklılık bulunmamaktadır.

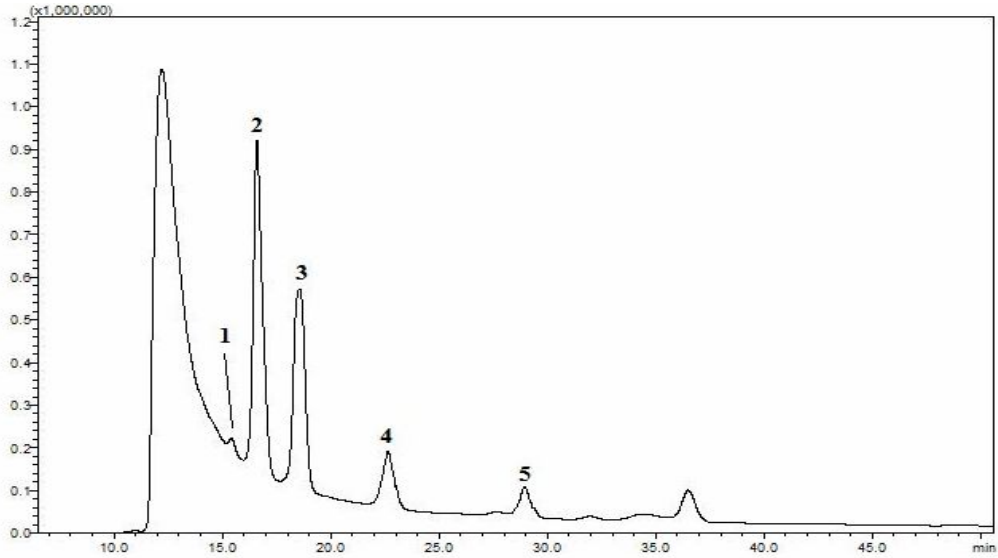
Şekil 4.13’de görüldüğü gibi sitrik, tartarik, malik, süksinik ve fumarik asit olmak üzere toplam 5 adet organik asit belirlenmiştir. Yapılan araştırmalarda, tartarik ve malik asitin üzümlerde önemli organik asitler oldukları ve bu asitlerin toplam asitliğin % 90’ını oluşturdıkları belirlenmiştir (Ribéreau-Gayon ve ark. 2000b; Patil ve ark., 1995). Sitrik asit de üzümlerde miktar olarak dikkati çeken bir diğer organik asit olup, toplam asitliğin %5-10’unu oluşturmaktadır (Winkler ark., 1997). Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin tartarik asit miktarı 4.16-4.24 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde ise 4.08-4.63 g/l arasında değişmiştir.

Çizelge 4.5. Öküzgözü üzümlerinin genel bileşimi

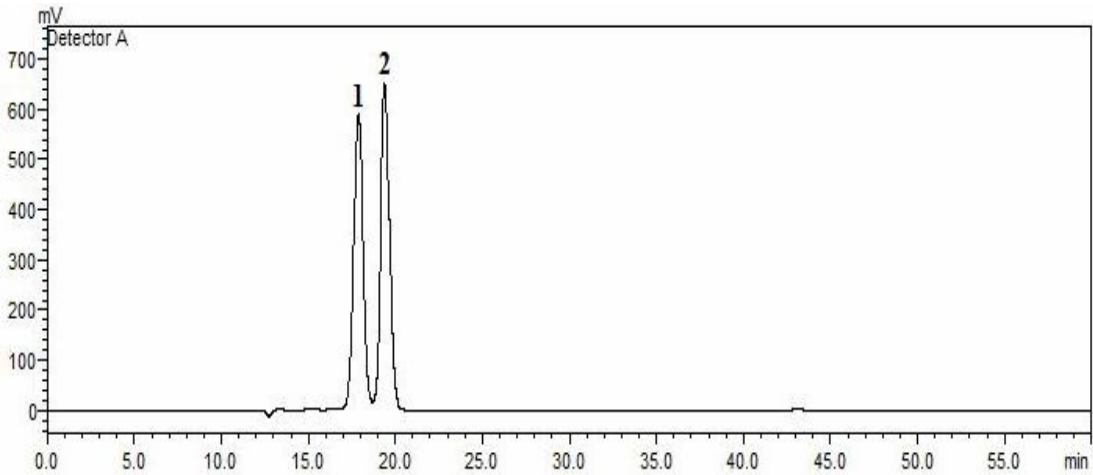
Öküzgözü	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi		F		
	2005	2006	2005	2006	Bölge	Yıl	BölgexYıl
Bağbozumu tarihi	13/10/05	20/10/06	05/10/05	29/09/06			
Öksele derecesi	97	102	92	101	**	**	**
pH	3.26	3.12	3.34	3.57	**	**	**
Olgunluk katsayısı	13.25	13.84	13.45	13.28	*	*	*
<i>Organik asitler (g/l)</i>							
Sitrik asit	0.04±0.01	0.02±0.00	0.04±0.00	0.03±0.00	öd	*	öd
Tartarik asit	4.16±0.10	4.24±0.04	4.08±0.06	4.63±0.17	**	**	*
Malik asit	2.31±0.08	2.37±0.02	2.02±0.04	2.24±0.02	*	*	öd
Suksinik asit	0.64±0.04	0.64±0.02	0.63±0.02	0.63±0.06	öd	öd	öd
Fumarik asit	0.13±0.02	0.10±0.00	0.07±0.00	0.07±0.00	öd	öd	öd
Toplam	7.28	7.37	6.84	7.60	öd	*	*
<i>Şekerler (g/l)</i>							
Glikoz	106.62±0.08	110.46±0.24	101.12±0.02	108.86±0.14	*	*	öd
Fruktoz	110.17±0.24	118.63±0.12	106.43±0.09	116.24±0.04	*	*	öd
Toplam	216.79±0.24	229.10±0.36	207.55±0.24	225.10±0.18	*	*	öd
Glikoz/Fruktoz	0.97	0.93	0.95	0.94			

F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * p<0.05, ** p<0.01, öd önemli değil.

Ribéreau-Gayon ve ark. (2000b) üzümlerdeki tartarik asit miktarının kuzey ülkelerinde 6 g/l'nin üzerinde ve güney ülkelerinde ise 2-3 g/l arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Tartarik asit üzümde en fazla bulunan organik asittir ve üzümdeki toplam asitliğinin % 40-80' ini oluşturmaktadır. Tartarik asit ya serbest halde veya çözünemeyen potasyum bitartarat halinde üzümün epiderm hücrelerinde bulunmaktadır (Özkaya, 1988).



Şekil 4.13. Öküzgözü üzümünün organik asit içeriklerine ait kromatogram (1:Sitrik asit, 2:Tartarik asit, 3:Malik asit, 4: Suksinik asit, 5: Fumarik asit).



Şekil 4.14. Öküzgözü üzümünün şeker içeriklerine ait kromatogram (1: Glikoz, 2: Fruktoz).

Malik asit, üzümde bulunan bir diğér önemli organik asittir. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinde bu asitin miktarı 2.31-2.37 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde 2.02-2.24 g/l arasındadır. Ribéreau-Gayon ve ark. (2000b), üzümlerdeki malik asit miktarının kuzey ülkelerinde 4-6.5 g/l ve güney ülkelerinde ise 1-2 g/l arasında değıştığını bildirmişlerdir. Şaraplık siyah üzümlerde, malik asit miktarının az olması tercih edilen bir özelliktir.

Üzümlerde karbonhidratlar olarak monosakkaritlerden heksozlar (6 C'lu), disakkaritler, polisakkaritler bulunur. Üzümdé başlıca iki heksoz bulunur. Bunlar glukoz ve fruktozdur. İlk olgunluk evrelerinde glikoz miktarı fazladır ve olgunluk ilerledikçe fruktoz miktarı artar. Tam olgunluk aşamasında bu iki şeker arasındaki oran 1 ya da 1'in biraz altındadır. Denizli bölgesi üzümlerinde glikoz miktarı 106.62 ve 110.46 g/l ve fruktoz miktarı 110.17 ve 118.63 g/l arasında değışmiştir. Elazığ bölgesi üzümlerinde bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 101.12 ve 108.86 g/l ve 106 ve 116.24g/l arasındadır. Bu şeker miktarlarına bağılı olarak glikoz/fruktoz oranları Denizli bölgesinde 0.93-0.97 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde 0.94-0.95 arasında değışmiştir. Glikoz/fruktoz oranı üzümlerde olgunluğu belirleyen önemli parametrelerden biridir. Amerine ve ark. (1972) normal olgunlukta glikoz/fruktoz oranının 1 civarında olduğunu, ancak çeşite göre 0.71-1.45 arasında değışebildiğini bildirmişlerdir.

4.2.1.3. Üzümlerin değışik olgunluk aşamalarında antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri miktarları

4.2.1.3.(1). Antosiyaninler

2005 ve 2006 yıllarında Öküzgözü üzümlerinin olgunlaşması sırasında antosiyaninlerde meydana gelen değışmeler Çizelge 4.6. ve 4.7.'de görölmektedir.

Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinde toplam antosiyanin miktarı olgunluğa bağılı olarak 2005 yılında 10.85-123.26 mg/100g arasında ve 2006 yılında ise 13.45-136.20 mg/100g arasında değışmiştir (Şekil 4.15.). 2005 yılı Elazığ bölgesi

üzümlerinde bu miktar 7.44-103.97 mg/100g ve 2006 yılında ise 10.77-121.89 mg/100g arasındadır (Şekil 4.16). Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin toplam antosiyanin miktarları Elazığ bölgesi üzümlerinkinden yüksektir. Antosiyanin miktarlarındaki bu farkın, Elazığ ve Denizli bölgeleri arasındaki toprak ve iklim özelliklerindeki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bölgelerin toprak özellikleri istatistiksel bakımdan önemli farklılıklar göstermektedir. Ayrıca, Elazığ bölgesinin 2005 ve 2006 yıllarındaki ortalama sıcaklık değerleri Denizli bölgesinden yüksektir. Yüksek sıcaklık değerlerine ve gece-gündüz sıcaklık farklarının düşük olmasına bağlı olarak antosiyaninlerin sentezi azalmaktadır (Spranger ve ark. (2004; Mori ve ark., 2005).

Çizelge 4.6. ve 4.7’de görüldüğü gibi her iki bölge ve yılda da toplam antosiyanin miktarı olgunluğa bağlı olarak artış göstermiştir. Olgunluğun ilk aşamalarındaki artış fazla olup sonraki günlerde daha yavaştır (Şekil 4.15 ve 4.16). Revilla ve ark. (2001) olgunluğun antosiyaninler üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada toplam 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 belirlemişlerdir. Üzümlerde antosiyanin miktarının ben düşme aşamasından itibaren artmaya başladığı ve artışın olgunluğa bağlı olarak devam ettiği diğer araştırmacılar tarafından da belirlenmiştir (Guilloux, 1981; Bisson, 1980; Deryaoğlu, 1997). Ribéreau-Gayon (1971), 200 üzüm tanesindeki antosiyanin miktarının Cabernet sauvignon çeşitinde 20mg’dan 310 mg’a ve Merlot çeşitinde 50g’dan 300mg’a arttığını ve Bison (1980), 100g tanedeki antosiyanin miktarının Pinot çeşitinde 2mg’dan 34mg’a ve Gamay çeşitinde 2mg’dan 60mg’a kadar arttığını saptamışlardır. Fernandez-Lopez ve ark. (1992) üzümlerin olgunlaşması süresince antosiyaninlerdeki değişimleri inceledikleri araştırmada, olgunluğun başlangıcında 310.2 mg/kg olan toplam antosiyanin miktarının olgunluk döneminde, %267’lik bir artış göstererek, 1140mg/kg’a yükseldiğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, toplam antosiyanin miktarının %72-87’sini monoglikozit antosiyaninlerin oluşturduğunu ve malvidin-3-glikozitin baskın antosiyanin bileşiği olduğunu

belirlemişlerdir. Yıllara göre, Merlot çeşidinde antosiyanin miktarının 200-520mg/200 tane arasında (Guilloux, 1981) ve Cabernet sauvignon çeşidinde 220-420 mg/200 tane arasında (Ribéreau-Gayon, 1978) değiştiği bildirilmiştir.

Çizelge 4.6. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100 g)

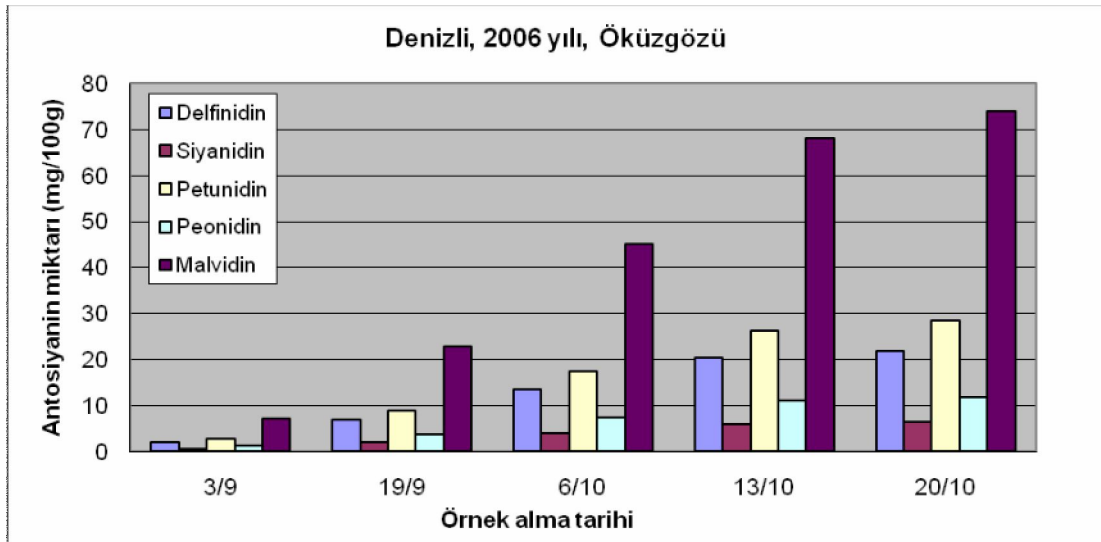
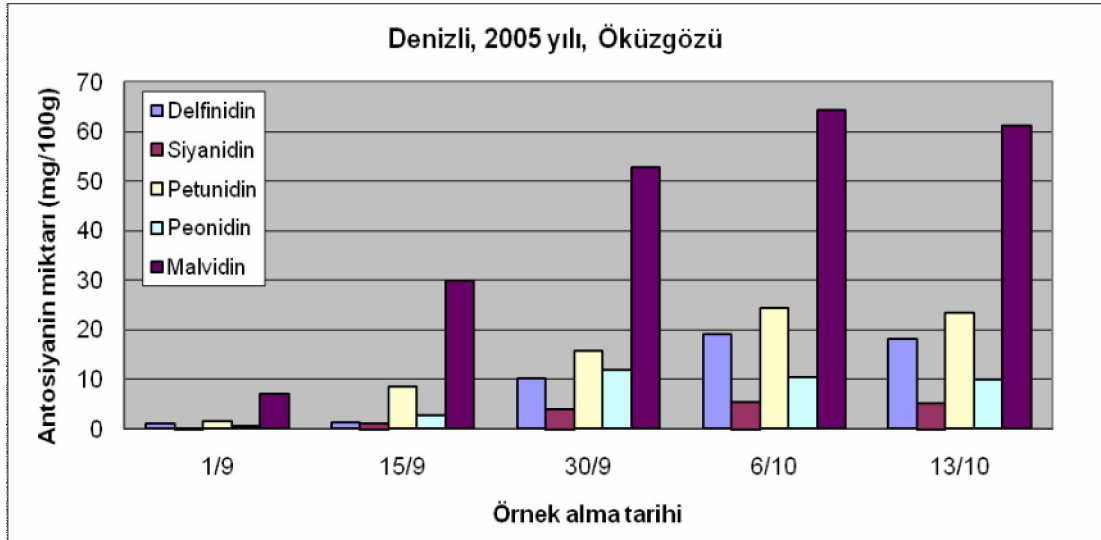
Bileşikler (Öküzgözü)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	1/9	15/9	30/9	6/10	13/10*	3/9	19/9	6/10	13/10	20/10*
Delfinidin-3-glikozit	1.76	4.65	9.46	18.1	17.3	1.98	6.44	11.77	14.31	16.91
Siyanidin-3-glikozit	0.15	1.06	3.63	5.04	4.93	0.56	1.84	3.64	5.51	5.96
Petunidin-3-glikozit	1.29	7.2	15.07	23.59	22.67	2.6	8.44	16.74	25.32	27.42
Peonidin-3-glikozit	0.43	2.17	11.32	10.04	9.55	1.09	3.55	7.05	10.66	11.54
Malvidin-3-glikozit	6.31	24.36	50.99	61.88	58.72	6.72	21.86	43.36	65.56	69.0
Delfinidin-3-glikozit-asetat	0.06	0.11	0.52	0.64	0.6	0.07	0.22	0.45	0.67	0.73
Siyanidin-3-glikozit-asetat	0	0	0.42	0.35	0.34	0.04	0.13	0.25	0.38	0.41
Petunidin-3-glikozit-asetat	0	0.15	0.24	0.45	0.43	0.05	0.16	0.32	0.49	0.53
Peonidin-3-glikozit-asetat	0	0.06	0.22	0.15	0.14	0.02	0.05	0.1	0.16	0.17
Malvidin-3-glikozit-asetat	0.15	1.37	0.73	1.3	1.27	0.14	0.47	0.94	1.41	1.53
Delfinidin-3-glikozit-p-kumarat	0.04	0.39	0.22	0.22	0.21	0.02	0.08	0.15	0.23	0.25
Petunidin-3-glikozit-p-kumarat	0.11	1.08	0.27	0.31	0.29	0.03	0.11	0.21	0.32	0.35
Peonidin-3-glikozit-p-kumarat	0.02	0.31	0.16	0.11	0.12	0.01	0.04	0.09	0.13	0.14
Malvidin-3-glikozit-p-kumarat	0.53	4.03	1.05	1.08	1.04	0.12	0.39	0.77	1.16	1.26
TOPLAM	10.85	46.94	94.3	123.26	117.61	13.45	43.78	85.84	126.31	136.2

* Bağbozumu tarihi

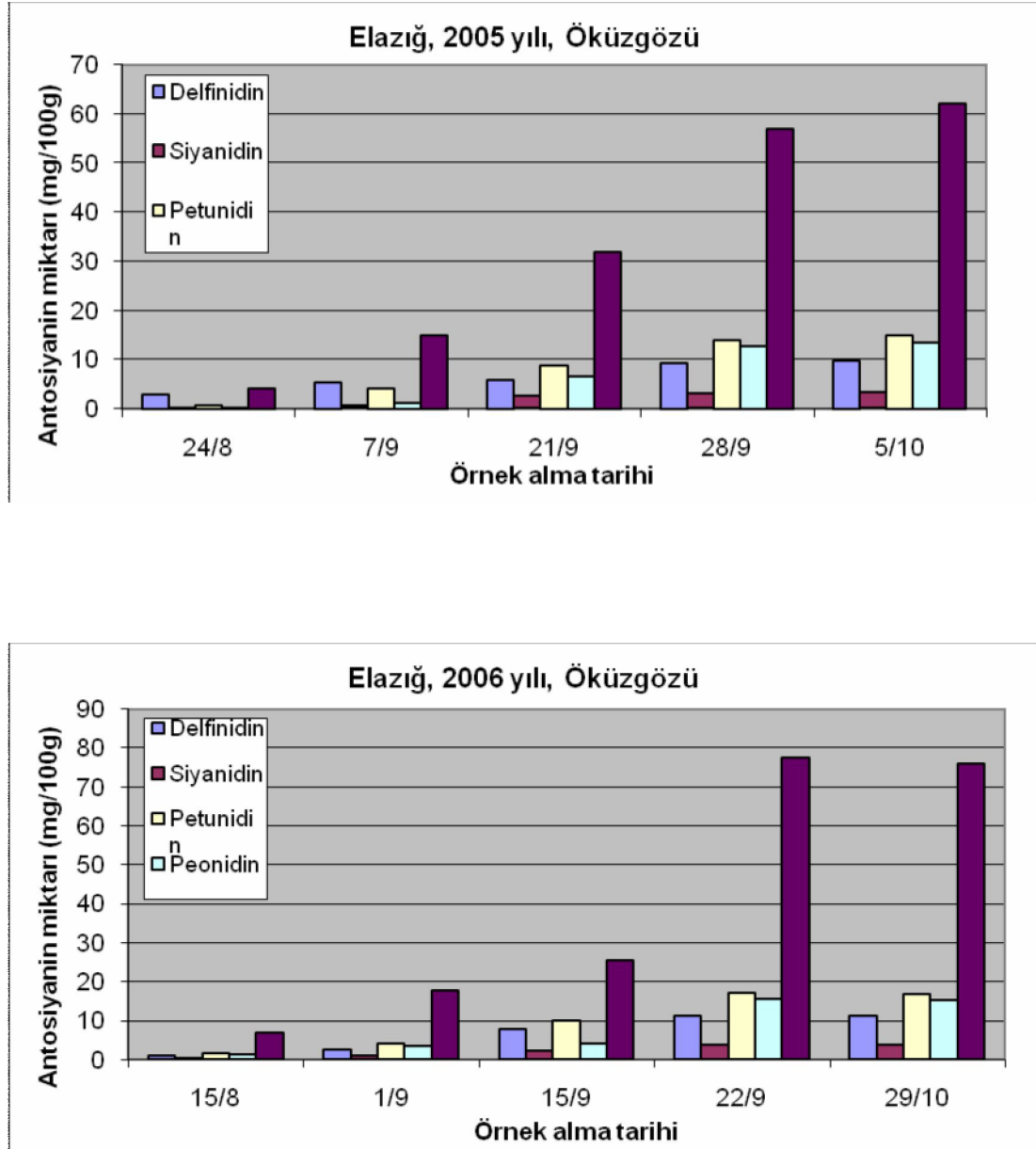
Çizelge 4.7. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100 g)

Bileşikler (Öküzgözü)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	24/8	7/9	21/9	28/9	5/10*	15/8	1/9	15/9	22/9	29/9*
Delfinidin-3-glikozit	1.96	4.98	5.25	7.51	8.04	1.79	3.08	5.1	9.16	11.01
Siyanidin-3-glikozit	0.09	0.53	2.02	2.95	3.16	0.31	0.82	2.02	3.6	3.54
Petunidin-3-glikozit	0.77	3.6	8.37	11.7	12.53	1.23	3.25	9.3	14.28	14.03
Peonidin-3-glikozit	0.26	1.09	6.29	10.98	11.75	1.15	3.05	3.92	13.4	10.17
Malvidin-3-glikozit	3.78	12.18	28.33	50.08	53.6	5.27	13.9	24.09	61.1	60.04
Delfinidin-3-glikozit-asetat	0.07	0.11	0.58	0.36	0.38	0.04	0.1	0.5	0.44	0.43
Siyanidin-3-glikozit-asetat	0	0	0.46	0.08	0.09	0.01	0.02	0.28	0.1	0.1
Petunidin-3-glikozit-asetat	0	0.15	0.27	0.44	0.47	0.05	0.12	0.36	0.54	0.53
Peonidin-3-glikozit-asetat	0	0.06	0.24	0.38	0.41	0.04	0.11	0.12	0.46	0.46
Malvidin-3-glikozit-asetat	0.09	0.68	0.41	2.53	2.71	0.53	1.41	1.04	6.18	6.07
Delfinidin-3-glikozit-p-kumarat	0.03	0.2	0.12	1.37	1.46	0.14	0.38	0.08	1.67	1.64
Petunidin-3-glikozit-p-kumarat	0.06	0.54	0.15	1.89	2.03	0.2	0.53	0.12	2.31	2.27
Peonidin-3-glikozit-p-kumarat	0.01	0.15	0.09	1.33	1.42	0.14	0.37	0.05	1.63	1.6
Malvidin-3-glikozit-p-kumarat	0.32	2.02	3.3	4.34	5.92	0.88	2.32	0.43	10.18	10
TOPLAM	7.44	26.29	55.88	95.94	103.97	11.78	29.46	47.41	125.05	121.89

* Bağbozumu tarihi



Şekil 4.15. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümünün değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)



Şekil 4.16. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümünün değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)

Deryaoğlu ve Canbaş (2004) Öküzgözü üzümünün olgunlaşması sırasında fenol bileşiklerinde meydana gelen değişimleri araştırdıkları çalışmada toplam antosiyanin miktarının 1992 yılı Elazığ bölgesi üzümünde 1.2-93.5 mg/100g ve 1993 yılı üzümünde ise 1.9-71.8 mg/100g arasında değiştiğini belirlemiştir.

Çizelge 4.6. ve 4.7.'de görüldüğü gibi Öküzgözü üzümlerinde, 5 adet monoglikozit, 5 adet asetil ve 4 adet kumaril yapısında olmak üzere, toplam 14 adet antosiyanin belirlenmiştir. Bunlar arasında miktar olarak en fazla olan malvidin-3-glikozittir. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinde malvidin-3-glikozitin miktarı olgunluğa bağlı olarak 2005 yılında 6.31-61.88 mg/100g ve 2006 yılında 6.72-69.00 mg/100g arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümlerinde ise 2005 yılında 3.78-53.60 mg/100g ve 2006 yılında 5.27-61.10 mg/100g arasındadır. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin tam olgunluk aşamasında malvidin-3-glikozit miktarı toplam antosiyaninlerin % 49.9-50.6'sını ve Elazığ bölgesi üzümlerinde ise % 49.3-51.6'sını oluşturmuştur. Bu bileşiğin toplam antosiyanin içerisindeki % oranı bölgelere ve yıllara göre değişmemiştir. Revilla ve ark. (2001) Cabernet sauvignon ve Tempranillo üzümlerinde toplam antosiyanin içerisinde malvidin-3-monoglikozit oranının, sırasıyla, % 47.4 ve %48.6 olduğunu belirlemişlerdir. Mazza (1995), yapmış olduğu benzer bir çalışmada, Cabernet sauvignon, Merlot, Syrah ve Tempranillo üzümlerinden elde edilen şaraplarda malvidin-3-monoglikozit oranının % 44.4-69.4 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.

Malvidin-3-glikoziti miktar olarak, önem sırasına göre, petunidin, delfinidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozit izlemiştir. Petunidin-3-glikozitin miktarı Denizli bölgesi üzümlerinde % 19.23-20.13 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde %12.5-14.0 arasındadır. 2005 yılı Denizli bölgesi üzümlerinde delfinidin-3-glikozitin oranı %9.91-16.22 ve 2006 yılı üzümlerinde % 12.42-14.72 arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi 2005 yılı üzümlerinde ise bu bileşiğin oranı %7.7-26.3 ve 2006 yılı üzümlerinde %9.0-15.2 arasında değişmiştir. Her iki bölge ve yılda da olgunlaşmaya bağlı olarak delfinidin-3-glikozitin oranı, diğer antosiyaninlerden farklı bir şekilde, azalma göstermiştir. Ryan ve Revilla (2003), Cabernet sauvignon ve Tempranillo üzümlerinin olgunlaşması sırasında antosiyaninlerde meydana gelen değişimleri inceledikleri araştırmada, olgunluğun başlangıç aşamasında delfinidin-3-glikozit

miktarının yüksek olduğunu, ilerleyen aşamalarda miktarının azaldığını ve buna karşılık petunidin miktarının arttığını belirlemişlerdir. Araştırmacılar, petunidinin delfinidinden meydana geldiğini ve petunidinden de, metiltransferaz enziminin faaliyeti sonucu, malvidinin oluştuğunu bildirmişlerdir. Bazı araştırmacılar ise malvidinin, metiltransferaz enziminin faaliyeti sonucu, doğrudan delfinidinden oluştuğunu bildirmişlerdir (Boss ve ark. 1996).

Peonidin-3-glikozitin olgunluk anındaki miktarı Denizli bölgesi üzümünde % 8.12-8.47 ve Elazığ bölgesi üzümünde % 8.3-9.3 arasında değişmiştir. Peonidin miktarı yıllara ve bölgelere bağlı farklılık istatistiksel yönden ($p<0.05$) önemli bulunmamıştır.

4.2.1.3.(2). Renksiz fenol bileşikleri

2005 ve 2006 yıllarında üzümlerin olgunlaşması sırasında renksiz fenol bileşiklerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.8 ve 4.9'da görülmektedir.

Denizli bölgesi Öküzgözü üzümünün çekirdeklerinde toplam fenol bileşikleri miktarı, olgunluğa bağlı olarak, 2005 yılında 304.39-697.04 mg/100g ve 2006 yılında ise 355.44-753.66 mg/100g arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi üzümünün çekirdeklerindeki toplam fenol bileşikleri miktarı ise 2005 yılında 241.14-560.58 mg/100g ve 2006 yılında 291.68-663.80 mg/100g arasındadır. Her iki yılda da Denizli bölgesi Öküzgözü üzümünün çekirdeklerinde toplam fenol bileşikleri miktarı, Elazığ bölgesi üzümünekinden daha yüksektir ve bu bileşiklerin toplam miktarı olgunluğa bağlı olarak azalmaktadır. Olgunluğa bağlı olarak fenol bileşiklerinde görülen bu azalma diğer araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Freitas ve ark., 2000; Kennedy ve ark., 2000). Deryaoğlu ve Canbaş (2004), Öküzgözü üzümünün olgunlaşması sırasında toplam fenol bileşiklerinde meydana gelen değişimleri araştırdıkları çalışmada, 1992 yılı Elazığ bölgesi üzümünün çekirdeklerinde toplam fenol bileşikleri miktarını 93.3-266.1 mg/100g ve 1993 yılı üzümünün çekirdeklerinde ise 77.2-278.7 mg/100g olarak belirlemişlerdir.

Montealegre ve ark. (2006) toplam flavan-3-ol miktarının Cencibel üzümlerinin çekirdeklerinde 330 mg/kg, Cabernet sauvignon üzümlerinde 720 mg/kg, Merlot üzümlerinde 870 mg/kg ve Shiraz üzümlerinde ise 500mg/kg olduğunu belirlemişlerdir.

Öküzgözü üzümlerinin kabuklarında kateşin, epikateşin, B1 ve B3 dimerleri ve çekirdeklerinde, bunlara ek olarak, gallik asit, protokateşik asit, B2 ve B4 dimerleri olmak üzere, toplam 8 adet fenol bileşiği belirlenmiştir. Belirlenen bileşikler arasında miktarı en fazla olanlar kateşin, epikateşin ve B2 dimeridir. 2005 yılı Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinde kateşin miktarı olgunluğa bağlı olarak 168.00-399.71 mg/100g, epikateşin miktarı 57.38-127.37mg/100g, B3 miktarı 17.51-33.91mg/l ve B2 miktarı 16.60-40.39 mg/100g arasında değişmiştir (Çizelge 4.8). Bu bileşiklerin 2006 yılındaki miktarları sırasıyla 179.23-409.21, 88.90-148.20, 19.40-33.91 ve 25.31-61.59 mg/100g'dır. Kennedy ve ark. (2000), Cabernet sauvignon üzümünün çekirdeklerinde bulunan flavan-3-ol ve prosiyaninlerin olgunluğa bağlı değişimlerini inceledikleri araştırmada kateşin, epikateşin ve epikateşin gallatın üzüm çekirdeğinde baskın flavan-3-oller olduklarını ve bu bileşiklerin miktarının olgunluğa bağlı olarak azaldığını belirtmişlerdir.

Çizelge 4.8. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/100 g)

Bileşikler (Öküzgözü)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	1/9	15/9	30/9	6/10	13/10*	3/9	19/9	6/10	13/10	20/10*
Çekirdek										
Gallik asit	19.05	15.88	12.21	9.39	7.83	17.81	14.84	11.42	8.78	7.32
Protokateşik asit	22.99	19.16	14.74	11.34	9.45	25.04	20.87	16.05	12.35	10.29
B3	33.91	30.76	23.66	18.20	17.51	33.91	30.76	23.66	18.20	19.40
B1	31.63	28.86	22.20	19.26	16.05	31.63	28.86	22.20	17.04	14.20
Kateşin	399.71	351.32	245.20	195.67	168.00	409.21	341.32	236.20	205.67	179.23
B4	28.16	23.46	18.05	13.88	11.57	26.26	21.88	16.83	12.95	10.79
B2	40.39	33.66	25.89	19.92	16.60	61.59	51.33	39.48	30.37	25.31
Epikateşin	121.20	127.37	89.51	68.86	57.38	148.20	127.37	131.59	101.22	88.90
Toplam	697.04	630.47	451.46	356.52	304.39	753.66	637.23	497.43	406.58	355.44
Kabuk										
B3	0.18	0.17	0.13	0.10	0.09	0.18	0.17	0.13	0.10	0.08
B1	3.73	3.23	2.56	1.91	1.32	4.27	3.57	2.46	2.14	1.87
Kateşin	1.01	1.06	0.75	0.58	0.48	1.24	1.06	1.10	0.85	0.69
Epikateşin	0.41	0.37	0.29	0.24	0.22	0.41	0.37	0.29	0.22	0.24
Toplam	5.34	4.83	3.71	2.82	2.10	6.10	5.16	3.97	3.30	2.88

* Bağbozumu tarihi

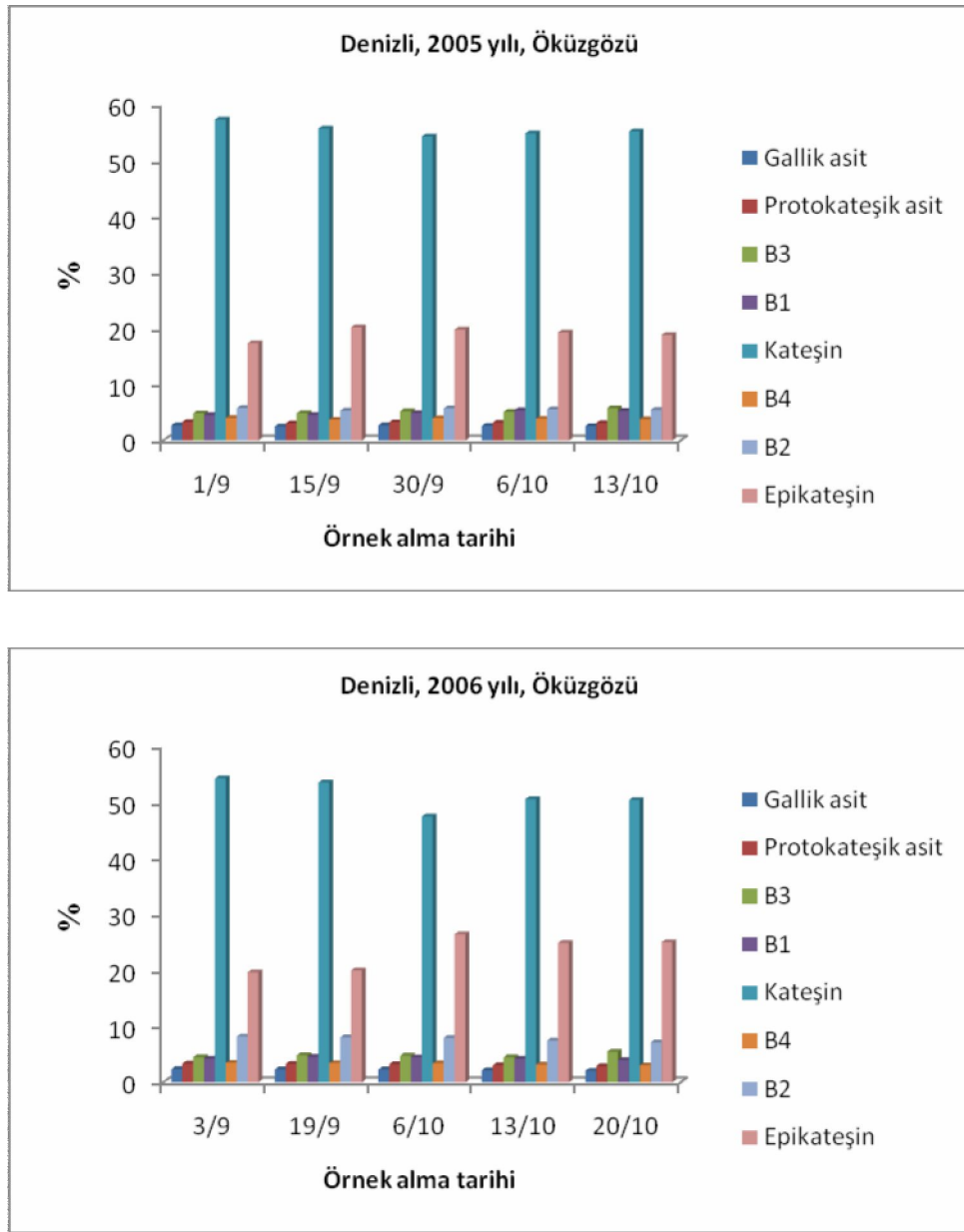
Çizelge 4.9. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/100 g)

Bileşikler (Öküzgözü)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	24/8	7/9	21/9	28/9	5/10*	15/8	1/9	15/9	22/9	29/9*
Çekirdek										
Gallik asit	14.22	12.31	11.46	8.82	7.35	16.41	12.31	10.73	8.26	6.88
Protokateşik asit	19.32	16.10	12.39	9.53	7.94	19.32	18.17	13.98	10.75	8.96
B3	31.67	26.40	20.30	15.62	13.02	38.99	32.49	24.99	19.22	16.02
B1	18.75	15.63	15.05	13.89	11.57	18.26	15.21	14.65	13.52	11.27
Kateşin	334.67	265.12	202.11	146.24	121.86	382.16	297.32	212.11	185.18	154.32
B4	24.76	20.63	15.87	12.21	9.34	24.76	20.63	15.87	12.21	10.09
B2	40.02	33.35	25.65	19.73	16.44	51.49	42.91	33.01	25.39	21.16
Epikateşin	77.17	75.06	70.64	64.34	53.62	112.41	96.70	81.87	75.58	62.98
Toplam	560.58	464.60	373.47	290.37	241.14	663.80	535.75	407.22	350.12	291.68
Kabuk										
B3	0.20	0.17	0.16	0.15	0.12	0.20	0.16	0.16	0.14	0.10
B1	4.41	3.49	2.66	1.93	1.60	5.03	3.92	2.80	2.44	2.06
Kateşin	1.10	1.07	1.01	0.92	0.77	1.61	1.38	1.17	1.08	0.90
Epikateşin	0.35	0.30	0.23	0.18	0.15	0.44	0.36	0.28	0.22	0.18
Toplam	6.06	5.02	4.06	3.17	2.64	7.27	5.82	4.40	3.88	3.23

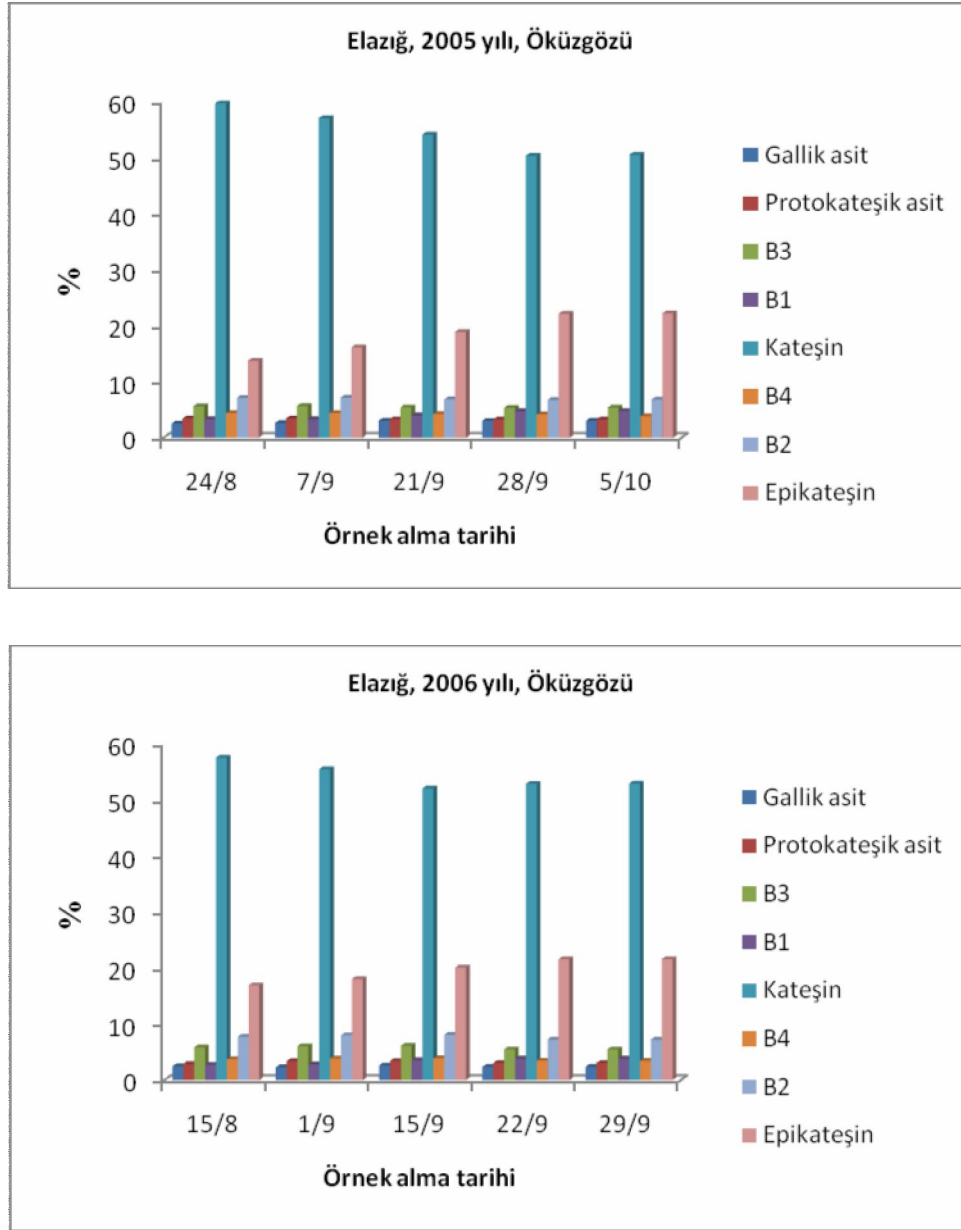
* Bağbozumu tarihi

2005 yılı Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümlerinde olgunluğa bağlı olarak kateşin miktarı 121.86-334.67 mg/100g, epikateşin miktarı 53.62-77.17 mg/100g, B3 miktarı 13.02-31.67 mg/100g ve B2 miktarı 16.44-40.02 mg/100g arasında değişmiştir (Çizelge 4.9). Bu bileşiklerin 2006 yılındaki miktarları sırasıyla 154.32-382.16 mg/100g, 62.98-112.41mg/100g, 16.02-38.99 mg/100g ve 21.16-51.49 mg/100g arasındadır. Çizelge 4.8 ve 4.9'da görüldüğü gibi, her iki yılda da, Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin çekirdeklerinde belirlenen kateşin, epikateşin, B3 ve B2 bileşikleri miktarları Elazığ bölgesi üzümlerinindekinden daha yüksektir. Olgunluğa bağlı olarak toplam fenol bileşikleri miktarı azalma göstermiştir.

Bu bileşiklerin yüzde oranları incelendiğinde, kateşin miktarının toplam fenol bileşikleri içerisindeki oranının azaldığı ve buna karşılık epikateşin miktarının arttığı görülmektedir (Şekil 4.17 ve 4.18). Denizli bölgesi üzümlerinin kateşin miktarı 2005 yılında %57.30'dan %55.19'a ve 2006 yılında ise %54.30'dan %50.42'ye düşmüştür. Elazığ bölgesi üzümlerinde ise 2005 yılında %59.70'ten %50.34'e ve 2006 yılında %57.57'den %52.91'e düşmüştür. Romeyer ve ark. (2007) üzümlerin olgunlaşması sırasında çekirdekteki kateşin, epikateşin ve dimer yapılı prosiyanidinlerin değişimlerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, kateşin ve epikateşin miktarının ben düşme aşamasından hemen önce maksimum düzeye ulaştığını ve dimer yapılı prosiyanidinlerin (B1, B2 ve B4) miktarlarının olgunlaşma süresince arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca, trimer yapılı prosiyanidinlerin de (C2) var olduğunu ancak, miktar olarak çok düşük olduğundan kantitatif olarak belirlenmediğini belirtmişlerdir. Freitas ve Glories (1999) üzümlerin kabuk ve çekirdeklerindeki (+) kateşin, (-) epikateşin, (-)-epikateşin gallat, prosiyanidin dimerleri ve trimerlerinin değişimini, üzümde renk değişimi başlamadan önce, ben düşme aşamasında ve bağbozumu aşamasında incelemişlerdir. Araştırmacılar, çekirdek ve kabukta baskın olan bileşiğin (+)-kateşin olduğunu, prosiyanidin dimerlerinden B1, B4 ve B6'nın olgunlaşmanın ilk aşamalarında miktar olarak fazla olduklarını ancak, olgunluğun ilerleyen aşamalarında B2 ve B4 dimerlerinin baskın hale geldiklerini ve üzümün kabuk kısmında ise, olgunluğun her aşamasında B1 dimerinin en fazla bulunduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.17. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerinin çekirdeğinde renksiz fenol bileşikleri (%).



Şekil 4.18. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümünün çekirdeğindeki renksiz fenol bileşikleri (%)

Bakkalbaşı ve ark. (2005) Öküzgözü üzümünün çekirdeklerinde kateşin miktarını 172 mg/100g ve epikateşin miktarını 85 mg/100g olarak belirlemişlerdir.

Fuleki ve Ricardo da Silva (1997) Cabernet sauvignon üzümünün çekirdeklerinde kateşin miktarını 96 mg/100g, epikateşin miktarını 136 mg/100g, B1 miktarını 26 mg/100g, B2 miktarını 79 mg/100g, B3 miktarını 21 mg/100g ve B4

miktarını 43 mg/100g olarak belirlemişlerdir. Bu değerler sırasıyla Cabernet sauvignon üzümlerinde 58, 67, 17, 50, 9 ve 19 mg/100g, Gamay üzümlerinde 114, 114, 62, 93, 71 ve 149 mg/100g ve Merlot üzümlerinde ise 64, 79, 20, 48, 8 ve 21 mg/100g'dir.

Freitas ve ark. (2000) Merlot üzümlerinin çekirdeklerindeki (+) kateşin miktarının 18.54 mg/100g, (-)epikateşin miktarının 10.77 mg/100g, (-)epikateşin gallat miktarının 4.42 mg/100g, B1 miktarının 5.92 mg/100g, B2 miktarının 24 mg/100g, B3 miktarının 7.30 mg/100g ve B4 miktarının 12.24 mg/100g olduğunu bildirmişlerdir. Cabernet sauvignon üzümlerinde ise bu değerler sırasıyla 27.8, 14.6, 4.4, 5.3, 30.0, 5.0 ve 8.0mg/g'dır.

Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin kabuklarındaki toplam fenol bileşikleri miktarları 2005 yılında 2.10-5.34 mg/100g ve 2006 yılında 2.88-6.10 mg/100g arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi üzümlerindeki miktarlar ise yıllara göre sırasıyla 2.64-6.06 ve 3.23-7.27mg/100g arasındadır. Her iki bölge ve yılda da kabuktaki fenol bileşikleri miktarı, çekirdekteki fenol bileşiklerine benzer şekilde, olgunluğa bağlı olarak azalmıştır. Üzüm kabuklarındaki bileşikler arasında B1 dimerinin baskın olduğu ve bunu miktar olarak önem sırasına göre kateşin ve epikateşinin izlediği belirlenmiştir (Çizelge 4.8 ve 4.9). B1 dimerinin üzüm kabuklarında baskın fenol bileşiği olduğu diğer araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Freitas ve ark., 2000; Kennedy ve ark., 2000). Gomez-Alonso ve ark. (2007) Cencibel üzümlerinin kabuklarındaki kateşin miktarının 5.49 mg/kg, prosiyanidin B1'in miktarının 14.70 mg/kg ve epikateşin miktarının ise 2.30 mg/kg olduğunu açıklamışlardır.

4.2.1.4. Fenol bileşiklerinin olgunluk durumları

Üzümlerdeki fenol bileşiklerinin en uygun bileşime ve çözünürlüğe ulaştığı anı belirlemek amacıyla fenol bileşikleri olgunluk analizleri yapılmıştır. Öküzgözü üzümlerinde fenol bileşiklerinin olgunluk analizleri sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi fenol bileşikleri olgunluk bakımından, bölge ve yıllara

göre istatistiksel yönden önemli farklılık göstermiştir. Bu durumun iklim ve toprak yapılarının bölgelere göre farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Denizli bölgesinin Öküzgözü üzümlerinde yapılan olgunluk analizlerinde toplam fenol bileşikleri indisi (A280) 48.8-56.2, toplam antosiyanin miktarı 1705.4-1897.2 mg/l, çözünebilir antosiyanin miktarı 649.3-789.2 mg/l, hücresel olgunluk indisi 58.4-61.9, kabuğun tanen bileşimi 26.0-31.6, çekirdeğin tanen bileşimi 17.0-30.0 ve çekirdek taneninin olgunluk oranı 34.83-53.8 olarak hesaplanmıştır. Elazığ bölgesinin Öküzgözü üzümlerinde ise bu değerler sırasıyla 37.4-56.2, 876.9-1064 mg/l, 460.8-527.6 mg/l, 47.4-50.4, 18.4-21.1 18.9-53.0 ve 50.7-62.6 olarak saptanmıştır. Çizelge 4.10'da da görüldüğü gibi, her iki yılda da Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin toplam antosiyanin ve çözünebilir antosiyanin miktarları ve hücresel olgunluk indisleri Elazığ bölgesi üzümlerinkinden daha yüksektir. Bu sonuçlar doğrultusunda Denizli bölgesi üzümlerinden elde edilecek şarapların antosiyanin bakımından daha zengin olacağı anlaşılmaktadır.

Ribéreau-Gayon ve ark. (2000b), çözünebilir antosiyanin miktarı üzüm çeşidine ve olgunluk durumuna bağlı olarak 500-2000mg/l arasında değiştiğini ve 20-70 arasında değişen hücresel olgunluk indisi (%EA)'nin olgunluğa paralel olarak azaldığını açıklamışlardır. Çekirdek taneninin olgunluk değeri (%Mp) de, üzüm çeşidine ve çekirdek sayısına göre 0-60 arasında değişmektedir. Bu değer yüksek olması çekirdekte tanenin fazla olduğunu ve buna bağlı olarak yüksek tanen içerikli bir şarap elde edileceğini göstermektedir. Araştırmacılar, farklı bölgelerden (Cotes de Bordeaux, Saint-Emilion, Medoc ve Graves) sağlanan Cabernet sauvignon üzümlerinde çözünebilir antosiyanin miktarının 1318-1961mg/l ve hücresel olgunluk indisinin 35-50 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.10. Öküzgözü üzümlerinde fenol bileşikleri ve olgunluk durumları

Öküzgözü	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi		F		
	2005 yılı	2006 yılı	2005 yılı	2006 yılı	Bölge	Yıl	BölgexYıl
Toplam fenol bileşikleri indisi (A280)	56.2±0.0	48.8±0.52	37.4±0.28	56.2±1.08	**	**	**
Toplam antosiyanin (ApH ₁)(mg/l)	1705.4±6.22	1897.2±4.16	876.9±1.24	1064.0±9.90	**	*	**
Çözünebilir antosiyanin (ApH _{3,2}) (mg/l)	649.3±7.50	789.2±8.42	460.8±2.27	527.6±3.71	**	**	**
Hücreesel olgunluk indisi (% EA)	61.9±0.30	58.4±0.35	47.4±0.29	50.4±0.81	**	*	**
Kabuğun tanen bileşimi indisi (dpell)	26.0±0.30	31.6±0.34	18.4±0.10	21.1±0.15	**	**	**
Kabuk taneninin olgunluğu (% dpell)	46.2±0.53	65.17±1.14	49.2±0.05	37.37±0.42	**	**	**
Çekirdeğin tanen bileşimi indisi (dtpep)	30.0±0.30	17.0±0.08	18.9±0.18	35.0±0.21	**	**	**
Çekirdek taneninin olgunluğu (% Mp)	53.8±0.53	34.83±0.21	50.7±0.05	62.6±0.14	**	*	**

F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * p<0.05, ** p<0.01.

Gonzalez-Neves ve ark. (2004a) fenol bileşikleri üzerine bağ bölgesinin etkisini inceledikleri çalışmada, Tannat üzümlerini ele almışlar ve bölgelere göre bu üzümlerdeki antosiyanin miktarının 3005-4085 mg/l, çözünebilir antosiyanin miktarının 1370-2042 mg/l, hücresel olgunluk indisinin %46-54, kabuğun tanen bileşimi indisinin 54.8-81.7 ve çekirdeğin tanen bileşimi indisinin 32.8-33.8 arasında değiştiğini ve bölgelere göre istatistiksel düzeyde önemli bir farklılığın bulunmadığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada verilen değerler Öküzgözü ile ilgili değerlerden yüksektir. Bu farkın, üzüm çeşiti, üzümlerin olgunluk durumu ve çevresel faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Gonzalez-Neves ve ark. (2004b), 2001 ve 2002 yıllarına ait Tannat, Cabernet sauvignon ve Merlot üzümlerinin fenol bileşiklerini inceledikleri çalışmada, Tannat üzümlerinde toplam fenol bileşikleri indisinin 62-105, toplam antosiyanin miktarının 1458-3631mg/l, çözünebilir antosiyanin miktarının 730-1777mg/l, hücresel olgunluk indisinin 49-51 ve kabuğun tanen bileşimi indisinin 29.2-71.1 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar, Cabernet savignon üzümlerinde toplam fenol bileşikleri indisinin 40.7-56.1, toplam antosiyanin miktarının 1078-1938 mg/l, çözünebilir antosiyanin miktarının 713-1139 mg/l, hücresel olgunluk indisinin 32.0-41.0, kabuğun tanen bileşimi indisinin 28.7-45.6 arasında değiştiğini açıklamışlar ve Merlot üzümleri için aynı değerleri sırasıyla 31.9-55.5, 707.7-15.16, 475.0-852.4mg/l, 33.3-43.6 ve 19.0-34.1 olarak vermişlerdir.

4.2.2. Boğazkere üzümleri

4.2.2.1. Örneklerin alındığı bağların toprak yapıları ve bölgelerin iklim özellikleri

Çizelge 4.11’de Boğazkere üzümlerinin yetiştirildiği bağların toprak yapılarına ait analiz sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi, pH, tuz, çinko hariç diğer tüm bileşenler bölgelere bağlı olarak önemli farklılıklar vardır

Çizelge 4.11. Boğazkere üzümünün yetiştirildiği bağların toprak yapıları

	Denizli Bölgesi	Elazığ Bölgesi	F
Tekstür			
-Kil (%)	25.39±0.64	45.57±2.63	*
-Silt (%)	32.06±0.82	25.93±0.88	*
-Kum (%)	44.7±1.16	27.46±1.97	*
-Bünye	Tınlı	Killi	-
pH (1:2,5)	7.91±0.06	7.71±0.13	öd
Tuz (%)	0.18±0.15	0.21±0.10	öd
P ₂ O ₅ (kg/da)	3.10±0.15	4.62±0.77	*
K ₂ O (kg/da)	92.76±11.05	112.77±10.05	*
Organik Madde (%)	2.06±0.19	1.17±0.15	*
Zn	0.11±0.32	0.14±0.46	öd
Fe	1.89±0.12	0.33±0.06	*

F: Bölgeler arasında t-testi sonuçlarına göre toprak yapıları bakımından önemli fark vardır: * p<0.05, öd önemli değil.

Boğazkere üzümünün yetiştirildiği bağın bulunduğu bölgeye ait iklim koşulları, Öküzgözü üzümününinki ile aynı olup, 4.2.1.1.2 kısmında incelenmiştir.

4.2.2.2. Üzümlerin genel bileşimi

Denizli ve Elazığ bölgelerinden sağlanan Öküzgözü üzümünün genel bileşimleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. Öksele derecesi yıllara bağlı olarak Denizli bölgesi üzümünde 91-97 ve Elazığ bölgesi üzümünde ise 87-98 arasında değişmiştir. Bu üzümlerin toplam asit miktarları ise, yıllara bağlı olarak, sırasıyla 6.63-7.08 g/l ve 6.44-7.38 g/l’dir.

Öksele değerinin asitliğe bölünmesiyle elde edilen olgunlaşma katsayısı Denizli bölgesi Boğazkere üzümünde 12.85-14.63, Elazığ bölgesi üzümünde 13.51-13.28 arasında değişim göstermiştir. Canbaş ve ark. (2001) Boğazkere üzümünde

öksele değerinin 76-103, toplam asit miktarının 4.2-8.6 g/l ve olgunluk katsayısının 8.8 ile 23 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Fransa'da yapılan bir araştırmada (Taylan, 1972) toplam asit miktarının Malbec üzümünde 7.2-8.7g/l, Cabernet franc üzümünde 4.8-5.8 g/l, Sauvignon üzümünde 5.0-6.1 g/l ve Semillon üzümünde 4.7 g/l olarak bildirilmiştir. Ribéreau-Gayon (1978), Cabernet sauvignon çeşitinde toplam asit miktarının, yıllara göre, 7.1 - 11.2 g/l arasında değiştiğini bildirmiştir. Amerine ve ark. (1972), kırmızı sofra şarapları için, şıradaki asit miktarının 6.5 g/l'den fazla olması gerektiğini açıklamıştır. Ribéreau-Gayon (1978), Bordeaux bölgesinde, farklı özellikteki iki bağda Cabernet sauvignon üzümlerindeki şeker miktarının 164-200g/l arasında değiştiğini belirlemiştir.

Üzümlerde sitrik, tartarik, malik, süksinik ve fumarik asit olmak üzere toplam 5 adet organik asit belirlenmiştir (Çizelge 4.20). Bunlar arasında miktarları en fazla olanlar tartarik ve malik asitlerdir. Bu iki asit üzümdeki asitliğin yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır. Denizli bölgesi üzümlerinde yıllara bağlı olarak tartarik ve malik asitlerin miktarları sırasıyla, 3.57-3.69 ve 2.34-2.56 g/l arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi üzümlerinde ise bu asitlerin miktarları sırasıyla 3.41-3.69 ve 2.24-2.67g/l'dir. Mato ve ark. (2007) yaptıkları bir araştırmada üzümlerdeki tartarik asit miktarının 2.3-3.55g/l ve malik asit miktarının ise 2.3-2.5 arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Çizelge 4.12. Boğazkere üzümlerinin genel bileşimi

Boğazkere	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi		F.		
	2005	2006	2005	2006	Bölge	Yıl	Bölge x Yıl
Bağbozumu tarihi	13/10/05	20/10/06	05/10/05	29/09/06			
Öksele derecesi	91	97	87	98	**	**	**
pH	3.12	3.32	3.53	3.23	**	**	**
Olgunluk katsayısı	12.85	14.63	13.51	13.28	**	**	**
<i>Organik asitler (g/l)</i>							
Sitrik asit	0.05±0.01	0.03±0.01	0.04±0.00	0.07±0.02	öd	öd	*
Tartarik asit	3.69±0.10	3.57±0.04	3.41±0.06	3.69±0.01	*	*	**
Malik asit	2.56±0.08	2.34±0.00	2.24±0.04	2.64±0.02	öd	*	**
Suksinik asit	0.67±0.04	0.53±0.01	0.68±0.02	0.87±0.00	**	*	**
Fumarik asit	0.11±0.02	0.16±0.01	0.07±0.00	0.11±0.00	*	**	öd
Toplam	7.08	6.63	6.44	7.38	*	**	*
<i>Şekerler (g/l)</i>							
Glikoz	100.08±0.08	104.37±0.01	98.22±0.02	107.52±0.67	öd	öd	öd
Fruktoz	104.11±0.20	114.49±0.22	103.16±0.09	112.58±0.09	**	**	**
Toplam	204.19±0.14	218.85±0.21	201.3±0.24	220.10±0.57	öd	öd	öd
Glikoz/Fruktoz	0.97	0.91	0.95	0.96	öd	öd	öd

F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * p<0.05, **p<0.01, öd önemli değil.

Çizelge 4.12’de görüldüğü gibi üzümlerde glikoz ve fruktoz olmak üzere 2 adet şeker belirlenmiştir. Denizli bölgesi üzümlerinde, yıllara bağlı olarak, glikoz ve fruktozun miktarları sırasıyla 100.08-104.37 g/l ve 104.11-114.49 g/l arasında değişim göstermiştir. Elazığ bölgesi üzümlerinde bu şekerlerin miktarları sırasıyla 98.22-107.52 g/l ve 103.16-112.58 g/l’dir. Bu miktarlar üzerinden hesaplanan glikoz/fruktoz oranları Denizli bölgesinde üzümlerinde 0.91-0.97 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde 0.95-0.96 arasında değişmiştir.

4.2.2.3. Üzümlerin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri miktarları

4.2.2.3.(1). Antosiyaninler

Denizli ve Elazığ bölgelerinde, 2005 ve 2006 yıllarında, Boğazkere üzümlerinin olgunlaşması sırasında antosiyaninlerde meydana gelen değişimler Çizelge 4.13-4.14’de ve Şekil 4.19-4.20’de görülmektedir.

Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin kabuklarındaki toplam antosiyanin miktarı, olgunluğa bağlı olarak, 2005 yılında 11.82-122.19 mg/100g ve 2006 yılında 15.34-158.16 mg/100g arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinde ise bu bileşiklerin toplam miktarı, olgunluğa bağlı olarak, 2005 yılında 7.71-65.2 mg/100g ve 2006 yılında 12.08-123.94 mg/100g olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi her iki yılda da Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin kabuklarındaki toplam antosiyanin miktarı Elazığ bölgesi üzümlerinden daha yüksektir ve her iki bölgede olgunluğa bağlı olarak üzümlerde toplam antosiyanin miktarı artmıştır (Şekil 4.19 ve 4.20). Deryaoğlu ve Canbaş (2004), Boğazkere üzümlerinde yaptıkları çalışmada, toplam antosiyanin miktarının Elazığ bölgesi 1992 yılı üzümlerinde 0.9-71.2 mg/100g ve 1993 yılı üzümlerinde ise 4.3-125.4mg/100g arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Şaraplık üzümlerde antasiyanin miktarının, çeşite ve yıllara göre değişmekle beraber, 42 mg/kg ile 4893 mg/kg arasında olduğu 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 içerdikleri bildirilmiştir (Galet, 1993). Munez ve ark. (2004) toplam antosiyanin miktarının, olgunluğa bağlı olarak, Graciano üzümlerinde 226-429 mg/100g, Tempranillo üzümlerinde 182-269 mg/100g ve Cabernet sauvignon üzümlerinde 161-233 g/100g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Munoz-Espada ve ark. (2004), hibrit çeşitlerden Concord, Norton ve Marechal Foch üzümlerinde antosiyanin bileşiklerini inceledikleri çalışmada, toplam antosiyanin miktarının Foch üzümlerinde 258 mg/100g, Norton üzümlerinde 888 mg/100g ve Concord üzümlerinde 326 mg/100g olarak belirlemişlerdir.

Boğazkere üzümlerinde, 5 adet monoglikozit (delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit), 2 adet diglikozit (malvidin-3.5-diglikozit ve malvidin-3.5-diglikozit-kumaril), 5 adet asetil (delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit-asetat) ve 4 adet kumaril (delfinidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit-p-kumarat) formda olmak üzere, toplam 16 adet antosiyanin bileşiği belirlenmiştir. Boğazkere üzümlerindeki antosiyaninlerle ilgili en önemli bulgu bu çeşitin, Öküzgözü ve Kalecik karası çeşitlerinden farklı olarak, malvidin-3.5-diglikozit ve malvidin-3.5-diglikozit-kumaril içermesidir. Antosiyaninlerin tanımlanmasına ilişkin çalışmalar sırasında bu durum fark edilmiş ve konu ile ilgili değerlendirmeler 4.1.1 bölümünde yapılmıştır. Boğazkere üzümlerinde malvidin diglikozitlerin bulunması, bu çeşitin *V. vinifera* türüne ait olup olmadığının, ampelografik açıdan, genetik yöntemlerle araştırılmasını gerektiren, önemli bir konudur. Antosiyaninler arasında, malvidin-3-glikozit ve bunun asetil ve kumaril formları miktar olarak en fazla bulunanlardır. Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinde monoglikozitlerden malvidin-3-glikozitin miktarı olgunluğa bağlı olarak 2005 yılında 4.33-52.49 mg/100g ve 2006 yılında 6.50-68.63 mg/100g arasında ve Elazığ bölgesi üzümlerinde ise 2005 yılında 4.02-33.33 mg/100g ve 2006 yılında 5.00-52.79 mg/100g arasında değişmiştir. Üzümlerin tam olgunluk anında, malvidin-3-glikozitin toplam antosiyanin içindeki oranı Denizli bölgesinde, yıllara göre, % 42.96-43.39 ve Elazığ bölgesinde %42.60-51.18'dir. Malvidin-3-glikoziti, miktar olarak, sırasıyla petunidin, delfinidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozitler izlemiştir. Cabernet sauvignon ve Merlot üzümlerinde malvidinden sonra, en fazla

delfinidin bulundugu ve bunlari sirasiyla petunidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozitlerin izlediği açıklanmıştır (Mazza 1995; Mazza ve ark., 1999). Görüldüğü gibi, Boğazkere üzümlerinde petunidin delfinidinden daha fazla olması, bu çeşiti Cabernet sauvignon ve Merlot çeşitlerinden ayıran bir farklılık olarak ortaya çıkmaktadır.

Tam olgunluk anında toplam antosiyanin içerisinde petunidin-3-glikozitin oranı Denizli bölgesi üzümlerinde yıllara bağlı olarak % 8.79-8.88 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde %8.17-8.71 arasında değişmiştir. Mazza (1995), toplam antosiyaninler içerisindeki petunidin oranının, Cabernet sauvignon ve Syrah üzümlerinde %6, Merlot üzümlerinde %8 ve Tempranillo üzümlerinde %12 olduğunu bildirmiştir. Delfinidin-3-glikozit oranı Denizli bölgesi üzümlerinde yıllara göre % 7.28-7.38 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde %5.82-7.23 arasındadır. Delfinidin-3-glikoziti, diğer monoglikozitlerden ayıran önemli bir özellik olgunluk süresince diğerleri sürekli artarken, bu bileşiğin azalmasıdır. Bu bileşikte en az azalma (%0.4) 2006 yılı Denizli bölgesi üzümlerinde ve en çok azalma (%7.8) 2005 yılı Elazığ bölgesi üzümlerinde görülmüştür. Revilla ve ark. (2001), ben düşme aşamasından sonraki dönemde antosiyanin miktarındaki değişimi inceledikleri çalışmada, delfinidin-3-glikozit oranının olgunluğa bağlı olarak Cabernet sauvignon'da % 7.1'den % 6.4'e ve Tempranillo'da ise % 15.0'den % 9.0'a düştüğünü belirlemişlerdir.

Peonidin-3-glikozitin olgunluk anındaki miktarı Denizli bölgesi üzümlerinde % 4.98-5.03 ve Elazığ bölgesi üzümlerinde % 2.78-4.94 arasında değişmiştir. Revilla ve ark. (2001) delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozitlerin Cabernet sauvignon üzümlerinde sırasıyla, %6.4, 0.5, 5.2, 3.8 ve 47.7 ve Tempranillo üzümlerinde ise %9.0, 1.6, 8.7, 4.7 ve 48.6 oranında olduğunu belirlemişlerdir.

Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinde, malvidin-3,5-diglikozit ve malvidin-3,5-diglikozit-kumaril miktarları olgunlaşmaya bağlı olarak sırasıyla 2005 yılında 0.70-7.40mg/100g ve 0.68-7.17mg/100g ve 2006 yılında 0.92-9.67mg/100g ve 0.89-9.38mg/100g arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinde aynı bileşikler 2005 yılında, 0.56-5.84mg/100g ve 0.41-4.33mg/100g olarak belirlenmiştir. Tam olgunluk anında toplam antosiyanin içerisinde malvidin-3,5-

diglikozitin oranı Denizli bölgesi üzümünde yıllara bağlı olarak % 6.0-6.1 ve Elazığ bölgesi üzümünde %6-8 arasında değişmiştir. Munoz-Espada ve ark. (2004) malvidin 3,5-diglikozit miktarının *V. rupestris* ve *V. vinifera* hibriti olan Foch üzümünde 15.4 mg/100g, *V. aestivalis* hibriti olan Norton üzümünde 140 mg/100g ve *V. labrusca* hibriti olan Concord üzümünde 45 mg/100g ve bu üzümlerden elde edilen şaraplarda ise sırasıyla 2, 58 ve 5 mg/l olarak belirlemişlerdir. Hebrero ve ark. (1989), *V. vinifera* x *V.berlandieri* hibrit üzümündeki malvidin-3,5-diglikozit miktarının 32.2 mg/100g olduğunu ve toplam antosiyaninlerin %27.9'unu oluşturduğunu saptamışlardır. Flamini ve Tomasi (2000), toplam antosiyaninler içerisindeki malvidin-3,5-diglikozit oranının Amerikan hibrit üzümünden Clinton çeşitinde %5.4 ve Isabella çeşitinde ise %6.5 olduğunu bildirmişlerdir. Goldy ve ark. (1989), Alabama, Arkansas, Kuzey Karolina ve Virginia'dan selekte edilen *V. rotundifolia*'nın 84 yabancı tipinde, tüm üzümün delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin 3,5-diglikozitleri içerdiklerini saptamışlar ve bunların toplam pigment içerisindeki oranlarının sırasıyla, %13.5-68.9, %2.6-43.5, %8.6-34.7, %1.6-25.1 ve %0.8-30.0 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Antosiyanin içerikleri bakımından türler arasındaki farkın belirlenmesine yönelik bir araştırmanın sonuçlarına göre; *V. rotundifolia* yalnız diglikozitleri içerirken; *V. amurensis* mono ve diglikozitleri, *V. labrusca*, *V. arizonica*, *V. aestivalis*, *V. berlandieri*, *V. rubra*, mono ve diglikozitlerle, asillenmiş monoglikozit'leri; *V. coriacea* mono ve diglikozit'lerle, açillenmiş diglikozitleri; *V. riparia*, *V. rupestris*, *V. cordifolia* ve *V. lincecumii* mono ve diglikozitlerle, asillenmiş mono ve diglikozitleri içermektedir (Mazza, 1995). *Vitis rotundifolia* türü 14 farklı, hibrit çeşitinde 20 adet antosiyanin belirleyen Lamikanra (1989) bütün çeşitlerin farklı miktarlarda asillenmiş ve asillenmemiş, mono ve diglikozit formunda, antosiyanin içerdiklerini açıklamıştır. Aynı araştırma, çeşitlerin çoğunun delfinidin 3.5-diglikozit içermediğini ve *V. rotundifolia* üzümündeki pigmentler arasında diğer asillenmemiş antosiyaninlerin oranının çok düşük olduğunu bildirmiştir. Flamini ve Tomasi (2000) Clinton (*V. labrusca* x *V. riparia*) ve Isabella

(*V. vinifera* x *V. labrusca*) üzümlerinde antosiyanin profilini incelemişler ve bu üzümlerde 3.5-o-diglikozit, ve 3-o-(6-o-*p*-kumaril), 5-o-diglikozitlerin karakteristik olduklarını açıklamışlardır.

Yukarıda sonuçları verilen çeşitli araştırmalarda da görüldüğü gibi, Amerikan asma türlerinde ve bunların hibritlerinde değişik antosiyaninlerin, değişik oranlarda diglikozit formları bulunmaktadır. Diğer bir deyişle, diglikozit formda antosiyaninler Amerikan türlerinin karakteristik bileşikleridir. Boğazkere çeşitinin diglikozit içermesi, bu çeşitin kökeninin sorgulanmasını gündeme getirmekte ise de, içerdiği diglikozit miktarının çeşitli Amerikan türlerinde ve hibritlerde bulunan miktarlardan çok düşük olması da dikkati çekmektedir.

Çizelge 4.13.Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümlerinin, değişik olgunluk aşamalarında, antosiyanin miktarları (mg/100 g)

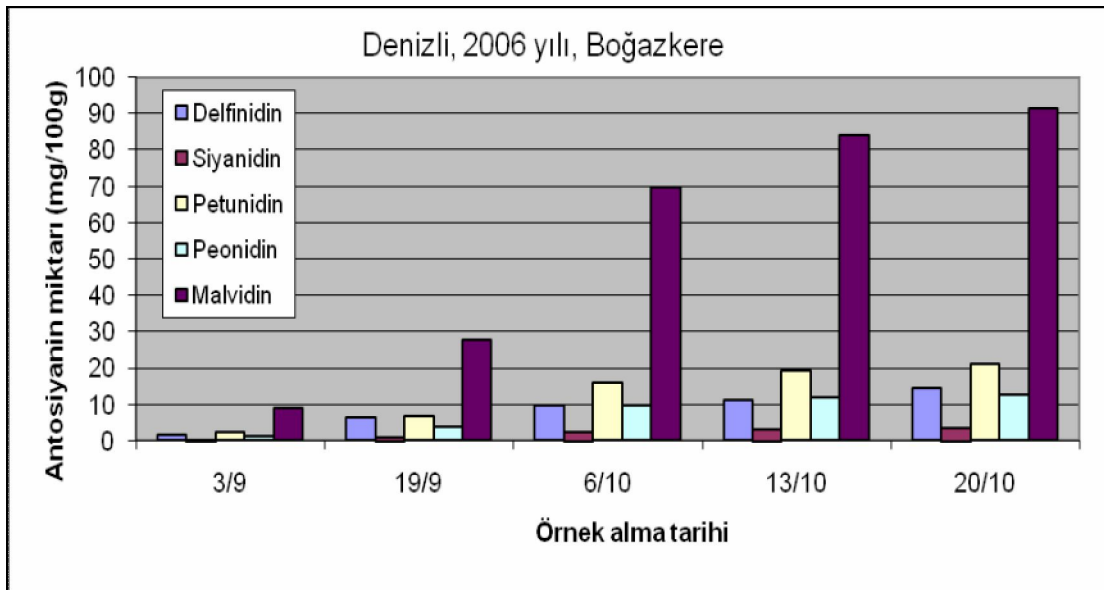
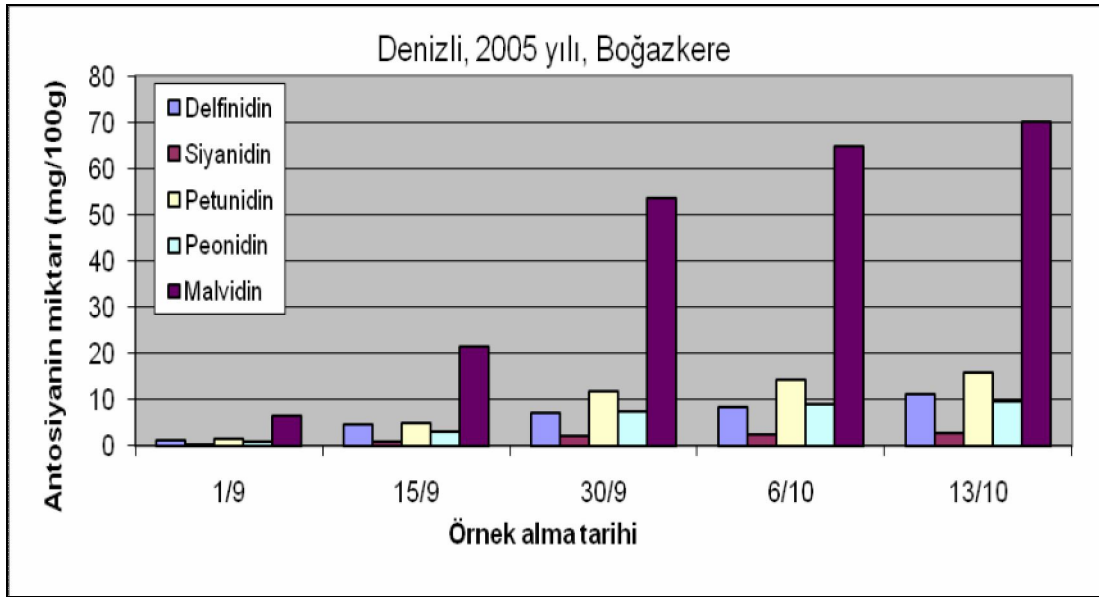
Bileşikler (Boğazkere)	Örnek alma tarihi (2005yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	1/9	15/9	30/9	6/10	13/10*	3/9	19/9	6/10	13/10	20/10*
Delfinidin-3-glikozit	1.19	4.15	5.63	6.40	8.90	1.19	5.42	7.35	8.35	11.68
Siyanidin-3-glikozit	0.25	0.80	2.01	2.43	2.63	0.33	1.04	2.62	3.16	3.44
Malvidin-3.5-diglikozit	0.70	2.25	5.66	6.83	7.40	0.92	2.93	7.36	8.88	9.67
Petunidin-3-glikozit	1.02	3.27	8.22	9.92	10.74	1.33	4.25	10.68	12.89	14.04
Peonidin-3-glikozit	0.58	1.85	4.66	5.62	6.09	0.75	2.41	6.05	7.31	7.96
Malvidin-3-glikozit	4.33	15.98	40.16	48.46	52.49	6.50	20.77	52.20	63.00	68.63
Delfinidin-3-glikozit-asetat	0.03	0.10	0.24	0.29	0.32	0.04	0.13	0.31	0.38	0.41
Siyanidin-3-glikozit-asetat	0.01	0.02	0.05	0.06	0.06	0.01	0.02	0.06	0.08	0.08
Petunidin-3-glikozit-asetat	0.03	0.11	0.27	0.33	0.35	0.04	0.14	0.35	0.42	0.46
Peonidin-3-glikozit-asetat	0.03	0.08	0.20	0.24	0.26	0.03	0.10	0.26	0.32	0.34
Malvidin-3.5-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.68	2.19	5.49	6.62	7.17	0.89	2.84	7.13	8.61	9.38
Malvidin-3-glikozit-asetat	0.51	1.64	4.12	4.97	5.38	0.67	2.13	3.13	4.46	5.04
Delfinidin-3-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.18	0.57	1.43	1.72	1.86	0.23	0.74	1.86	2.24	2.44
Petunidin-3-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.55	1.75	3.30	4.20	4.70	0.71	2.27	4.71	5.89	6.50
Peonidin-3-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.32	1.03	2.59	3.12	3.38	0.42	1.34	3.37	4.06	4.42
Malvidin-3-glikozit- <i>p</i> -kumarat	1.41	3.18	7.99	9.64	10.44	1.29	4.13	10.38	12.53	13.65
TOPLAM	11.82	38.96	92.01	110.86	122.19	15.34	50.67	117.83	142.57	158.16

* Bağbozumu tarihi

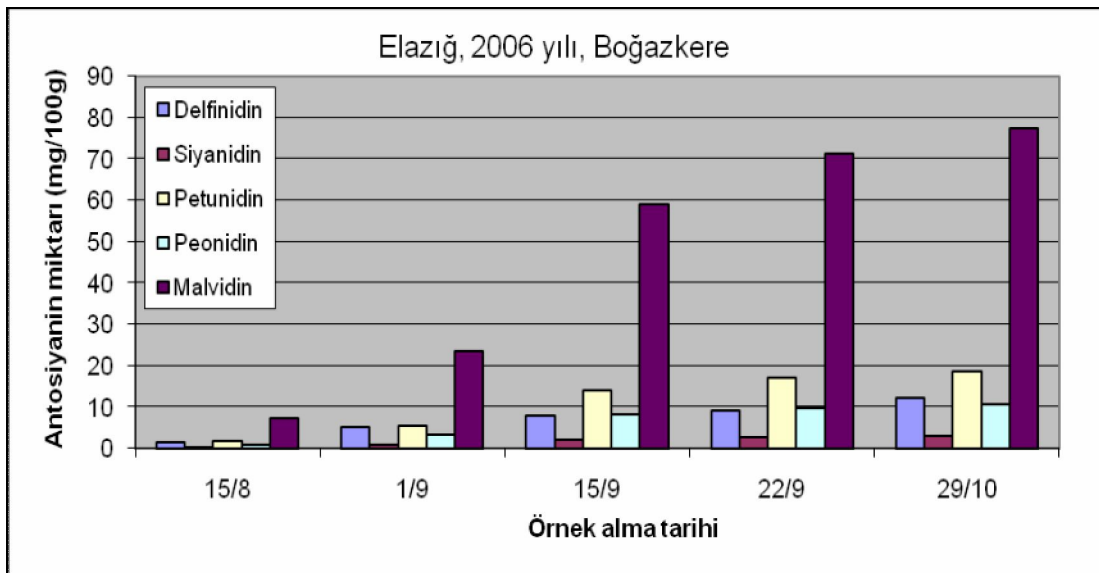
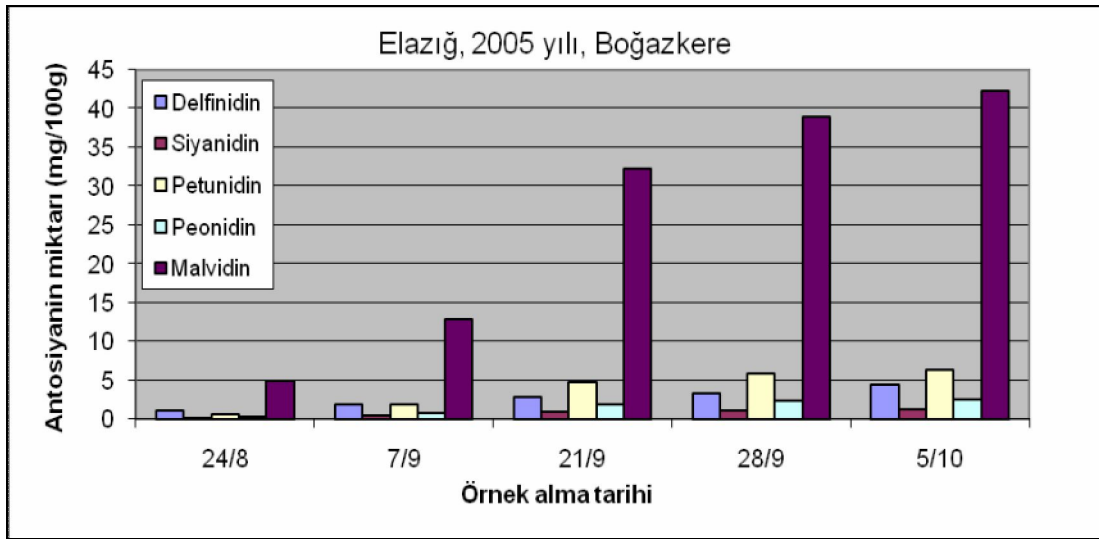
Çizelge 4.14. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümünün, değişik olgunluk aşamalarında, antosiyanin miktarları (mg/100 g)

Bileşikler (Boğazkere)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	24/8	7/9	21/9	28/9	5/10*	15/8	1/9	15/9	22/9	29/9*
Delfinidin-3-glikozit	1.05	1.77	2.40	2.72	3.79	1.31	4.56	6.20	7.04	9.85
Siyanidin-3-glikozit	0.09	0.30	0.75	0.91	0.99	0.28	0.88	2.22	2.67	2.91
Malvidin-3.5-diglikozit	0.56	1.78	4.47	5.39	5.84	0.78	2.48	6.23	7.51	8.19
Petunidin-3-glikozit	0.51	1.62	4.07	4.91	5.32	1.13	3.60	9.04	10.91	11.88
Peonidin-3-glikozit	0.17	0.55	1.39	1.67	1.81	0.64	2.04	5.12	6.18	6.74
Malvidin-3-glikozit	4.02	10.15	25.50	30.77	33.33	5.50	17.57	44.17	53.31	58.07
Delfinidin-3-glikozit-asetat	0.04	0.14	0.36	0.43	0.47	0.03	0.11	0.27	0.32	0.35
Siyanidin-3-glikozit-asetat	0.02	0.05	0.14	0.16	0.18	0.01	0.02	0.05	0.06	0.07
Petunidin-3-glikozit-asetat	0.03	0.10	0.26	0.31	0.33	0.04	0.12	0.30	0.36	0.39
Peonidin-3-glikozit-asetat	0.02	0.06	0.14	0.17	0.19	0.03	0.09	0.22	0.27	0.29
Malvidin-3.5-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.41	1.32	3.31	4.00	4.33	0.75	2.40	6.04	7.28	7.93
Malvidin-3-glikozit-asetat	0.24	0.78	1.95	2.36	2.55	0.56	1.81	4.53	5.47	5.96
Delfinidin-3-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.02	0.06	0.16	0.19	0.20	0.20	0.63	1.57	1.89	2.06
Petunidin-3-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.04	0.20	0.51	0.62	0.67	0.60	1.92	4.83	5.83	6.35
Peonidin-3-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.05	0.16	0.41	0.49	0.53	0.35	1.13	2.85	3.44	3.74
Malvidin-3-glikozit- <i>p</i> -kumarat	0.44	1.41	3.52	4.24	4.59	1.09	3.50	8.78	10.60	11.55
TOPLAM	7.71	20.46	49.34	59.36	65.12	13.29	42.86	102.41	123.15	136.33

* Bağbozumu tarihi



Şekil 4.19. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümünün değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)



Şekil 4.20. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümünün değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)

4.2.2.3.(2). Renksiz fenol bileşikleri

2005 ve 2006 yıllarında üzümlerin olgunlaşması sırasında renksiz fenol bileşiklerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.15 ve 4.16.'de görülmektedir.

Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin çekirdeklerinde toplam fenol bileşikleri miktarları, olgunluğa bağlı olarak, 2005 yılında 199.01-551.37 mg/100g ve 2006 yılında 181.39-506.01 mg/100g arasında değişmiştir (Çizelge 4.15). Elazığ bölgesi üzümlerinde aynı bileşiklerin miktarları, olgunluğa bağlı olarak, 2005 yılında 254.9-615.68 mg/100g ve 2006 yılında 228.59-582.91 mg/100g arasında bulunmuştur (Çizelge 4.16). Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin çekirdeklerindeki toplam fenol bileşikleri miktarları, her iki yılda da, Denizli bölgesi üzümlerinden daha yüksektir. Bu bileşiklerin toplam miktarları olgunluğa bağlı olarak azalmıştır. Bu durum yapılan benzer çalışmalar ile uyum içerisindedir (Deryaoğlu 1997). Deryaoğlu ve Canbaş (2004), Elazığ bölgesi üzümlerinin çekirdeklerindeki toplam fenol bileşikleri miktarının 1992 yılında 83.7-219.3mg/100g ve 1993 yılında 50.2-242.3mg/100g olarak belirlemiş ve toplam fenol bileşikleri miktarının olgunluğa bağlı olarak azaldığını saptamışlardır. Galet (1993), 100g üzüm tanesinin çekirdeklerinde bulunan toplam fenol bileşikleri miktarının, çeşide göre, 282.1-656.4 mg arasında değiştiğini bildirmiştir. Monagas ve ark (2003) flavan-3-ollerin toplam miktarını Tempranillo üzümünün çekirdeklerinde 2.30mg/g, Graciano üzümlerinde 7.8mg/g ve Cabernet sauvignon üzümlerinde ise 8.21mg/g olarak saptamışlardır.

Çizelge 4.15. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümünün değişik olgunluk aşamalarında renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/100 g)

Bileşikler (Boğazkere)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	1/9	15/9	30/9	6/10	13/10*	3/9	19/9	6/10	13/10	20/10*
Çekirdek										
Gallik asit	19.01	15.83	12.18	9.37	7.81	16.77	13.98	10.75	8.27	6.89
Protokateşik asit	14.68	12.22	9.40	7.23	6.03	13.79	11.49	8.84	6.80	5.67
B3	33.92	28.26	21.74	16.72	13.94	31.51	26.26	20.20	15.54	12.95
B1	51.27	42.72	32.86	25.29	21.06	44.14	36.78	28.29	21.76	18.14
Kateşin	212.16	169.14	125.10	86.37	59.68	196.56	157.61	108.20	79.61	53.59
B4	51.83	43.20	33.23	25.56	21.29	40.18	33.49	25.75	19.81	16.51
B2	75.87	63.22	48.63	37.41	31.17	74.39	58.10	48.70	37.45	31.21
Epikateşin	92.66	77.22	59.40	45.70	38.08	88.67	73.89	56.85	43.73	36.44
Toplam	551.37	451.82	342.54	253.63	199.07	506.01	411.59	307.57	232.97	181.39
Kabuk										
B3	0.52	0.43	0.33	0.26	0.21	0.48	0.40	0.31	0.24	0.15
B1	9.68	7.72	5.71	3.94	2.72	8.58	6.88	4.72	3.47	2.39
Kateşin	1.78	1.48	1.14	0.87	0.73	1.70	1.41	1.09	0.84	0.70
Epikateşin	0.84	0.70	0.54	0.41	0.35	0.72	0.60	0.47	0.36	0.30
Toplam	12.81	10.33	7.72	5.49	4.01	11.87	9.61	6.80	5.06	3.64

* Bağbozumu tarihi

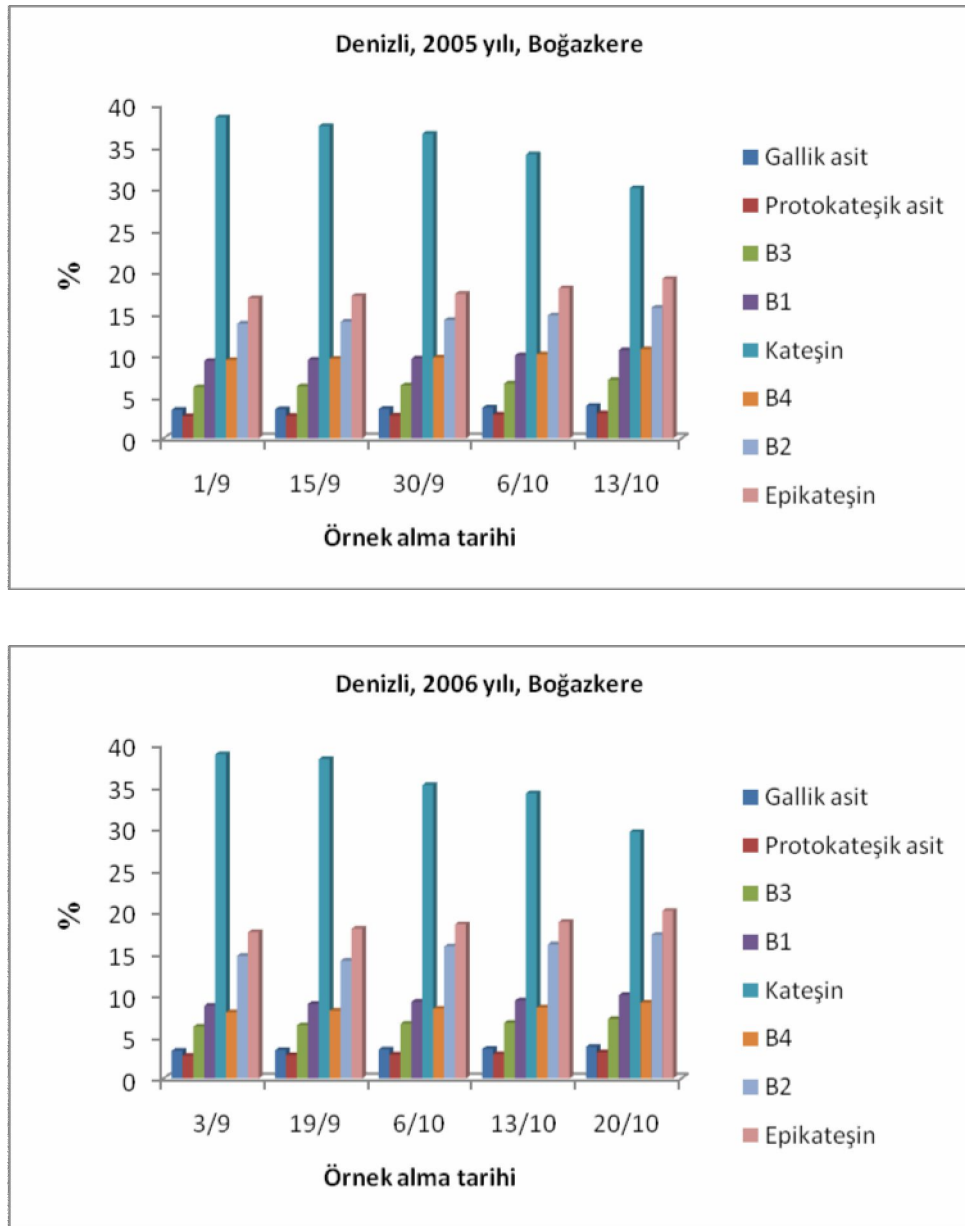
Çizelge 4.16. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümünün, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/100 g)

Bileşikler (Boğazkere)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2005yılı)				
	24/8	7/9	21/9	28/9	5/10*	15/8	1/9	15/9	22/9	29/9*
Çekirdek										
Gallik asit	17.73	14.78	11.36	8.75	7.28	16.86	14.05	10.80	8.32	6.93
Protokateşik asit	10.43	8.70	6.68	5.15	4.11	15.12	12.60	9.70	7.46	6.21
B3	40.37	33.63	25.87	19.90	19.14	36.48	30.39	23.39	17.99	14.99
B1	71.37	59.48	45.75	35.19	30.12	64.48	53.73	41.33	31.80	26.49
Kateşin	251.60	180.90	139.15	107.04	96.72	212.16	155.62	112.10	86.37	76.25
B4	42.59	35.49	27.30	21.01	17.55	37.80	31.50	24.23	18.64	15.54
B2	82.55	68.80	52.92	40.70	34.02	91.52	76.27	58.67	45.14	37.61
Epikateşin	99.03	82.54	69.19	59.66	45.98	108.49	90.40	69.54	53.50	44.58
Toplam	615.68	484.30	378.24	297.39	254.90	582.91	464.58	349.77	269.19	228.59
Kabuk										
B3	0.68	0.56	0.43	0.33	0.32	0.61	0.51	0.39	0.30	0.25
B1	8.10	5.83	4.49	3.45	3.12	6.83	5.01	3.61	2.78	2.46
Kateşin	2.05	1.71	1.32	1.01	0.87	1.85	1.55	1.19	0.91	0.76
Epikateşin	1.29	1.08	0.90	0.78	0.60	1.42	1.18	0.91	0.70	0.58
Toplam	12.13	9.18	7.13	5.57	4.91	10.72	8.24	6.10	4.70	4.05

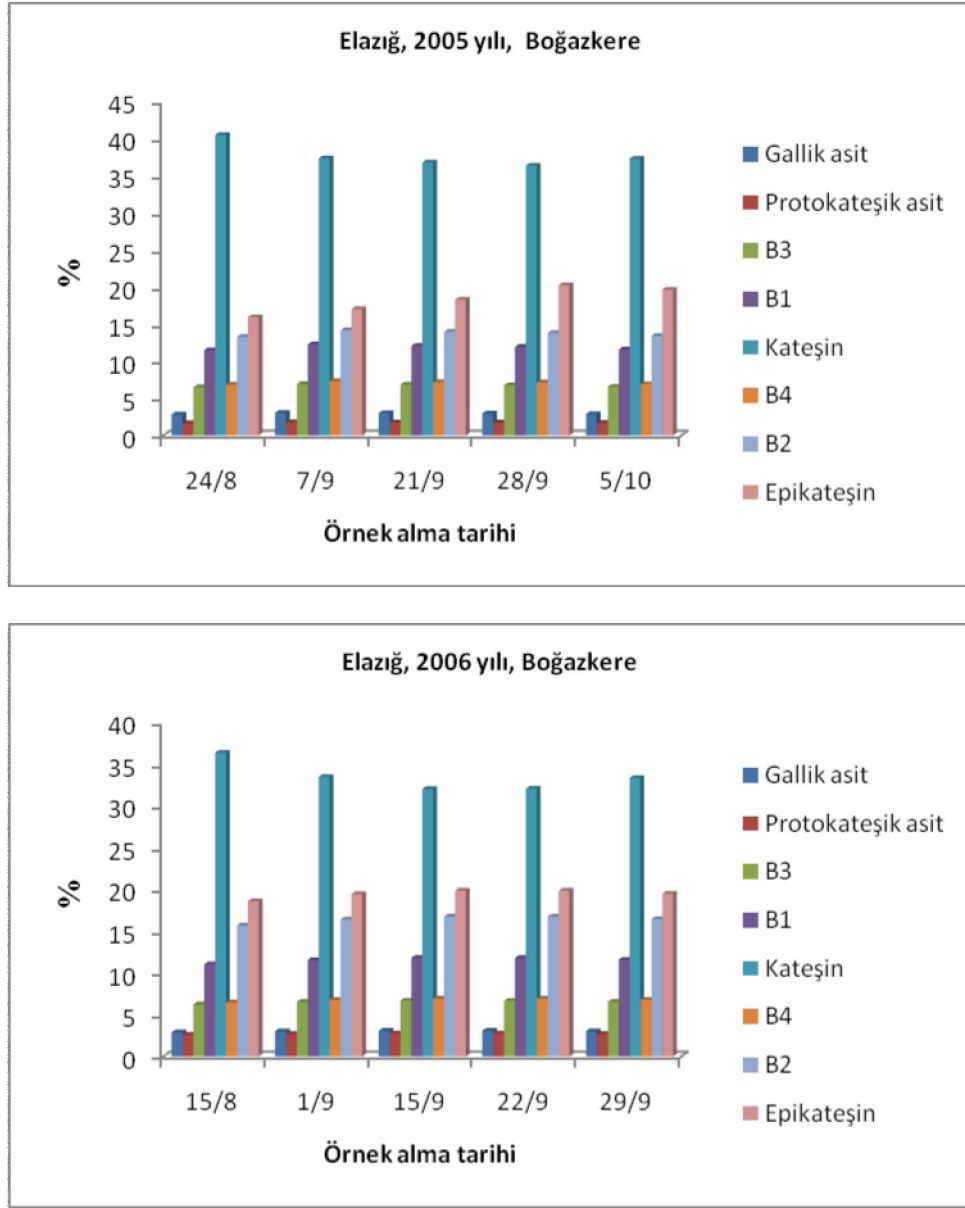
* Bağbozumu tarihi

Boğazkere üzümünün çekirdeklerinde gallik asit, protokateşik asit, kateşin, epikateşin, B1, B2, B3 ve B4 dimerleri olmak üzere toplam 8 adet fenol bileşiği belirlenmiştir. Bu bileşikler arasında miktarı en fazla olanlar kateşin, epikateşin ve B2 dimeridir. Kateşinin üzümün kabuk kısmında az, çekirdek ve sap kısmında fazla miktarda bulunduğu ve monomer yapılı olan bu bileşiğin, beyaz şaraplardaki esmerleşmeden ve kırmızı şaraplardaki burukluktan sorumlu olduğu açıklanmıştır (Hornsey, 2007). Denizli bölgesi Boğazkere üzümünde olgunluğa bağlı olarak kateşin miktarı 2005 yılında 59.68-212.16 mg/100g, epikateşin miktarı 38.08-92.66 mg/100g ve B2 miktarı 31.17-75.87 mg/100g arasında değişmiş ve bu bileşiklerin 2006 yılındaki miktarları ise sırasıyla 53.59-196.56, 36.44-88.67 ve 31.21-74.39 mg/100g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.15). Elazığ bölgesi Boğazkere üzümünde ise aynı maddeler sırasıyla 2005 yılında 96.72-251.60 mg/100g, 45.98-99.03 mg/100g ve 34.02-82.55 mg/100g arasında değişmiştir. 2006 yılındaki miktarları ise sırasıyla 76.25-212.16 mg/100g, 44.58-108.49 mg/100g ve 37.61-92.55 mg/100g arasında değişmiştir (Çizelge 4.16). Görüldüğü gibi her iki yılda da Elazığ bölgesi Boğazkere üzümünün çekirdeklerinde kateşin, epikateşin ve B2 bileşikleri miktarları, Denizli bölgesininkinden daha yüksektir.

Toplam fenol bileşikleri içerisinde kateşin oranı olgunluğa bağlı olarak azalırken, epikateşinin oranı artmıştır (Şekil 4.21 ve 4.22). Denizli bölgesi üzümünde kateşin miktarı, olgunluğa bağlı olarak %38'den %29'a düşmüştür. Elazığ bölgesi üzümünde daha düşük oranda bir azalma olmuş ve kateşin miktarı 2005 yılında %40'dan %37'ye ve 2006 yılında ise %37'den %33'e düşmüştür.



Şekil 4.21. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümünün çekirdeğindeki renksiz fenol bileşikleri (%)



Şekil 4.22. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Boğazkere üzümünün üzümünün çekirdeğindeki renksiz fenol bileşikleri (%)

Denizli bölgesi Boğazkere üzümünün kabuklarındaki toplam fenol bileşikleri miktarları 2005 yılında 4.01-12.81 mg/l ve 2006 yılında 3.64-11.87 mg/l arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi üzümündeki miktarlar ise, yıllara göre, sırasıyla 4.91-12.13 ve 4.05-10.72 mg/l arasındadır. Her iki bölge ve yılda da kabuktaki fenol

bileşikleri miktarları, olgunluğa bağlı olarak azalmıştır. Üzüm kabuklarında, kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1 ve B3 dimerleri olmak üzere, toplam 4 adet fenol bileşiği belirlenmiştir. Kabuklardaki fenol bileşikleri arasında en fazla B1 dimerinin olduğu ve bunu oran olarak önem sırasına göre kateşin ve epikateşinin izlediği görülmektedir (Çizelge 4.10). Kabuklardaki renksiz fenol bileşikleri arasında B1 dimerinin baskın olduğu diğer araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Freitas ve ark., 2000; Kennedy ve ark., 2000).

4.2.2.4. Fenol bileşiklerinin olgunluk durumları

Üzümlerdeki fenol bileşiklerinin olgunluk durumlarına ilişkin analiz sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Denizli bölgesinin Boğazkere üzümünde yapılan olgunluk analizlerinde toplam fenol bileşikleri indisi (A280) 45.2-46.1, toplam antosiyanin miktarı 1336.1-1764.1 mg/l, çözünebilir antosiyanin miktarı 583.6-759.5 mg/l, hücresel olgunluk indisi 56.3-56.9, kabuğun tanen bileşimi indisi 23.4-30.4, çekirdeğin tanen bileşimi indisi 15.4-21.8 ve çekirdek taneninin olgunluk oranı 33.5-48.2 olarak hesaplanmıştır. Elazığ bölgesinin Boğazkere üzümünde ise bu değerler sırasıyla 43.1-53.6, 886.0-1100.0 mg/l, 411.3-546.0 mg/l, 50.3-52.6, 15.9-16.1, 26.7-38.1 ve 61.8-62.6’dır. Çizelge 4.17’de de görüldüğü gibi her iki yılda Denizli bölgesi Boğazkere üzümünün toplam antosiyanin, çözünebilir antosiyanin miktarları ve hücresel olgunluk indisleri Elazığ bölgesi üzümününkinden daha yüksektir ve olgunluğa ilişkin bu değerler bölgelere ve yıllara göre, istatistiksel olarak önemli farklılık göstermektedir.

Çizelge 4.17. Boğazkere üzümlerinde fenol bileşikleri ve olgunluk durumları

Boğazkere	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi		F.		
	2005 yılı	2006 yılı	2005 yılı	2006 yılı	Bölge	Yıl	BölgexYıl
Toplam fenol bileşikleri indisi(A280)	45.2±0.0	46.1±0.64	43.1±0.11	53.6±0.24	**	**	**
Toplam antosiyanin (ApH ₁) (mg/l)	1336.1±1.27	1764.1±9.44	886.0±4.95	1100.0±2.47	**	**	**
Çözünebilir antosiyanin (ApH _{3,2}) (mg/l)	583.6±3.68	759.5±7.42	411.3±0.0	546.3±12.37	**	**	**
Hücrel olgunluk indisi (% EA)	56.3±0.28	56.9±0.40	52.6±0.27	50.3±1.39	*	**	**
Kabuğun tanen bileşimi indisi (dpell)	23.4±0.14	30.4±0.30	16.1±0.00	15.9±0.49	**	**	**
Kabuk taneninin olgunluğu (% dpell)	51.6±0.28	66.5±1.24	38.2±0.13	33.0±1.12	**	**	**
Çekirdeğin tanen bileşimi indisi (dtpep)	21.8±0.14	15.4±0.22	26.7±0.15	38.1±0.28	***	**	**
Çekirdek taneninin olgunluğu (% Mp)	48.2±0.32	33.5±0.18	61.8±0.13	62.63±0.20	**	**	**

F: Aynı sırada gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * p<0.05, **p<0.01.

4.2.3. Kalecik karası üzümleri**4.2.3.1. Örneklerin alındığı bağların toprak yapısı ve bölgelerin iklim özellikleri**

Kalecik karası üzümlerinin yetiştirildiği bağların toprak yapılarına ait analiz sonuçları Çizelge 4.18’de verilmiştir. Görüldüğü gibi Ankara ve Nevşehir’deki bağlar arasında, toprak özellikleri ve bileşimleri bakımından, önemli ($p<0.05$) farklılıklar vardır.

Çizelge 4.18. Kalecik karası üzümlerinin yetiştirildiği bağların toprak yapıları

	Ankara bölgesi	Nevşehir Bölgesi	F
Tekstür			
-Kil (%)	40.76±2.45	14.10±1.4	*
-Silt (%)	34.24±2.81	18.75±1.09	*
-Kum (%)	25.01±2.97	66.47±4.85	*
-Bünye	Killi	Kumlu-tınlı	-
pH (1:2,5)	7.77±0.12	7.82±0.08	öd
Tuz (%)	0.28±0.07	0.23±0.07	*
P ₂ O ₅ (kg/da)	4.93±0.99	5.98±0.66	*
K ₂ O (kg/da)	103.34±7.26	96.09±6.04	*
Organik Madde (%)	1.32±0.10	1.26±0.42	*
Zn	0.19±0.11	0.44±0.28	*
Fe	0.25±0.05	0.44±0.97	*

F: Bölgeler arasında t-testi sonuçlarına göre toprak yapıları bakımından önemli fark vardır: * $p<0.05$, öd. önemli değil.

Kalecik karası üzümlerinin yetiştirildiği Ankara ve Nevşehir bölgelerinin iklim özellikleri Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Kalecik karası üzümlerinin yetiştirildiği bölgelere ait iklim özellikleri

	Ankara			Nevşehir		
	Uz.yıl. ort.	2005	2006	Uz. yıl ort.	2005	2006
Ortalama sıcaklık(°C)	11.8	10.6	10.4	10.5	11.4	11.2
Toplam sıcaklık (°C)	4304	3804	3744	3813	4095	4032
EST* (derece-gün)	1564	1513	1637	1492	1527	1567
Toplam yağış miktarı (mm)	406	457	329	386	327	310
Güneşlenme süresi (saat)	2481	2373	2277	2562	2445	2601

*: Etkili sıcaklık toplamı

4.2.3.2. Üzümlerin genel bileşimi

Kalecik karası üzümlerinin genel bileşimleri Çizelge 4.20.’de verilmiştir. Çizelge 4.20’de görüldüğü gibi, öksele dereceleri, yıllara bağlı olarak, Ankara bölgesi üzümlerinde 105-112° ve Nevşehir bölgesi üzümlerinde 107-115° arasında ve toplam asit miktarları sırasıyla 6.66-6.71g/l ve 6.37-6.98 g/l’dir.

Öksele değerinin asitliğe bölünmesiyle elde edilen olgunlaşma katsayısı Ankara bölgesi üzümlerinde 15.65-16.81 ve Nevşehir bölgesi üzümlerinde 15.33-18.05 arasında değişmiştir. Kırmızı şaraba işlenecek üzümlerde öksele derecesinin 88-102° arasında (20.5-23.5 Brix) ve asit miktarının, tartarik asit cinsinden, 6.5-7.5 g/l arasında olduğu ve bu değerlere bağlı olarak olgunluk katsayısının 11.7 ile 15.7 arasında değiştiği bildirilmiştir (Canbaş ve ark., 2001a).

Çizelge 4.20. Kalecik karası üzümlerinin genel bileşimi

Kalecik karası	Ankara Bölgesi		Nevşehir Bölgesi		F		
	2005	2006	2005	2006	Bölge	Yıl	BölgexYıl
Bağbozumu tarihi	10/10/05	14/09/06	9/10/05	14/09/06			
Öksele derecesi	112	105	115	107	**	**	**
pH	3.30	3.88	3.50	3.85	**	**	**
Olgunluk katsayısı	16.81	15.65	18.05	15.33	**	**	**
<i>Organik asitler (g/l)</i>							
Sitrik asit	0.03±0.00	0.03±0.00	0.05±0.00	0.06±0.00	*	öd	öd
Tartarik asit	3.93±0.07	3.80±0.04	3.59±0.08	3.71±0.02	**	öd	**
Malik asit	1.83±0.06	1.93±0.09	1.71±0.02	2.08±0.01	öd	**	**
Suksinik asit	0.54±0.01	0.59±0.01	0.68±0.01	0.75±0.02	**	öd	öd
Fumarik asit	0.33±0.01	0.35±0.02	0.34±0.01	0.38±0.00	öd	*	**
Toplam	6.66	6.71	6.37	6.98	öd	*	**
<i>Şekerler (g/l)</i>							
Glikoz	118.08±0.12	113.52±0.70	123.22±1.12	115.33±0.72	*	**	öd
Fruktoz	130.11±1.02	124.38±0.28	134.16±1.66	126.12±0.49	*	**	öd
Toplam	248.19±1.14	237.90±0.99	257.38±2.78	241.45±1.20	*	**	**
Glikoz/Fruktoz	0.91	0.91	0.92	0.91	öd	öd	öd

F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * p<0.05, **p<0.01, öd önemli değil.

Üzümlerde, sitrik, tartarik, malik, süksinik ve fumarik asitler olmak üzere toplam 5 adet organik asit belirlenmiştir. Bunlardan tartarik ve malik asitler miktar olarak en fazla bulunanlardır. Ankara bölgesi üzümlerinde, yıllara bağlı olarak, tartarik ve malik asit miktarları sırasıyla 3.80-3.93g/l ve 1.83-1.93 g/l arasında değişmiştir. Nevşehir bölgesi üzümlerinde ise bu asitlerin miktarları sırasıyla 3.59-3.71g/l ve 1.71-2.08 g/l'dir. Üzümlerdeki organik asitlerin miktarı üzümlerin olgunluk durumunun belirlenmesinde önemli olduğu gibi, elde edilecek şarapların tadı ve dayanıklılığı ve olası hilelerin belirlenmesi bakımından da önemlidir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000a). Mato ve ark. (2007) üzümlerdeki tartarik asit miktarının 2.3-3.55g/l ve malik asit miktarının ise 2.3-2.5g/l arasında değiştiğini belirlemiştir.

Çizelge 4.20'de görüldüğü gibi üzümlerde glikoz ve fruktoz olmak üzere 2 adet şeker belirlenmiştir. Ankara bölgesi üzümlerinde yıllara bağlı olarak glikoz ve fruktozun miktarları sırasıyla 113.52-118.08g/l ve 124.11-124.38 g/l arasında ve Nevşehir bölgesi üzümlerinde sırasıyla 115.33-123.22g/l ve 126.12-134.16 g/l arasında değişmiştir. Glikoz/Fruktoz oranları Ankara bölgesi üzümlerinde 0.91 ve Nevşehir bölgesi üzümlerinde 0.91-0.92'dir.

4.2.3.3. Üzümlerin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri miktarları

4.2.3.3.(1). Antosiyaninler

2005 ve 2006 yıllarında, Kalecik karası üzümlerinin olgunlaşması sırasında antosiyaninlerde meydana gelen değişimler Çizelge 4.21-4.22.'de ve Şekil 4.23 ve 4.24'de görülmektedir.

Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin kabuklarındaki toplam antosiyanin miktarı olgunluğa bağlı olarak 2005 yılında 5.84-73.02 mg/100g ve 2006 yılında 5.78-85.64 mg/100g arasında değişmiştir. Nevşehir bölgesi Kalecik karası

üzümlerinde ise 2005 yılında, 4.65-61.26 mg/100g ve 2006 yılında 6.64-76.47 mg/100g olarak bulunmuştur (Şekil 4.23-4.24).

Çizelge 4.21. Ankara bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümlerinin değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)

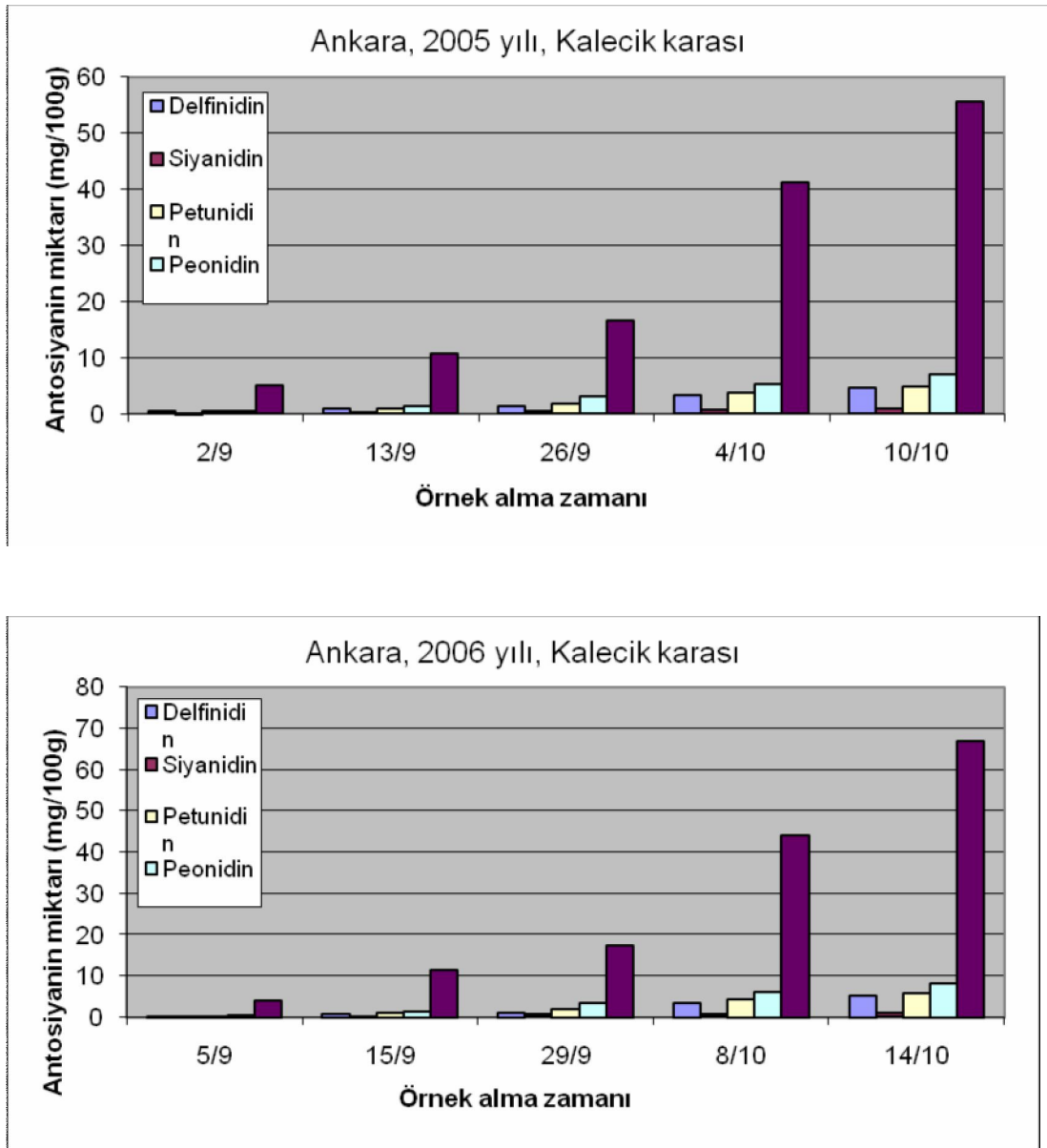
Bileşikler (Kalecik karası)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	2/9	13/9	26/9	4/10	10/10*	5/9	15/9	29/9	8/10	14/10*
Delfinidin-3-glikozit	0.44	0.59	1.04	2.28	3.09	0.34	0.69	1.04	2.28	3.71
Siyanidin-3-glikozit	0.06	0.16	0.43	0.6	0.82	0.07	0.19	0.5	0.72	0.98
Petunidin-3-glikozit	0.24	0.65	1.27	2.51	3.39	0.29	0.78	1.46	3.0	4.07
Peonidin-3-glikozit	0.32	0.87	2.15	3.33	4.51	0.38	1.04	2.46	3.98	5.41
Malvidin-3-glikozit	2.87	6.53	11.23	25.09	33.96	2.4	6.53	11.23	25.09	40.77
Delfinidin-3-glikozit-asetat	0.04	0.11	0.13	0.42	0.57	0.05	0.13	0.15	0.5	0.69
Siyanidin-3-glikozit-asetat	0	0.02	0.05	0.07	0.09	0.0	0.02	0.05	0.08	0.11
Petunidin-3-glikozit-asetat	0.03	0.09	0.17	0.35	0.48	0.04	0.11	0.19	0.42	0.57
Peonidin-3-glikozit-asetat	0.05	0.15	0.34	0.57	0.78	0.07	0.18	0.39	0.69	0.93
Malvidin-3-glikozit-asetat	0.63	1.71	2.37	6.56	8.88	0.75	2.04	2.68	7.84	10.66
Delfinidin-3-glikozit-p-kumarat	0.06	0.16	0.11	0.63	0.85	0.07	0.2	0.12	0.75	1.02
Petunidin-3-glikozit-p-kumarat	0.07	0.2	0.27	0.75	1.02	0.09	0.23	0.31	0.9	1.22
Peonidin-3-glikozit-p-kumarat	0.12	0.33	0.64	1.26	1.71	0.14	0.39	0.74	1.51	2.05
Malvidin-3-glikozit-p-kumarat	0.91	2.47	3.03	9.51	12.87	1.09	2.96	3.47	11.36	13.45
TOPLAM	5.84	14.04	23.23	53.93	73.02	5.78	15.49	24.79	59.12	85.64

* Bağbozumu tarihi

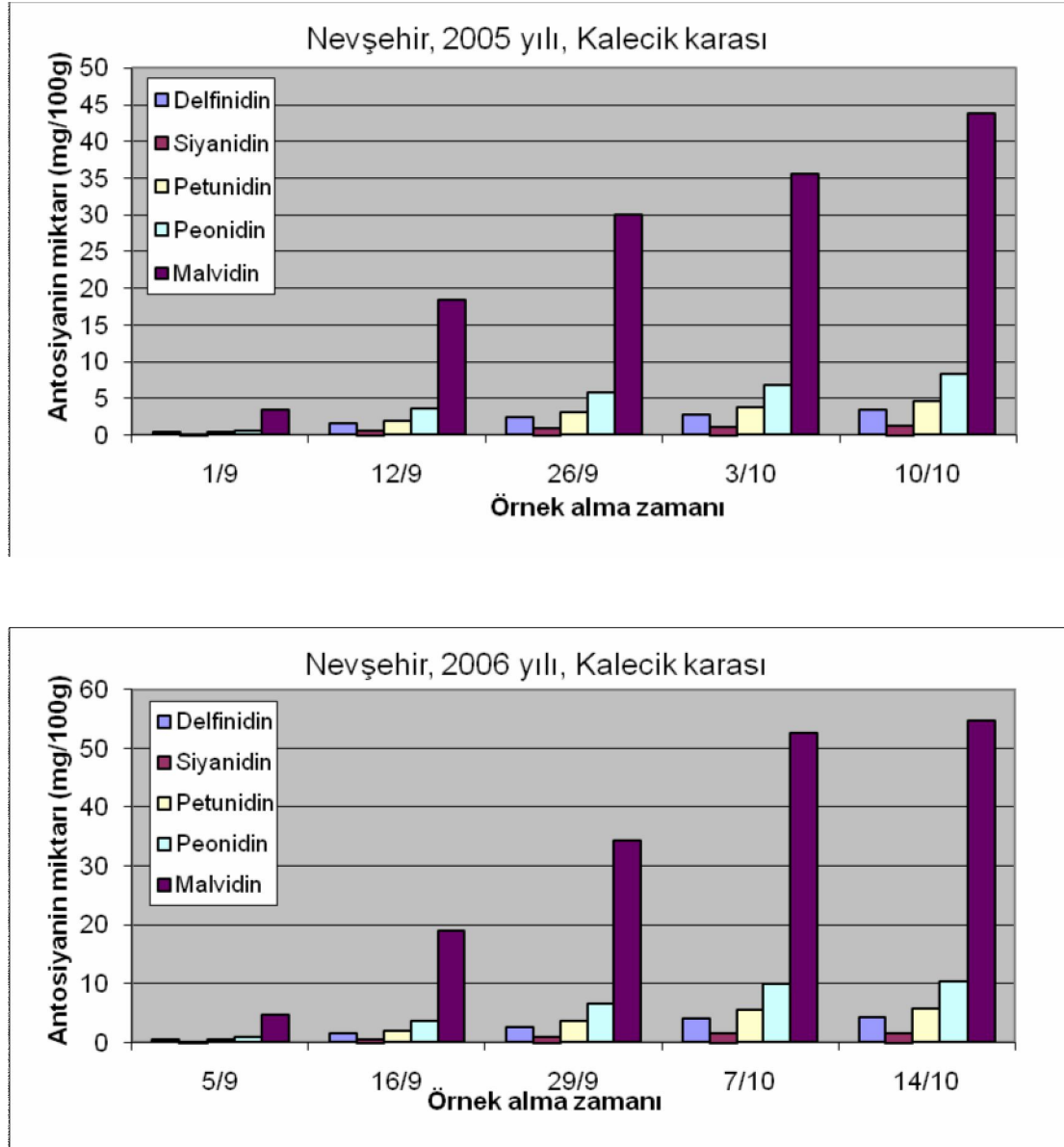
Çizelge 4.22. Nevşehir bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümlerinin, değişik olgunluk aşamalarında, antosiyanin miktarları (mg/100g)

Bileşikler (Kalecik karası)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	1/9	12/9	26/9	3/10	10/10*	5/9	16/9	29/9	7/10	14/10*
Delfinidin-3-glikozit	0.25	1.28	1.87	2.22	2.73	0.34	1.18	2.13	3.29	3.41
Siyanidin-3-glikozit	0.09	0.48	0.78	0.93	1.15	0.12	0.49	0.89	1.38	1.43
Petunidin-3-glikozit	0.27	1.4	2.29	2.73	3.36	0.36	1.45	2.62	4.04	4.19
Peonidin-3-glikozit	0.45	2.37	3.87	4.61	5.68	0.61	2.45	4.43	6.82	7.09
Malvidin-3-glikozit	2.21	12.38	20.21	24.07	29.65	3.19	12.8	23.16	35.63	37.01
Delfinidin-3-glikozit-asetat	0.03	0.15	0.24	0.29	0.35	0.04	0.15	0.27	0.42	0.44
Siyanidin-3-glikozit-asetat	0	0.05	0.08	0.1	0.12	0.01	0.05	0.09	0.14	0.15
Petunidin-3-glikozit-asetat	0	0.18	0.3	0.36	0.44	0.05	0.19	0.34	0.53	0.55
Peonidin-3-glikozit-asetat	0	0.38	0.62	0.73	0.9	0.1	0.39	0.7	1.08	1.12
Malvidin-3-glikozit-asetat	0.49	2.59	4.27	5.05	6.2	0.67	2.67	4.82	7.48	7.75
Delfinidin-3-glikozit-p-kumarat	0.02	0.12	0.2	0.23	0.28	0.03	0.12	0.21	0.34	0.35
Petunidin-3-glikozit-p-kumarat	0.06	0.3	0.48	0.57	0.71	0.08	0.31	0.55	0.85	0.88
Peonidin-3-glikozit-p-kumarat	0.14	0.71	1.16	1.38	1.7	0.18	0.73	1.32	2.04	2.12
Malvidin-3-glikozit-p-kumarat	0.64	3.34	5.45	6.49	7.99	0.86	3.45	6.24	9.6	9.98
TOPLAM	4.65	25.73	41.82	49.76	61.26	6.64	26.43	47.77	73.64	76.47

* Bağbozumu tarihi



Şekil 4.23. Ankara bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümünün değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)



Şekil 4.24. Nevşehir bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümünün değişik olgunluk aşamalarında antosiyanin miktarları (mg/100g)

Çizelgelerde görüldüğü gibi her iki yılda da Ankara bölgesi Kalecik karası üzümündeki toplam antosiyanin miktarı, Nevşehir bölgesi üzümüne göre daha yüksektir. Bölgelerin toprak yapıları ve iklim özellikleri karşılaştırıldığında, Ankara bölgesi üzümünün alındığı bağdaki toprağın potasyum bakımından daha zengin

olduğu ve bu bölgedeki toplam güneşlenme süresinin daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir.

Mazza ve ark. (1999) Cabernet franc üzümünde toplam antosiyanin miktarının olgunluğa bağlı olarak 53.0-82.6 mg/100g, Merlot üzümünde 70.8-113.7 mg/100g ve Pinot noir üzümünde 48.3-79.4 mg/100g arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Ribéreau-Gayon (1971), 200 tanedeki antosiyanin miktarının, olgunlaşma sırasında, Cabernet sauvignon çeşitinde 20mg'dan 310 mg'a ve Merlot çeşitinde 50g'dan 300mg'a arttığını bildirmiştir. Bison (1980), olgunlaşma sırasında, 100g tanedeki antosiyanin miktarının, Pinot noir çeşitinde 2mg'dan 34mg'a ve Gamay çeşitinde 2mg'dan 60mg'a kadar arttığını belirlemiştir. Köseoğlu ve Gümüş (1987) Kalecik karası çeşitinde antosiyanin miktarını 78 mg/100g olarak saptamışlardır. Galet (1993), 23 farklı üzüm çeşitinde antosiyanin miktarının 4.2 ile 489.3mg/100 g arasında değiştiğini ve çeşitler arasında Alicante bouschet (tenturier)'nin en fazla antosiyanin içeren çeşit olduğunu bildirmiştir.

Çizelge 4.21 ve 4.22'de görüldüğü gibi Kalecik karası üzümünde, 5 adet monoglikozit, 5 adet asetil ve 4 adet kumaril yapısında olmak üzere toplam 14 adet antosiyanin belirlenmiştir. Bunlar arasında miktarı en fazla olan malvidin-3-glikozittir. Ankara bölgesi Kalecik karası üzümünde malvidin-3-glikozitin miktarı, olgunluğa bağlı olarak, 2005 yılında 2.87-33.96 mg/100g arasında ve 2006 yılında 2.4-40.77 mg/100g arasında değişmiştir. Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümünde ise malvidin-3-glikozit, 2005 yılında 2.21-29.65 mg/100g ve 2006 yılında 3.19-37.01 mg/100g olarak bulunmuştur. Malvidin-3-glikozit, Ankara bölgesi Kalecik karası üzümünün tam olgunluk aşamasında, toplam antosiyaninlerin % 46.51-47.61'sini ve Nevşehir bölgesi üzümünde ise % 48.40-48.42'sini oluşturmuştur. Bu bileşiğin toplam antosiyanin içerisindeki oranının, bölgelere ve yıllara göre değişmediği dikkati çekmektedir.

Malvidin-3-glikoziti oran olarak, önem sırasına göre, peonidin, petunidin, delfinidin ve siyanidin-3-glikozitler izlemiştir. Kalecik karası üzümündeki antosiyaninlerin dağılımı, Öküzgözü ve Boğazkere üzümüne göre farklılık göstermiştir. Daha önce vurgulandığı gibi, Öküzgözü ve Boğazkere üzümünde

malvidin-3-glikoziti oran olarak sırayla petunidin, delfinidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozit izlemektedir. Kalecik karası üzümleri, antosiyanlerin dağılımı bakımından, Tempranillo, Cabernet franc ve Pinot noir üzümleri ile benzerlik taşımaktadır (Mazza ve ark. 1999).

Ankara bölgesi üzümlerinde tam olgunluk aşamasında petunidin-3-glikozitin oranı toplam antosiyaninlerin % 4.64-4.75'ini ve Nevşehir bölgesi üzümlerinde %5.48-5.49'unu oluşturmaktadır. Peonidin-3-glikozitin olgunluk anındaki oranı Ankara bölgesi üzümlerinde % 6.18-6.32 ve Nevşehir bölgesi üzümlerinde % 9.26-9.27 arasındadır.

Delfinidin-3-glikozit oranı Ankara bölgesi üzümlerinde % 4.23-4.33 ve Nevşehir bölgesi üzümlerinde %4.45-4.46 arasında değişmiştir. Her iki bölge ve yılda da üzümlerde, olgunlaşmaya bağlı olarak, delfinidin-3-glikozitin miktarı azalmıştır. Buna benzer gelişmeler çeşitli araştırmalarda da belirlenmiştir (Boss ve ark. 1996; Ryan ve Revilla, 2003). Mazza ve ark. (1999) tam olgunluk anında, Cabernet franc üzümlerinde, yıllara göre, delfinidin-3-glikozitin %12.8-15.1, siyanidin-3-glikozitin %3.7-7.0, petunidin-3-glikozitin %9.5-9.6, peonidin-3-glikozitin % 10.7-13.8 ve malvidin-3-glikozitin %24.5-32.1 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Aynı araştırmacılar, bu bileşiklerin Merlot üzümlerinde %19-26, %6.5-9.1, %12.1-13.0, %7.7-8.8 ve %21-27.3 arasında ve Pinot noir üzümlerinde %10.4-14.5, %3.3-3.5, %11.4-14.4, %15.7-24.3 ve %50.4-52.1 arasında değiştiğini açıklamışlardır. Görüldüğü gibi, bu bileşiklerin oranları yıllara göre değişmektedir.

4.2.3.3.(2). Renksiz fenol bileşikleri

2005 ve 2006 yıllarında üzümlerin olgunlaşması sırasında renksiz fenol bileşiklerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.23 ve 4.24'de görülmektedir.

Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin çekirdeklerinde toplam fenol bileşikleri miktarı, olgunluğa bağlı olarak, 2005 yılında 196.10-509.56 mg/100g ve 2006 yılında 159.17-417.31 mg/100g arasında değişmiştir (Çizelge 4.23). Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin çekirdeklerindeki toplam fenol bileşikleri miktarı

ise 2005 yılında 226.58-542.89 mg/100g ve 2006 yılında 184.80-466.37 mg/100g arasındadır (Çizelge 4.24). Görüldüğü gibi her iki yılda da Nevşehir bölgesi üzümlerinin çekirdeklerindeki toplam fenol bileşikleri miktarı, Ankara bölgesi üzümlerinininkinden daha yüksektir. Galet (1993), 23 üzüm çeşiti üzerinde yaptığı çalışmada, çekirdeklerdeki toplam fenol bileşikleri miktarının 282.1-656.4mg/100g arasında değiştiğini bildirmiştir. Kennedy ve ark. (2000) Cabernet sauvignon üzümünün çekirdeklerindeki flavan-3-ol ve prosiyaninlerin olgunluğa bağlı değişimlerini incelemişler ve bu bileşiklerin miktarlarının ve polimerizasyon derecelerinin, olgunlaşmaya paralel olarak, azalma gösterdiğini bildirmişlerdir.

Montealegre ve ark. (2006) üzüm çekirdeklerinde toplam flavan-3-ol miktarının Cencibel üzümünde 330mg/kg, Cabernet sauvignon üzümünde 720mg/kg, Merlot üzümünde 870mg/kg ve Shiraz üzümünde ise 500mg/kg olduğunu belirlemişlerdir.

Çizelge 4.23. Ankara bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümünün, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/100 g)

Bileşikler (Kalecik karası)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	2/9	13/9	26/9	4/10	10/10*	5/9	15/9	29/9	8/10	14/10*
Çekirdek										
Gallik asit	9.93	8.28	6.37	4.90	4.08	8.06	6.71	5.16	3.97	3.31
Protokateşik asit	10.93	9.11	7.01	5.39	4.49	6.04	5.03	3.87	2.98	2.48
B3	18.85	15.71	12.09	9.30	7.75	15.04	12.53	9.64	7.42	6.18
B1	24.80	20.65	15.89	12.22	11.01	24.80	20.65	15.89	12.22	8.79
Kateşin	238.21	193.72	143.64	105.12	85.66	208.42	172.17	123.64	88.52	71.12
B4	26.18	23.48	18.06	13.89	11.58	17.28	15.49	11.92	9.17	7.64
B2	34.98	31.10	23.92	18.40	13.67	34.98	27.43	24.00	18.40	11.09
Epikateşin	145.67	121.39	95.26	69.43	57.86	102.70	97.85	76.54	53.88	48.56
Toplam	509.56	423.44	322.23	238.65	196.10	417.31	357.87	270.66	196.55	159.17
Kabuk										
B3	0.35	0.29	0.22	0.17	0.14	0.32	0.27	0.20	0.16	0.10
B1	7.55	6.02	4.46	3.08	2.12	6.69	5.36	3.69	2.71	1.86
Kateşin	1.39	1.15	0.89	0.68	0.57	1.21	1.00	0.78	0.60	0.49
Epikateşin	0.59	0.49	0.38	0.29	0.24	0.51	0.42	0.33	0.25	0.21
Toplam	9.87	7.95	5.94	4.22	3.07	8.73	7.06	4.99	3.71	2.67

* Bağbozumu tarihi

Çizelge 4.24. Nevşehir bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümlerinin, değişik olgunluk aşamalarında, renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/100 g)

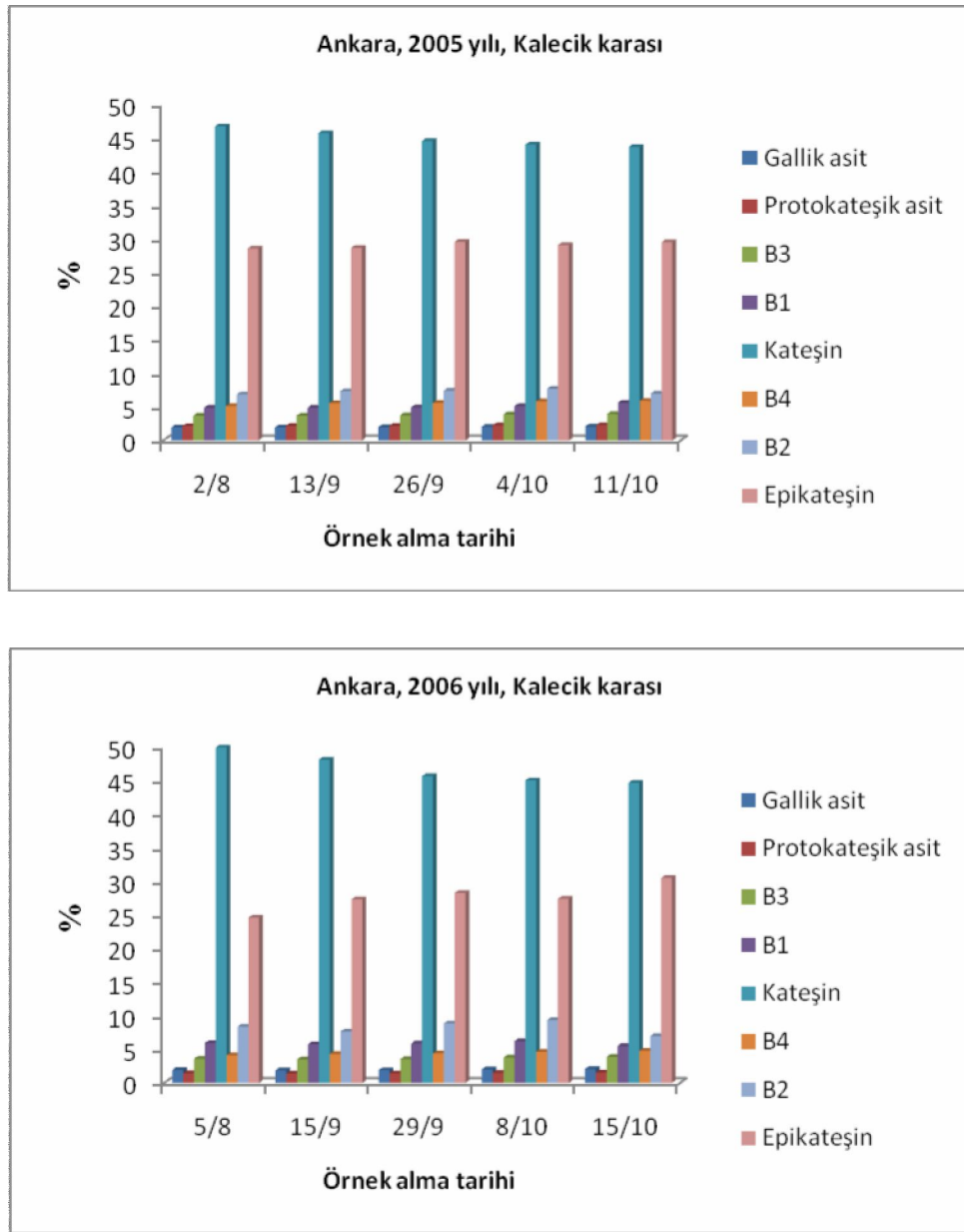
Bileşikler(Kalecik karası)	Örnek alma tarihi (2005 yılı)					Örnek alma tarihi (2006 yılı)				
	1/9	12/9	26/9	3/10	10/10*	5/9	16/9	29/9	7/10	14/10*
Çekirdek										
Gallik asit	8.59	7.16	5.51	4.24	3.53	6.74	5.62	4.32	3.32	2.77
Protokateşik asit	2.54	2.12	1.63	1.25	1.04	5.48	4.56	3.51	2.70	2.25
B3	17.24	14.37	11.05	8.50	7.08	14.07	11.72	9.02	6.94	5.78
B1	29.11	24.26	18.66	14.35	11.96	23.75	19.79	15.23	11.71	9.76
Kateşin	276.54	194.22	146.22	110.56	103.90	236.54	182.12	121.28	98.56	82.91
B4	18.02	15.02	11.55	9.95	8.29	16.77	14.54	10.15	8.11	6.76
B2	45.51	37.92	29.17	22.44	18.70	40.79	33.99	26.15	20.11	16.76
Epikateşin	145.34	126.64	103.21	77.43	72.07	122.24	111.14	98.22	77.43	57.81
Toplam	542.89	421.70	327.00	248.73	226.58	466.37	383.48	287.87	228.89	184.80
Kabuk										
B3	0.50	0.41	0.32	0.24	0.24	0.45	0.37	0.29	0.22	0.19
B1	6.00	4.31	3.32	2.55	2.31	5.06	3.71	2.67	2.06	1.82
Kateşin	1.52	1.26	0.97	0.75	0.64	1.37	1.14	0.88	0.68	0.56
Epikateşin	0.96	0.80	0.67	0.58	0.45	1.05	0.87	0.67	0.52	0.43
Toplam	8.97	6.79	5.28	4.12	3.63	7.93	6.10	4.51	3.48	3.00

* Bağbozumu tarihi

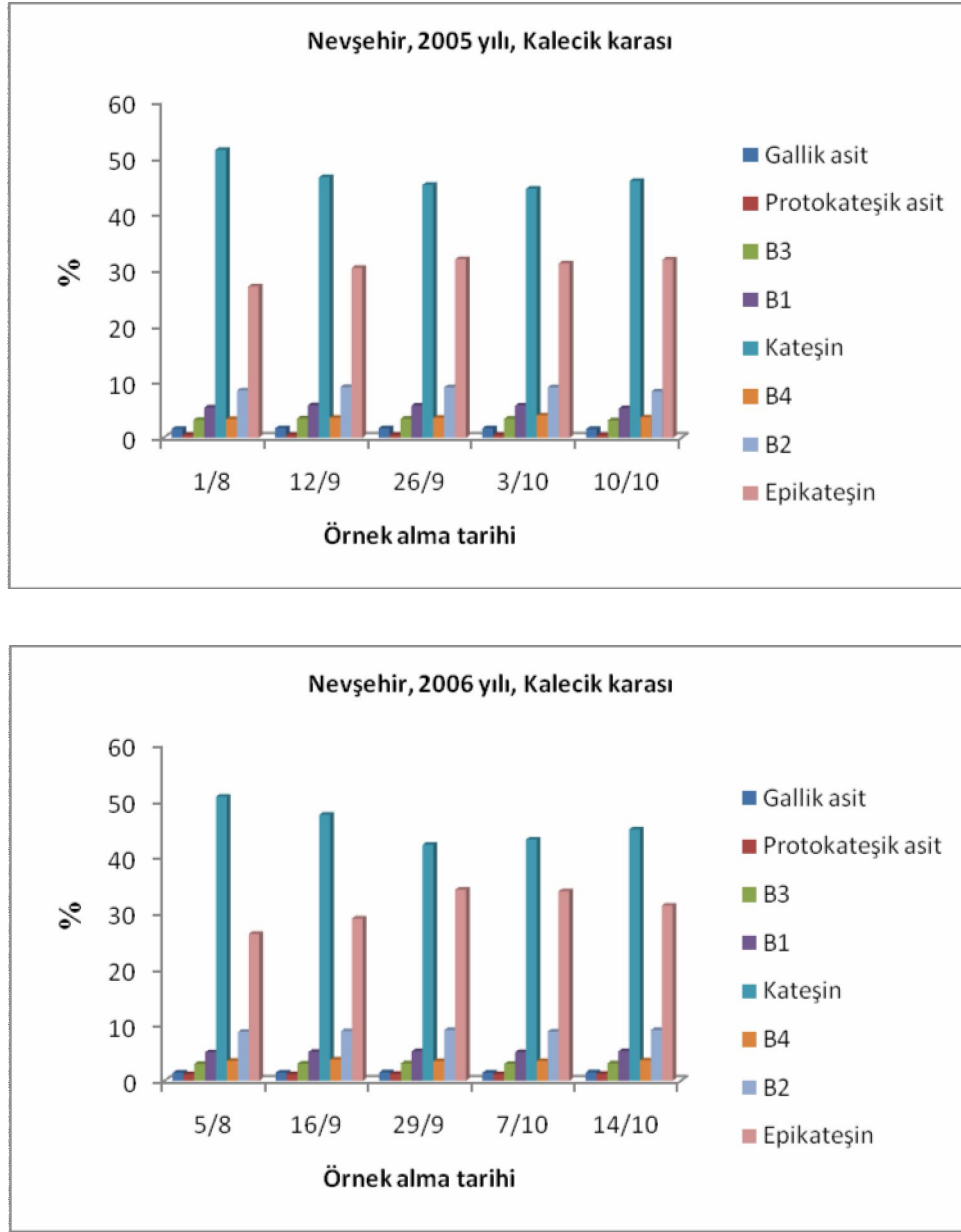
Kalecik karası üzümünün çekirdeklerinde, gallik asit, protokateşik asit, kateşin, epikateşin, B1, B2, B3 ve B4 dimerleri olmak üzere, toplam 8 adet fenol bileşiği belirlenmiştir. Belirtilen bileşikler arasında, miktarı en fazla olanlar, kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B2 dimeri bileşikleridir.

Ankara bölgesi 2005 yılı Kalecik karası üzümünde, olgunluğa bağlı olarak, kateşin miktarı 85.66-238.21 mg/100g, epikateşin miktarı 57.86-145.67 mg/100g ve B2 miktarı 13.67-34.98 mg/100g arasında değişmiştir. Bu bileşiklerin 2006 yılı üzümündeki miktarları ise sırasıyla 71.12-208.42, 48.56-102.70 ve 11.09-34.98 mg/100g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.23). Nevşehir bölgesi 2005 yılı Kalecik karası üzümünde, olgunluğa bağlı olarak, kateşin miktarı 103.90-276.54mg/l, epikateşin miktarı 72.07-145.34 mg/100g ve B2 miktarı 18.70-45.51 mg/100g arasında değişmiştir. Bu bileşiklerin 2006 yılındaki miktarları sırasıyla 82.91-236.54, 57.81-122.24 ve 16.76-40.79 mg/100g arasındadır. Montealegre ve ark. (2006) Cencibel üzümünün çekirdeklerinde kateşini 82 mg/kg, epikateşini 60 mg/kg, B1'i 74 mg/kg, B2'yi 21 mg/kg, B3'ü 43 mg/kg, B4'ü 39 mg/kg ve gallik asiti 7.3 mg/kg, Cabernet sauvignon üzümünde sırasıyla 270, 130, 150, 41, 50, 57 ve 9 mg/kg, Merlot üzümünde 240, 210, 170, 37, 64, 80 ve 9.8 mg/kg ve Shiraz üzümünde 120, 130, 100, 23, 55, 33 ve 6.8 mg/kg olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 4.23 ve 24'de görüldüğü gibi, her iki yılda da, Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümünün çekirdeklerinde belirlenen kateşin, epikateşin ve B2 bileşiklerinin miktarları Ankara bölgesi üzümününinkinden daha yüksektir. Bu bileşiklerden kateşin ve B2'nin toplam fenol bileşikleri içerisindeki oranı, olgunluğa paralel olarak azalırken, epikateşinin oranı artmıştır (Şekil 4.25 ve 4.26). Bu bileşiklerin oranlarında bölgelere ve yıllara göre önemli bir fark belirlenmemiştir.



Şekil 4.25. Ankara bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümlerinin çekirdeğinde renksiz fenol bileşikleri (%)



Şekil 4.26. Nevşehir bölgesi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası üzümünün çekirdeğinde renksiz fenol bileşikleri (%)

Ankara bölgesi Kalecik karası üzümünün kabuklarındaki toplam fenol bileşikleri miktarları 2005 yılında 3.07-9.87 mg/100g ve 2006 yılında 2.67-8.73 mg/100g arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi üzümündeki miktarlar ise yıllara göre sırasıyla 3.63-8.97 mg/100g ve 3.0-7.93 mg/100g arasındadır. Her iki bölge ve yılda

da kabuktaki fenol bileşikleri miktarı, olgunluğa bağlı olarak azalmıştır. Üzüm kabuklarındaki fenol bileşikleri arasında B1 dimerinin baskın olduğu ve bunu miktar olarak önem sırasına göre kateşin ve epikateşinin izlediği belirlenmiştir.

4.2.3.4. Fenol bileşiklerinin olgunluk durumları

Üzümlerdeki fenol bileşiklerinin olgunluk durumlarına ilişkin analiz sonuçları Çizelge 4.25’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, bölge ve yıllara göre fenol bileşiklerinin olgunluk durumları istatistiksel bakımdan önemli farklılık göstermiştir.

Ankara bölgesinin Kalecik karası üzümlerinde yapılan olgunluk analizlerinde toplam fenol bileşikleri indisi 43.1-55.3, toplam antosiyanin miktarı 616.9-753.9 mg/l, çözünebilir antosiyanin miktarı 363.2-428.6 mg/l, hücresel olgunluk indisi 41.1-43.1, kabuğun tanen bileşimi indisi 14.5-17.1, çekirdeğin tanen bileşimi indisi 27.0-29.1 ve çekirdek taneninin olgunluk oranı 61.3-73.8 olarak hesaplanmıştır. Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinde ise bu değerler sırayla 44.7-45.1, 381.5-574.1, 266.9-324.8, 30.1-43.5, 10.7-13.0, 21.6-31.9 ve 71.2-76.1 olarak saptanmıştır. Görüldüğü gibi her iki yılda Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin toplam antosiyanin ve çözünebilir antosiyanin miktarları ve antosiyaninlerin çözünürlük durumlarını gösteren hücresel olgunluk indisi değeri Nevşehir bölgesinden daha yüksektir.

Çizelge 4.25. Kalecik karası üzümlerinde fenol bileşikleri ve olgunluk durumları

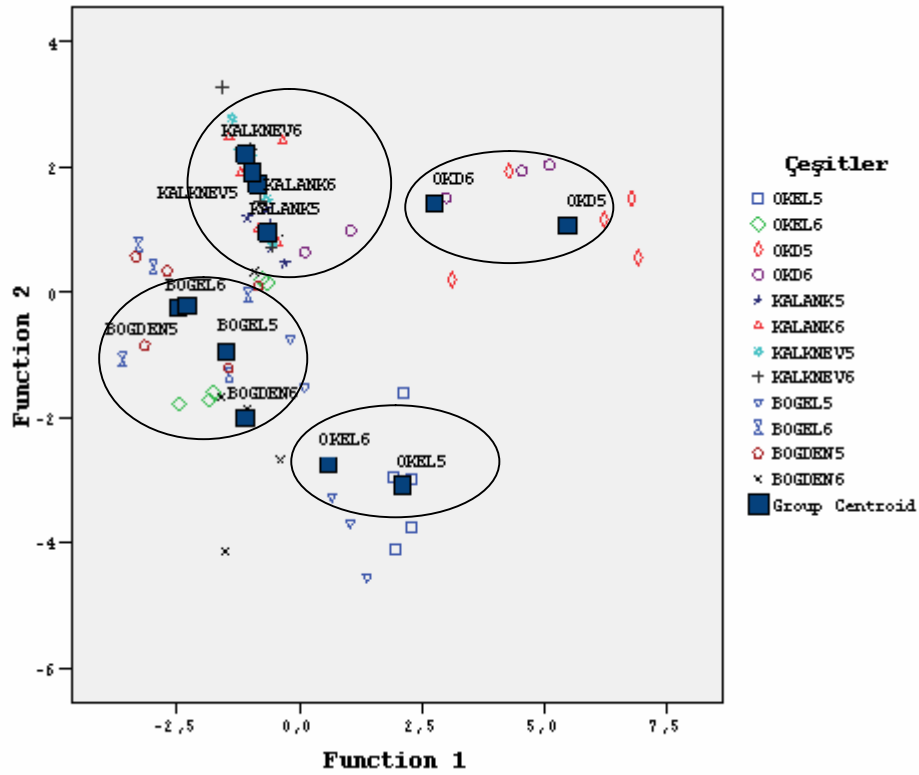
Kalecik karası	Ankara Bölgesi		Nevşehir Bölgesi		F		
	2005 yılı	2006 yılı	2005 yılı	2006 yılı	Bölge	Yıl	BölgexYıl
Toplam fenol bileşikleri indisi (A280)	55.3±0.42	43.1±1.27	44.7±0.71	45.1±0.14	**	**	**
Toplam antosiyanin (ApH ₁) (mg/l)	616.9±3.82	753.9±3.98	381.5±2.47	574.1±3.25	**	**	**
Çözünebilir antosiyanin (ApH _{3.2}) (mg/l)	363.2±3.68	428.6±4.34	266.9±1.24	324.8±3.68	**	**	**
Hücrel olgunluk indisi (% EA)	41.1±0.23	43.1±0.28	30.1±0.13	43.5±0.32	**	**	**
Kabuğun tanen bileşimi indisi (dpell)	14.5±0.14	17.1±0.17	10.7±0.05	13.0±0.15	**	**	**
Kabuk taneninin olgunluğu (% dpell)	26.2±0.25	38.7±1.16	23.2±0.74	28.8±1.04	**	**	**
Çekirdeğin tanen bileşimi indisi (dtpep)	29.1±0.28	27.1 ^c ±0.18	21.6±0.04	31.9±0.16	**	**	**
Çekirdek taneninin olgunluğu (% Mp)	73.8±0.21	61.3±0.64	76.1±0.27	71.2±0.88	**	**	**

F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: **p<0.01.

4.2.4. Çeşitlerin, antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri içerikleri bakımından, kıyaslanması

4.2.4.1. Antosiyanin içerikleri

Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinin antosiyanin içerikleri bakımından kıyaslanması amacıyla diskriminant ve kümeleme (cluster) analizleri yapılmıştır.

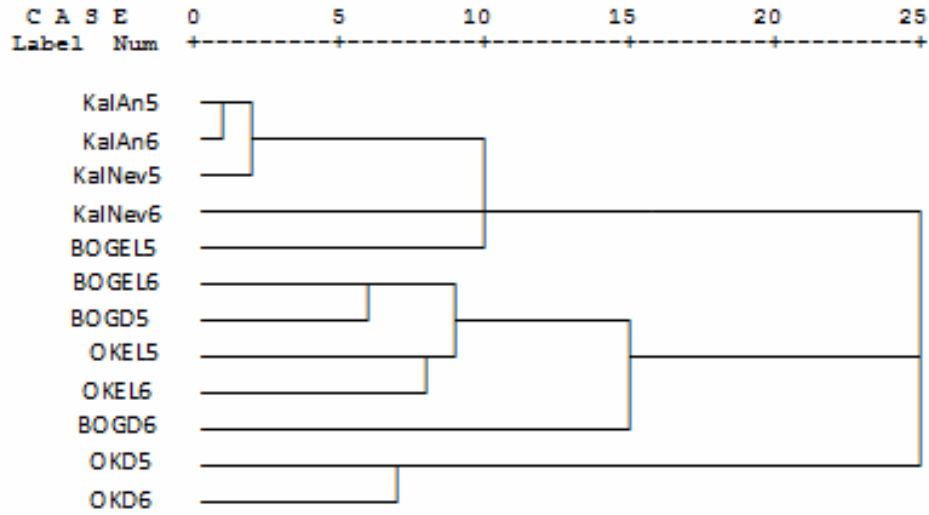


Şekil. 4.27. Diskriminant analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümünde antosiyanin içeriklerine göre oluşan gruplar

Diskriminant analizleri sonucu ortaya çıkan gruplar Şekil 4.27’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümleri antosiyanin içeriklerine göre 4 gruba ayrılmıştır. Bu gruplardan birinde Kalecik karası üzümleri, diğesinde Boğazkere üzümleri toplanmış ve diğere 2 grubu Öküzgözü üzümleri

oluşturmuştur. Bu gruplardan birinde Denizli bölgesi üzümleri ve diğerinde Elazığ bölgesi üzümleri toplanmıştır.

Bu durumda Kalecik karası ve Boğazkere üzümlerinde bölgelere ve yıllara göre bir farklılık görülmezken Öküzgözü üzümlerinde Denizli ve Elazığ bölgeleri arasında belirgin bir farklılık ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.28. Kümeleme analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde antosiyanin içeriklerine göre oluşan kümeler

Kümeleme analizler sonucu ortaya çıkan kümeler Şekil 4.28’de verilmiştir. Görüldüğü gibi birinci kümeyi Kalecik karası üzümleri (Ankara ve Nevşehir bölgesi) oluşturmuş, ikinci kümede Boğazkere (Elazığ ve Denizli bölgesi) ve Öküzgözü (Elazığ bölgesi) üzümleri toplanmış ve üçüncü kümede ise tek başına Denizli bölgesi Öküzgözü üzümleri yer almıştır.

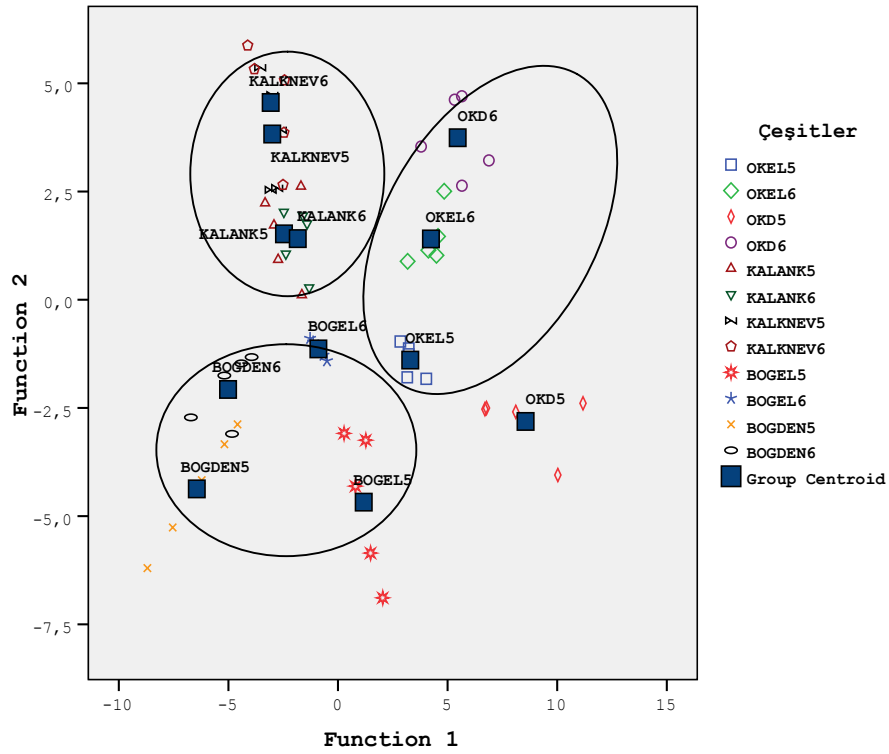
Toplam antosiyanin miktarları bakımından çeşitler arasında bir kıyaslama yapıldığında, ilk sırayı Boğazkere çeşitinin aldığı ve bunu Öküzgözü ve Kalecik karası çeşitlerinin izlediği belirlenmiştir. Bu çeşitlerde miktar olarak en fazla malvidin-3-glikozit ve en az siyanidin-3-glikozit olduğu ve bu bileşiklerin toplam miktarının olgunluğa bağlı olarak arttığı saptanmıştır. Antosiyaninler bakımından, Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinin benzerlik gösterdikleri ve bu çeşitlerde malvidin-3-glikozitin baskın olduğu ve bunu, miktar olarak, önem sırasına göre

petunidin, delfinidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozitin izlediği belirlenmiştir. Kalecik karası üzümlerinde ise malvidin-3-glikoziti, miktar olarak, peonidin, petunidin, delfinidin ve siyanidin-3-glikozitin izlediği saptanmıştır. Antosiyaninlerin % oranları bakımından çeşitler arasındaki farkın önemli ve bölgeler arasındaki farkın önemsiz olduğu saptanmıştır. Toplam antosiyanin miktarları bakımından Denizli bölgesi  k zg z  ve Boğazkere  z mlerinin Elazığ bölgesi  z mlerinden ve Ankara bölgesi Kalecik karası  z mlerinin ise Nevşehir bölgesi  z mlerinden, daha zengin oldukları belirlenmiştir.

4.2.4.2. Renksiz fenol bileşikleri içerikleri

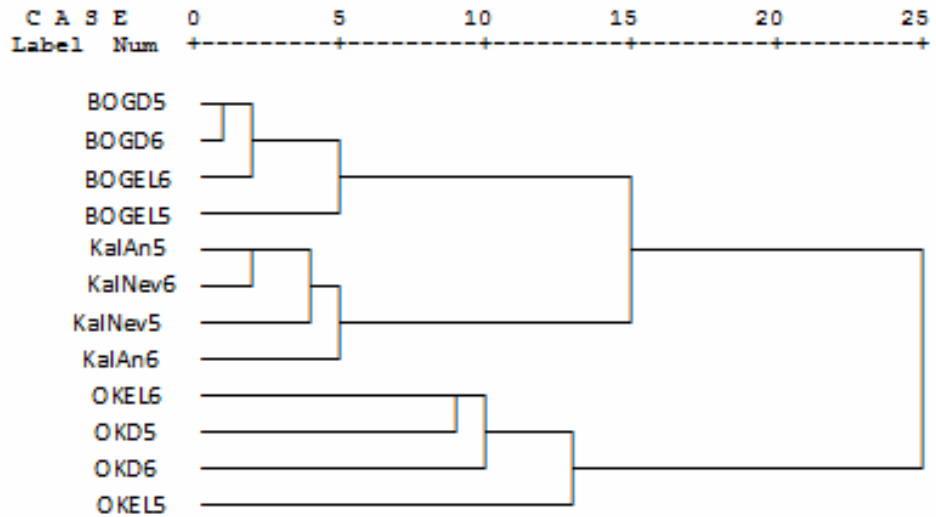
Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası  z mlerinin renksiz fenol bileşikleri içeriklerini kıyaslamak amacıyla diskriminant (şekil 4.29) ve kümeleme analizleri (şekil 4.30) yapılmıştır.

şekil 4.29'de g r ld ğu gibi diskriminant analizleri sonucu Boğazkere ve Kalecik karası  z mleri çeşitlere göre üç gruba ayrılmış ve bölgeler ve yıllar arasında bu bileşikler bakımından bir farklılık olmadığu belirlenmiştir.



Şekil. 4.29. Diskriminant analizler sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde renksiz fenol bileşikleri içeriklerine göre oluşan gruplar

Kümeleme analizlerinde de (Şekil 4.30) aynı sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil. 4.30. Kümeleme analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde renksiz fenol içeriklerine göre oluşan kümeler

Çekirdekdeki renksiz fenol bileşikleri bakımından çeşitler karşılaştırıldığında Öküzgözü çeşitinde kateşin ve Kalecik karası çeşitinde epikateşin oranının yüksek olduğu dikkati çekmiştir. Boğazkere üzümünün çekirdeklerinde, kateşin ve epikateşin miktarları düşük, ancak, prosiyanidin dimerleri (B1, B2, B3 ve B4) yüksektir. Tanenlerde molekül ağırlığı arttıkça burukluk özelliği de arttığından, Boğazkere şaraplarının diğerlerine göre daha buruk olmasında dimerlerin etkili oldukları düşünülmektedir.

4.3. Şarapların Fenol Bileşikleri Profilleri

4.3.1. Öküzgözü şarapları

4.3.1.1. Şarapların genel bileşimi

Çizelge 4.26.'da değişik bölgelerden sağlanan Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların genel bileşimleri verilmiştir.

Çeşitli araştırmalarda Öküzgözü şaraplarında alkol miktarı %10.65 ile 13.92 arasında değiştiği bildirilmiştir (Akman ve ark. 1971; Topaloğlu, 1984; Canbaş ve ark. 2001a). Denemelerde elde edilen Öküzgözü şaraplarının alkol miktarları bu değerlere oldukça yakındır. Şaraplarda alkol miktarının hacim olarak % 8-17 arasında değiştiği, kırmızı şaraplarda bu oranın genellikle % 11-14 arasında olduğu ve şarabın dayanıklılığı açısından alkol oranının % 10'un altına düşmemesi gerektiği bildirilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

Toplam asit miktarı yıllara bağlı olarak Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında 81.6-88.3 me/l ve Elazığ Bölgesi şaraplarında 77.8-87.5me/l arasında değişmiştir. Asitlik şarabın tat ve dayanıklılığı üzerinde etkilidir. Ayrıca şaraba tazelik kazandırır ve renk tonu üzerinde etkili olur (Navarre, 1988). Sek şaraplarda asit miktarı tartarik asit cinsinden 4.5 g/l ile 9 g/l arasında değişmekle birlikte en uygun asit miktarı 6-7 g/l civarındadır (Ough ve Amerine, 1988). Canbaş ve ark. (2001b), Öküzgözü

şaraplarında alkol miktarının %10.2-11.5 (ortalama %11.2), pH'nın 3.0-3.3 (pH 3.2) ve asitliğin 4.8-6.7 g/l (ortalama 6.1 g/l) arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.26. Öküzgözü şaraplarının genel bileşimi

Analizler	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi	
	2005	2006	2005	2006
Yoğunluk (20/20°C)	0.9918	0.9907	0.9915	0.9916
Alkol (% h/h)	12.1	12.7	11.5	12.5
Toplam asit (me/l)	88.3	81.6	77.8	87.5
pH	3.04	3.16	3.20	3.11
Tanen (g/l)	2.78	2.89	2.09	2.81
Uçar asit (g/l)*	0.24	0.22	0.26	0.26
HCl indisi	38.4	37.9	35.6	35.7
Jelatin indisi	54.62	52.11	50.33	58.22
İndirgen şeker (g/l)	1.7	2.1	1.6	2.2
Serbest SO ₂ (mg/l)	13.2	16.5	15.1	17.3
Bağlı SO ₂ (mg/l)	92.4	90.1	88.7	89.6
Kurumadde (g/l)	20.6	22.6	20.2	22.9
Kül (g/l)	2.0	2.2	1.9	2.1

* Asetik asit cinsinden

Şaraplarda fenol bileşiklerinin %90'nını oluşturan tanenler tattaki burukluktan sorumludur. Genellikle tanen miktarına bağlı olarak burukluk da arttığından bu miktarın şarap tipine göre belli düzeylerde tutulması kalite yönünden büyük önem taşır (Canbaş ve ark., 2001b). Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında tanen miktarı 2.78-2.89 g/l ve Elazığ bölgesi şaraplarında 2.09-2.81g/l arasındadır. Canbaş, (1971) ve Ribéreau-Gayon ve ark., (1976) tanen miktarının başta cibre fermentasyonu süresi olmak üzere çeşitli faktörlerin etkisi altında olduğunu ve bu faktörleri dikkate alarak tanen miktarını belli düzeylerde tutmanın mümkün olduğunu bildirmişlerdir. Canbaş (1983) kırmızı şaraplardaki tanen miktarının üzüm çeşitine ve şarap yapım tekniğine

bağlı olarak 1.5-5 g/l arasında değiştiğini bildirmiştir. Ribéreau-Gayon ve Glories (1986) farklı cibre fermantasyonu süresi uygulanan Cabernet sauvignon şaraplarında tanen miktarının 1.8-4.3 g/l arasında değiştiğini saptamışlardır. Canbaş ve ark.(2001b), Öküzgözü şaraplarının tanen miktarının ortalama 2.2 g/l dolayında olduğunu bildirmişlerdir.

HCl indisi şaraplarda bulunan tanenin polimerizasyon derecesi hakkında bilgi vermektedir. HCl indisi 5 ile 40 arasında değişmekte ve polimer yapıdaki tanen miktarı yüksek olan şaraplarda 25'in üzerine çıkmaktadır (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). Denizli bölgesi şaraplarında HCl indisi yıllara bağlı olarak 37.9-38.4 ve Elazığ bölgesi şaraplarında 35.6-35.7 arasında değişmiştir. Elde edilen sonuçlar, Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarındaki polimer yapılı tanen miktarının Elazığ bölgesi şaraplarındakinden daha yüksek olduğunu göstermektedir.

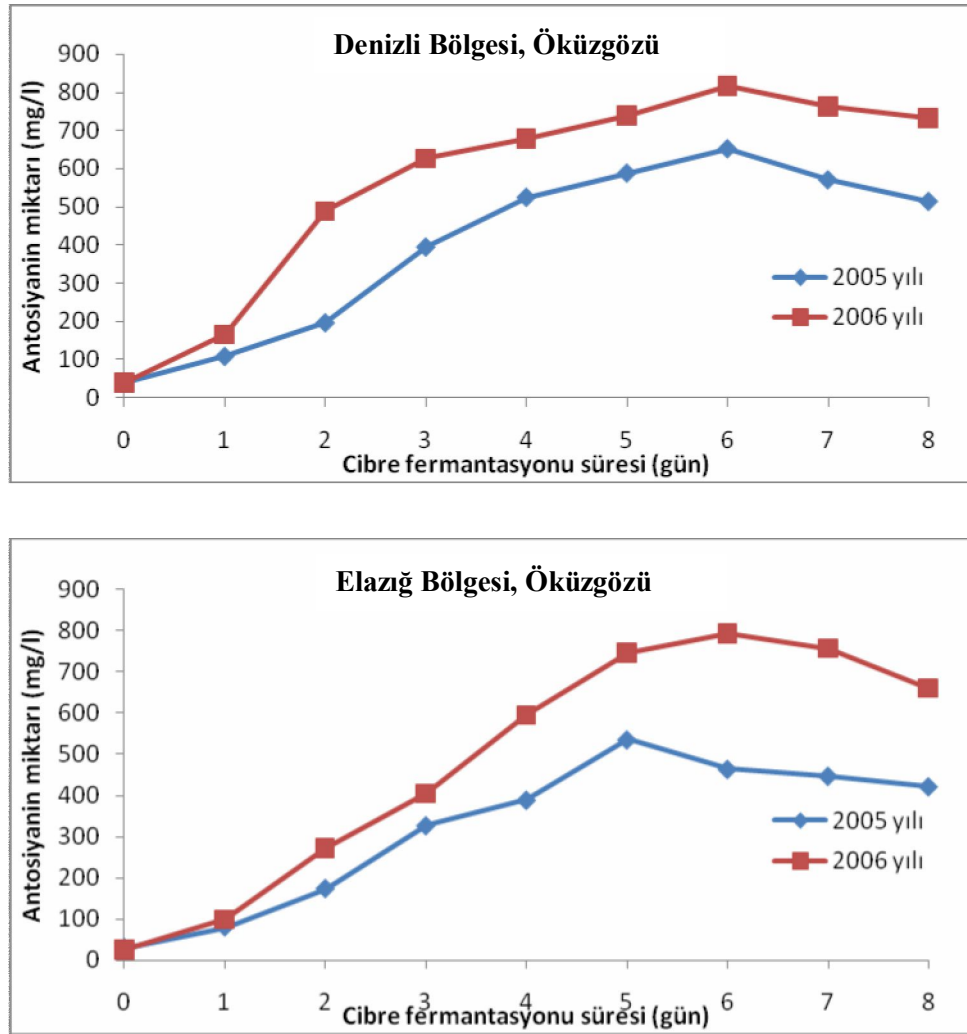
Jelatin indisi tanenin, protein ile reaksiyon kabiliyeti hakkında bilgi vermektedir. Jelatin indisi üzüm çeşidine ve şarap yapım tekniğine bağlı olarak 25 ile 80 arasında değişmektedir. Bu değer 40'ın altında olması tanenin protein ile reaksiyon kabiliyetinin düşük ve 60'ın üzerinde olması ise tanenin protein ile reaksiyon kabiliyetinin yüksek olduğunu ifade etmektedir (Ribéreau-Gayon ve ark., 2000b). Denizli bölgesi şaraplarında jelatin indisi yıllara bağlı olarak 52.11-54.62 ve Elazığ bölgesi şaraplarında 50.33-58.22 arasında değişmiştir.

Kuru madde miktarları Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında 20.6-22.6 g/l ve Elazığ bölgesi şaraplarında 20.2-22.9 g/l arasında değişmiştir. Navarre (1988) sek şaraplarda kuru madde miktarının 17-30g/l arasında değiştiğini ve 15 g/l'den az olmaması gerektiğini bildirmişlerdir. Canbaş ve ark. (2001a) Öküzgözü şaraplarında indirgen şeker miktarının 0.8-1.7 g/l (ortalama 1.4 g/l) ve kurumadde miktarının 19.7-25.8 g/l (ortalama 23.4 g/l) arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

4.3.1.2. Cibre fermentasyonunun fenol bileşikleri üzerine etkisi

4.3.1.2.(1). Antosiyaninler üzerine etkisi

Üzümlerdeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermentasyonu süresinin etkisi Çizelge 4.27-4.30'da görülmektedir.



Şekil 4.31. Öküzgözü üzümlerindeki antosiyaninler üzerine cibre fermentasyonunun etkisi

Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında antosiyanin miktarı her iki yılda da cibre fermentasyonunun 6. gününe kadar artmış ve sonraki günlerde azalmıştır.

Elazığ Bölgesi Öküzgözü şaraplarında ise antosiyanin miktarı 2005 yılında 5. ve 2006 yılında 6. günde en yüksek değere ulaşmıştır (Şekil 4.31). Kontek ve ark. (1998), Cabernet sauvignon ve Merlot üzümleri üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada, antosiyaninlerin 2-5 günlük cibre fermantasyonu sonunda maksimuma ulaştığını, sürenin uzamasıyla bu bileşiklerin miktarının azaldığını, fakat toplam fenol bileşikleri miktarının cibre fermantasyonu süresince arttığını bildirmişlerdir. Canbaş ve ark. (2000), cibre fermantasyonu süresinin kullanılan üzüm çeşitine bağlı olarak değiştiğini ve Öküzgözü üzümleri için için 6 günlük sürenin uygun olacağını bildirmişlerdir. Sims ve Bates (1994) *Vitis vinifera* üzümlerinde antosiyanin miktarının cibre fermantasyonunun 3 ile 6. günleri arasında, en yüksek düzeye ulaştığını bildirmişlerdir.

Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermantasyonu sırasında antosiyanin miktarı, 2005 yılında 38.85 mg/l'den 652.7 mg/l'ye ulaşmış (Çizelge 4.27) ve 2006 yılında ise 817.28 mg/l'e kadar çıkmıştır (Çizelge 4.28). Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermantasyonu sırasında ulaşılan değerler 2005 yılında 535.8mg/l (Çizelge 4.29) ve 2006 yılında 794.38mg/l'dir (Çizelge 4.30). Romero-Cascales ve ark. (2005) İspanyanın güneyinde yetiştirilen Monastrell üzümlerinin antosiyanin bileşikleri üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisini araştırdıkları çalışmada 3, 7, 10 ve 14 gün olmak üzere dört farklı cibre fermantasyonu süresi uygulamışlar ve bu süreler sonunda çözünen antosiyanin miktarlarının sırasıyla 48.7, 277.4, 305.4 ve 277.9 mg/l olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, antosiyaninlerin önemli bir kısmının ilk birkaç gün içerisinde şaraba geçtiğini ve maserasyon işlemi sonrasında üzümlerin kabuk kısmında çözünmeden kalan antosiyanin miktarının yaklaşık %30-40 dolayında olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 4.27-30'da görüldüğü gibi, cibre fermantasyonu süresi uzadıkça çözünen antosiyanin miktarı artmaktadır. Cibre fermantasyonu sırasında asillenmemiş antosiyaninler, asillenmiş olanlara göre, daha hızlı çözünmüş ve fermantasyonun her aşamasında baskın bileşikler olarak dikkati çekmiştir (Şekil 4.32-4.33). Malvidin-3-glikozit her iki bölge ve yılda da miktarı en fazla olan antosiyanin bileşiğidir ve bu bileşiğin miktarı cibre fermantasyonu süresine bağlı

olarak artmış ve 5-6. günden sonra azalmıştır. Antosiyaninlerdeki azalmanın bu bileşiklerin mayalara veya katı partiküllere bağlanarak çökmelerinden, degradasyona uğramalarından veya tanen ile girdikleri reaksiyonlar sonucu antosiyanin türevi renksiz nitelikli bileşikler oluşturmalarından kaynaklandığı bildirilmiştir (Ribéreau-Gayon ve Glories, 1986; Auw ve ark., 1996).

Çizelge 4.27. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l)(2005 yılı)

Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	0.35	1.64	3.11	34.02	53.64	65.60	75.57	56.16	50.59
Siyanidin-3-glikozit	1.35	2.46	4.67	12.49	16.55	18.23	19.96	18.16	16.36
Petunidin-3-glikozit	0.54	6.54	12.43	51.29	71.20	86.27	95.99	79.55	71.67
Peonidin-3-glikozit	9.59	23.80	35.69	39.91	48.90	52.02	58.56	53.62	48.30
Malvidin-3-glikozit	23.96	64.55	122.64	195.73	244.93	264.47	288.69	275.42	248.12
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.27	1.01	1.93	5.41	7.86	8.92	11.03	7.28	6.55
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.37	0.70	1.29	1.40	1.84	1.99	1.98	1.79
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	0.76	1.44	5.60	8.17	9.53	10.33	8.10	7.30
Peonidin-3-glikozit-aset	0.64	1.33	2.53	5.04	6.40	6.64	7.02	6.53	5.88
Malvidin-3-glikozit-aset	2.15	5.33	10.12	22.03	30.11	32.97	34.86	29.69	26.75
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.00	2.15	2.89	3.12	4.61	3.15	2.84
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.00	2.64	5.42	6.24	7.37	4.81	4.33
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.00	3.23	5.13	6.13	7.06	5.07	4.57
Malvidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.71	1.35	14.25	22.86	26.93	29.70	21.80	19.64
TOPLAM	38.85	108.50	196.63	395.08	525.46	588.91	652.76	571.32	514.70

Çizelge 4.28. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l)(2006 yılı)

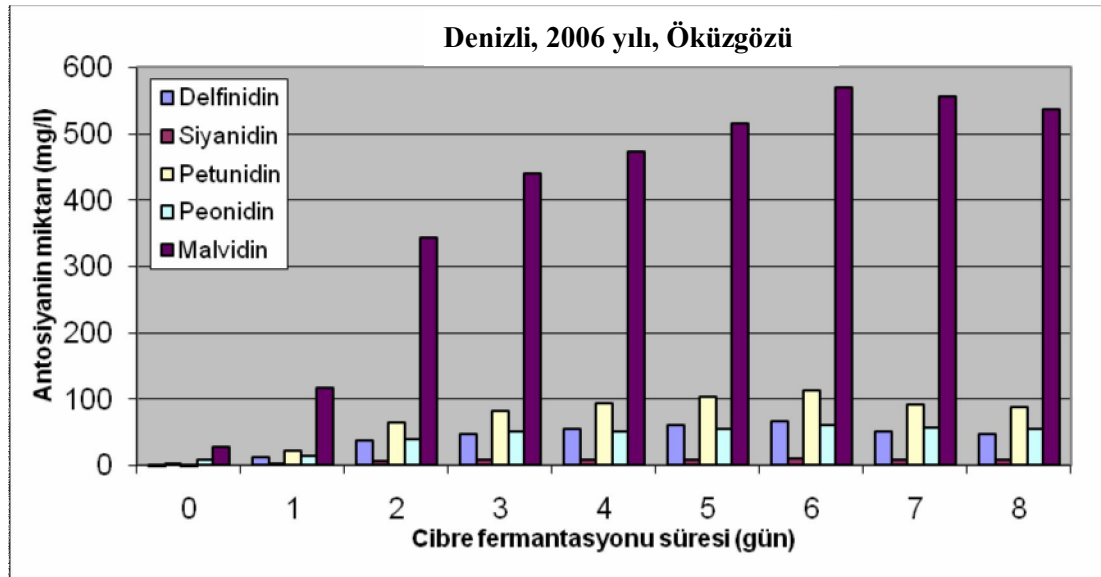
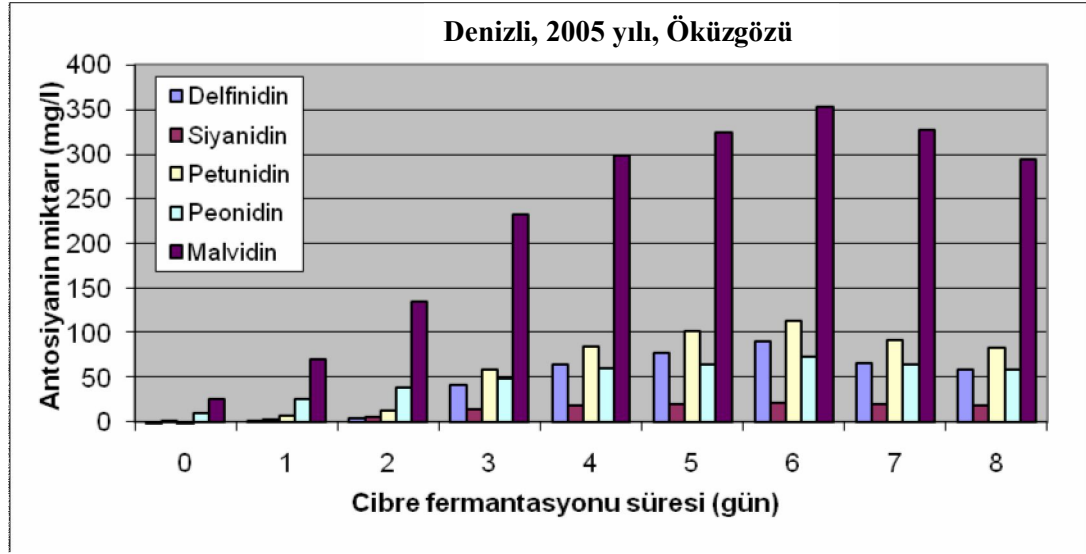
Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	0.69	11.21	32.96	42.26	48.58	52.96	58.26	44.33	40.79
Siyanidin-3-glikozit	2.00	1.78	5.24	6.71	6.14	6.70	7.37	6.73	6.46
Petunidin-3-glikozit	0.72	18.87	55.48	71.14	79.32	86.46	95.10	77.52	74.42
Peonidin-3-glikozit	6.90	11.22	33.00	42.31	36.84	40.15	44.18	43.95	42.19
Malvidin-3-glikozit	26.31	95.37	280.53	359.65	381.59	415.94	457.54	452.99	440.87
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	1.06	3.12	4.00	4.99	5.44	5.98	4.58	4.40
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.28	0.82	1.05	1.14	1.24	1.37	1.66	1.59
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	1.55	4.54	5.83	8.40	9.15	10.08	7.79	7.47
Peonidin-3-glikozit-aset	0.66	1.05	3.09	3.96	6.81	7.42	8.17	6.05	5.81
Malvidin-3-glikozit-aset	1.61	10.78	31.71	40.65	46.36	50.54	59.11	57.68	52.49
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.31	0.91	1.16	1.58	1.72	1.89	1.83	1.76
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	1.29	3.81	4.88	6.71	7.30	8.03	5.62	5.40
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	1.15	3.40	4.35	5.80	6.32	6.95	6.79	6.52
Malvidin-3-glikozit-p-kum	0.00	10.37	30.47	39.07	44.42	48.42	53.26	44.76	42.97
TOPLAM	38.89	166.28	489.07	627.00	678.70	739.76	817.28	762.29	733.14

Çizelge 4.29. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümünün cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l)
(2005 yılı)

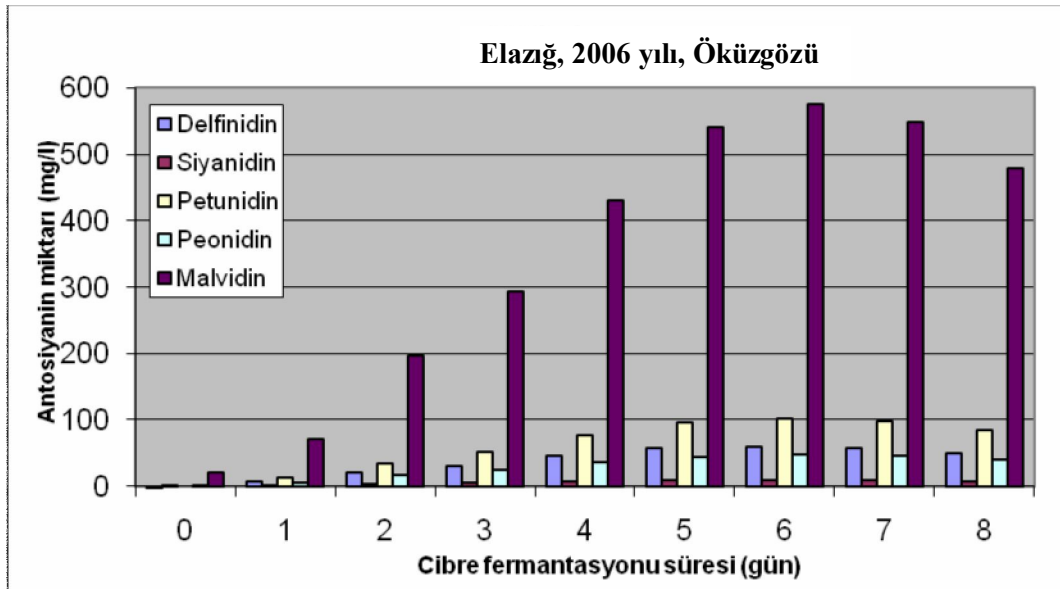
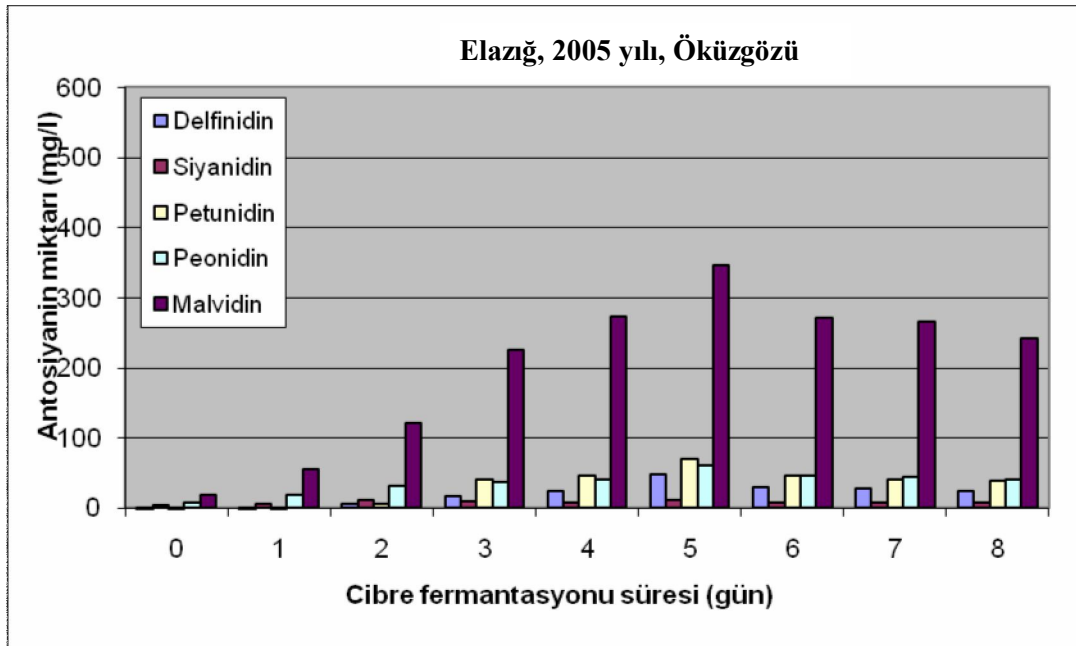
Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	0.13	0.43	1.88	11.73	19.11	40.41	27.71	24.55	22.32
Siyanidin-3-glikozit	2.82	5.21	10.50	7.41	5.65	9.40	7.48	7.24	6.58
Petunidin-3-glikozit	0.30	0.87	4.23	36.56	39.87	57.49	44.02	40.00	37.51
Peonidin-3-glikozit	7.45	17.47	28.19	29.23	31.79	48.26	42.39	41.26	37.50
Malvidin-3-glikozit	16.47	49.90	103.77	189.48	227.05	276.42	255.90	249.10	238.06
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	0.00	3.05	4.00	3.54	5.62	4.96	4.83	4.40
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.00	0.50	1.04	1.37	1.29	1.08	1.94	1.76
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	0.00	0.78	2.67	3.48	5.81	4.50	4.20	4.25
Peonidin-3-glikozit-aset	0.54	1.07	2.44	4.23	3.99	6.17	5.45	5.46	4.96
Malvidin-3-glikozit-aset	1.71	5.03	12.00	21.88	25.24	36.57	33.44	31.91	30.40
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.28	0.91	1.14	2.48	1.75	1.69	1.53
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.35	1.53	2.83	6.08	4.26	3.82	3.47
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.71	2.31	3.98	6.59	5.29	4.76	4.80
Malvidin-3-glikozit-p-kum	0.24	0.32	4.77	13.52	19.67	33.21	25.60	26.38	23.98
TOPLAM	29.64	80.30	173.46	326.51	388.69	535.80	463.81	447.11	421.52

Çizelge 4.30. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l) (2006 yılı)

Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	0.25	6.40	17.78	26.54	39.03	48.91	52.03	49.68	43.37
Siyanidin-3-glikozit	1.08	1.31	2.12	3.16	4.66	5.83	6.21	5.93	5.17
Petunidin-3-glikozit	0.00	10.81	30.00	44.79	65.86	82.55	87.82	83.84	73.18
Peonidin-3-glikozit	1.44	4.37	12.13	18.11	26.63	33.37	35.51	33.90	29.59
Malvidin-3-glikozit	18.76	56.84	157.88	235.65	346.53	434.32	462.04	441.10	385.04
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	0.78	2.17	3.23	4.76	5.96	6.34	6.05	5.28
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.31	0.85	1.27	1.87	2.34	2.49	2.37	2.08
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	0.66	1.83	2.72	4.01	5.02	5.35	5.10	4.45
Peonidin-3-glikozit-aset	0.00	0.75	2.08	3.10	4.56	5.71	6.08	5.79	5.06
Malvidin-3-glikozit-aset	1.74	7.93	22.01	32.86	48.31	60.56	64.42	61.50	53.68
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.31	0.85	1.26	1.86	2.32	2.47	2.37	2.06
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	1.13	3.14	4.68	6.88	8.62	9.17	8.76	7.64
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.74	2.05	3.06	4.51	5.64	6.01	5.74	5.00
Malvidin-3-glikozit-p-kum	0.71	5.92	16.43	24.53	36.06	45.20	48.09	45.91	39.06
TOPLAM	23.99	98.23	271.33	404.95	595.53	746.38	794.04	758.03	660.66



Şekil 4.32. Denizli bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibire fermantasyonu süresinin etkisi



Şekil 4.33. Elazığ bölgesi 2005 ve 2006 yılları Öküzgözü üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi

4.3.1.2.(2). Renksiz fenol bileşikleri üzerine etkisi

Öküzgözü üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince renksiz fenol bileşiklerindeki değişim Çizelge 4.31-4.34'de görülmektedir. Görüldüğü gibi cibre fermantasyonu süresi uzadıkça renksiz fenol bileşiklerinin miktarı da artmıştır. Cibre fermantasyonu bileşikler üzerinde seçici bir etki göstermemiş ve artan süreye paralel olarak tüm bileşiklerin miktarları artmıştır

Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında cibre fermantasyonu sonunda toplam fenol bileşiklerinin miktarı 2005 yılında 377.05 mg/l (Çizelge 4.31) ve 2006 yılında 306.53 mg/l'ye ulaşmıştır (Çizelge 4.32). Bu bölgenin 2005 yılı şaraplarında flavanollerin miktarı 197.2 mg/l, fenol asitlerinin miktarı 162.1 mg/l ve flavonollerin miktarı 17.7 mg/l ve 2006 yılı şaraplarında sırasıyla 164.50 mg/l, 127.67 mg/l ve 14.36 mg/l olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesi Öküzgözü şaraplarında ise toplam fenol bileşikleri miktarı 2005 yılında 342.11 mg/l (Çizelge 4.33) ve 2006 yılında 270.10 mg/l (Çizelge 4.34) olarak saptanmış ve flavanollerin, fenol asitlerinin ve flavonollerin miktarları 2005 yılında sırasıyla 156.1, 175.8 ve 10.3 mg/l ve 2006 yılında ise 127.88, 133.76 ve 8.46 mg/l'ye ulaşmıştır.

Şaraplarda, kateşin, epikateşin, prosiyanidin B1, B2, B3 ve B4 bileşikleri olmak üzere toplam 6 adet flavanol grubu bileşik bulunmuştur. Bunlardan kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1, miktar olarak en fazla bulunanlardır. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümünün cibre fermantasyonu sonunda kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1'in miktarları, 2005 yılında, sırasıyla 81.75, 35.65 ve 42.21 mg/l ve 2006 yılında 70.76, 31.73 ve 34.57 mg/l'dir. Elazığ bölgesi şaraplarında ise kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1'in miktarları, 2005 yılında, sırasıyla 68.5, 31.48 ve 28.33 mg/l ve 2006 yılında 55.96, 22.02 ve 25.21 mg/l'dir. Gómez-Plaza ve ark.(2002) farklı cibre fermantasyonu sürelerinin (4, 5 ve 10 gün) fenol bileşikleri üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada, kateşin miktarının 8.4 - 9.8 mg/l, epikateşin miktarının 2.8 - 3.9 mg/l, B2 miktarının 2.5 - 3.6 mg/l, B3 miktarının 2.7 - 3.3 mg/l ve B4 miktarının ise 1.0 - 1.54 mg/l arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Fenol asitleri, kimyasal yönden hidroksisinamik (p-kumarik, kafeik, ferulik ve sinapik asit) ve hidroksibenzoik (gallik, protokateşik, vanilik ve sirinjik asit) asitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Hidroksisinamik asitlerin birbiri ile veya diğerk asitlerle oluşturduğu esterlere ise hidroksisinnamik türevleri (kaftarik ve kutarik asit) denilmektedir. Çizelge 4.31-34'de grldğu gibi 4' hidroksisinamik asit, 4' hidroksibenzoik asit ve 4' hidroksisinamik türevleri olmak üzere toplam 12 adet fenol asidi belirlenmiştir. Tüm şaraplarda baskın olan fenol asitleri trans kaftarik ve trans kutarik asitlerdir. Kaftarik asit (caffeoyl tartarate), kafeik asit ile tartarik asidin esterleşmesiyle oluşan fenol asididir. Kaftarik asit, üzümün sap, p, kabuk ve pulp kısımlarında bulunmasına rağmen, çekirdek kısmında bulunmamaktadır. Kutarik asit (coumaroyl tartarate) ise p-kumarik asit ile tartarik asidin esterleşmesiyle oluşmuştur. Bu bileşiklerin miktarları artan cibre fermantasyonuna bağlı olarak artış göstermiştir. Gmez-Plaza ve ark.(2002) farklı cibre fermantasyonu sürelerinin fenol bileşikleri üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada, 4, 5 ve 10 günlük süreler için, kaftarik asitin miktarını sırasıyla 114.3, 126.7 ve 141.4 mg/l ve kutarik asitin miktarını ise 89.9, 96.4 ve 105.1 mg/l olarak belirlemişlerdir.

Cibre fermantasyonu sırasında şaraplarda, mirisetin-3-glikozit, kuersetin-3-glikozit, mirisetin, kaemferol-3-glikozit, izoramnetin-3-glikozit ve kuersetin bileşikleri olmak üzere toplam 6 adet flavonol grubu bileşik belirlenmiştir. Flavonollerin toplam miktarı cibre fermantasyonu süresine paralel olarak artmıştır. Belirlenen flavonoller arasında mirisetin-3-glikozit, kuersetin-3-glikozit ve kuersetin miktarı en fazla olanlardır.

Çizelge 4.31. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l) (2005yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	1.42	5.88	11.37	22.67	58.10	63.29	71.09	77.63	81.75
(-)-epikateşin	1.21	2.53	4.58	10.31	23.25	25.00	29.26	32.95	35.65
Prosiyanidin B3	0.38	0.55	0.89	1.34	3.12	5.64	6.14	7.12	7.98
Prosiyanidin B1	0.99	2.67	5.87	13.33	22.54	28.51	36.44	39.79	42.21
Prosiyanidin B4	0.00	0.83	1.12	1.68	3.00	3.54	3.33	3.63	4.11
Prosiyanidin B2	0.06	1.46	2.45	6.56	10.76	12.61	15.78	19.22	25.48
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.73	1.47	3.90	6.41	13.15	14.42	15.48	17.13	21.08
Protokatesik asit	0.18	0.25	0.31	0.36	0.74	0.89	0.99	1.22	1.43
Vanilik asit	0.00	0.08	0.10	0.27	0.38	0.42	0.52	0.68	0.91
Sirinjik asit	0.15	0.23	0.52	0.63	1.40	1.91	2.35	3.13	3.98
Vanilin	0.00	0.00	0.00	0.04	0.18	0.23	0.23	0.30	0.37
cis-Kaftarik asit	0.62	0.73	1.29	1.35	1.70	1.98	2.44	3.32	4.11
trans-Kaftarik asit	10.21	29.78	48.47	50.10	70.41	76.72	59.41	65.77	80.89
cis-Kutarik asit	0.26	1.87	2.80	3.10	4.33	5.03	5.56	6.12	6.45
trans-Kutarik asit	4.06	10.88	19.71	22.44	26.90	27.70	29.78	36.63	38.21
Kafeik asit	0.10	0.29	0.42	0.60	1.26	1.39	1.52	1.68	2.07
para-Kumarik asit	0.08	0.14	0.16	0.22	0.28	0.31	0.56	0.76	0.97
Ferulik asit	0.05	0.07	0.24	0.27	0.46	0.49	0.55	0.61	0.75
Sinapik asit	0.02	0.07	0.22	0.27	0.56	0.62	0.64	0.77	0.91
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.14	0.87	1.88	2.65	4.77	5.24	6.03	7.11	7.73
Kuersetin-3-glik	0.52	0.77	1.32	1.67	2.53	2.97	3.32	3.67	4.23
Mirisetin	0.03	0.15	0.38	0.64	0.91	1.27	1.46	1.51	1.57
Koemferol-3-glik	0.00	0.00	0.07	0.15	0.28	0.34	0.41	0.52	0.57
İzorarnetin-3-glik	0.08	0.10	0.16	0.58	1.18	1.23	1.27	1.31	1.43
Kuersetin	0.00	0.24	0.48	0.68	1.55	1.57	1.65	1.98	2.21
	21.31	61.91	108.72	148.30	253.77	283.33	296.19	334.56	377.05

Çizelge 4.32. Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l) (2006 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	0.99	3.58	7.51	14.28	34.86	44.30	56.87	62.88	70.76
(-)-epikateşin	0.85	1.54	3.02	6.49	13.95	17.50	23.40	26.69	31.73
Prosiyanidin B3	0.27	0.34	0.59	0.84	1.87	3.95	4.91	5.77	7.10
Prosiyanidin B1	0.69	1.63	3.87	8.40	13.52	19.96	29.15	32.23	34.57
Prosiyanidin B4	0.00	0.51	0.74	1.06	1.80	2.48	2.66	2.94	3.66
Prosiyanidin B2	0.04	0.89	1.62	4.13	6.46	8.83	12.62	15.57	16.68
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.51	0.90	2.57	4.04	7.89	10.09	12.38	13.88	15.76
Protokatesik asit	0.13	0.15	0.20	0.23	0.45	0.63	0.79	0.98	1.27
Vanilik asit	0.00	0.05	0.07	0.17	0.23	0.29	0.42	0.55	0.81
Sirinjik asit	0.11	0.14	0.34	0.40	0.84	1.34	1.88	2.04	2.54
cis-Kaftarik asit	0.19	1.14	1.85	1.95	2.60	3.52	4.02	4.83	5.23
trans-Kaftarik asit	7.15	18.17	31.99	31.57	42.25	53.70	47.53	53.27	60.21
cis-Kutarik asit	0.44	0.45	0.85	0.85	1.02	1.39	1.95	2.69	3.66
trans-Kutarik asit	2.84	6.64	13.01	14.14	16.14	19.39	23.83	29.67	34.01
Kafeik asit	0.07	0.18	0.28	0.38	0.76	0.97	1.21	1.36	1.84
para-Kumarik asit	0.06	0.09	0.10	0.14	0.17	0.22	0.45	0.62	0.86
Ferulik asit	0.03	0.04	0.16	0.17	0.28	0.34	0.44	0.50	0.67
Sinapik asit	0.01	0.05	0.15	0.17	0.34	0.44	0.51	0.62	0.81
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.10	0.53	1.24	1.67	2.86	3.67	4.02	4.76	5.12
Kuersetin-3-glik	0.36	0.47	0.87	1.05	1.52	2.08	2.66	2.97	3.76
Mirisetin	0.02	0.09	0.25	0.40	0.55	0.89	1.16	1.22	1.40
Kaemferol-3-glik	0.00	0.00	0.04	0.09	0.17	0.24	0.33	0.42	0.51
İzoramnetin-3-glik	0.05	0.06	0.11	0.36	0.71	0.86	1.01	1.06	1.27
Kuersetin	0.00	0.14	0.32	0.43	0.93	1.10	1.32	1.60	1.97
Kaemferol	0.00	0.00	0.00	0.02	0.11	0.16	0.19	0.24	0.33
Toplam	14.92	37.77	71.76	93.43	152.26	198.33	235.72	269.37	306.53

Çizelge 4.33. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l) (2005 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	5.10	5.92	8.13	18.88	32.44	46.52	56.76	61.16	68.50
(-)-epikateşin	1.21	3.02	5.13	7.69	13.42	19.88	25.36	28.11	31.48
Prosiyanidin B3	0.05	0.88	1.36	2.56	3.04	3.77	4.81	5.12	7.73
Prosiyanidin B1	0.35	1.56	3.21	7.84	11.26	18.51	19.87	25.29	28.33
Prosiyanidin B4	0.02	1.01	1.33	1.56	1.72	2.11	2.43	2.66	2.98
Prosiyanidin B2	0.55	1.21	2.13	5.85	7.89	10.99	12.65	14.31	17.03
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.70	1.21	2.43	3.67	5.65	9.43	13.51	16.32	20.11
Protokatesik asit	0.18	0.22	0.28	0.54	0.68	0.70	0.87	1.12	1.62
Vanilik asit	0.04	0.14	0.22	0.39	0.59	0.67	0.75	0.81	1.21
Sirinjik asit	0.10	0.18	0.28	0.43	0.88	1.27	1.93	2.59	3.24
Vanilin	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.09	0.11	0.18	0.30
cis-Kaftarik asit	0.80	1.02	1.47	1.80	2.26	2.87	3.36	3.87	4.95
tran-Kaftarik asit	19.67	33.21	36.87	46.09	51.71	62.55	68.58	77.30	83.32
cis-Kutarik asit	1.12	2.13	2.63	2.88	3.43	4.41	5.12	6.31	6.93
trans-Kutarik asit	15.26	18.22	23.29	23.49	25.72	32.30	38.95	44.23	49.32
Kafeik asit	0.22	0.54	0.77	0.91	1.05	1.23	1.54	1.88	2.59
para-kumarik asit	0.05	0.07	0.16	0.22	0.28	0.36	0.51	0.56	0.69
Ferulik asit	0.01	0.05	0.09	0.29	0.37	0.41	0.47	0.54	0.72
Sinapik asit	0.01	0.05	0.12	0.29	0.31	0.41	0.56	0.67	0.81
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.16	0.22	0.44	0.61	1.21	2.67	3.12	3.24	4.20
Kuersetin-3-glik	0.02	0.08	0.13	0.28	0.67	1.22	1.89	2.03	2.51
Mirisetin	0.07	0.09	0.23	0.34	0.38	0.42	0.48	0.67	0.72
Koemferol-3-glik	0.00	0.00	0.07	0.12	0.16	0.17	0.17	0.21	0.28
İzoramnetin-3-glik	0.10	0.11	0.22	0.24	0.28	0.34	0.49	0.64	0.89
Kuersetin	0.00	0.03	0.21	0.43	0.56	0.66	0.85	0.98	1.65
	45.78	71.16	91.19	127.44	166.01	223.97	265.14	300.80	342.11

Çizelge 4.34. Elazığ bölgesi Öküzgözü üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l) (2006 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	3.57	3.61	5.37	11.90	19.46	32.57	45.41	49.54	55.96
(-)-epikateşin	0.85	1.84	3.39	4.85	8.05	13.92	20.29	21.77	22.02
Prosiyanidin B3	0.04	0.54	0.90	1.61	1.82	2.64	3.85	4.15	6.88
Prosiyanidin B1	0.24	0.95	2.12	4.94	6.76	12.96	15.90	22.49	25.21
Prosiyanidin B4	0.01	0.62	0.88	0.98	1.03	1.48	1.94	2.15	2.65
Prosiyanidin B2	0.39	0.74	1.41	3.69	4.73	7.69	10.12	11.59	15.16
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.49	0.74	1.60	2.31	3.39	6.60	10.81	11.22	13.67
Protokatesik asit	0.13	0.13	0.19	0.34	0.41	0.49	0.70	0.91	1.44
Vanilik asit	0.03	0.09	0.15	0.25	0.35	0.47	0.60	0.66	1.08
Sirinjik asit	0.07	0.11	0.18	0.27	0.53	0.89	1.54	2.10	2.88
cis-Kaftarik asit	0.56	0.62	0.97	1.13	1.36	2.01	2.69	3.13	3.41
trans-Kaftarik asit	13.77	20.26	24.33	29.03	31.03	43.79	54.86	62.61	64.16
cis-Kutarik asit	0.78	1.30	1.73	1.81	2.06	2.43	3.12	3.48	3.96
trans-Kutarik asit	10.68	11.11	15.37	14.80	15.43	22.61	31.16	35.83	38.88
Kafeik asit	0.15	0.33	0.51	0.57	0.63	0.86	1.23	1.52	2.31
para-Kumarik asit	0.04	0.05	0.10	0.14	0.17	0.25	0.41	0.45	0.61
Ferulik asit	0.01	0.03	0.06	0.18	0.22	0.29	0.38	0.44	0.64
Sinapik asit	0.01	0.03	0.08	0.19	0.19	0.29	0.45	0.54	0.72
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.11	0.13	0.29	0.39	0.73	1.87	2.50	2.62	3.04
Kuersetin-3-glik	0.01	0.05	0.09	0.18	0.40	0.85	1.51	1.64	2.00
Mirisetin	0.05	0.05	0.15	0.21	0.23	0.29	0.38	0.54	0.64
Kaemferol-3-glik	0.00	0.00	0.05	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.25
İzoramnetin-3-glik	0.07	0.07	0.15	0.15	0.17	0.24	0.39	0.52	0.79
Kuersetin	0.00	0.02	0.14	0.27	0.34	0.46	0.68	0.79	1.47
Kaemferol	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.06	0.09	0.15	0.27
Toplam	32.05	43.41	60.18	80.28	99.60	156.12	211.13	241.02	270.10

4.3.1.3. Şarapların antosiyanin içerikleri ve renk özellikleri

Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin bileşimleri Çizelge 4.35’de verilmiştir.

Denizli bölgesi Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şaraplarda toplam antosiyanin miktarı 2005 yılında 469.81 mg/l ve 2006 yılında 681.70mg/l olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesi şaraplarında ise toplam antosiyanin miktarı 2005 yılında 382.50 mg/l ve 2006 yılında 598.38 mg/l’dir. Görüldüğü gibi, her iki yılda da, Denizli bölgesi şaraplarının toplam antosiyanin miktarı, Elazığ bölgesi şaraplarına göre daha yüksektir. Bu durum, Denizli bölgesi Öküzgözü üzümünün antosiyanin içeriği bakımından Elazığ bölgesi üzümlerine göre daha zengin olmasından kaynaklanmaktadır. Öküzgözü şaraplarında 5’i glikozit, 5’i asetil ve 4’ü kumaril yapısında olmak üzere toplam 14 adet antosiyanin bileşiği belirlenmiştir. Bunlardan malvidin-3-glikozitin miktarı en fazla ve siyanidin-3-glikozitin miktarı en azdır. Denizli bölgesi şaraplarında malvidin-3-glikozitin miktarı yıllara bağlı olarak 203.43-407.69 mg/l arasında değişmiştir. Bu bileşiğin toplam antosiyanin içerisindeki oranı %43.30-59.8 arasındadır. Bunu önem sırasına göre petunidin (%10.23-16.02), delfinidin (%5.61-12.70), peonidin (%5.80-8.67) ve siyanidin-3-glikozit (%0.89-1.96)’ler izlemektedir. Elazığ bölgesi şaraplarında da antosiyaninler Denizli bölgesi şaraplarına benzer bir dağılım göstermişlerdir. Elazığ bölgesi şaraplarında, malvidin-3-glikozit miktarı yıllara bağlı olarak 201.34-348.86mg/l arasında değişmiş ve bu bileşik toplam antosiyaninlerin % 52.64-58.30’ini oluşturmuştur. Malvidin-3-glikoziti petunidin (%11.08-11.42), delfinidin (%6.53-8.0), peonidin (%4.48-8.45) ve siyanidin-3-glikozit (%0.78-0.96)’ler izlemiştir. Mazza (1995), Cabernet sauvignon, Merlot, Syrah ve Tempranillo üzümlerinden elde ettiği şaraplarda malvidin-3-monoglikozitin % 44.4-69.4 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. Revilla ve ark. (2001), Tinto fino şaraplarında delfinidin-3-monoglikozitin 14.7-39.2 mg/l,

siyanidin-3-monoglikozitin 1.9-3.6 mg/l, petunidin-3-monoglikozitin 17.2-41.1 mg/l, peonidin-3-monoglikozitin 5.5-8.5 mg/l ve malvidin-3-monoglikozitin 83.8-147.6 mg/l arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

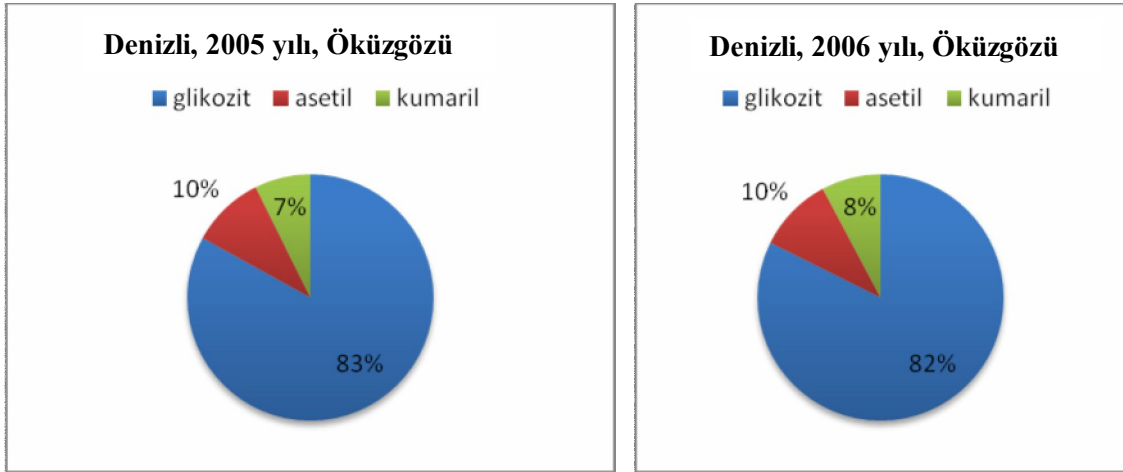
Çizelge 4.35. Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin miktarları (mg/l)

Antosiyaninler	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi		F		
	2005	2006	2005	2006	B	Y	BxY
Delfinidin-3-glik	60.42±0.64	38.24±0.33	30.58±0.49	39.08±0.30	**	**	**
Siyanidin-3-glik	9.21±1.07	6.06±0.05	3.68±0.13	4.69±0.07	**	**	**
Petunidin-3-glik	75.26±4.24	69.77±0.60	43.67±1.12	66.30±1.00	**	**	**
Peonidin-3-glik	40.74±0.99	39.55±0.34	32.31±0.15	26.81±0.40	**	*	**
Malvidin-3-glik	203.43±1.38	407.69±3.49	201.34±3.22	348.86±5.25	**	**	**
Delfinidin-3-glik-aset	7.71±0.17	4.12±0.04	3.65±0.12	4.79±0.07	**	**	**
Siyanidin-3-glik-aset	0.87±0.04	1.49±0.01	0.30±0.35	1.88±0.03	öd	**	**
Petunidin-3-glik-aset	7.83±0.19	7.01±0.06	4.45±0.07	4.03±0.06	**	*	*
Peonidin-3-glik-aset	4.61±0.26	5.45±0.05	4.10±0.05	4.58±0.07	**	*	öd
Malvidin-3-glik-aset	24.82±0.79	49.21±0.42	25.52±0.15	48.64±0.73	öd	**	*
Delfinidin-3-glik- <i>p</i> -kum	2.60±0.02	1.65±0.01	1.58±0.01	1.87±0.03	**	**	**
Petunidin-3-glik- <i>p</i> -kum	5.93±0.11	5.06±0.04	4.15±0.11	6.92±0.10	öd	*	*
Peonidin-3-glik- <i>p</i> -kum	4.90±0.09	6.11±0.05	4.61±0.10	4.54±0.07	**	*	**
Malvidin-3-glik- <i>p</i> -kum	21.49±0.06	40.29±0.35	22.56±0.05	35.39±0.53	**	**	**
Toplam	469.81±7.21	681.70±5.84	382.50±5.82	598.38±8.71			

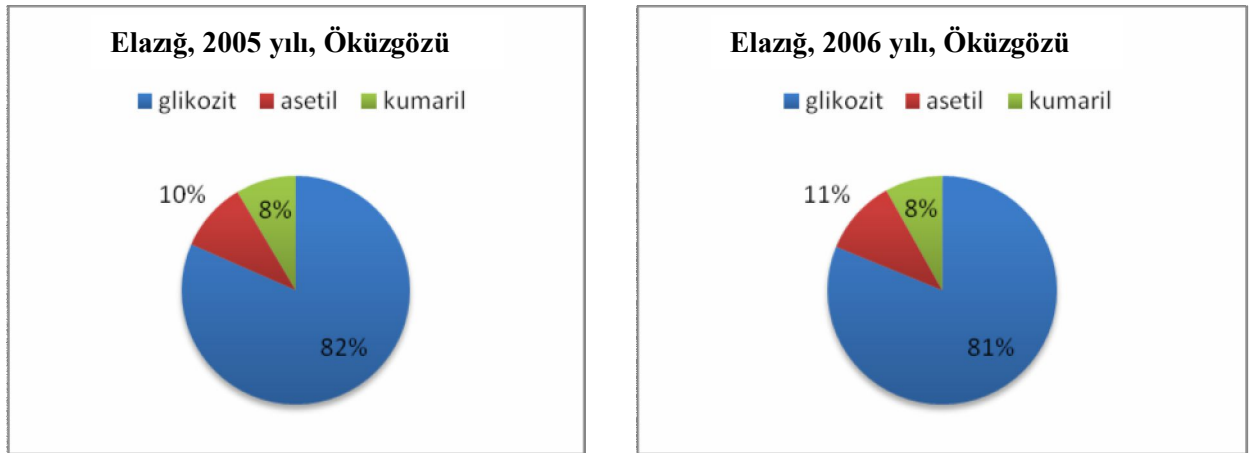
B: Bölge, Y: Yıl, BxYıl: Bölge ve yılın etkisi. F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir. * $p<0.05$, ** $p<0.01$, öd, önemli değil.

Denizli bölgesi şaraplarında glikozit yapılı antosiyanin miktarı toplam antosiyaninlerin %82-83'ünü, asetil ve kumaril yapılı antosiyaninlerin miktarları ise sırasıyla sırasıyla %10 ve %7-8'ini oluşturmaktadır (Şekil 4.34). Elazığ bölgesi şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formlarındaki antosiyaninlerin oranları sırasıyla %81-82, %10-11 ve %8'dir (Şekil 4.35). Öküzgözü şaraplarının glikozit, asetil ve kumaril formlarındaki antosiyaninlerin oranları bakımından, bölgeler ve

yıllar arasında, önemli fark saptanmamıştır. Makris ve ark. (2006) Merlot şaraplarında glikozit oranını % 75.15, asetil oranını %17.82 ve kumaril oranını %7.30 olarak belirlemişler ve aynı bileşiklerin oranlarını Xinomavro şaraplarında sırasıyla %74.6, % 10.79 ve % 15.15 ve Mandilaria şaraplarında %84.63, % 5.65 ve % 9.72 olarak vermişlerdir.



Şekil 4.34. Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninler (%)



Şekil 4.35. Elazığ bölgesi Öküzgözü şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninler (%)

Denizli ve Elazığ bölgeleri Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların renk bileşimleri Çizelge 4.36’de verilmiştir.

Şarapların renk durumları renk yoğunluğu (OY 420+520) ve renk tonu (OY 420/520) ölçümleriyle saptanmıştır. 420 nm’deki absorbans antosiyanların parçalanma ürünlerinden ve diğer kahverengi pigmentlerden, 520 nm’deki absorbans ise antosiyanlardan ileri gelmektedir (Canbaş. 1983). Şarabın renk yoğunluğu, antosiyan miktarı yanında, pH, tanen miktarı ve tanenlerle ve antosiyanlar arasındaki reaksiyonlarla da ilgilidir (Canbaş, 1976; Ribéreau-Gayon, 1982).

Çizelge 4.36. Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların renk bileşimleri

Analizler	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi	
	2005	2006	2005	2006
Renk yoğunluğu	1.40±0.06	2.24±0.01	1.04±0.03	1.87±0.04
Renk tonu	0.34±0.00	0.65±0.02	0.40±0.01	0.36±0.04
420%	32.83±0.12	23.47±0.02	26.40±0.31	24.55±0.08
520%	50.52±0.06	69.92±0.03	65.41±0.11	68.92±0.10
620%	15.65±0.02	6.61±0.00	8.19±0.20	6.53±0.20
%dA	75.50±0.86	37.98±0.22	60.04±0.79	55.80±0.69

4.3.1.4. Şaraplarda renksiz fenol bileşikleri

Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların renksiz fenol bileşikleri Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında toplam fenol bileşikleri miktarı yıllara bağlı olarak 224.08-336.2 arasında değişmiştir. Bunun 138.36-181.5 mg/l’sini flavanoller, 76.81-141.1 mg/l’sini fenol asitleri ve 8.92-13.6 mg/l’sini flavonoller oluşturmaktadır. Elazığ bölgesi Öküzgözü şaraplarında ise toplam fenol bileşikleri miktarı 206.81-317.1 mg/l arasında değişmiş ve bunun 114.48-145.8 mg/l’sini flavanoller, 86.92-163.3 mg/l’sini fenol asitleri ve 5.41-8.0 mg/l’sini flavonoller oluşturmuştur (Çizelge 4.37). Görüldüğü gibi, her iki bölgede de, 2006 yılı şaraplarının toplam fenol bileşikleri miktarları daha düşüktür.

Çizelge 4.37. Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların renksiz fenol bileşikleri (mg/l)

Bileşikler	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi		F		
	2005	2006	2005	2006	B	Y	BxY
Flavanoller							
(+)-katesin	72.2±10.12	64.04±3.30	64.4±5.47	51.79±2.71	**	**	**
(-)-epikatesin	34.5±3.46	21.18±1.70	29.3±1.66	18.50±1.17	**	**	**
Prosiyanidin B3	7.1±0.12	6.02±0.92	6.6±0.44	5.08±0.74	**	**	**
Prosiyanidin B1	39.9±4.93	26.19±2.29	26.1±2.18	23.40±1.12	**	**	**
Prosiyanidin B4	3.5±0.68	2.19±0.12	2.8±0.50	1.73±0.42	**	**	**
Prosiyanidin B2	24.2±2.12	18.74±1.22	16.6±0.88	13.98±1.06	**	**	**
Fenol asitleri							
Gallik asit	19.4±1.32	9.03±0.11	18.9±0.22	8.66±0.22	**	**	**
Protokatesik asit	1.3±0.07	0.27±0.04	1.4±0.02	0.34±0.02	**	**	**
Vanilik asit	0.8±0.03	0.20±0.01	0.9±0.10	0.22±0.02	**	*	*
Sirinjik asit	3.3±0.12	0.77±0.02	2.9±0.18	0.76±0.04	**	**	**
Vanilin	0.2±0.05	-	0.2±0.24	-	-	-	-
cis-Kaftarik asit	3.9±0.18	0.94±0.03	4.3±1.12	1.16±0.03	**	**	**
trans-Kaftarik asit	68.9±2.51	42.50±2.11	78.4±2.54	51.56±1.88	**	**	**
cis-Kutarik asit	6.1±0.13	1.82±0.08	6.6±1.02	2.19±0.07	**	**	**
trans-Kutarik asit	33.1±3.44	20.15±1.49	45.4±2.42	20.77±0.89	**	**	**
Kafeik asit	1.9±0.13	0.50±0.06	2.4±0.12	0.66±0.14	**	**	**
para-Kumarik asit	0.8±2.23	0.23±0.01	0.6±0.08	0.17±0.02	**	**	**
Ferulik asit	0.6±0.02	0.18±0.01	0.6±0.04	0.19±0.01	**	**	**
Sinapik	0.8±0.02	0.22±0.02	0.7±0.02	0.23±0.01	**	**	**
Flavonoller							
Mirisetin-3-glik	6.1±0.88	3.92±0.56	3.6±0.60	2.37±0.17	**	**	**
Kuersetin-3-glik	3.4±1.64	2.62±0.02	1.8±0.21	1.16±0.07	**	**	**
Mirisetin	0.9±0.16	0.33±0.01	0.6±0.54	0.40±0.01	**	**	**
Koemferol-3-glik	0.3±0.06	0.17±0.00	0.2±0.16	0.13±0.02	**	**	**
İzorarnetin-3-glik	0.9±0.02	0.50±0.02	0.7±0.22	0.46±0.06	**	**	**
Kuersetin	2.0±0.16	1.24±0.08	1.1±0.05	0.76±0.03	**	**	**
Genel Toplam	336.2	224.08	317.1	206.81			

B: Bölge, Y: Yıl, BxYıl: Bölge ve yılın etkisi. F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir. * p<0.05, ** p<0.01.

Çizelge 4.37’de görüldüğü gibi şaraplarda kateşin, epikateşin, prosiyanidin B1, B2, B3 ve B4 olmak üzere toplam 6 adet flavanol grubu bileşik belirlenmiştir. Bunlardan kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1 ve B2 dimerleri miktar olarak dikkati çekenlerdir. Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında yıllara bağlı olarak kateşinin miktarı 64.04-72.2 mg/l, epikateşinin miktarı 21.18-34.5 mg/l, prosiyanidin B1’in miktarı 26.19-39.90mg/l ve prosiyanidin B2’nin miktarı 18.74-24.2 mg/l arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi şaraplarında bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 51.79-64.4, 18.50-29.3, 23.40-26.10 ve 13.93-16.60 mg/l arasındadır (Çizelge 4.37). Orban ve ark. (2006), kateşin miktarının Pinot noir şaraplarında 97.35 mg/l, Merlot şaraplarında 33.16 mg/l ve Shiraz şaraplarında 54.97mg/l olduğunu belirlemişlerdir. Makris ve ark.(2006) Cabernet sauvignon üzümlelerinden elde edilen şaraplarda toplam flavanol miktarının 56.7-158.9 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 97.7 mg/l olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, bu şaraplardaki kateşinin 18.2-58.9 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 40.5 mg/l olduğunu, epikateşinin 8.6-24.6 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 19.4 mg/l olduğunu, prosiyanidin B1’in 10.0-46.4 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 23.7 mg/l olduğunu ve prosiyanidin B2’nin ise 8.5-30.2 arasında değiştiğini ve ortalama 14.1 mg/l olduğunu açıklamışlardır. Aynı araştırmacılar, Syrah üzümleindeki toplam flavanol, kateşin, epikateşin, prosiyanidin B1 ve prosiyanidin B2 dimerlerinin ortalama miktarlarını sırasıyla 108.6, 41.7, 32.9, 21.7 ve 12.3 mg/l olarak vermişlerdir.

Öküzgözü şaraplarında 13 adet fenol asiti belirlenmiştir. Bunlar arasında trans kaftarik ve trans kutarik asitler miktar olarak en önemlileridir. Denizli bölgesi 2005 yılı Öküzgözü şaraplarında trans-kaftarik ve trans-kutarik asit miktarları sırasıyla 68.9 ve 33.1 mg/l olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesi Öküzgözü şaraplarında ise bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 78.4 ve 45.4 mg/l olarak saptanmıştır (Çizelge 4.37). Denizli bölgesi 2006 yılı şaraplarında trans-kaftarik ve trans-kutarik asit miktarları sırasıyla 42.50 ve 20.15 mg/l ve Elazığ bölgesi şaraplarında ise 51.56 ve 20.77 mg/l’dir. Makris ve ark.(2006) Merlot şaraplarda kaftarik asit miktarının 18.7-34.0 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 24.3 mg/l olduğunu, kutarik asit miktarının 3.8-9.4 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 5.9 mg/l olduğunu, kaffeik asit miktarının

0.9-2.4 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 1.4 mg/l olduğunu saptamışlardır. Aynı araştırmacılar Cabernet sauvignon şaraplarında kaftarik, kutarik ve kaffeik asitin miktarları sırasıyla 4.3-42.1mg/l (ortalama 22.8mg/l), 3-12.4 mg/l (ortalama 8.2mg/l) ve 0.5-6.9 mg/l (ortalama 3.1mg/l) ve Syrah şaraplarında 22.3-45.5 mg/l (ortalama 38.0 mg/l), 1.9-28.6 mg/l (ortalama 17.2 mg/l) ve 1.9-7.1 mg/l (ortalama 2.9 mg/l) olarak vermişlerdir.

Öküzgözü şaraplarında 6 adet flavonol grubu bileşik belirlenmiştir. Bunlardan mirisetin-3-glikozit ve kuersetin-3-glikozit miktarları en fazla olanlardır. Denizli bölgesi Öküzgözü şaraplarında mirisetin-3-glikozitin miktarı 3.92-6.10 mg/l ve kuersetin-3-glikozitin miktarı 2.62-3.40mg/l'dir. Elazığ bölgesi şaraplarında bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 2.37-3.60 mg/l ve 1.16-1.80 mg/l olarak belirlenmiştir. Tsanova-Savova ve Ribarova (2002), toplam flavonol miktarının Gamza şaraplarında 1-4 mg/l, Merlot şaraplarında 5.3-13.9 mg/l, Cabernet sauvignon şaraplarında 9.3-13 mg/l, Melnik şaraplarında 12.2-16.9 mg/l ve Mavrud şaraplarında ise 14.8 olduğunu belirlemişlerdir.

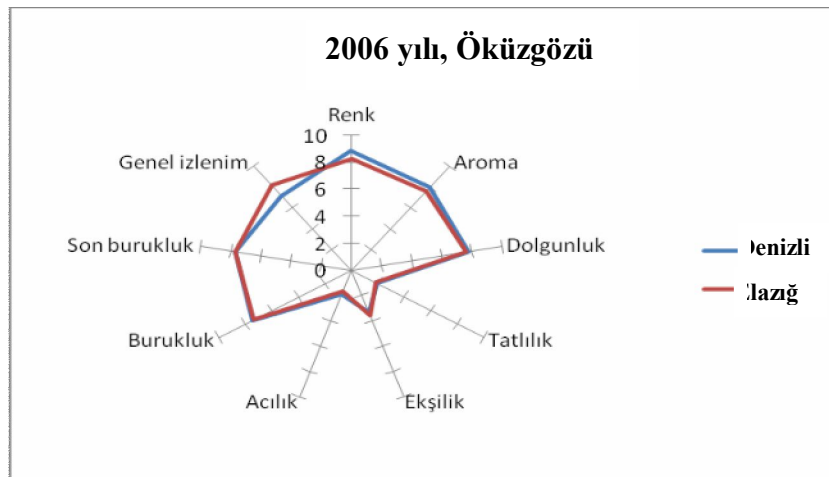
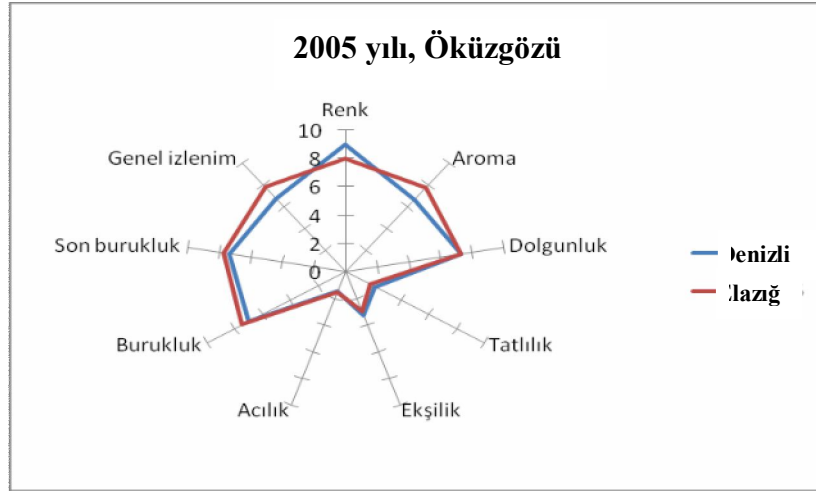
4.3.1.5. şarapların duyusal özellikleri

Öküzgözü üzümlerinden elde edilen şarapların duyusal özellikleri 7 kişilik uzman üyelerden oluşan panelist grubu tarafından değerlendirilmiştir. Değerlendirmede şarapların renk, aroma, dolgunluk, tatlılık, ekşilik, acılık, burukluk, son burukluk ve genel özellikleri temel alınmıştır.

Çizelge 4.38 Öküzgözü şaraplarının duyuşal değerdendirmede aldığı puanlar

	OKD5	OKEL5	F	OKD6	OKEL6	F
Renk	9.0	8.0	*	8.86	8.2	*
Aroma	6.64	7.78	*	8	7.6	*
Dolgunluk	7.32	7.32	öd	7.8	7.6	öd
Tatlılık	2.1	1.76	öd	1.94	1.82	öd
Ekşilik	3.24	3.0	öd	3.36	3.58	öd
Acılık	1.44	1.54	öd	1.9	1.7	öd
Burukluk	6.98	7.46	öd	7.52	7.4	öd
Son burukluk	7.36	7.74	öd	7.72	7.72	öd
Genel izlenim	6.78	7.8	*	7.16	8.12	*

F: Aynı sıradaki değerdler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * $p < 0.05$, OKD Öküzgözü Denizli bölgesi, OKEL Öküzgözü Elazığ bölgesi



Şekil 4.36. Öküzgözü şaraplarının lezzet profilleri

2005 yılı Öküzgözü şaraplarında renk, aroma ve genel izlenim bakımından bölgeler arasında önemli farklılık ($p<0.05$) olduğu belirlenmiştir. Dolgunluk, tatlılık, ekşilik, acılık ve burukluk bakımından fark saptanmamıştır. 2005 yılı Denizli bölgesi Öküzgözü şarapları renk bakımından daha zengin olmasına rağmen, aroma ve genel izlenim bakımından Elazığ bölgesi şarapları tercih edilmiştir. 2006 yılı şaraplarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil. 4.36).

4.3.2. Boğazkere şarapları

4.3.2.1. Şarapların genel bileşimi

Değişik bölgelerden sağlanan Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların genel bileşimi Çizelge 4.39’de verilmiştir.

Çizelge 4.39. Boğazkere şaraplarının genel bileşimi

Analizler	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi	
	2005	2006	2005	2006
Yoğunluk (20/20°C)	0.9918	0.9915	0.9915	0.9913
Alkol (% h/h)	11.3	12.0	11.1	12.2
Toplam asit (me/l)	87.6	80.1	64.7	88.9
pH	3.13	3.20	3.40	3.10
Tanen (g/l)	3.25	3.01	3.34	3.93
Uçar asit (g/l)*	0.24	0.23	0.25	0.27
HCl indisi	39.8	38.8	37.4	35.5
Jelatin indisi	61.91	67.91	64.12	76.22
İndirgen şeker (g/l)	1.8	1.6	1.6	2.0
Serbest SO ₂ (mg/l)	14.6	15.5	14.2	16.1
Bağlı SO ₂ (mg/l)	93.1	89.4	87.6	86.8
Kurumadde (g/l)	20.5	21.5	20.1	22.3
Kül (g/l)	1.8	2.0	1.8	1.9

* asetik asit cinsinden

Alkol miktarı, Denizli bölgesi şaraplarında %11.3-12 ve Elazığ bölgesi şaraplarında ise %11.1-12.2 arasındadır. Çeşitli araştırmalarda, Boğazkere şaraplarında alkol miktarının %11.97 ile 13.17 arasında değiştiği bildirilmiştir (Akman ve ark. 1971; Topaloğlu. 1984).

Toplam asit miktarı yıllara bağlı olarak Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında 80.1-87.6 me/l ve Elazığ Bölgesi şaraplarında 64.7-88.9 me/l arasında değişmiştir. Canbaş ve ark. (2001a) Boğazkere şaraplarında alkol miktarının %10.9-13.2 (ortalama %12.2), pH'nın 3.1-3.5 (pH 3.3) ve asitliğin 4.4-6.4 g/l (ortalama 5.9 g/l) arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

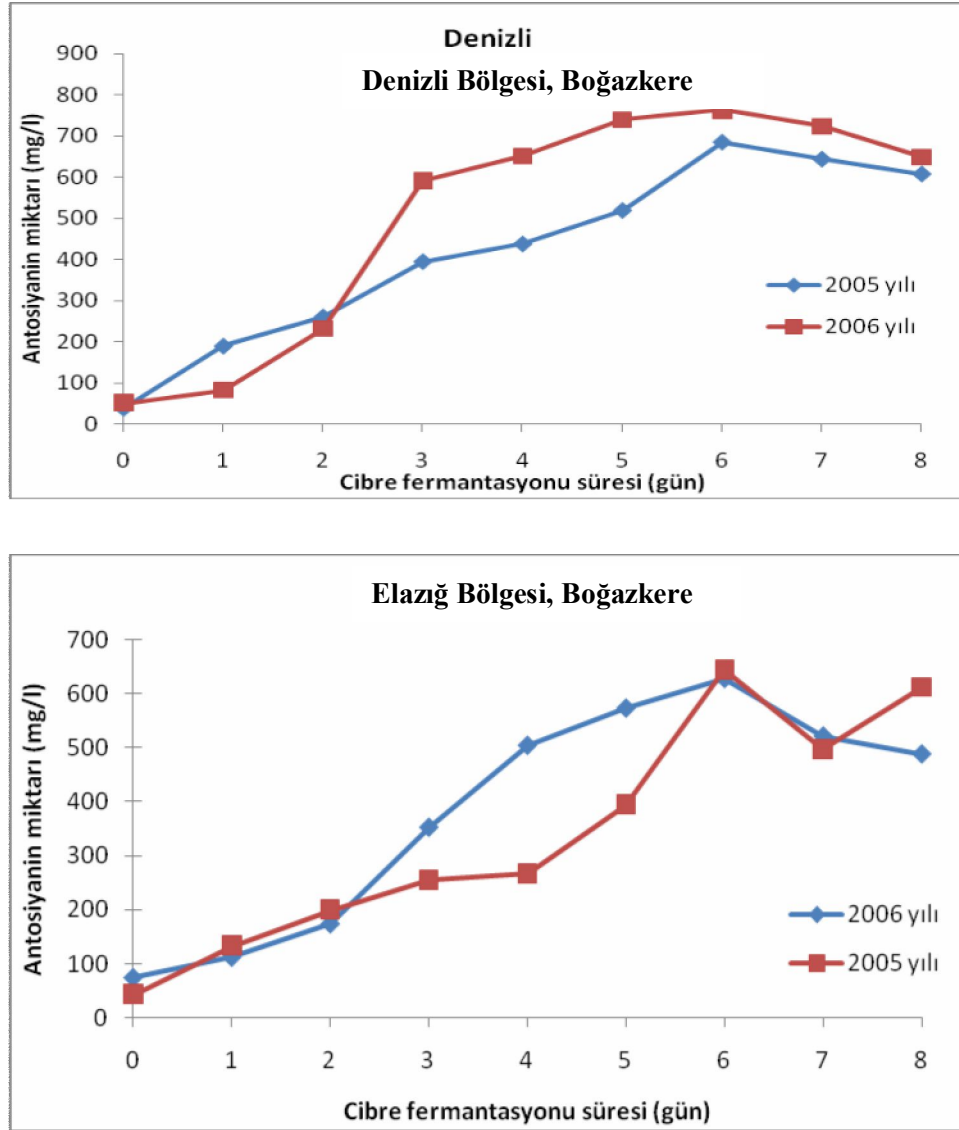
Tanen miktarı Denizli bölgesi şaraplarında 3.01-3.25g/l ve Elazığ bölgesi şaraplarında 3.34-3.93 g/l arasında değişmiştir. Görüldüğü gibi Elazığ bölgesi şaraplarının tanen miktarı Denizli bölgesi şaraplarından daha yüksektir.

Jelatin indisi Denizli bölgesi şaraplarında 61.91-67.91 ve Elazığ bölgesi şaraplarında 64.12-76.22 olarak saptanmıştır. Daha önce belirtildiği gibi, jelatin indisi tanenin protein ile reaksiyon kabiliyeti hakkında bilgi vermektedir ve bu indisin yüksek olması şaraplardaki burukluğun da fazla olduğu anlamına gelmektedir. Bu durumda Elazığ bölgesi şaraplarının daha buruk karakterli oldukları sonucu çıkmaktadır.

4.3.2.2. Cibre fermantasyonunun fenol bileşikleri üzerine etkisi

4.3.2.2.(1). Antosiyaninler üzerine etkisi

Üzümlerdeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi Şekil 4.37'de ve Çizelge 4.40-4.43'de görülmektedir. Denizli ve Elazığ bölgeleri Boğazkere şaraplarında antosiyanin miktarı, her iki yılda da, cibre fermantasyonunun 6. gününe kadar artmış ve daha sonraki biraz azalmıştır (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. Boğazkere üzümlerindeki antosiyaninler üzerine cibre fermantasyonunun etkisi

Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında antosiyanin miktarı cibre fermantasyonu sonunda 2005 yılında, 683.97 mg/l (Çizelge 4.40) ve 2006 yılında, 763.48 mg/l (Çizelge 4.41)'a kadar ulaşmış ve Elazığ bölgesi şaraplarında bu bileşiklerin miktarı 2005 yılında 645.27 mg/l (Çizelge 4.42) ve 2006 yılında 629.33 mg/l (Çizelge 4.43) olarak bulunmuştur. Kelebek ve ark. (2006), Boğazkere üzümlerine 3, 6 ve 10 günlük cibre fermantasyonu uygulanmasıyla elde edilen şaraplarda antosiyanin miktarının, sırasıyla, 238 mg/l, 308.7 mg/l ve 269 mg/l olarak

belirlemişlerdir. Mayen ve ark. (1994) antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisini araştırdıkları çalışmada, antosiyanin miktarının Cabernet sauvignon şarabında 69.7 ile 247.3 mg/l ve Tempranillo şarabında 42.6 ile 239.7 mg/l arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Cibre fermantasyonu süresi uzadıkça çözünen antosiyanin miktarları artmıştır (Çizelge 4.40-43). Cibre fermantasyonu sırasında asillenmemiş antosiyaninler, asillenmiş olanlara göre, daha hızlı çözünmüş ve fermantasyonun her aşamasında miktarlarının fazla olması dikkati çekmiştir. Her iki bölge ve yılda da miktarı en fazla olan malvidin-3-glikozit cibre fermantasyonu sırasında antosiyanin toplamına benzer bir gelişme göstermiştir.

Çizelge 4.40. Denizli bölgesi Boğazkere üzümünün cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları
(mg/l) (2005 yılı)

Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	0.99	17.22	21.64	31.29	35.05	37.64	58.69	55.17	51.24
Siyanidin-3-glikozit	1.89	7.31	9.75	11.95	11.95	13.50	15.97	15.01	15.32
Malvidin-3.5-diglikozit	5.24	19.86	32.84	53.44	54.71	61.64	70.59	66.35	68.64
Petunidin-3-glikozit	1.23	15.45	20.40	33.19	37.32	40.50	61.96	58.24	53.14
Peonidin-3-glikozit	2.87	11.26	13.26	16.66	15.38	17.86	24.51	23.04	21.64
Malvidin-3-glikozit	22.83	88.93	118.22	162.01	195.89	228.08	309.07	290.52	280.02
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	0.74	1.61	2.88	2.94	3.85	4.94	4.64	4.25
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.23	0.33	0.60	0.49	0.59	0.73	0.69	0.62
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	0.56	0.98	1.74	1.95	2.60	3.39	3.19	2.88
Peonidin-3-glikozit-aset	0.15	0.38	0.58	1.26	2.01	20.74	2.99	2.81	2.55
Malvidin-3-glikozit-aset	1.31	9.36	12.20	24.21	24.33	33.06	42.20	39.66	37.24
Malvidin-3.5-diglikozit-kum	0.60	3.98	8.25	18.40	24.21	21.55	33.79	31.76	32.18
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.30	0.49	1.15	1.51	1.77	2.55	2.40	2.12
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	1.12	1.93	3.97	4.78	5.15	9.07	8.53	7.27
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	1.06	1.50	3.31	3.08	3.96	6.38	6.00	5.30
Malvidin-3-glikozit-p-kum	1.12	11.26	15.92	28.20	21.57	25.83	37.14	34.91	32.37
TOPLAM	38.23	189.01	259.90	394.25	437.18	518.33	683.97	642.93	616.76

Çizelge 4.41. Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l) (2006 yılı)

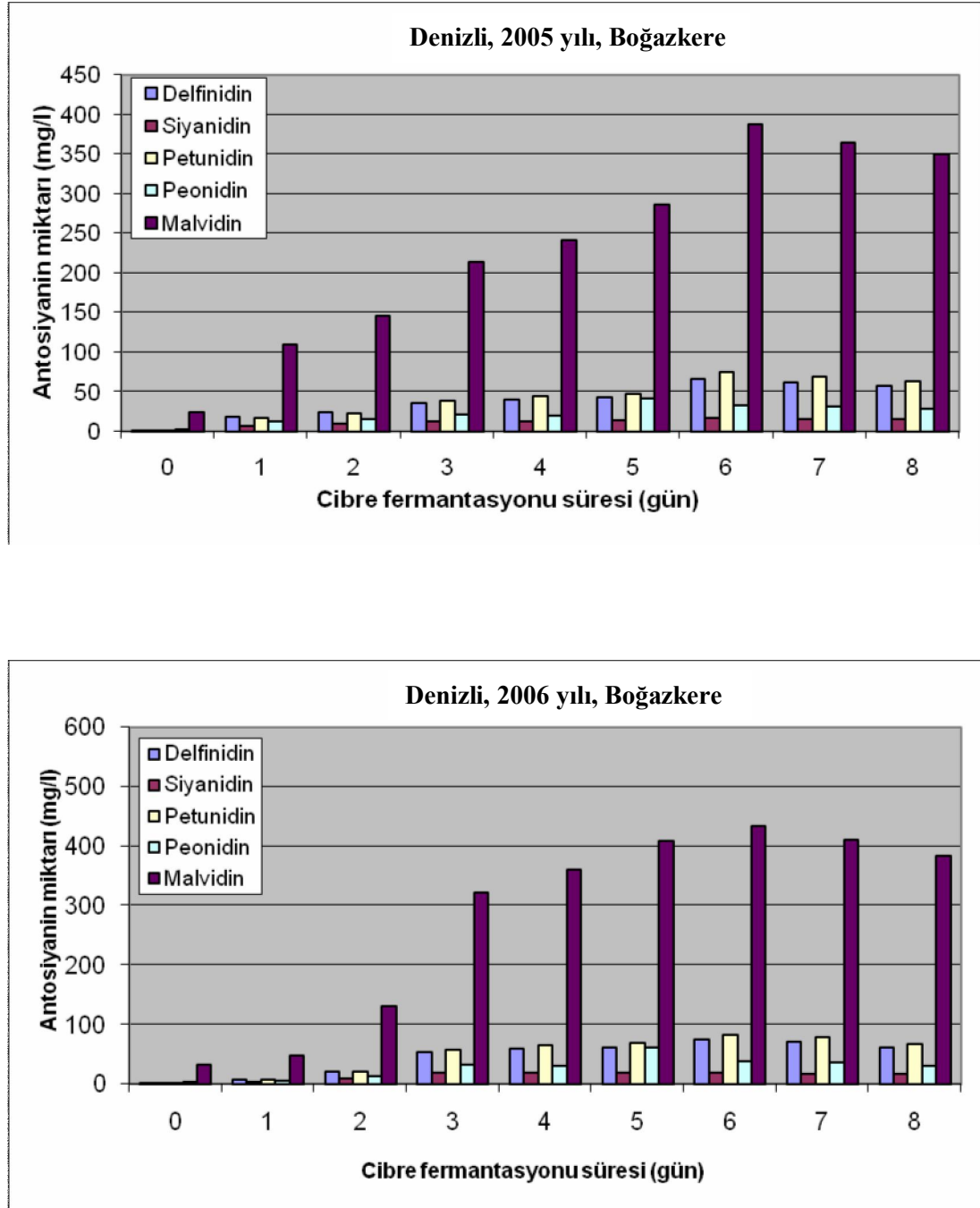
Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	1.35	7.49	19.31	46.94	52.23	53.77	65.51	62.12	53.95
Siyanidin-3-glikozit	2.59	3.18	8.71	17.93	17.80	19.28	17.83	16.90	16.13
Malvidin-3.5-diglikozit	7.17	8.64	29.32	80.17	81.53	88.05	78.80	74.70	55.67
Petunidin-3-glikozit	1.68	6.72	18.21	49.79	55.61	57.85	69.16	65.57	55.95
Peonidin-3-glikozit	3.93	4.90	11.84	24.99	22.92	25.51	27.36	25.94	22.78
Malvidin-3-glikozit	29.60	38.68	105.52	243.04	291.91	325.80	345.01	327.10	311.43
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	0.32	1.44	4.32	4.38	5.50	5.51	5.22	4.47
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.10	0.29	0.90	0.73	0.85	0.81	0.78	0.66
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	0.24	0.87	2.61	2.91	3.71	3.78	3.59	3.03
Peonidin-3-glikozit-aset	0.21	0.17	0.51	1.89	3.00	29.62	3.34	3.16	2.68
Malvidin-3-glikozit-aset	1.79	4.08	10.89	36.32	36.25	47.23	47.10	44.65	39.21
Malvidin-3.5-diglikozit-kum	0.82	1.73	7.36	27.61	36.08	30.78	37.72	35.76	33.88
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.13	0.44	1.73	2.25	2.53	2.85	2.71	2.23
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.49	1.73	5.96	7.12	7.35	10.13	9.60	7.65
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.46	1.34	4.96	4.59	5.66	7.12	6.76	5.58
Malvidin-3-glikozit-p-kum	1.54	4.90	14.21	42.31	32.15	36.89	41.46	39.31	34.08
TOPLAM	50.68	82.23	231.98	591.46	651.46	740.39	763.48	723.87	649.38

Çizelge 4.42. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l) (2005 yılı)

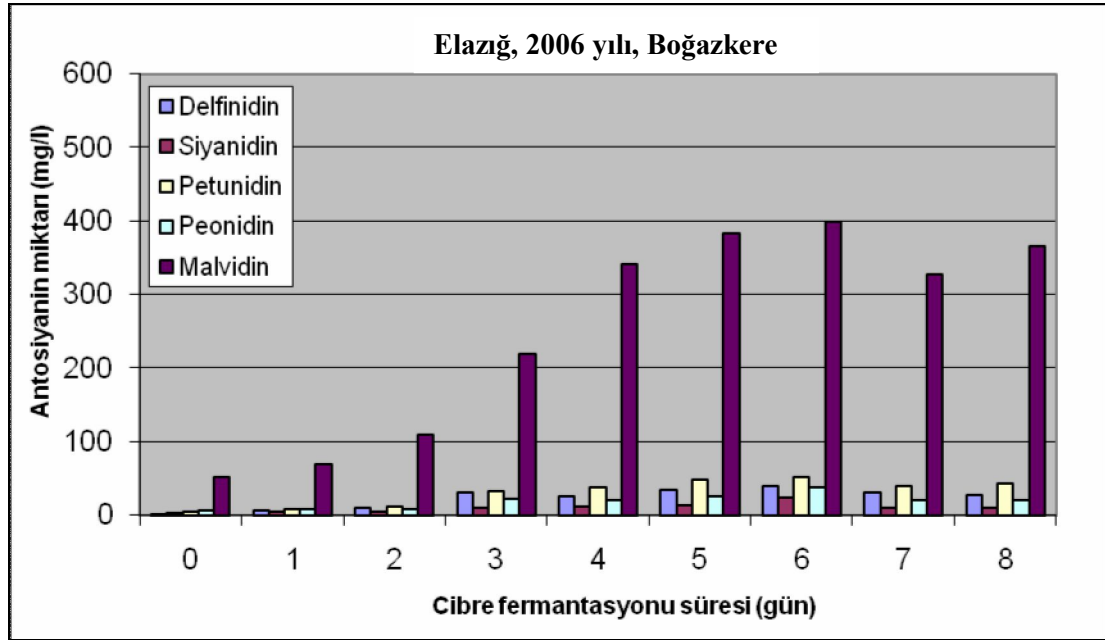
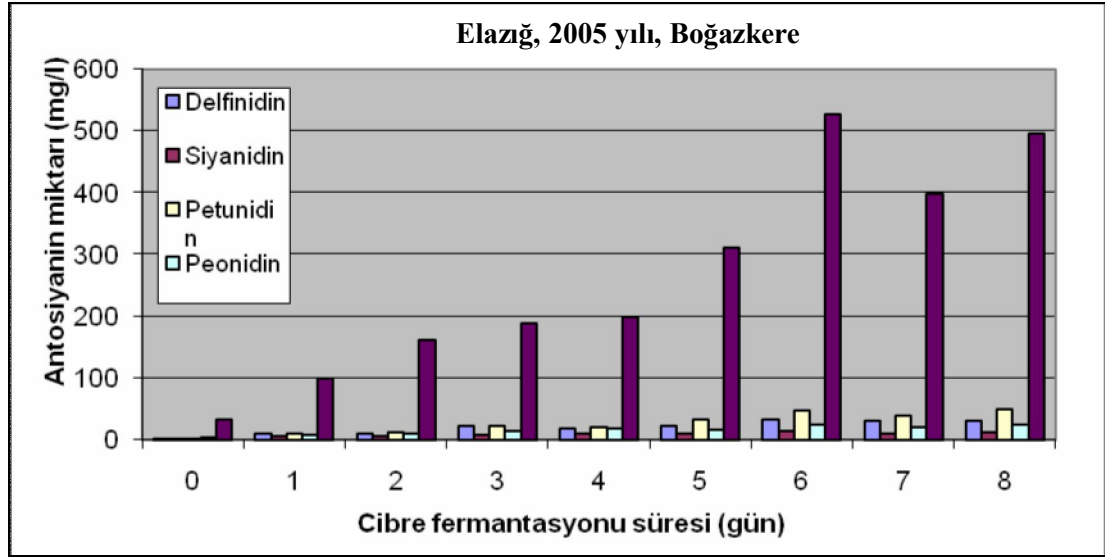
Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	1.41	8.33	9.29	19.64	16.67	19.39	26.38	22.78	25.39
Siyanidin-3-glikozit	1.50	5.09	6.25	7.59	10.18	8.33	13.60	9.41	10.49
Malvidin-3.5-diglikozit	3.28	16.56	33.78	27.17	33.11	44.59	84.12	57.97	54.85
Petunidin-3-glikozit	2.51	9.89	11.68	20.53	19.77	28.41	41.53	33.91	42.97
Peonidin-3-glikozit	3.93	8.97	8.10	13.56	17.95	13.35	19.53	15.12	19.50
Malvidin-3-glikozit	25.98	71.06	101.19	127.47	142.12	201.59	344.66	258.41	339.66
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	0.45	0.82	1.26	0.89	2.24	4.64	3.30	4.17
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.59	1.00	0.78	0.96
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	0.51	0.63	1.12	1.03	1.79	2.47	1.97	2.50
Peonidin-3-glikozit-aset	0.00	0.37	0.56	0.67	0.74	1.05	2.09	1.61	1.24
Malvidin-3-glikozit-aset	3.02	7.08	11.35	13.97	14.16	25.74	41.55	32.45	43.30
Malvidin-3.5-diglikozit-kum	0.74	3.57	8.77	7.90	7.14	15.89	27.49	20.40	26.14
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.33	0.50	0.00	1.23	1.62	3.93	1.71
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.59	1.27	0.00	2.96	3.16	3.09	3.43
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.78	1.01	0.00	3.09	2.82	3.60	3.61
Malvidin-3-glikozit-p-kum	0.26	1.69	6.16	11.55	3.37	24.38	28.58	28.50	32.67
TOPLAM	42.63	133.57	200.30	255.20	267.15	394.59	645.27	497.27	612.60

Çizelge 4.43. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l) (2006 yılı)

Antosiyaninler	Cibre fermentasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	2.53	7.33	8.61	28.22	21.71	29.51	37.82	22.40	23.43
Siyanidin-3-glikozit	2.69	4.48	5.79	10.91	11.19	12.67	23.10	9.25	9.68
Malvidin-3.5-diglikozit	3.71	9.19	19.71	24.59	43.62	42.75	47.33	30.49	37.57
Petunidin-3-glikozit	4.50	8.71	10.81	29.50	34.18	43.23	44.86	37.91	34.88
Peonidin-3-glikozit	7.05	7.89	7.50	19.48	16.07	20.32	32.43	17.21	15.55
Malvidin-3-glikozit	46.60	62.56	93.72	183.14	283.64	306.76	322.48	299.66	265.81
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	0.40	0.76	1.81	3.82	3.40	2.02	3.68	3.39
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.00	0.25	0.33	0.83	0.90	1.03	0.85	0.81
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	0.45	0.58	1.61	2.03	2.72	2.34	2.21	2.03
Peonidin-3-glikozit-aset	0.00	0.32	0.51	0.96	1.72	1.60	1.68	1.10	1.66
Malvidin-3-glikozit-aset	5.42	6.23	10.52	20.07	34.20	39.17	40.43	38.20	33.38
Malvidin-3.5-diglikozit-kum	1.33	3.15	8.13	11.35	22.63	24.18	26.99	23.07	20.98
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.31	0.72	1.33	1.87	1.03	1.51	4.05
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.55	1.83	2.60	3.68	4.26	3.03	3.18
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.72	2.28	2.32	4.70	4.84	3.19	3.70
Malvidin-3-glikozit-p-kum	0.46	1.49	5.70	16.59	23.52	37.09	36.69	28.83	29.32
TOPLAM	74.29	112.19	174.18	353.39	505.40	574.53	629.33	522.57	489.42



Şekil 4.38. Denizli bölgesi, 2005 ve 2006 yılları, Boğazkere üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi



Şekil 4.39. Elazığ bölgesi, 2005 ve 2006 yılları, Boğazkere üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibire fermantasyonu süresinin etkisi

4.3.2.2.(2). Renksiz fenol bileşikleri üzerine etkisi

Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince renksiz fenol bileşiklerindeki değişim Çizelge 4.44-4.47’de görülmektedir. Görüldüğü gibi, cibre fermantasyonu süresinin artışına bağlı olarak renksiz fenol bileşiklerinin miktarı artmıştır.

Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında cibre fermantasyonu sonunda toplam fenol bileşiklerinin miktarı 2005 yılında 398.61 mg/l (Çizelge 4.44) ve 2006 yılında 262.17 mg/l’ye ulaşmıştır (Çizelge 4.45). Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında flavanollerin miktarı 2005 yılında 124.7 mg/l, fenol asitlerinin miktarı 259.8 mg/l ve flavonollerin miktarı 14.1 mg/l ve 2006 yılı şaraplarında sırasıyla 84.82, 167.66 ve 9.69 mg/l olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesi Boğazkere şaraplarında ise toplam fenol bileşikleri miktarı 2005 yılında 287.96 mg/l (Çizelge 4.46) ve 2006 yılında 217.78 mg/l (Çizelge 4.47) olarak saptanmış ve flavanollerin, fenol asitlerinin ve flavonollerin miktarları 2005 yılında sırasıyla 82.9, 197.5 ve 7.5 mg/l ve 2006 yılında 62.12, 150.42 ve 5.19 mg/l olarak belirlenmiştir.

Şaraplarda, kateşin, epikateşin, prosiyanidin B1, B2, B3 ve B4 bileşikleri olmak üzere toplam 6 adet flavanol grubu bileşik belirlenmiştir. Bunlardan kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1, miktar olarak en fazla bulunanlardır. Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermantasyonu sonunda kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1 miktarları, 2005 yılında, sırasıyla 46.11, 10.53 ve 34.79 mg/l ve 2006 yılında 31.63, 7.16 ve 23.65 mg/l arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi şaraplarında kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1’in miktarları, 2005 yılında, sırasıyla 44.52, 12.64 ve 11.11 mg/l ve 2006 yılında 30.27, 8.59 ve 13.35 mg/l’dir.

Çizelge 4.44-4.47’de görüldüğü gibi şaraplarda 4’ü hidroksisinnamik asit, 4’ü hidroksibenzoik asit ve 4’ü hidroksisinnamik türevleri olmak üzere toplam 12 adet fenol asidi belirlenmiştir. Bunlardan trans-kaftarik ve trans-kutarik asitler baskın olanlardır. Bu bileşiklerin miktarları cibre fermantasyonu süresine paralel olarak artmıştır.

Cibre fermantasyonu sırasında şaraplarda, mirisetin-3-glikozit, kuersetin-3-glikozit, mirisetin, kaemferol-3-glikozit, izoramnetin-3-glikozit ve kuersetin bileşikleri olmak üzere toplam 6 adet flavonol grubu bileşik belirlenmiştir. Flavonollerin toplam miktarı cibre fermantasyonu süresine paralel olarak artmıştır. Belirlenen flavonoller arasında mirisetin-3-glikozit, kuersetin-3-glikozit ve kuersetin miktarı en fazla olanlardır.

Çizelge 4.44. Denizli bölgesi Boğazkere üzümünün cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l)(2005 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	1.86	8.40	13.50	17.30	22.80	30.10	34.30	45.10	46.51
(-)-epikateşin	2.64	3.51	5.60	5.83	5.94	7.01	8.2	9.71	10.53
Prosiyanidin B3	0.00	2.26	3.23	3.92	4.23	5.00	5.69	6.20	6.6
Prosiyanidin B1	2.10	7.49	10.42	10.76	14.88	17.39	20.62	28.09	34.79
Prosiyanidin B4	0.00	0.12	0.32	1.53	1.84	2.23	3.20	3.60	4.2
Prosiyanidin B2	0.58	1.09	3.23	6.04	11.77	14.30	18.90	20.3	22.1
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.66	1.29	1.49	2.07	3.34	4.15	5.30	6.88	8.56
Protokatesik asit	0.06	0.20	0.37	0.48	0.60	0.81	1.23	1.67	2.2
Vanilik asit	0.00	0.15	0.21	0.24	0.28	0.30	0.45	0.55	0.62
Sirinjik asit	0.00	0.09	0.18	0.44	0.45	0.62	0.88	0.97	1.87
Vanilin	1.13	1.71	2.00	2.37	3.32	4.70	5.12	6.38	7.11
cis-Kaftarik asit	0.77	1.06	1.61	1.74	1.83	2.11	2.89	3.21	4.23
trans-Kaftarik asit	78.66	120.89	134.31	141.58	146.84	155.55	173.44	185.35	192.44
cis-Kutarik asit	0.02	0.07	0.22	0.62	0.77	1.04	1.56	2.41	2.79
trans-Kutarik asit	16.93	25.29	27.32	27.97	28.54	34.73	35.31	35.83	37.21
Kafeik asit	0.06	0.13	0.23	0.26	0.31	0.43	0.53	0.59	0.67
para-Kumarik asit	0.07	0.08	0.22	0.32	0.46	0.62	0.84	0.91	0.98
Ferulik asit	0.04	0.04	0.09	0.38	0.31	0.45	0.63	0.77	1.11
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.61	1.36	2.70	5.52	5.59	6.24	6.88	7.02	7.26
Kuersetin-3-glik	0.74	1.52	2.15	2.99	3.27	3.72	5.19	4.08	4.32
Mirisetin	0.08	0.09	0.13	0.36	0.43	0.50	0.54	0.76	0.86
Koemferol-3-glik	0.00	0.00	0.00	0.05	0.07	0.08	0.18	0.25	0.34
İzoramnetin-3-glik	0.16	0.17	0.38	0.49	0.71	0.76	0.84	0.98	1.1
Kuersetin	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06	0.10	0.12	0.15	0.21
Toplam	107.16	177.01	209.91	233.32	258.63	292.94	332.83	371.76	398.61

Çizelge 4.45. Denizli bölgesi Boğazkere üzümünün cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l)(2006 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	0.97	4.28	7.15	9.69	13.91	16.56	20.92	29.32	31.63
(-)-epikateşin	1.37	1.79	2.97	3.27	3.63	3.86	5.00	6.31	7.16
Prosiyanidin B3	0.00	1.15	1.71	2.19	2.58	2.75	3.47	4.03	4.49
Prosiyanidin B1	1.09	3.82	5.52	6.02	9.08	9.56	12.58	18.26	23.65
Prosiyanidin B4	0.00	0.06	0.17	0.86	1.12	1.22	1.95	2.34	2.86
Prosiyanidin B2	0.30	0.56	1.71	3.38	7.18	7.87	11.53	13.20	15.03
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.34	0.66	0.79	1.16	2.04	2.28	3.23	4.47	5.82
Protokatesik asit	0.03	0.10	0.20	0.27	0.37	0.44	0.75	1.09	1.50
Vanilik asit	0.00	0.08	0.11	0.13	0.17	0.16	0.27	0.36	0.42
Sirinjik asit	0.00	0.04	0.10	0.25	0.28	0.34	0.54	0.63	1.27
cis-Kaftarik asit	0.59	0.87	1.06	1.33	2.03	2.59	3.12	4.15	4.83
trans-Kaftarik asit	40.98	61.65	71.18	79.28	89.58	85.55	105.80	110.48	121.86
cis-Kutarik asit	0.40	0.54	0.86	0.98	1.12	1.16	1.76	2.09	2.88
trans-Kutarik asit	8.82	12.90	14.48	15.66	17.41	19.10	21.54	23.29	25.30
Kafeik asit	0.01	0.04	0.12	0.35	0.47	0.57	0.95	1.57	1.90
para-Kumarik asit	0.03	0.07	0.12	0.15	0.19	0.24	0.33	0.38	0.46
Ferulik asit	0.04	0.04	0.12	0.18	0.28	0.34	0.51	0.59	0.67
Sinapik asit	0.02	0.02	0.05	0.21	0.19	0.25	0.38	0.50	0.75
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.32	0.70	1.43	3.09	3.41	3.43	4.20	4.57	4.94
Kuersetin-3-glik	0.38	0.77	1.14	1.67	2.00	2.05	3.17	2.65	2.94
Mirisetin	0.04	0.05	0.07	0.20	0.26	0.28	0.33	0.49	0.58
Kaemferol-3-glik	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.05	0.11	0.16	0.23
İzorarnetin-3-glik	0.08	0.09	0.20	0.27	0.43	0.42	0.51	0.64	0.75
Kuersetin	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.05	0.07	0.10	0.14
Kaemferol	0.00	0.00	0.02	0.03	0.03	0.04	0.06	0.08	0.11
Toplam	55.83	90.28	111.27	130.69	157.80	161.16	203.08	231.73	262.17

Çizelge 4.46. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l)(2005 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	1.09	5.80	9.34	12.09	19.30	26.74	32.56	37.12	44.52
(-)-epikateşin	0.44	1.44	2.03	2.49	4.79	5.60	7.47	10.21	12.64
Prosiyanidin B3	0.00	0.26	0.51	0.77	1.10	2.20	3.97	4.10	4.51
Prosiyanidin B1	0.12	0.63	1.26	1.89	2.71	5.43	9.67	10.10	11.11
Prosiyanidin B4	0.00	0.09	0.19	0.28	0.40	0.80	1.43	1.48	1.63
Prosiyanidin B2	0.04	0.48	0.97	1.45	2.08	4.16	7.48	7.73	8.51
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.59	1.14	2.01	2.88	3.54	4.86	5.49	6.78	8.46
Protokatesik asit	0.08	0.09	0.15	0.37	0.76	0.82	1.19	1.24	1.35
Vanilik asit	0.00	0.08	0.11	0.13	0.18	0.25	0.35	0.55	0.68
Sirinjik asit	0.07	0.09	0.18	0.37	0.44	0.67	0.73	0.80	1.75
Vanilin	0.86	1.00	1.69	1.35	1.81	1.63	1.63	1.94	5.24
cis-Kaftarik asit	0.00	1.06	1.48	1.53	1.62	1.78	2.89	3.21	4.81
trans-Kaftarik asit	47.06	70.66	81.09	89.07	96.93	99.32	112.67	121.50	139.75
cis-Kutarik asit	0.16	0.25	0.38	0.43	1.11	1.98	2.56	3.34	4.17
trans-Kutarik asit	13.20	15.81	17.29	18.48	19.05	19.20	23.03	21.33	29.32
Kafeik asit	0.03	0.07	0.10	0.13	0.16	0.18	0.21	0.32	0.48
para-Kumarik asit	0.00	0.05	0.10	0.37	0.59	0.64	0.65	0.66	1.04
Ferulik asit	0.00	0.03	0.07	0.09	0.11	0.16	0.21	0.22	0.47
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.10	0.86	1.96	2.45	2.66	2.97	3.13	3.46	3.58
Kuersetin-3-glik	0.59	0.64	0.82	1.21	1.36	1.55	1.67	1.80	1.88
Mirisetin	0.00	0.06	0.13	0.15	0.17	0.14	0.21	0.23	0.35
Koemferol-3-glik	0.00	0.00	0.03	0.04	0.06	0.08	0.14	0.16	0.20
İzorarnetin-3-glik	0.03	0.14	0.35	0.45	0.60	0.65	0.67	0.84	0.91
Kuersetin	0.00	0.06	0.20	0.21	0.31	0.31	0.04	0.56	0.58
Toplam	64.46	100.79	122.44	138.69	161.86	182.08	220.04	239.69	287.96

Çizelge 4.47. Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l)(2006 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	0.57	2.96	4.95	6.77	11.77	14.70	19.86	24.13	30.27
(-)-epikateşin	0.23	0.73	1.08	1.39	2.92	3.08	4.55	6.64	8.59
Prosiyanidin B3	0.00	0.13	0.27	0.43	0.67	1.21	2.42	2.67	3.07
Prosiyanidin B1	0.08	0.43	0.90	1.42	3.56	6.69	9.25	11.07	13.35
Prosiyanidin B4	0.00	0.05	0.10	0.16	0.24	0.44	0.87	0.96	1.11
Prosiyanidin B2	0.02	0.25	0.51	0.81	1.27	2.29	4.56	5.03	5.78
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.31	0.58	1.07	1.61	2.16	2.67	3.35	4.41	5.75
Protokatesik asit	0.04	0.05	0.08	0.21	0.46	0.45	0.73	0.81	0.92
Vanilik asit	0.00	0.04	0.06	0.07	0.11	0.14	0.21	0.36	0.47
Sirinjik asit	0.04	0.05	0.09	0.21	0.27	0.37	0.45	0.52	1.19
cis-Kaftarik asit	0.45	0.51	0.90	0.75	1.11	0.89	0.99	1.26	3.56
trans-Kaftarik asit	24.52	36.03	42.98	49.88	59.13	54.63	78.73	88.98	111.12
cis-Kutarik asit	0.00	0.54	0.79	0.86	0.99	0.98	1.76	2.09	3.27
trans-Kutarik asit	6.88	8.06	9.17	10.35	11.62	10.56	14.05	13.87	19.94
Kafeik asit	0.09	0.13	0.20	0.24	0.68	1.09	1.56	2.17	2.84
para-Kumarik asit	0.02	0.03	0.05	0.07	0.10	0.10	0.13	0.21	0.33
Ferulik asit	0.00	0.02	0.05	0.21	0.36	0.35	0.40	0.43	0.71
Sinapik asit	0.00	0.01	0.04	0.05	0.07	0.09	0.13	0.14	0.32
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.05	0.44	1.04	1.37	1.63	1.63	1.91	2.25	2.43
Kuersetin-3-glik	0.31	0.33	0.43	0.68	0.83	0.85	1.02	1.17	1.28
Mirisetin	0.00	0.03	0.07	0.09	0.10	0.08	0.13	0.15	0.24
Kaemferol-3-glik	0.00	0.00	0.01	0.02	0.04	0.04	0.09	0.10	0.14
İzoramnetin-3-glik	0.01	0.07	0.18	0.25	0.37	0.36	0.41	0.54	0.62
Kuersetin	0.00	0.03	0.11	0.12	0.19	0.17	0.03	0.37	0.39
Kaemferol	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05	0.06	0.09
Toplam	33.60	51.52	65.14	78.05	100.67	103.88	147.62	170.37	217.78

4.3.2.3. Şarapların antosiyanin içerikleri ve renk özellikleri

Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin içerikleri Çizelge 4.48’de verilmiştir.

Çizelge 4.48. Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin miktarları (mg/l)

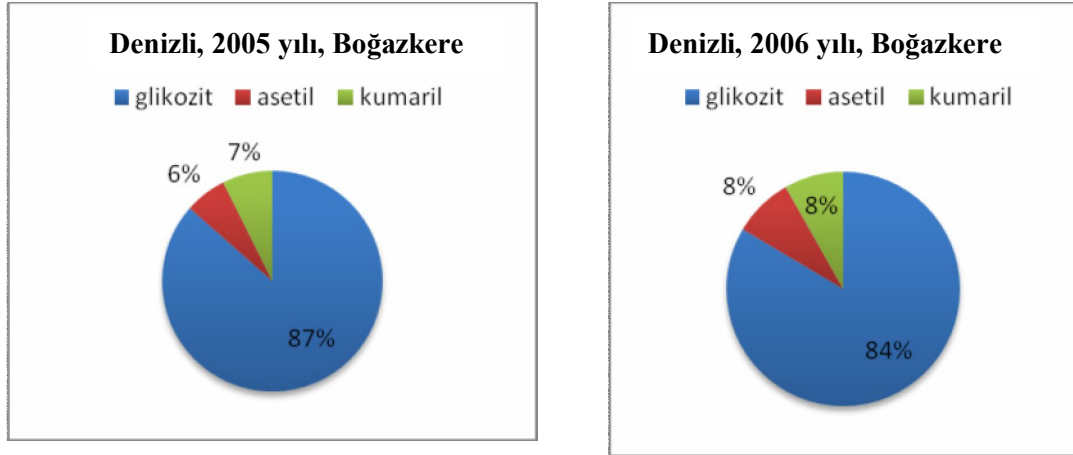
Antosiyaninler	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi		F		
	2005	2006	2005	2006	B	Y	BxY
Delfinidin-3-glik	39.18±11.73	32.32±0.46	18.04±0.27	21.41±0.25	**	*	*
Siyanidin-3-glik	9.33±0.07	15.64±0.14	4.69±0.00	8.85±0.10	**	**	**
Malvidin-3.5-diglik	42.15±0.19	70.09±0.62	27.80±0.05	49.15±0.34	**	**	**
Petunidin-3-glik	34.38±0.14	54.26±0.48	25.33±0.32	36.24±0.42	**	**	**
Peonidin-3-glik	13.89±0.14	22.10±0.20	8.62±0.04	16.45±0.19	**	**	*
Malvidin-3-glik	172.51±0.46	295.94±2.54	158.72±1.02	241.48±3.75	**	**	**
Delfinidin-3-glik-aset	3.08±0.32	4.34±0.04	2.24±0.02	3.52±0.04	*	**	öd
Siyanidin-3-glik-aset	0.36±0.01	0.63±0.01	0.92±0.11	0.81±0.01	**	*	*
Petunidin-3-glik-aset	1.78±0.02	2.94±0.03	1.59±0.09	2.11±0.02	**	**	**
Peonidin-3-glik-aset	1.53±0.01	2.60±0.02	0.88±0.04	1.05±0.01	**	**	**
Malvidin-3-glik-aset	22.63±0.16	38.03±0.34	20.62±0.20	33.02±0.28	**	**	**
Malvidin-3.5-diglik-kum	15.1±0.01	23.86±0.29	13.3±0.02	16.05±0.26	**	**	**
Delfinidin-3-glik- <i>p</i> -kum	1.09±0.04	2.16±0.02	0.97±0.01	1.44±0.02	**	**	**
Petunidin-3-glik- <i>p</i> -kum	4.29±0.09	7.42±0.07	3.19±0.05	2.89±0.03	**	**	**
Peonidin-3-glik- <i>p</i> -kum	3.03±0.13	5.41±0.05	2.52±0.11	3.04±0.04	**	**	**
Malvidin-3-glik- <i>p</i> -kum	18.10±0.58	33.05±0.29	21.88±1.75	27.06±0.39	*	**	*
Toplam	382.45±14.08	610.81±5.59	311.32±0.54	464.57±2.70			

B: Bölge, Y: Yıl, BxYıl: Bölge ve yılın etkisi. F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir. * p<0.05, ** p<0.01, öd, önemli değil.

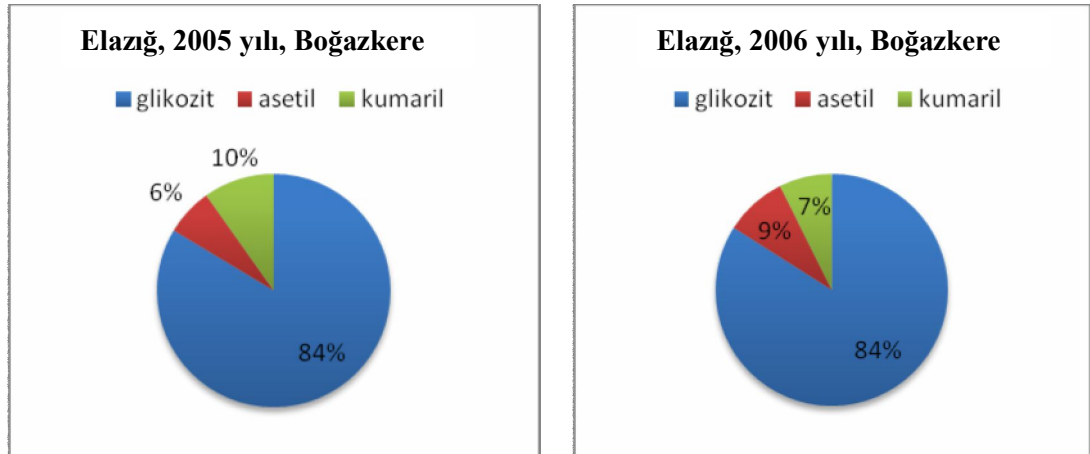
Çizelgede görüldüğü gibi, Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinden elde edilen şaraplarda toplam antosiyanin miktarı 2005 yılında 382.45 mg/l ve 2006 yılında 610.81mg/l'dir. Bu bileşiklerin toplam miktarı Elazığ bölgesi 2005 yılı şaraplarında 311.32 mg/l ve 2006 yılı şaraplarında 464.57mg/l olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi Denizli bölgesi şaraplarının toplam antosiyanin miktarları her iki yılda da Elazığ bölgesi şaraplarındakinden daha yüksektir.

Toplam antosiyanin miktarının önemli bir kısmını malvidin-3-glikozit oluşturmaktadır. Bu bileşiğin miktarı Denizli bölgesi şaraplarında yıllara bağlı olarak 172.51-295.94 mg/l ve Elazığ bölgesi şaraplarında ise 158.72-241.48 mg/l arasındadır. Makris ve ark.(2006) Merlot üzümlerinden elde edilen şaraplarda toplam antosiyanin miktarının 235.0-757.6 mg/l (ortalama 506.6 mg/l) ve bu şaraplardaki malvidin miktarının ise 135.0-455.6 mg/l (ortalama 311.5 mg/l) arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, Cabernet sauvignon ve Syrah şaraplarında toplam antosiyanin ve malvidin içeriklerinin sırasıyla 226-1462 mg/l (ortalama 680 mg/l), 133.2-848.4 mg/l (ortalama 391.4 mg/l) ve 563.9-1140 mg/l (ortalama 975 mg/l), 316.2-697.6 mg/l (ortalama 588.2 mg/l) arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Malvidin-3-glikozit Denizli bölgesi şaraplarında, toplam antosiyaninlerin %45.11-48.45'ini oluşturmaktadır. Bunu miktar olarak malvidin-3.5-diglikozit (%11.02-11.48) ve petunidin (%8.88-8.98), delfinidin (%5.29-10.24), peonidin (%3.62-3.63) ve siyanidin-3-glikozit (%2.44-2.56)'ler izlemektedir. Elazığ bölgesi şaraplarında da antosiyaninler, Denizli bölgesi şaraplarına benzer bir dağılım göstermiş ve malvidin-3-glikoziti (% 50.98-53.96) miktar olarak malvidin-3.5-diglikozit (%8.93-10.14) ve petunidin (%7.48-8.14), delfinidin (%4.42-5.79), peonidin (%2.77-3.39) ve siyanidin-3-glikozit (%1.51-1.83)'ler izlemiştir. Denizli ve Elazığ bölgelerinin şaraplarındaki antosiyaninlerin dağılımı bakımından dikkati çeken en önemli farklılık Elazığ bölgesi şaraplarının malvidin-3-glikozit oranının Denizli bölgesinden yüksek olmasıdır. Boğazkere üzümünde belirlenen malvidin-3,5-diglikozit ve malvidin-3,5-diglikozit-kumarilin, şaraplarda da bulunduğu, şaraplarda da bulunduğu özellikle belirtilmelidir.



Şekil 4.40. Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formlarındaki antosiyaninler (%)



Şekil 4.41. Elazığ bölgesi Boğazkere şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formlarındaki antosiyaninler (%)

Denizli ve Elazığ bölgesi Boğazkere şaraplarındaki antosiyaninlerin glikozit, asetil ve kumaril oranları Şekil 4.40 ve 4.41’de görülmektedir. Görüldüğü gibi Denizli bölgesi şaraplarında glikozit yapılı antosiyanin oranı toplam antosiyaninlerin %84-87’sini, asetil ve kumaril yapılı antosiyaninlerin oranları ise sırasıyla %6-8 ve %7-8’ini oluşturmaktadır. Elazığ bölgesi şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril yapılı antosiyaninlerin oranları sırasıyla %84, %6-9 ve %7-10’dur (Şekil 4.41). Öküzgözü şaraplarının glikozit, asetil ve kumaril oranları bakımından bölgeler ve yıllar arasında önemli fark belirlenmemiştir. Burns ve ark. (2006) Cabernet

sauvignon ve hibrit üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin içeriklerini karşılaştırdığı çalışmada, Cabernet sauvignon şaraplarında glikozit yapılı antosiyaninlerin oranının daha düşük olduğunu ve bu oranın yıllara bağlı olarak %71.1-81.7 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Hibrit üzümlerinden elde edilen şaraplarda bu oran %94.5-94.9 arasındadır. Araştırmacılar ayrıca, hibrit üzümlerden elde edilen şaraplarda kumaril yapılı antosiyaninlerin asetil formundaki antosiyaninlere oranının (0.4-0.6) Cabernet sauvignon şaraplarına (1.2-5.4) göre daha düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 4.49'da Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların renk bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 4.49. Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların renk bileşimleri

Analizler	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi	
	2005	2006	2005	2006
Renk yoğunluğu	0.98±0.02	1.77±0.05	0.89±0.05	1.16±0.03
Renk tonu	0.32±0.00	0.35±0.07	0.47±0.08	0.56±0.01
420%	23.58±0.04	22.61±0.06	29.08±0.20	30.84±0.25
520%	68.29±0.14	70.36±0.12	61.61±0.80	55.08±1.80
620%	8.14±0.10	7.03±0.19	9.31±0.08	14.08±2.05
%dA	86.40±0.87	50.11±1.32	93.31±0.82	46.88±5.82

4.3.2.4. Şarapların renksiz fenol bileşikleri

Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların renksiz fenol bileşikleri Çizelge 4.50'de verilmiştir.

Çizelge 4.50. Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların renksiz fenol bileşikleri (mg/l)

Bileşikler	Denizli Bölgesi		Elazığ Bölgesi		F		
	2005	2006	2005	2006	B	Y	BxY
Flavanoller							
(+)-katesin	36.8±2.74	22.53±2.33	37.4±3.86	25.24±1.78	**	**	**
(-)-epikatesin	8.2±0.17	5.05±0.10	9.9±0.63	6.64±0.40	**	**	**
Prosiyanidin B3	6.1±1.88	3.40±0.02	4.4±0.66	2.21±0.012	**	**	**
Prosiyanidin B1	28.6±2.11	19.21±0.33	10.5±0.89	12.35±1.12	**	**	**
Prosiyanidin B4	2.2±0.52	1.36±0.05	1.5±0.76	1.00±0.04	*	**	**
Prosiyanidin B2	18.9±1.12	10.54±1.66	7.7±0.55	6.56±1.54	**	**	**
Fenol asitleri							
Gallik asit	7.4±0.17	3.46±0.59	7.7±0.07	3.99±0.34	**	**	**
Protokatesik asit	1.9±0.05	0.47±0.03	1.2±0.04	0.33±0.01	**	**	**
Vanilik asit	0.5±0.01	0.12±0.01	0.6±0.02	0.17±0.01	**	**	**
Sirinjik asit	1.4±0.04	0.34±0.02	1.6±0.12	0.43±0.04	**	**	**
Vanilin	0.1±0.05	-	-	-			
cis-Kaftarik asit	6.0±0.14	1.46±0.14	4.8±0.88	1.28±0.08	**	**	**
trans-Kaftarik asit	175.5±4.85	107.45±4.22	127.0±3.22	105.63±3.12	**	**	**
cis-Kutarik asit	3.9±0.71	1.19±0.59	4.4±0.12	1.47±0.64	**	**	**
trans-Kutarik asit	34.9±2.68	21.36±2.14	26.7±3.22	17.97±1.88	**	**	**
Kafeik asit	2.2±0.58	0.57±0.02	3.8±1.12	1.11±0.20	**	**	**
para-Kumarik asit	0.7±0.02	0.20±0.01	0.4±0.04	0.11±0.01	**	**	**
Ferulik asit	0.8±0.01	0.21±0.02	0.9±0.26	0.28±0.02	**	**	**
Sinapik	0.8±0.02	0.20±0.01	0.4±0.03	0.13±0.02	**	**	**
Flavonoller							
Mirisetin-3-glik	6.5±0.49	3.96±0.30	3.3±0.12	2.19±0.22	**	**	**
Kuersetin-3-glik	3.2±0.96	1.97±0.08	1.6±0.08	1.10±0.06	**	**	**
Mirisetin	0.5±0.02	0.29±0.03	0.3±0.10	0.21±0.02	**	**	**
Koemferol-3-glik	0.2±0.03	0.12±0.01	0.1±0.04	0.10±0.01	**	*	**
İzorarnetin-3-glik	0.9±0.16	0.54±0.04	0.8±0.42	0.51±0.03	**	**	**
Kuersetin	0.4±0.02	0.26±0.01	0.5±0.08	0.35±0.02	**	**	**
Genel Toplam	348.7	206.31	257.5	191.38			

B: Bölge, Y: Yıl, BxYıl: Bölge ve yılın etkisi. F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir. : * p<0.05, ** p<0.01.

Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında toplam fenol bileşikleri miktarı yıllara bağlı olarak 206.31-348.70 mg/l arasında değişmiştir. Bunun 62.09-100.9 mg/l'sini flavanoller, 137.05-236.10 mg/l'sini fenol asitleri ve 7.18-11.70 mg/l'sini flavonoller oluşturmuştur. Elazığ bölgesi Öküzgözü şaraplarında toplam fenol bileşikleri miktarı 191.38-257.5 mg/l arasındadır ve bunun 54.0-71.40 mg/l'sini flavanoller, 132.90-179.50 mg/l'sini fenol asitleri ve 4.53-6.60 mg/l'sini flavonoller oluşturmuştur (Çizelge 4.50). Görüldüğü gibi, Denizli bölgesi şaraplarının toplam fenol bileşikleri miktarı daha yüksektir. Ayrıca, her iki bölgede de 2006 yılı şaraplarının toplam fenol bileşikleri miktarları 2005 yılındakinden daha düşüktür.

Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında kateşinin miktarı 22.53-36.8mg/l, epikateşinin miktarı 5.05-8.2 mg/l, prosiyanidin B1'in miktarı 19.21-28.6 mg/l ve B2'nin miktarı 10.54-18.9 mg/l olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesi şaraplarında bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 25.24-37.40, 6.64-9.90, 10.50-12.35 ve 6.56-7.70 mg/l arasındadır (Çizelge 4.50). Makris ve ark.(2006) Merlot üzümlerinden elde edilen şaraplarda toplam flavanol miktarının 40.9-207.4 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 99.6 mg/l olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, bu şaraplardaki kateşinin 26.4-80.7 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 42.4 mg/l olduğunu, epikateşinin 9.9-39.2mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 18.6 mg/l olduğunu, prosiyanidin B1'in 29.9-68.4 mg/l arasında değiştiğini ve ortalama 33.3mg/l olduğunu ve prosiyanidin B2'nin ise 2.9-19.1 arasında değiştiğini ve ortalama 5.3 mg/l olduğunu açıklamışlardır.

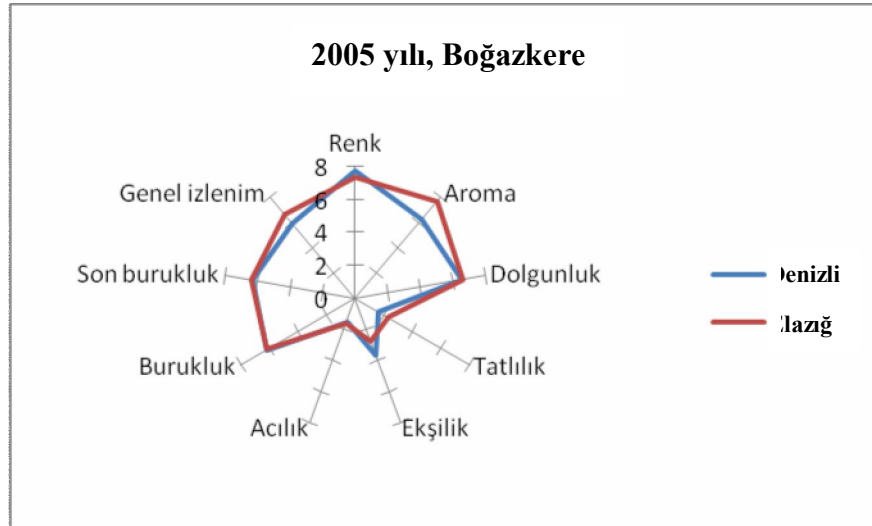
Boğazkere şaraplarında 13 adet fenol asidi belirlenmiştir. Bunlardan trans-kaftarik ve trans kutarik asitler miktar olarak en önemlileridir. Denizli bölgesi Boğazkere şaraplarında trans-kaftarik ve trans-kutarik asit miktarları sırasıyla 107.45-175.5 mg/l ve 21.36-34.9 mg/l arasında değişmiştir. Elazığ bölgesi Boğazkere şaraplarında ise bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 105.63-127.0 mg/l ve 17.97-26.7 mg/l'dır (Çizelge 4.50). Görüldüğü gibi Denizli bölgesi şaraplarının trans-kaftarik ve trans-kutarik asit miktarları Elazığ bölgesi şaraplarına göre daha yüksektir.

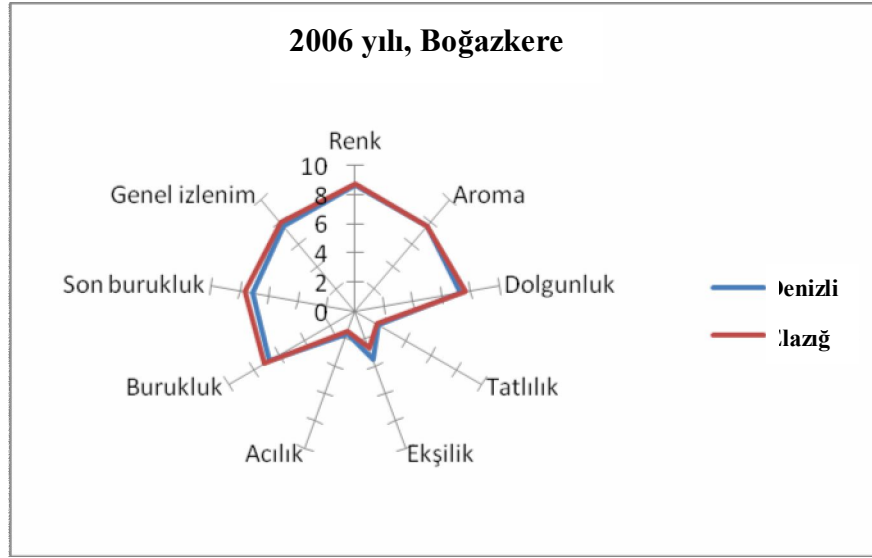
2005 yılı Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinden elde edilen şaraplarda mirisetin-3-glikozit ve kuersetin-3-glikozit miktarları sırasıyla 6.5 ve 3.2 mg/l olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesi Boğazkere şaraplarında ise bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 3.3 ve 1.6 mg/l olarak belirlenmiştir. 2006 yılı Denizli bölgesi Boğazkere üzümlerinden elde edilen şaraplarda mirisetin-3-glikozit ve kuersetin-3-glikozit miktarları sırasıyla 3.96 ve 1.97 mg/l olarak belirlenmiştir. Elazığ bölgesi Boğazkere şaraplarında ise bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 2.19 ve 1.10 mg/l'dir. Orban ve ark. (2006) Macaristan'da yetiştirilen üzümlerden elde edilen şaraplardaki mirisetin miktarının 1.58-11.36 mg/l ve kuersetin miktarının 1.24-12.93 mg/l arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

4.3.2.5. Şarapların duyuşal özellikleri

Boğazkere üzümlerinden elde edilen şarapların duyuşal özellikleri 7 kişilik uzman üyeler den oluşan panelist grubu tarafından değerlendirilmiştir.

Değerlendirmede şarapların renk, aroma, dolgunluk, tatlılık, ekşilik, acılık, burukluk, son burukluk ve genel özellikleri temel alınmıştır.





Şekil 4.42. Boğazkere şaraplarının lezzet profilleri

Çizelge 4.51 Boğazkere şaraplarının duysal değerlendirmede aldığı puanlar

	BOGD5	BOGEL5	F	BOGD6	BOGEL6	F
Renk	7.7	7.32	*	8.66	8.76	öd
Aroma	6.24	7.62	*	7.62	7.58	öd
Dolgunluk	6.56	6.58	öd	7.3	7.6	öd
Tatlılık	2.26	2.34	öd	1.88	1.66	öd
Ekşilik	3.66	2.76	*	3.54	2.72	*
Acılık	1.48	1.66	öd	1.6	1.5	öd
Burukluk	6.2	6.16	öd	6.78	7.18	*
Son burukluk	6.34	6.38	öd	7.1	7.64	*
Genel izlenim	5.92	6.66	*	7.64	7.96	öd

F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * $p < 0.05$, BOGD Boğazkere Denizli bölgesi, BOGEL Boğazkere Elazığ bölgesi

2005 yılı Boğazkere şaraplarında aroma bakımından Elazığ bölgesi daha zengin bulunmuş ve diğer parametrelerde bölgelere ve yıllara göre önemli farklılık belirlenmemiştir (Şekil 4.42). 2006 yılı şaraplarında ise ekşilik, burukluk ve son burukluk bakımından önemli farklılıklar belirlenmiştir (Çizelge 4.51).

4.3.3. Kalecik karası şarapları**4.3.3.1. Şarapların genel bileşimleri**

Değişik bölgelerden sağlanan Kalecik karası şaraplarının genel bileşimleri Çizelge 4.52’de verilmiştir.

Görüldüğü gibi, toplam asit miktarı yıllara bağlı olarak Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında 71.9-74.8 me/l ve Nevşehir bölgesi şaraplarında 66.9-76.7 me/l arasında değişmiştir (Çizelge 4.52). Benzer çalışmalarda Kalecik karası şaraplarında toplam asit miktarının 66-109 me/l arasında değiştiği bildirilmiştir (Topaloğlu, 1984; Canbaş ve ark., 2001a). Ough ve Amerine (1988) şaraplarda toplam asit miktarının 80-120 me/l arasında olması gerektiğini ve bunun şarabın tadı ve burukluğu açısından önemli olduğunu belirtmiştir.

Çizelge 4.52. Kalecik karası şaraplarının genel bileşimleri

Analizler	Ankara Bölgesi		Nevşehir Bölgesi	
	2005	2006	2005	2006
Yoğunluk (20/20°C)	0.9881	0.9920	0.9894	0.9936
Alkol (% h/h)	13.9	13.3	14.3	13.5
Toplam asit (me/l)	71.9	74.8	66.9	76.7
pH	3.30	3.30	3.40	3.23
Tanen (g/l)	2.24	2.47	1.53	2.89
Uçar asit (g/l)*	0.28	0.30	0.30	0.34
HCl indisi	35.2	37.3	33.2	36.1
Jelatin indisi	53.12	57.97	49.76	55.76
İndirgen şeker (g/l)	1.7	2.7	1.9	3.4
Serbest SO ₂ (mg/l)	13.3	16.3	15.2	15.7
Bağlı SO ₂ (mg/l)	88.9	89.1	86.2	87.0
Kurumadde (g/l)	19.3	23.1	20.4	24.3
Kül (g/l)	1.7	2.5	1.8	2.8

* asetik asit cinsinden

Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında tanen miktarı 2.24-2.47 g/l ve Nevşehir bölgesi şaraplarında 1.53-2.89 g/l arasındadır. Normal kırmızı şaraplarda tanen miktarı 1.0-1.5 g/l arasında, ağır kırmızı şaraplarda 2.0-2.5 g/l ve çok buruk kırmızı şaraplarda ise 5.0 g/l dolayındadır (Akman ve Yazıcıoğlu, 1960). Canbaş ve ark. (2001a) Kalecik karası şaraplarında tanen miktarının 1.1-2.4 g/l arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

HCl indisi Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında 35.2-37.3 ve Nevşehir bölgesi şaraplarında ise 33.2-36.1 arasında değişmiştir.

Tanenin, protein ile reaksiyon kabiliyeti hakkında bilgi veren jelatin indisi Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında 53.12-57.97 ve Nevşehir bölgesi şaraplarında 49.76-55.76 arasındadır.

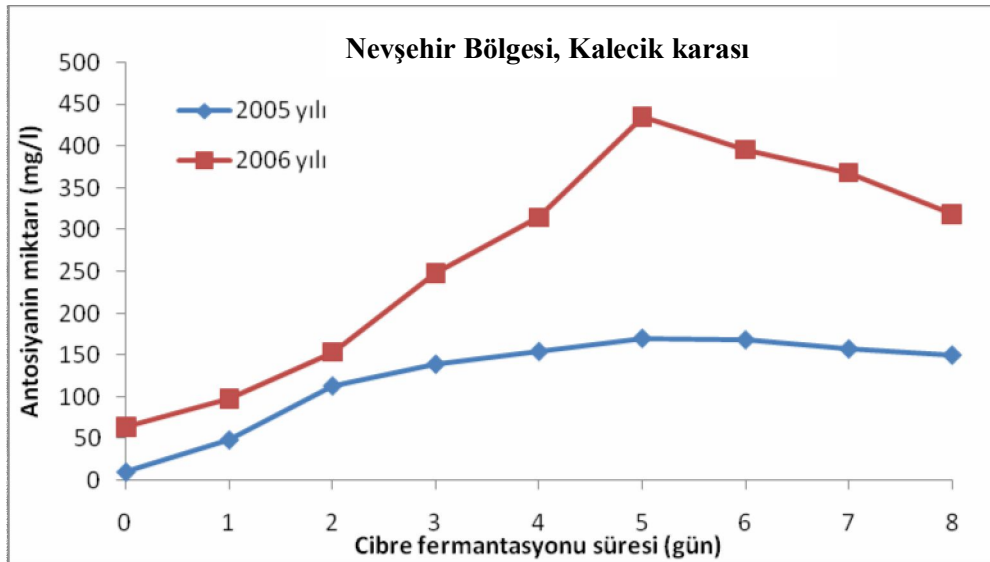
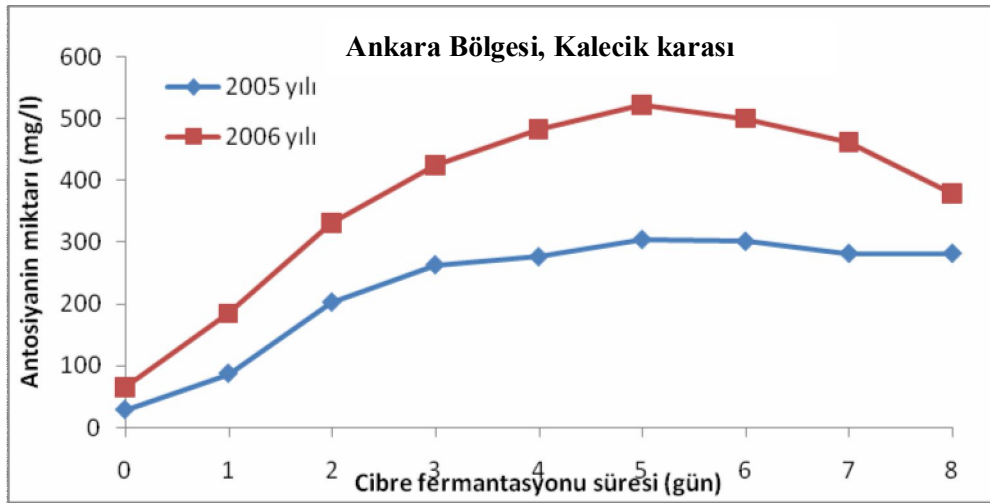
Kuru madde miktarı Ankara bölgesi şaraplarında 19.3-23.1 g/l ve Nevşehir bölgesi şaraplarında 20.4-24.3 g/l arasında değişmiştir. Fidan (1970) ve Canbaş ve ark.(2001a) Kalecik karası şaraplarında kuru madde miktarının 19.5-25.8 g/l arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

4.3.3.2. Cibre fermentasyonunun fenol bileşikleri üzerine etkisi

4.3.3.2.(1). Antosiyaninler üzerine etkisi

Üzümlerdeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermentasyonu süresinin etkisi Şekil 4.43 ve Çizelge 4.53-4.56'de görülmektedir.

Ankara ve Nevşehir bölgeleri Kalecik karası şaraplarında antosiyanin miktarı her iki yılda da cibre fermentasyonunun 5. gününe kadar artmış ve sonraki günlerde azalmıştır (Şekil 4.43). Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermentasyonu sırasında antosiyanin 2005 yılında 28.53 mg/l'den 303.57 mg/l'ye ulaşmış ve 2006 yılında ise 522.09 mg/l'ye kadar çıkmıştır. Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermentasyonu sırasında ulaşılan değerler 2005 yılında, 170.0 mg/l ve 2006 yılında 434.95 mg/l'dir.



Şekil 4.43. Kalecik karası üzümündeki antosiyaninler üzerine cibre fermantasyonun etkisi

Çizelge 4.53. Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l) (2005 yılı)

Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	1.31	0.31	6.58	8.42	7.74	7.58	7.05	6.51	6.91
Siyanidin-3-glikozit	0.49	1.00	1.18	0.61	0.73	0.82	0.84	0.73	0.81
Petunidin-3-glikozit	1.44	0.67	9.47	11.48	11.39	11.62	11.40	10.61	11.09
Peonidin-3-glikozit	3.47	9.35	13.18	10.93	11.72	13.17	13.38	12.69	12.79
Malvidin-3-glikozit	16.49	54.89	112.93	135.16	142.59	153.63	155.35	148.18	150.69
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	0.28	2.96	4.34	4.38	4.43	4.49	2.90	2.80
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.00	0.83	1.09	1.07	1.35	1.44	1.27	1.35
Petunidin-3-glikozit-aset	0.18	0.26	1.96	2.98	3.01	3.02	3.04	2.97	2.72
Peonidin-3-glikozit-aset	0.66	2.59	5.56	7.62	7.79	8.68	8.90	8.31	7.80
Malvidin-3-glikozit-aset	4.19	17.34	38.79	51.58	54.97	62.27	60.51	56.09	55.05
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.37	1.41	1.34	1.39	1.71	1.52	1.52
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.67	1.67	1.75	1.87	1.79	1.50	1.57
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.84	3.89	4.16	5.50	4.87	4.41	4.09
Malvidin-3-glikozit-p-kum	0.30	0.41	7.04	21.50	23.02	28.25	25.76	23.47	22.05
TOPLAM	28.53	87.09	202.37	262.67	275.67	303.57	300.54	281.17	281.24

Çizelge 4.54. Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l) (2006 yılı)

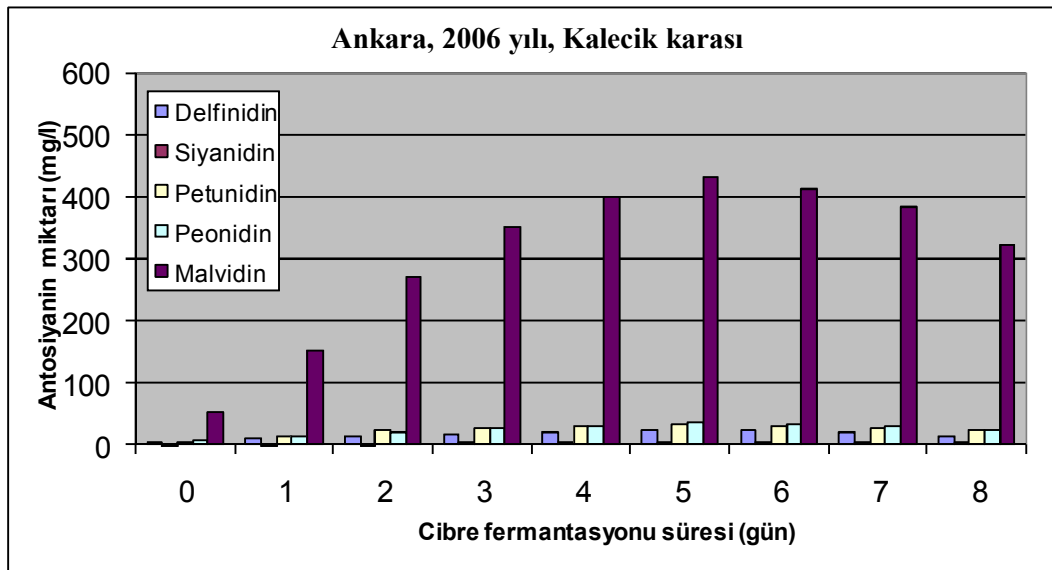
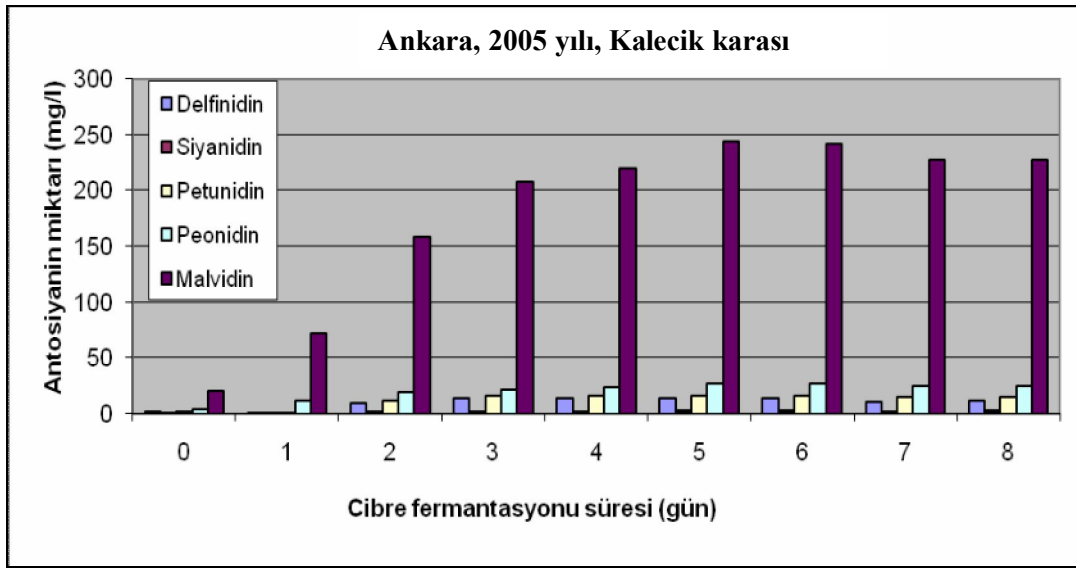
Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	2.78	5.40	9.00	9.58	10.88	12.57	13.36	12.47	6.66
Siyanidin-3-glikozit	1.51	0.96	1.61	1.93	2.19	2.72	2.75	2.39	2.14
Petunidin-3-glikozit	2.12	9.64	16.06	16.72	19.00	19.50	19.27	16.84	13.85
Peonidin-3-glikozit	4.00	5.53	9.23	10.29	11.04	14.05	11.98	12.89	9.83
Malvidin-3-glikozit	42.48	88.61	168.91	196.00	222.72	236.76	228.29	217.46	187.89
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.71	1.26	2.09	3.29	3.74	4.12	4.09	3.46	2.11
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.00	0.38	0.74	1.47	1.87	1.38	1.21	1.14
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	2.47	4.11	4.38	4.98	6.19	6.32	3.95	4.31
Peonidin-3-glikozit-aset	1.62	4.39	7.31	9.61	10.92	12.32	11.18	9.12	7.03
Malvidin-3-glikozit-aset	8.38	41.91	69.85	95.82	108.88	122.18	113.30	103.53	88.54
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	1.71	2.86	4.38	4.79	4.92	4.83	4.20	2.67
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	1.14	1.90	3.74	4.08	4.24	2.82	2.37	2.35
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	2.55	4.24	7.41	8.42	8.91	8.74	7.49	4.67
Malvidin-3-glikozit-p-kum	1.97	19.87	33.11	60.95	69.26	71.74	71.59	63.85	45.44
TOPLAM	65.57	185.43	330.67	424.83	482.37	522.09	499.90	461.23	378.63

Çizelge 4.55. Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l) (2005 yılı)

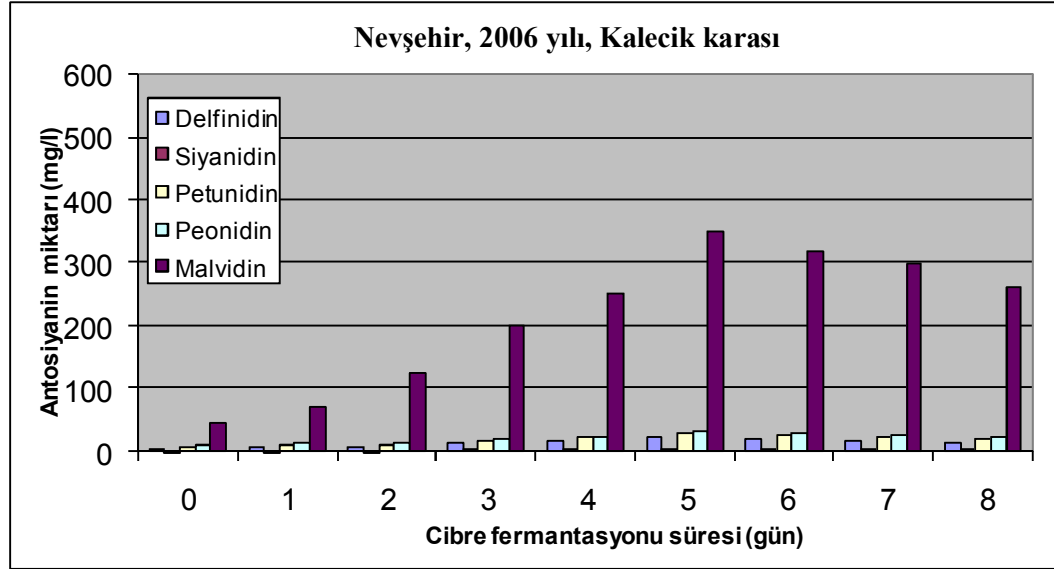
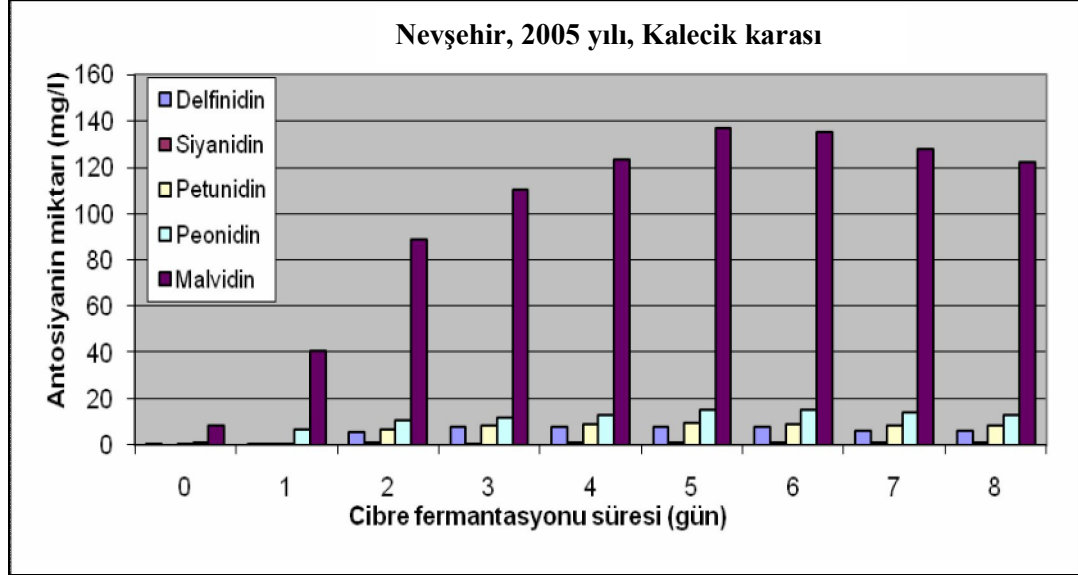
Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	0.29	0.17	3.68	4.46	4.34	4.24	3.95	3.65	3.64
Siyanidin-3-glikozit	0.11	0.56	0.66	0.32	0.41	0.46	0.47	0.41	0.43
Petunidin-3-glikozit	0.45	0.37	5.30	6.08	6.38	6.51	6.39	5.94	5.85
Peonidin-3-glikozit	1.14	5.24	7.38	5.79	6.56	7.38	7.49	7.11	6.74
Malvidin-3-glikozit	6.08	30.74	63.24	71.64	79.85	86.03	87.00	82.98	80.12
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.00	0.16	1.66	2.30	2.45	2.48	2.51	1.62	1.48
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.00	0.47	0.58	0.60	0.76	0.81	0.71	0.71
Petunidin-3-glikozit-aset	0.00	0.14	1.10	1.58	1.68	1.69	1.70	1.66	1.44
Peonidin-3-glikozit-aset	0.00	1.45	3.12	4.04	4.36	4.86	4.98	4.66	4.11
Malvidin-3-glikozit-aset	1.99	9.71	21.72	27.34	30.78	34.87	33.88	31.41	29.03
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.21	0.75	0.75	0.78	0.96	0.85	0.80
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.38	0.89	0.98	1.05	1.00	0.84	0.83
Peonidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.00	0.47	2.06	2.33	3.08	2.73	2.47	2.15
Malvidin-3-glikozit-p-kum	0.40	0.23	3.94	11.40	12.89	15.82	14.43	13.14	12.78
TOPLAM	10.46	48.77	113.33	139.22	154.37	170.00	168.30	157.45	150.11

Çizelge 4.56. Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince çözünen antosiyanin miktarları (mg/l) (2006 yılı)

Antosiyaninler	Cibre fermantasyonu süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Delfinidin-3-glikozit	2.98	3.88	4.86	7.83	9.14	12.71	11.56	11.34	7.69
Siyanidin-3-glikozit	1.11	1.44	0.97	1.56	1.67	2.36	2.15	2.10	2.86
Petunidin-3-glikozit	3.95	5.14	6.42	10.34	13.61	16.82	15.31	14.54	13.36
Peonidin-3-glikozit	6.75	8.77	4.47	7.19	9.61	14.29	13.00	12.28	10.01
Malvidin-3-glikozit	28.31	47.85	68.82	110.81	139.93	196.10	178.45	169.95	150.44
Delfinidin-3-glikozit-aset	0.88	1.14	1.46	2.35	2.94	4.30	3.92	3.52	2.45
Siyanidin-3-glikozit-aset	0.00	0.65	0.94	1.51	1.62	3.38	3.08	2.36	1.77
Petunidin-3-glikozit-aset	1.48	1.92	1.77	2.85	4.19	5.31	4.83	4.61	3.03
Peonidin-3-glikozit-aset	2.01	2.61	4.01	6.46	7.87	9.60	8.73	7.80	6.53
Malvidin-3-glikozit-aset	13.52	17.58	32.29	51.99	67.28	92.29	83.99	78.77	72.68
Delfinidin-3-glikozit-p-kum	0.00	0.97	1.29	2.08	2.97	3.71	3.37	2.58	2.10
Petunidin-3-glikozit-p-kum	0.00	1.11	1.49	2.40	3.52	4.86	4.43	3.25	2.79
Peonidin-3-glikozit-p-kum	1.09	2.00	3.04	4.90	6.18	7.77	7.06	6.11	4.86
Malvidin-3-glikozit-p-kum	2.50	3.25	22.18	35.71	44.40	61.44	55.91	49.09	38.01
TOPLAM	64.56	98.29	154.02	247.98	314.93	434.95	395.79	368.31	318.59



Şekil 4.44. Ankara bölgesi, 2005 ve 2006 yılları, Kalecik karası üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibre fermantasyonu süresinin etkisi



Şekil 4.45. Nevşehir bölgesi, 2005 ve 2006 yılları, Kalecik karası üzümlerindeki antosiyaninlerin çözünmesi üzerine cibire fermantasyonu süresinin etkisi

4.3.3.2.(2). Renksiz fenol bileşikleri üzerine etkisi

Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu süresince renksiz fenol bileşiklerindeki değişim Çizelge 4.57-4.60'da görülmektedir. Görüldüğü gibi cibre fermantasyonu süresinin artışına paralel olarak renksiz fenol bileşiklerinin miktarı da artmıştır.

Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında cibre fermantasyonu sonunda toplam fenol bileşiklerinin miktarı 2005 yılında 242.60 mg/l (Çizelge 4.57) ve 2006 yılında 193.53 mg/l'ye ulaşmıştır. Bu bölgenin 2005 yılı şaraplarında flavanollerin miktarı 121.2 mg/l, fenol asitlerinin miktarı 102.8 mg/l ve flavonollerin miktarı 18.6 mg/l ve 2006 yılı şaraplarında sırasıyla 98.8, 87.93 ve 16.0 mg/l olarak belirlenmiştir. Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında ise toplam fenol bileşikleri miktarı 2005 yılında 203.56 mg/l (Çizelge 4.59) ve 2006 yılında 230.06 mg/l olarak saptanmış flavanollerin, fenol asitlerinin ve flavonollerin miktarları 2005 yılında sırasıyla 88.9, 105.4 ve 9.2 mg/l ve 2006 yılında 105.82, 106.65 ve 17.60 mg/l arasında değişmiştir.

Şaraplarda, kateşin, epikateşin, prosiyanidin B1, B2, B3 ve B4 bileşikleri olmak üzere toplam 6 adet flavanol grubu bileşik belirlenmiştir. Bunlardan kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1, miktar olarak en fazla bulunanlardır. Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermantasyonu sonunda kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1 miktarları, 2005 yılında, sırasıyla 46.77, 23.90 ve 27.10 mg/l ve 2006 yılında 35.66, 19.69 ve 22.33 mg/l (Çizelge 4.58)'dir. Nevşehir bölgesi şaraplarında bu bileşiklerin miktarları 2005 yılında, sırasıyla 35.53, 24.80 ve 15.30 mg/l ve 2006 yılında 40.94, 22.61 ve 25.64 mg/l'dir.

Kalecik karası şaraplarında 4'ü hidroksisinnamik asit, 4'ü hidroksibenzoik asit ve 4'ü hidroksisinnamik türevleri olmak üzere toplam 12 adet fenol asidi belirlenmiştir. Bunlardan trans-kaftarik ve trans-kutarik asitler baskın olanlardır. Bu bileşiklerin miktarları cibre fermantasyonu süresine paralel olarak artmıştır.

Cibre fermantasyonu sırasında şaraplarda, mirisetin-3-glikozit, kuersetin-3-glikozit, mirisetin, kaemferol-3-glikozit, izoramnetin-3-glikozit ve kuersetin bileşikleri olmak üzere toplam 6 adet flavanol grubu bileşik belirlenmiştir.

Flavonollerin toplam miktarı cibre fermentasyonu süresine paralel olarak artmıştır. Belirlenen flavonoller arasında mirisetin-3-glikozit, kuersetin-3-glikozit ve kuersetin miktarı en fazla olanlardır.

Çizelge 4.57. Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l)(2005 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	3.10	7.20	12.47	15.30	26.13	32.39	35.76	38.90	46.77
(-)-epikateşin	2.30	5.40	8.42	11.20	13.30	15.70	18.56	21.10	23.90
Prosiyanidin B3	0.00	0.30	0.71	1.30	2.20	3.06	2.91	3.52	3.70
Prosiyanidin B1	3.57	4.70	6.99	10.23	14.10	17.51	20.76	22.70	27.10
Prosiyanidin B4	0.00	0.05	0.30	0.62	0.90	0.96	1.20	2.24	2.40
Prosiyanidin B2	1.84	1.50	2.84	3.80	6.60	7.79	9.43	12.48	17.30
Fenol asitleri									
Gallik asit	1.41	2.23	3.50	4.44	5.99	6.21	6.74	7.80	8.50
Protokatesik asit	0.23	0.30	0.40	0.40	0.50	0.50	0.57	0.60	0.72
Vanilik asit	0.00	0.30	0.20	0.40	0.42	0.50	0.70	0.70	0.90
Sirinjik asit	1.67	0.00	1.83	1.83	1.90	2.10	2.07	2.30	2.50
Vanilin	0.05	0.60	0.80	0.80	2.30	3.00	3.60	4.60	5.70
cis-Kaftarik asit	1.10	1.80	2.15	2.70	3.30	4.10	4.70	5.10	5.90
trans-Kaftarik asit	22.5	38.44	40.48	43.88	44.60	47.33	48.80	48.90	55.10
cis-Kutarik asit	0.30	0.37	0.49	0.60	1.30	1.50	1.70	1.80	2.20
trans-Kutarik asit	5.64	7.84	8.61	9.40	10.39	11.83	13.33	16.80	17.60
Kafeik asit	0.02	0.00	0.10	0.40	0.50	0.50	0.70	0.90	1.10
para-Kumarik asit	0.03	0.00	0.12	0.18	0.20	0.30	0.50	0.50	0.70
Ferulik asit	0.00	0.10	0.14	0.22	0.38	0.74	1.30	1.77	1.91
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.30	2.10	3.67	5.24	5.79	6.11	6.90	7.30	8.10
Kuersetin-3-glik	0.19	1.40	3.38	3.53	3.60	4.10	4.30	4.50	4.60
Mirisetin	0.13	0.30	0.52	0.66	1.20	1.40	1.90	2.20	2.40
Koemferol-3-glik	0.00	0.00	0.07	0.16	0.20	0.30	0.30	0.40	0.40
İzoramnetin-3-glik	0.15	0.00	1.04	1.20	0.00	1.59	1.63	1.76	2.30
Kuersetin	0.00	0.00	0.10	0.12	0.24	0.27	0.45	0.60	0.80
Toplam	44.52	74.94	99.32	118.60	146.03	169.78	188.81	209.48	242.60

Çizelge 4.58. Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l)(2006 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	1.85	4.62	8.12	10.70	16.77	22.66	27.41	30.19	35.66
(-)-epikateşin	1.37	3.47	5.49	7.84	8.54	10.98	14.23	16.37	19.69
Prosiyanidin B3	0.00	0.19	0.46	0.91	1.41	2.14	2.23	2.73	3.05
Prosiyanidin B1	2.13	3.02	4.55	7.16	9.05	12.24	15.90	17.62	22.33
Prosiyanidin B4	0.00	0.03	0.19	0.43	0.57	0.67	0.92	1.74	1.86
Prosiyanidin B2	1.09	0.97	1.85	2.65	4.23	5.45	7.22	8.73	11.38
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.84	1.43	2.28	3.10	3.85	4.34	5.16	6.05	7.00
Protokatesik asit	0.13	0.19	0.26	0.28	0.33	0.35	0.44	0.47	0.59
Vanilik asit	0.00	0.19	0.13	0.28	0.27	0.35	0.54	0.55	0.74
Sirinjik asit	1.00	0.00	1.19	1.27	1.22	1.47	1.59	1.78	2.06
cis-Kaftarik asit	0.03	0.38	0.52	0.56	1.48	2.10	2.76	3.57	4.69
trans-Kaftarik asit	13.38	24.68	26.36	30.68	34.37	36.31	37.40	37.95	45.40
cis-Kutarik asit	0.65	1.16	1.40	1.89	2.12	2.86	3.60	3.96	4.38
trans-Kutarik asit	3.35	5.03	5.61	6.57	6.67	8.27	10.22	13.04	14.50
Kafeik asit	0.18	0.24	0.32	0.42	0.83	1.05	1.30	1.40	1.81
para-Kumarik asit	0.01	0.00	0.07	0.28	0.33	0.35	0.54	0.70	0.91
Ferulik asit	0.02	0.00	0.08	0.12	0.12	0.21	0.38	0.39	0.57
Sinapik	0.00	0.07	0.10	0.15	0.24	0.52	1.00	1.37	1.57
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.18	1.35	2.40	3.66	3.72	4.27	5.29	5.66	6.68
Kuersetin-3-glik	0.11	0.90	2.20	2.47	2.31	2.86	3.30	3.50	3.79
Mirisetin	0.08	0.19	0.34	0.46	0.77	0.98	1.46	1.71	1.97
Kaemferol-3-glik	0.00	0.00	0.05	0.11	0.12	0.21	0.23	0.31	0.33
İzoramnetin-3-glik	0.09	0.00	0.68	0.84	0.00	1.11	1.25	1.37	1.90
Kuersetin	0.00	0.00	0.07	0.09	0.15	0.19	0.34	0.47	0.66
Toplam	26.48	48.10	64.70	82.94	99.48	121.94	144.71	161.59	193.53

Çizelge 4.59. Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümlerinin cibre fermentasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l) (2005 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	2.44	3.40	4.83	8.92	18.19	26.93	28.10	32.30	35.53
(-)-epikateşin	1.72	6.80	11.10	15.13	17.81	21.91	22.69	22.55	24.80
Prosiyanidin B3	0.00	0.20	0.30	0.30	0.50	0.70	1.10	1.20	1.32
Prosiyanidin B1	0.07	1.47	6.26	8.69	9.38	10.64	11.30	12.70	15.30
Prosiyanidin B4	0.00	1.80	3.42	3.72	4.60	6.20	7.70	8.90	9.40
Prosiyanidin B2	0.10	0.40	0.62	1.10	1.28	1.42	1.54	2.39	2.62
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.64	1.03	1.52	2.11	3.56	5.09	5.92	7.20	8.90
Protokatesik asit	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.64	0.82
Vanilik asit	0.07	0.00	0.35	0.51	0.00	0.59	0.66	0.81	1.30
Sirinjik asit	0.10	0.30	0.50	0.80	1.20	1.60	1.80	2.10	2.30
Vanilin	1.18	1.73	2.07	2.28	3.10	4.20	6.30	7.10	7.30
cis-Kaftarik asit	1.21	1.65	1.95	1.99	2.40	3.10	3.90	4.60	5.80
trans-Kaftarik asit	6.71	16.59	19.80	27.47	28.90	33.37	40.62	44.90	50.30
cis-Kutarik asit	0.17	0.29	0.41	0.51	0.69	1.30	1.90	2.10	2.40
trans-Kutarik asit	6.85	11.90	13.18	14.42	15.98	17.40	18.90	20.19	23.20
Kafeik asit	0.03	0.00	0.07	0.07	0.30	0.40	0.50	0.70	1.20
para-Kumarik asit	0.02	0.00	0.09	0.13	0.15	0.17	0.30	0.40	0.60
Ferulik asit	0.00	0.08	0.18	0.30	0.40	0.60	0.80	1.10	1.30
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.16	0.51	1.36	1.89	2.30	2.60	3.10	3.41	4.10
Kuersetin-3-glik	0.10	0.20	0.30	0.40	0.30	0.50	0.70	0.90	1.10
Mirisetin	0.05	0.40	0.65	1.09	1.18	1.18	1.40	1.50	1.60
Koemferol-3-glik	0.00	0.00	0.05	0.09	0.00	0.09	0.12	0.10	0.11
İzoramnetin-3-glik	0.07	0.30	0.52	0.78	1.10	1.30	1.50	1.50	1.65
Kuersetin	0.00	0.00	0.10	0.10	0.20	0.30	0.50	0.40	0.60
Toplam	21.70	49.14	69.84	93.09	113.91	142.09	161.95	179.68	203.56

Çizelge 4.60. Nevşehir bölgesi Kalecik karası üzümünün cibre fermantasyonu süresince çözünen renksiz fenol bileşikleri miktarları (mg/l) (2006 yılı)

Bileşikler	Maserasyon süresi (gün)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavanoller									
(+)-kateşin	2.12	5.31	9.33	12.29	19.26	26.25	31.47	33.43	40.94
(-)-epikateşin	1.57	3.98	6.30	8.99	9.80	12.72	16.33	18.13	22.61
Prosiyanidin B3	0.00	0.16	0.39	0.76	1.18	1.78	1.87	2.28	2.55
Prosiyanidin B1	2.44	3.46	5.23	8.21	10.39	14.06	18.26	20.23	25.64
Prosiyanidin B4	0.00	0.04	0.22	0.50	0.66	0.77	1.06	2.00	2.13
Prosiyanidin B2	1.26	1.11	2.12	3.05	4.86	6.26	8.29	10.02	11.95
Fenol asitleri									
Gallik asit	0.96	1.64	2.62	3.57	4.42	4.99	5.93	6.95	8.04
Protokatesik asit	0.15	0.22	0.30	0.32	0.37	0.40	0.50	0.53	0.68
Vanilik asit	0.00	0.22	0.15	0.32	0.31	0.40	0.62	0.62	0.85
Sirinjik asit	1.14	0.00	1.37	1.47	1.40	1.68	1.82	2.05	2.37
cis-Kaftarik asit	0.03	0.44	0.60	0.64	1.70	2.41	3.17	3.66	4.65
trans-Kaftarik asit	15.37	28.33	30.28	35.24	39.47	41.69	42.94	43.57	52.12
cis-Kutarik asit	0.75	1.33	1.61	2.17	2.43	3.29	4.14	4.54	5.03
trans-Kutarik asit	3.85	5.78	6.44	7.55	10.65	15.52	18.73	20.12	27.32
Kafeik asit	0.20	0.27	0.36	0.48	0.96	1.20	1.50	1.60	2.08
para-Kumarik asit	0.01	0.00	0.08	0.32	0.37	0.40	0.62	0.80	1.04
Ferulik asit	0.02	0.00	0.09	0.15	0.15	0.24	0.44	0.45	0.66
Sinapik	0.00	0.08	0.11	0.18	0.28	0.60	1.14	1.58	1.81
Flavonoller									
Mirisetin-3-glik	0.21	1.55	2.75	4.20	4.27	4.91	6.07	6.50	7.66
Kuersetin-3-glik	0.13	1.03	2.53	2.84	2.65	3.29	3.78	4.01	4.35
Mirisetin	0.09	0.22	0.39	0.53	0.88	1.12	1.67	1.96	2.27
Kaemferol-3-glik	0.00	0.00	0.05	0.13	0.15	0.24	0.26	0.36	0.38
İzoramnetin-3-glik	0.10	0.00	0.78	0.97	0.00	1.28	1.43	1.57	2.18
Kuersetin	0.00	0.00	0.07	0.10	0.18	0.22	0.40	0.53	0.76
Toplam	30.41	55.17	74.15	94.95	116.78	145.72	172.45	187.50	230.06

4.3.3.3. Şarapların antosiyanin ve renk özellikleri

Değişik bölgelerden sağlanan Kalecik karası üzümlerinden elde edilen şarapların antosiyanin bileşimleri Çizelge 4.61’de verilmiştir.

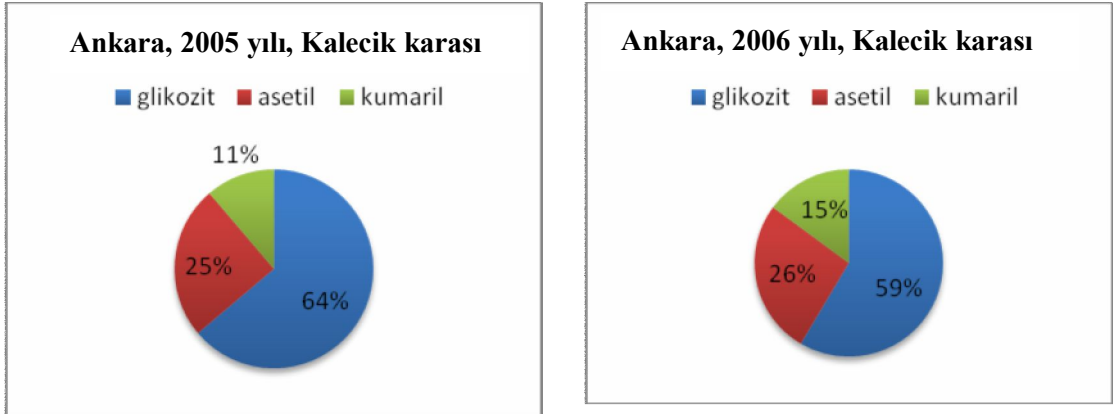
Ankara bölgesi Kalecik karası üzümlerinden elde edilen şaraplarda antosiyanin miktarı 2005 yılında 270.19 mg/l ve 2006 yılında 320.5 mg/l olarak belirlenmiştir. Nevşehir bölgesi şaraplarında ise toplam antosiyanin miktarı 2005 yılında 137.52 ve 2006 yılında 294.97 mg/l’dir. Görüldüğü gibi, her iki yılda da Ankara bölgesi şaraplarının toplam antosiyanin miktarı Nevşehir bölgesi şaraplarına göre daha yüksektir. Kalecik karası şaraplarında 5’i glikozit, 5’i asetil ve 4’ü kumaril yapısında olmak üzere toplam 14 adet antosiyanin bileşiği belirlenmiştir. Bunlardan malvidin-3-glikozit miktarı en fazla olanıdır. Malvidin-3-glikozit ve bunun asetil ve kumaril formları Kalecik karası şaraplarındaki rengin temelini oluşturmaktadır. Malvidin-3-glikozitin miktarı yıllara bağlı olarak Ankara bölgesi şaraplarında 139.15-158.7 mg/l ve Nevşehir bölgesi şaraplarında 68.51-140.52 mg/l arasında değişmiştir. Her iki bölgede de ikinci yıl antosiyanin miktarları daha yüksektir. Bu durumun iklim koşulları ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Makris ve ark.(2006) Yunanistanda yetiştirilen Xinomavro üzümlerinden elde edilen şaraplarda toplam antosiyanin miktarının 119.5-284.7 mg/l (ortalama 197.3 mg/l) ve bu şaraplardaki malvidin miktarının ise 84.3-188.4 mg/l (ortalama 133.4 mg/l) arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Aynı araştırmacılar, Mandilaria şaraplarında toplam antosiyanin ve malvidin içeriklerinin sırasıyla 223.2-396.0 mg/l (ortalama 329 mg/l) ve 176.1-296.2 mg/l (ortalama 246.3 mg/l) olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 4.61. Kalecik karası üzümlelerinden elde edilen şarapların antosiyanin bileşimleri (mg/l)

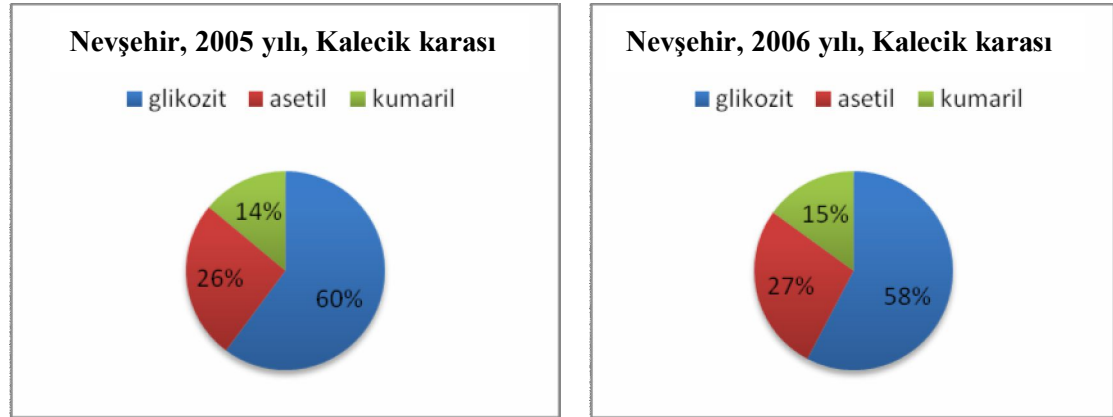
Antosiyaninler	Ankara Bölgesi		Nevşehir Bölgesi		F		
	2005	2006	2005	2006	B	Y	BxY
Delfinidin-3-glik	8.86±0.31	5.94±0.12	3.90±0.11	6.83±0.18	*	öd	**
Siyanidin-3-glik	0.74±0.02	1.91±0.04	0.29±0.02	2.37±0.31	öd	**	*
Petunidin-3-glik	12.30±0.40	12.36±0.26	5.94±0.22	11.76±0.47	*	**	**
Peonidin-3-glik	11.43±0.30	8.76±0.18	4.26±0.44	8.85±0.58	*	*	*
Malvidin-3-glik	139.15±2.04	158.70±3.28	68.51±0.86	140.52±6.23	**	**	**
Delfinidin-3-glik-aset	3.31±0.19	1.88±0.04	1.92±0.09	2.28±0.08	*	*	**
Siyanidin-3-glik-aset	1.25±0.01	1.01±0.02	0.69±0.01	1.64±0.06	*	**	**
Petunidin-3-glik-aset	3.43±0.33	3.81±0.08	1.82±0.04	2.82±0.10	**	**	öd
Peonidin-3-glik-aset	7.20±0.38	6.27±0.13	2.94±0.10	6.06±0.22	**	**	**
Malvidin-3-glik-aset	52.10±2.27	72.04±1.49	28.09±0.35	67.49±2.45	**	**	*
Delfinidin-3-glik- <i>p</i> -kum	1.27±0.14	2.38±0.05	0.90±0.01	1.95±0.07	*	**	öd
Petunidin-3-glik- <i>p</i> -kum	1.92±0.12	2.07±0.04	1.19±0.02	2.59±0.09	öd	**	*
Peonidin-3-glik- <i>p</i> -kum	4.26±0.15	4.13±0.09	1.46±0.03	4.51±0.16	**	**	**
Malvidin-3-glik- <i>p</i> -kum	22.97±1.72	39.24±0.81	15.61±0.14	35.30±1.28	*	**	öd
Toplam	270.18±8.08	320.50±6.62	137.52±2.10	294.97±9.21			

B: Bölge, Y: Yıl, BxYıl: Bölge ve yılın etkisi. F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * p<0.05, ** p<0.01, öd önemli değil.

Malvidin-3-glikozit, Ankara bölgesi şaraplarında toplam antosiyaninlerin %49.52-51.50'ini oluşturmaktadır. Bunu miktar olarak petunidin (%3.86-4.55), peonidin (%2.73-4.23), delfinidin (%1.85-3.28) ve siyanidin-3-glikozit (%0.27-0.60) bileşikleri izlemektedir. Nevşehir bölgesi şarapları da antosiyaninler bakımından Ankara bölgesi şaraplarına benzerlik göstermiş ve malvidin-3-glikoziti (% 47.64-49.82) petunidin (%3.99-4.32), peonidin (%3.0-3.10), delfinidin (%2.32-2.84) ve siyanidin-3-glikozit (%0.21-0.80)'ler izlemiştir.



Şekil 4.46. Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninler (%)



Şekil 4.47. Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninler

Ankara bölgesi şaraplarında glikozit formundaki antosiyanin miktarı toplam antosiyaninlerin %59-64'ünü, asetil ve kumaril yapılı antosiyaninlerin miktarları ise sırasıyla %25-26 ve %11-15'ini oluşturmaktadır (Şekil 4.46). Nevşehir bölgesi şaraplarında glikozit, asetil ve kumaril formundaki antosiyaninlerin oranları sırasıyla %58-60, %26-27 ve %14-15'dir (Şekil 4.47). Kalecik karası şaraplarının glikozit, asetil ve kumaril yapısında antosiyaninlerin oranları bakımından, bölgeler ve yıllara arasında önemli fark saptanmamıştır. Gonzalez-Neves ve ark. (2007), Tannat şaraplarında monoglikozit oranı % 76, asetil oranı %15 ve kumaril oranı %9 olarak

belirlemişlerdir ve bu oranların Merlot şaraplarında sırasıyla %62, %26 ve %12 ve Cabernet sauvignon şaraplarında %63, %31 ve %6 olduğunu açıklamışlardır.

Makris ve ark. (2006) Syrah şaraplarında glikozit oranı % 68.95, asetil oranı %22.45 ve kumaril oranı %8.60 olarak belirlemişlerdir. Bu oranlar Cabernet sauvignon şaraplarında sırasıyla %65.36, % 28.7 ve % 5.9'dur.

Ankara ve Nevşehir bölgeleri Kalecik karası şaraplarının renk bileşimleri Çizelge 4.62'de verilmiştir.

Çizelge 4.62. Kalecik karası şaraplarının renk bileşimleri

Analizler	Ankara Bölgesi		Nevşehir Bölgesi	
	2005	2006	2005	2006
Renk yoğunluğu	0.63±0.01	0.70±0.02	0.36±0.01	0.68±0.01
Renk tonu	0.57±0.01	0.77±0.01	0.71±0.00	0.89±0.02
420%	31.19±0.18	32.55±0.18	38.93±0.08	35.48±0.18
520%	40.45±0.04	56.78±0.27	43.55±0.06	50.06±0.45
620%	28.36±0.22	10.67±0.09	17.53±0.14	14.46±0.64
%dA	95.60±0.15	60.66±0.05	96.6±0.22	58.56±1.92

Ankara bölgesi şaraplarında yıllara bağlı olarak renk yoğunluğu 0.63-0.7, renk tonu 0.57-0.77, %420 31.19-32.55, %520 40.65-56.78, %620 10.67-28.36 ve %dA 60.66-95.60 arasında değişmiştir. Nevşehir bölgesi şaraplarında bu değerler sırasıyla 0.36-0.68, 0.71-0.89, 35.48-38.93, 43.55-50.06, 14.46-17.53 ve 58.56-96.6 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.62). Kalecik karası şaraplarında renk yoğunluğunun 0.18-0.25 ve renk tonunun 0.74-0.99 arasında değiştiği bildirilmiştir (Canbaş ve ark. 2001).

4.3.3.4. Şaraplarda renksiz fenol bileşikleri

Kalecik karası üzümlerinden elde edilen şarapların renksiz fenol bileşikleri Çizelge 4.63’de verilmiştir.

Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında toplam fenol bileşikleri miktarı yıllara bağlı olarak 142.02-213.2 mg/l arasında değişmiştir. Bunun 75.41-109.3 mg/l’sini flavanoller, 58.67-89.9 mg/l’sini fenol asitleri ve 7.93-14.0 mg/l’sini flavonoller oluşturmaktadır. Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında ise toplam fenol bileşikleri miktarı 177.3-181.98 mg/l arasında değişmiş ve bunun 76.3-80.22 mg/l’sini flavanoller, 91.39-93.7 mg/l’sini fenol asitleri ve 7.3-10.36 mg/l’sini flavonoller oluşturmuştur (Çizelge 4.63).

2005 yılı Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında kateşin, epikateşin ve prosiyanidin B1 ve B2 miktarları sırasıyla 42.5, 22.2, 24.4 ve 16.0 mg/l ve Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında ise 31.8, 20.0, 13.7 ve 8.8 mg/l olarak belirlenmiştir. 2006 yılı Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 31.01, 16.21, 17.82 ve 7.30 mg/l ve Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında 35.01, 20.94, 15.03 ve 6.43 mg/l olarak belirlenmiştir.

2005 yılı Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında trans-kaftarik ve trans-kutarik asit miktarları sırasıyla 48.50 ve 15.56 mg/l olarak belirlenmiştir. Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında ise bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 45.40 ve 21.80 mg/l olarak belirlenmiştir. 2006 yılı Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında trans-kaftarik ve trans-kutarik asit miktarları sırasıyla 35.38 ve 11.40 mg/l olarak belirlenmiştir. Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 49.95 ve 23.95 mg/l’dir. Orban ve ark. (2006) Macaristanda yetiştirilen üzümlerden elde edilen şaraplarda (+) kateşin (20.12-106.2 mg/l) ve gallik asitin (9.65-63.84 mg/l) baskın olan fenol bileşikleri olduğunu bildirmişlerdir. Hidroksisinnamik asitler içerisinde ise kaffeik asitin baskın olduğunu ve bu bileşiğin miktarının 3.11-24.21mg/l arasında ve ortalama 8.65 mg/l olduğunu belirlemişlerdir.

Çizelge 4.63. Kalecik karası şaraplarının renksiz fenol bileşikleri (mg/l)

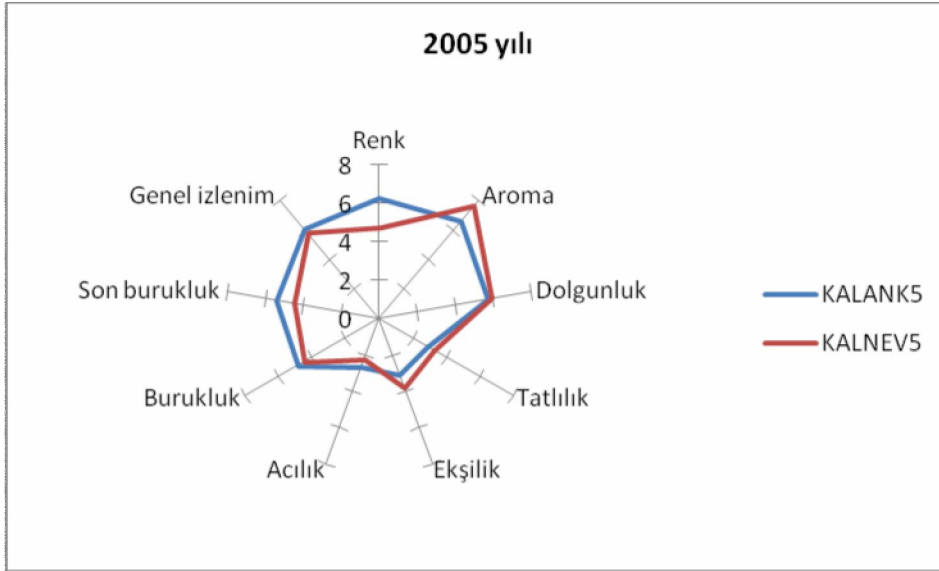
Bileşikler	Ankara Bölgesi		Nevşehir Bölgesi		F		
	2005	2006	2005	2006	B	Y	BxY
Flavanoller							
(+)-katesin	42.5±3.12	31.01±2.30	31.8±3.59	35.01±3.94	**	**	**
(-)-epikatesin	22.2±1.87	16.21±0.21	20.0±1.22	20.94±2.21	*	*	*
Prosiyanidin B3	2.8±0.16	1.01±0.01	1.1±0.06	1.22±0.04	**	**	**
Prosiyanidin B1	24.4±1.62	17.82±0.55	13.7±1.06	15.03±0.07	**	**	**
Prosiyanidin B4	1.4±0.28	2.05±0.08	0.9±0.04	1.59±0.04	**	**	**
Prosiyanidin B2	16.0±1.14	7.30±0.30	8.8±0.86	6.43±0.15	**	**	**
Fenol asitleri							
Gallik asit	8.0±1.58	5.03±0.06	7.4±0.26	6.30±0.05	**	**	**
Protokatesik asit	0.6±0.04	0.18±0.02	0.4±0.01	0.20±0.00	**	**	**
Vanilik asit	0.8±0.11	0.24±0.02	0.8±0.06	0.34±0.01	**	**	**
Sirinjik asit	1.8±0.46	0.67±0.08	1.8±0.01	0.81±0.04	**	**	**
cis-Kaftarik asit	5.2±1.04	1.51±0.06	6.3±0.52	2.79±0.12	**	**	**
trans-Kaftarik asit	48.5±2.44	35.38±1.27	45.4±2.26	49.95±0.34	**	**	**
cis-Kutarik asit	5.0±1.84	1.84±0.01	5.5±1.14	3.00±0.02	**	**	**
trans-Kutarik asit	15.6±2.27	11.40±1.02	21.8±1.22	23.95±0.04	**	*	*
Kafeik asit	1.8±0.41	1.58±0.04	2.0±0.84	2.98±0.12	**	**	**
para-Kumarik asit	0.5±0.08	0.16±0.08	0.9±0.08	0.43±0.06	**	**	**
Ferulik asit	0.6±0.04	0.18±0.01	0.4±0.06	0.18±0.02	**	**	**
Sinapik	1.5±0.12	0.49±0.02	1.0±0.02	0.48±0.08	**	**	**
Flavonoller							
Mirisetin-3-glik	7.5±1.10	4.11±0.85	3.7±0.42	5.45±0.30	**	**	**
Kuersetin-3-glik	2.1±0.54	0.76±0.11	0.7±0.06	1.56±0.16	**	**	**
Mirisetin	2.0±0.66	1.28±0.03	1.2±0.04	1.46±0.04	**	**	**
Koemferol-3-glik	0.2±0.06	0.16±0.02	0.1±0.01	0.15±0.02	öd	öd	öd
İzorarnetin-3-glik	1.8±0.28	1.34±0.02	1.3±0.02	1.40±0.06	*	öd	öd
Kuersetin	0.4±0.04	0.28±0.00	0.3±0.01	0.35±0.01	öd	öd	öd
Genel Toplam	213.2	142.02	177.3	181.98			

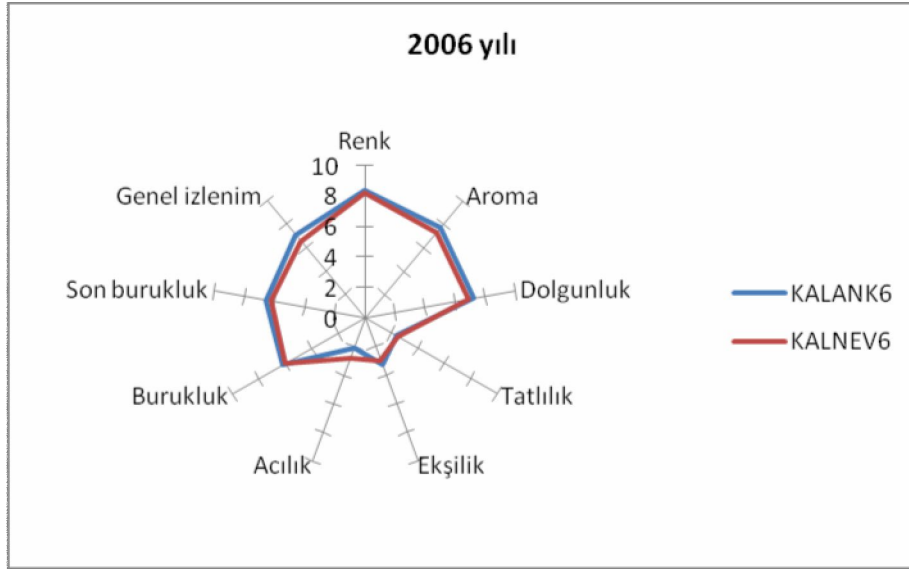
B: Bölge, Y: Yıl, BxYıl: Bölge ve yılın etkisi. F: Aynı sıradaki değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir. * p<0.05, ** p<0.01, öd önemli değil.

2005 yılı Ankara bölgesi şaraplarında mirisetin-3-glikozit ve kuersetin-3-glikozit miktarları sırasıyla 7.5 ve 2.1 mg/l olarak belirlenmiştir. Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında ise bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 3.7 ve 0.7 mg/l olarak belirlenmiştir. 2006 yılı Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarında mirisetin-3-glikozit ve kuersetin-3-glikozit miktarları sırasıyla 4.11 ve 0.76 mg/l olarak belirlenmiştir. Nevşehir bölgesi Kalecik karası şaraplarında ise bu bileşiklerin miktarları sırasıyla 5.45 ve 1.56 mg/l'dir.

4.3.3.5. Şarapların duyuşal özellikleri

2005 yılı Ankara bölgesi Kalecik karası şarapları renk, genel izlenim, burukluk ve son burukluk bakımından, Nevşehir bölgesi şarapları ise aroma bakımından daha zengin bulunmuştur. 2006 yılı şarapları yörelere göre önemli bir farklılık göstermemiştir (Şekil 4.48).





Şekil 4.48. Kalecik karası şaraplarının lezzet profilleri

Çizelge 4.64. Kalecik karası şaraplarının duyuşal değerdendirme aldğı puanlar

	KALANK5	KALNEV5	F	KALANK6	KALNEV6	F
Renk	6.24	4.7	*	8.36	8.2	öd
Aroma	6.6	7.6	*	7.72	7.34	öd
Dolgunluk	5.72	5.92	öd	7.24	7.04	öd
Tatlılık	2.88	3.28	*	2.42	2.48	öd
Ekşilik	3.1	3.82	*	3.3	3.0	öd
Acılık	2.7	2.24	öd	2.12	2.86	*
Burukluk	4.86	4.52	öd	6.24	6.02	*
Son burukluk	5.44	4.5	öd	6.58	6.28	öd
Genel izlenim	6.04	5.74	*	7.08	6.56	*

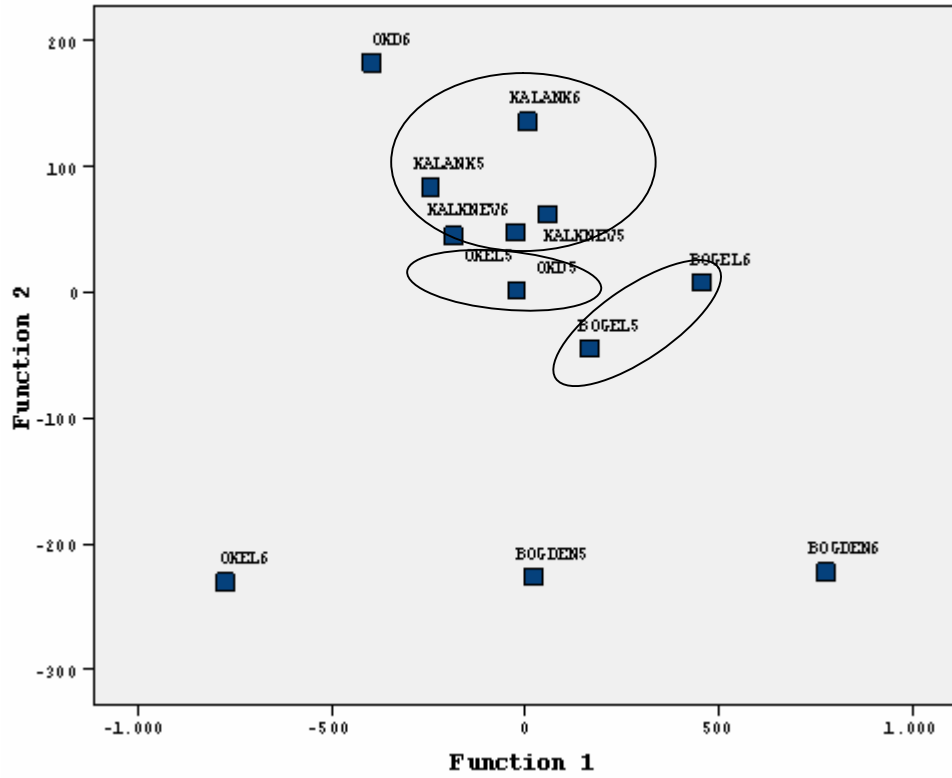
F: Aynı sıradaki değerdler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir: * $p < 0.05$, KALANK Kalecik karası Ankarabölgesi, KALNEV Kalecik karası Nevşehir bölgesi

4.4. Şarapların antosiyanin ve renksiz fenol bileşikleri içerikleri bakımından kıyaslanması

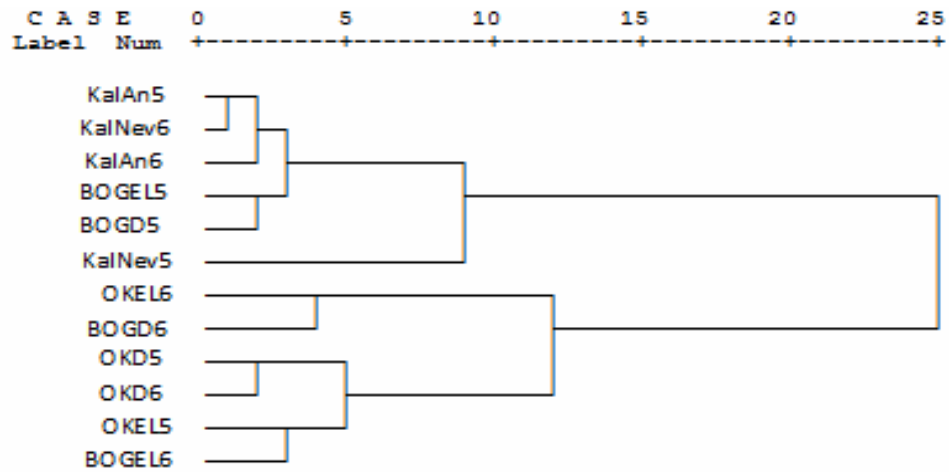
4.4.1 Antosiyanin içerikleri

Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinin antosiyanin içeriklerini kıyaslamak amacıyla diskriminant ve kümeleme analizleri yapılmıştır.

Diskriminant analizleri sonucu ortaya çıkan gruplar Şekil 4.49'de verilmiştir. Görüldüğü gibi şaraplar antosiyanin içeriklerine göre 3 grup oluşturmuştur. Bu gruplardan birinde 2005 ve 2006 yılları Ankara ve Nevşehir bölgelerinin Kalecik karası şarapları, diğerinde 2005 ve 2006 yılları Elazığ bölgesi Boğazkere şarapları ve üçüncü grupta ise 2005 yılı Denizli ve Elazığ bölgelerinin Öküzgözü ve Boğazkere şarapları toplanmıştır. Diğer şaraplar arasında antosiyanin içerikleri bakımından önemli farklılıklar bulunduğundan grup oluşmamıştır.



Şekil 4.49. Diskriminant analizler sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası şaraplarında antosiyanin içeriklerine göre oluşan gruplar



Şekil 4.50. Kümeleme analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümlerinde antosiyanin içeriklerine göre oluşan kümeler

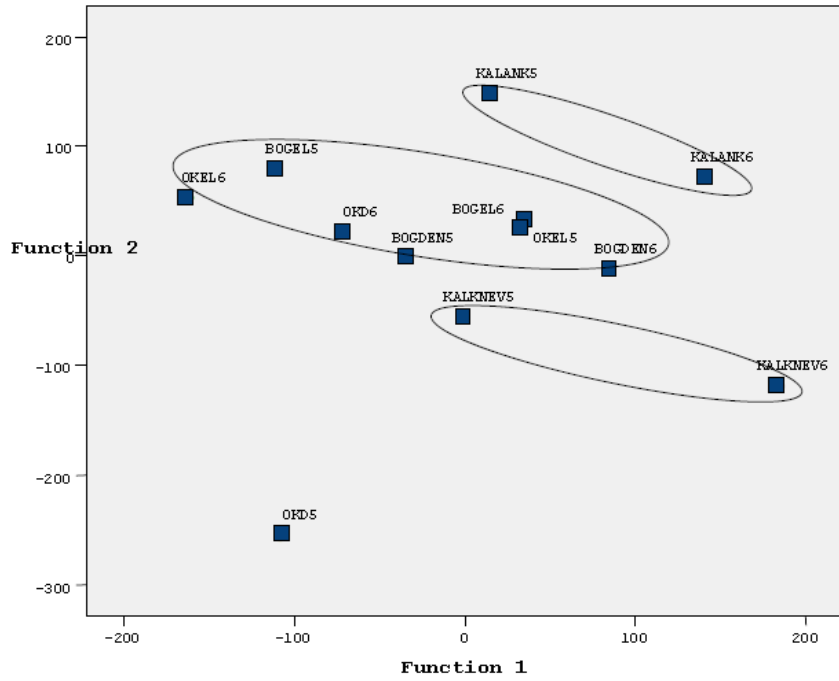
Kümeleme analizleri sonucu ortaya çıkan kümeler Şekil 4.50’de verilmiştir. Görüldüğü gibi şaraplar antosiyanin içeriklerine göre 2 temel küme oluşturmuştur. Kalecik karası şarapları bölge ve yıla göre bir küme oluşturmuş ve 2005 yılı Boğazkere şarapları da bu küme içerisinde yer almıştır. Diğer bir küme içerisinde Denizli bölgesi Öküzgözü şarapları ve Elazığ bölgesi Öküzgözü ve Boğazkere şarapları toplanmıştır. Denizli bölgesi Boğazkere şarapları ve Elazığ bölgesi Öküzgözü şaraplarında bölge ve yıla bağlı olarak belirgin bir gruplanma oluşmamıştır.

Toplam antosiyanin miktarları bakımından şaraplar arasında bir kıyaslama yapıldığında, Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarının, Kalecik karası şaraplarına göre daha zengin oldukları görülmektedir. Bu şaraplarda miktar olarak en fazla bulunan malvidin-3-glikozit ve en az bulunan siyanidin-3-glikozittir. Boğazkere şaraplarında malvidin-3-glikozitten sonra en fazla şaraplarında malvidin-3,5-diglikozit bulunmakta ve bunu petunidin, delfinidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozitler izlemektedir. Öküzgözü ve Kalecik karası şaraplarında diglikozit formunda antosiyanin bulunmayıp petunidinden sonra Öküzgözünde delfinidin ve Kalecik karasında peonidin gelmekte ve diğerleri aynı şekilde sıralanmaktadır.

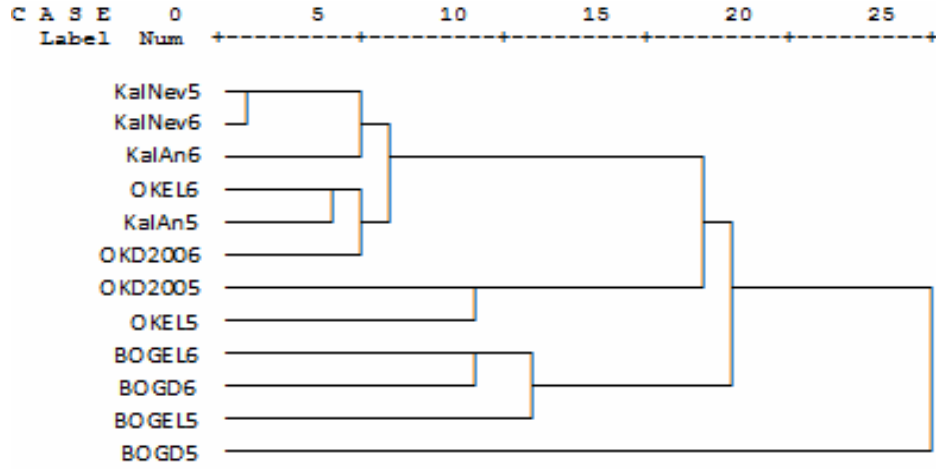
Antosiyaninlerin glikozit, asetil ve kumaril formundaki oranları bakımından çeşitler kıyaslandığında, Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarının bu formlardan her birini yaklaşık aynı oranlarda içerdikleri, buna karşın Kalecik karası şaraplarında asetil ve kumaril formundaki antosiyanin oranlarının belirgin bir şekilde, yüksek olduğu görülmektedir. Kalecik karası şaraplarının bu özelliği bu üzümden yapılan şarapların tanımlanmasında analitik bir ölçüt olarak alınabilir. Toplam antosiyanin miktarları bakımından; Denizli bölgesi Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarının Elazığ bölgesi şaraplarından ve Ankara bölgesi Kalecik karası şaraplarının Nevşehir bölgesi şaraplarından, daha zengin oldukları belirlenmiştir.

4.4.2. Renksiz fenol bileşikleri bakımından

Diskriminant analizleri sonucu ortaya çıkan gruplar Şekil 4.51’da verilmiştir. Görüldüğü gibi Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası şarapları renksiz fenol içeriklerine göre 3 gruba ayrılmıştır. Bu gruplardan birinde Öküzgözü ve Boğazkere şarapları yer almaktadır. Diğer 2 grubu ise Kalecik karası şarapları oluşturmakta ve bu grupların birinde Ankara bölgesi şarapları ve diğerinde Nevşehir bölgesi şarapları toplanmış bulunmaktadır.



Şekil 4.51. Diskriminant analizler sonucu renksiz fenol içeriklerine göre Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası şaraplarının oluşturduğu gruplar



Şekil 4.52. Kümeleme analizleri sonucu Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası şaraplarında renksiz fenol bileşiklerine göre oluşan kümeler

Kümeleme analizleri sonucu ortaya çıkan kümeler Şekil 4.52’de verilmiştir. Görüldüğü gibi şaraplar renksiz fenol bileşikleri içeriklerine göre 3 kümeye ayrılmıştır. Birinci kümeyi 2005 ve 2006 yılları Kalecik karası şarapları ve 2006 yılı Öküzgözü şarapları oluşturmuş, ikinci kümede 2005 yılı Öküzgözü şarapları toplanmış ve üçüncü kümede ise Boğazkere şarapları yer almıştır.

Renksiz fenol bileşikleri bakımından şaraplar karşılaştırıldığında, Öküzgözü şaraplarında kateşin ve Kalecik karası şaraplarında epikateşin miktarlarının yüksek ve Boğazkere şaraplarında kateşin ve epikateşin miktarlarının düşük ve trans-kaftarik ve trans kutarik asit miktarlarının yüksek olduğu dikkati çekmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu araştırmada, Denizli ve Elazığ bölgelerinin Öküzgözü ve Boğazkere üzümleri ve Ankara ve Nevşehir bölgelerinin Kalecik karası üzümlerinde ve bu üzümlerin şaraplarında bulunan, renkli ve renksiz fenol bileşikleri incelenmiş ve çeşit, bölge ve iklim koşullarının bu bileşikler üzerindeki etkileri ortaya konmaya çalışılmıştır.

Bu araştırmadan elde edilen bulguları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür:

- Öküzgözü ve Kalecik karası üzümlerinde 5'i monoglikozit, 5'i asetil ve 4'ü kumaril formda olmak üzere toplam 14 adet ve Boğazkere üzümlerinde bunlara ek olarak diglikozit formda iki antosiyaninin (malvidin-3,5-diglikozit ve malvidin-3,5-diglikozit-kumaril)'le birlikte toplam 16 adet antosiyanin belirlenmiştir.
- Toplam antosiyanin miktarının en fazla Boğazkere çeşitinde bulunduğu ve bunu Öküzgözü ve Kalecik karası çeşitlerinin izlediği belirlenmiştir.
- Her üç çeşitte de olgunluk süresince toplam antosiyanin miktarının arttığı, ancak diğerlerinin aksine delfinidin-3-glikozitin toplam antosiyanin içerisinde aynı oranda artmadığı belirlenmiştir.
- Boğazkere üzümlerinde, Öküzgözü ve Kalecik karası çeşitlerinden farklı olarak, malvidin-3.5-diglikozit ve malvidin-3.5-diglikozit-kumaril formda antosiyaninlerin bulundukları ilk kez bu araştırmada belirlenmiştir. Boğazkere üzümlerinin antosiyaninlerden malvidin diglikozitleri içermesi, bu çeşitin *V. vinifera* türüne ait olup olmadığının ampelografik araştırmalarla açıklanmasını gerektiren, önemli bir bulgudur.
- Üzümlerde antosiyaninlerin miktarlarına göre Öküzgözü'nde malvidin-3-glikozit, petunidin-3-glikozit, delfinidin-3-glikozit, peonidin-3-glikozit ve siyanidin-3-glikozit şeklinde, Boğazkere'de malvidin-3-glikozit, malvidin-3.5-diglikozit ve petunidin-3-glikozit, delfinidin-3-glikozit, peonidin-3-

glikozit ve siyanidin-3-glikozit, Kalecik karası'nda malvidin-3-glikozit, peonidin-3-glikozit, petunidin-3-glikozit, delfinidin-3-glikozit ve siyanidin-3-glikozit şeklinde dağıldıkları belirlenmiştir.

- Üzümlerin toplam antosiyanin miktarlarının bölgelere göre değiştiği ve bu kapsamda Denizli bölgesi üzümlerinin Elazığ bölgesi üzümlerine göre ve Ankara bölgesi üzümlerinin Nevşehir bölgesi üzümlerine göre antosiyanin bakımından daha zengin oldukları belirlenmiştir.
- Toplam antosiyanin miktarının yıllara göre de değişiklik gösterdiği ve tüm çeşitlerde 2006 yılı üzümlerinin, 2005 yılına göre, daha fazla antosiyanin içerdikleri belirlenmiştir.
- Her üç çeşitte de renksiz fenol bileşikleri olarak, 7'si flavanol, 13'ü fenol asidi ve 6'sı flavonol olmak üzere, toplam 26 bileşik bulunduğu belirlenmiştir.
- Renksiz fenol bileşikleri arasında kateşin, epikateşin, prosiyanidin B1 ve B2 bileşiklerinin üzüm çekirdeklerinde ve kateşin ve B1 dimerinin üzüm kabuklarında en fazla bulunan bileşikler oldukları saptanmıştır.
- Üzümlerde olgunluk ilerledikçe, çekirdekteki renksiz fenol bileşiklerinden kateşin ve prosiyanidin B2'nin azaldığı ve epikateşinin arttığı saptanmıştır.
- Öküzgözü çeşitinin kateşin ve Kalecik karası çeşitinin epikateşin bakımından zengin oldukları ve Boğazkere çeşitinde ise kateşin ve epikateşin miktarlarının düşük, fakat prosiyanidin (B1, B2, B3 ve B4) miktarlarının yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Renksiz fenol bileşikleri bakımından Elazığ bölgesi Boğazkere üzümlerinin Denizli bölgesi üzümlerinden ve Nevşehir Bölgesi üzümlerinin ise Ankara bölgesi üzümlerinden daha zengin oldukları saptanmıştır.
- Şaraplar arasında, toplam antosiyanin miktarları bakımından, farklılık bulunduğu ve bu kapsamda Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarının, Kalecik karası şaraplarına göre, daha fazla antosiyanin içerdikleri saptanmıştır.

- Şaraplarda antosiyaninlerin, elde edildikleri üzümlerdekine benzer, bir dağılım gösterdikleri belirlenmiştir.
- Glikozit, asetil ve kumaril formlardaki antosiyaninlerin oranları bakımından çeşitler arasında önemli bir farklılık olduğu, Öküzgözü ve Boğazkere şaraplarının bu formlardan her birini yaklaşık aynı oranlarda (% 83 glikozit, % 9 asetil ve % 8 kumaril) içerdikleri, buna karşın Kalecik karası şaraplarında glikozit formun düşük (% 60), asetil ve kumaril formların yüksek (%26 ve %14) oldukları belirlenmiştir. Kalecik karası ile ilgili bu bulgu, şarapların kökenini belirlemede kullanılabilecek bir ölçüt olma niteliğindedir.
- Renksiz fenol bileşikleri bakımından şaraplar arasında farklılık olduğu; Öküzgözü şaraplarında kateşinin ve Kalecik karası şaraplarında epikateşinin yüksek ve Boğazkere şaraplarında kateşin ve epikateşinin düşük fakat trans-kaftarik ve trans kutarik asitlerin yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Renksiz fenol bileşikleri bakımından Elazığ bölgesi şaraplarının, Denizli bölgesi şaraplarına göre, daha zengin oldukları belirlenmiştir.
- Duyusal değerlendirmelerde, Öküzgözü şaraplarından Elazığ bölgesi şarapları aroma ve genel izlenim olarak, Denizli bölgesi şaraplarına göre, daha iyi bulunduğ ve Kalecik karası şaraplarından 2005 yılı Ankara bölgesi şaraplarının renk, burukluk, son burukluk ve genel izlenim olarak ve Nevşehir bölgesi şaraplarının ise aroma bakımından tercih edildikleri belirlenmiştir.

Bu bulgular göz önünde bulundurularak, ülkemizin en önemli siyah şaraplık çeşitleri olan Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik karası üzümleri üzerinde benzer araştırmalar sürdürülmeli ve elde edilen verilerle bu çeşitlerin karakteristik özelliklerine daha belirgin bir nitelik kazandırılmalıdır. Öte yandan, Boğazkere üzümünün botanik özelliklerine açıklık getirecek ampelografik araştırmalara bir an önce başlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- AĞAOĞLU, Y.S., ÇELİK, H. ÇELİK, M. FİDAN, Y. GÜLŞEN, Y. GÜNAY, A. HALLORAN, N. KÖKSAL, İ. ve YANMAZ, R. 1997. Genel Bahçe Bitkileri. Ankara Üniv. Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları No:4, s. 369, Ankara.
- AĞAOĞLU, Y.S., 1999. Bilimsel ve Uygulamalı Bağcılık, Asma Biyolojisi. Kavaklıdere Eğitim Yayınları No: 1, Ankara.
- AKMAN, A.V. ve YAZICIOĞLU, T., 1960. Fermantasyon Teknolojisi, Cilt 2, Şarap Kimyası ve Teknolojisi, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları. No: 160, Ankara.
- AKMAN, A.V., YAZICIOĞLU, T., FİDAN, I., 1971. Nevşehir ve Ürgüp ekolojik koşullarına uygun yerli ve yabancı şaraplık üzüm çeşitlerinin şaraplık değerleri üzerinde araştırmalar. TUBİTAK, Grubu yayınları, No:11, Ankara.
- AMERINE, M.A. BERG, H.W. CRUES, W.V., 1972. The Technology of Winemaking. The AVI Publishing Company, Inc, Westport, Connecticut.
- AMERINE, M.A., and ROESSLER, E., 1976. Wines Their Sensory Evaluation. W.H. Freeman Company, New York, (228)s.
- AMRANI-JOUTE, K., GLORIES, Y., 1995. Étude de la localisation et de l'extractibilité des tanins et des anthocyanes de la pellicule de raisin. 5^e Symposium International d'Œnologie. Coordonnateur Aline Lanvaud-Funel Lavoisier Tec&Doc., Paris.
- ANONYMOUS, Standart Üzüm Çeşitleri Kataloğu, T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Mesleki Yayınlar, No: 15, Ankara, (91)s (1990).
- ANONYMOUS, 2009. http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87al_Denizli
- ANONYMOUS, 2006. Türkiye İstatistik Yıllığı. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, No: 2895, Ankara, 1-13.
- ANONYMOUS, 1990. Recueil des Methodes Internationales D'Analyse des Vins et des Mouts, Office International de la Vigne et du Vin, Paris, (368)s.
- AROZARENA, I., CASP, A., MARIN, R., 2000. Differentiation of some Spanish wines according to variety and region based on their anthocyanin composition. Eur Food Res. Technol., 212: 108-112.

- AUW, J.M., BLANCO, V., O'KEEFE, S.F., SIMS, C.A., 1996. Effect of Processing on the Phenolics and Color of Cabernet sauvignon, Chambourcin, and Noble Wines and Juice. *Am. J. Enol. Vitic.* 47 (3), 279-286.
- ATANASOVA V. , FULCRAND, H., CHEYNIER, V., MOUTOUNET, M., 2002. Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Analytica Chimica Acta*, 458, 1 15-27.
- BAKKER, J., BRIDLE,P., TIMBERLAKE,C.F., ARNOLD, G.M., 1986. The colours, pigment and phenol contents of young port wines: Effects of cultivar, season, and site. *Vitis*, 25, 40-52.
- BAKKER, J., BRIDLE, P., BELLWORTY, S.J., GARCIA-VIGUERA, C., READER, H.P., WATKINS, S.J., 1998. Effect of Sulphur Dioxide and Must Extraction on Colour, Phenolic Composition and Sensory Quality of Red table Wine. *J. Sci. Agric.*, 78, 297-307.
- BAKKALBAŞI, E., YEMİŞ, O., ASLANOVA, D., ARTIK, N., 2005. Major flavan-3-ol composition and antioksidan activity of seed from different grape cultivars grown in Turkey. *Eur. Food Res. Technol*, 221, 792-797.
- BALDI, A. ROMANI, A. MULINACCI N. ve F.F., 1993. Vincieri, Composés phenoliques dans les cépages de Toscane de *Vitis vinifera* L. *J. Int. Sci. Vigne Vin*. 27, 201-215.
- BOURZEIX, M., WEYLAND, D. and HEREDIA, N., 1986. Étude des catéchines et des procyanidols de la grape de raisin, du vin et d'Autres dérivés de la vigne. *Bulletin de l'O.I.V.* 669-670, 1171- 1254.
- BOSS, P.K., DAVIES, C., ROBINSON, S.P., 1996. Expression of anthocyanin biosynthesis pathway genes in red and white grapes, *Plant Molecular Biology*, 32, 3, 565-569.
- BOSELLI, E., GIOMO, A., MINARDI, M., FREGA, N.G. 2008. Characterization of phenolics in Lacrima di Morro d'Alba wine and role on its sensory attributes. *Eur Food Res Technol* 227:709–720.
- BOULTON, R.B., SINGLETON, V.L., BISSON, L.F., KUNKEE, R.E., 1996. *Principles and Practises of Wine Making*, Chaman Hall, New York, (604)s.

- BOULTON, R., 2001. The Copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. *Am. J. Enol. Vitic.* 52 (2), 67-87.
- BOUYOUCOS, G.J., 1951. Hydrometer Method Improved For Marking Particle Size Analysis of Soils. *Agronomy J.* 54, pp: 464-465.
- BISSON, J., 1980. Application de l'étude des matières colorantes du raisin noir à la selection varietale. These Doctorat, Bordeaux.
- BLACK, C.A., 1957. Methods of Soil Analysis. Part:2. American Society of Agronomy Inc., Publisher Maddison, Wisconsin, USA.
- BUDIC-LETO, I., and LOVRIC, T., 2002. Identification of phenolic acids and changes in their content during fermentation and ageing of white wines Posip and Rukatac. *Food Technol. Biotechnol.*, 40(3), 221-225.
- BURNS, J., LANDRAULT, N., MULLEN, W., LEAN, M.E.J., CROZIER, A., TEISSEDRE, P.L., 2003. Variations in the profile and content of anthocyanins in wines made from Cabernet sauvignon and hybrid grapes. *Bulletin, OIV*, 76, 262-280.
- BROUILLARD, R., DANGLES, O., 1994. Anthocyanin molecular interaction: The first step in the formation of new pigments during wine aging. *Food Chemistry*, 51, 365-371.
- BROUILLARD, R., WIGAND, M., DANGLES, O., CHEMINAT, A., 1991. pH and solvent effects on the copigmentation reaction of malvidin with polyphenols, purine and pyrimidine derivatives. *J. Chem. Perkin. Trans. 2*, 1235-1241.
- CANBAŞ, A., 1976. Şaraplarda fenol bileşiklerinin (polifenollerin) önemi ve şarap yapımında fenol bileşikleri miktarını etkileyen faktörler. Türkiye III. Endüstriyel Şarapçılık Kongresi, Sanayi Odaları ve Ticaret Borsaları Birliği, Ankara, 125-144.
- CANBAŞ, A., 1977. Üzüm çeşidi ve üzümdeki olgunluk durumunun şaraptaki fenol bileşikleri miktarı üzerine etkisi. TUBİTAK, VI. Bilim Kongresi, Tarım ve Ormancılık Grubu, Ankara, 159-169.

- CANBAŞ, A., 1978. Nevşehir-Ürgüp çevresi Dimrit üzümlerinden daha iyi kalitede kırmızı şarap elde etme olanakları üzerinde teknolojik araştırmalar. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Doçentlik Tezi, Adana, (138)s.
- CANBAŞ, A., 1981. Üzümlerin şaraplık değerlerini belirleyen ölçütler. Türkiye I. Bağcılık Sempozyumu. 14-19 Eylül, Tekirdağ.
- CANBAŞ, A., 1983. Şaraplarda Fenol Bileşikleri ve Bunların Analiz Yöntemleri. Tekel Enstitüleri, Yayın No: Tekel 279 EM/003, İstanbul, (16)s.
- CANBAŞ, A., 1985. Piyasadan Sağlanan Bazı Kırmızı Şarapların Fenol Bileşikleri Miktarları. Gıda, 10 (1), 3-10.
- CANBAŞ, A., ÜNAL, Ü., DERYAOĞLU, A., ERTEN, H., CABAROĞLU, T., 1995. Elazığ Yöresi Şaraplık Öküzgözü ve Boğazkere Üzümleri Üzerinde Teknolojik Araştırmalar. I. 1988 ve 1989 Yılı Denemeleri. Gıda, 20 (5), 281-288.
- CANBAŞ, A., ERTEN, H., CABAROĞLU, T., NURGEL, C., SELLİ, S., 2000. Önemli Bazı üzüm Çeşitlerinin Şaraplık Değerlerinin Belirlenmesi ve Elde Edilen Şarapların Kalitesinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Türkiye Tarımsal Araştırma Projesi Sempozyumu, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, ANKARA, 1-17.
- CANBAŞ, A., ERTEN, H., CABAROĞLU, T., NURGEL, C., SELLİ, S., 2001a. Önemli bazı üzüm çeşitlerinin şaraplık değerlerinin belirlenmesi ve elde edilen şarapların kalitesinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Türkiye Tarımsal Araştırma Projesi Sempozyumu, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, ANKARA, 1-17.
- CANBAŞ, A., CABAROĞLU, T., ERTEN, H., DERYAOĞLU, A., ÜNAL, Ü. M., SELLİ, S., 2001b. Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinin ve bunlardan elde edilen şarapların genel özellikleri. GAP II. Tarım Kongresi, 24-26 Ekim, Şanlıurfa, 225- 234.
- CANBAŞ, A., 2006. Şarap Teknolojisi Ders Notları (yayınlanmamış), Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, Adana, (163)s.

- ÇELİK, S., 1998. Bağcılık. Cilt-1. Anadolu Matbaa Amb. San. ve Tic. Ltd. Şti., Tekirdağ, 426s.
- ÇELİK, H., AĞAOĞLU, Y. S., FİDAN, Y., MARASALI, B. ve SÖYLEMEZOĞLU, G., 1998. Genel Bağcılık Sunfidan A.Ş. Mesleki Kitaplar Serisi:1, Fersa Matbaacılık San. Tic. Ltd. Şti. Tekirdağ, 46s.
- DEMİRBÜKER, Y., 1983. Toprak ve İklim Özellikleri Yönünden Trakya Bölgesi Bağcılığı, XXIII. Dünya Meteo-roloji Günü, Tarımsal Meteoroloji Semineri, 23-25 Mart 1983, Başbakanlık Devlet Met. Y. Gnl. Md., 138-159.
- DARNÉ, G. ve GLORIES, Y., 1998. Les anthocyanes des feuilles de differentes variétés de *Vitis vinifera* L. entre la véraison des raisins et la chute des feuilles. *Vitis*, 27, 71-78.
- DARIAS-MARTIN, J., RORIGUEZ, O., DIAZ, E., LAMUELA-RAVENTÓS, R., 2000. Effect of skin contact on the phenolics in white Wine. *Food Chemistry*, 71, 483 – 487.
- DERYAOĞLU, A., 1997. Elazığ yöresinde yetişen siyah şaraplık Boğazkere ve Öküzgözü üzümlerinin olgunlaşması sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler. Ç.Ü. Fen Bilimleri Ens. Gıda Müh. Anabilim Dalı Doktora Tezi, Adana, (148)s.
- DERYAOĞLU, A., COLIN, J.L., CANBAŞ, A., 1997. Öküzgözü ve Boğazkere Üzümlerinden Elde Edilen Şaraplardaki Fenol Bileşikleri Üzerine Cibre Fermantasyonu Süresinin Etkisi. *Gıda*, 22(5), 337 – 343.
- DERYAOĞLU, A. ve CANBAŞ, A., 2003. Elazığ yöresi Boğazkere üzümlerinde olgunlaşma sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler. *Gıda*, 29(1), 105-114.
- DERYAOĞLU, A., CANBAŞ, A., 2004. Elazığ Yöresi Öküzgözü Üzümlerinde Olgunlaşma Sırasında Meydana Gelen Fiziksel ve Kimyasal Değişimler. *Gıda*, 28(2): 131-140.
- EGGENBEGER, W., KOBLET, W., MISCHLER, M., SCHWANZENBACH, H., SIMOB, J.I., 1975. *Weinbau*, Verlag Huber Framenfeld. 187s.

- ERİŞ, A., 1976. Hafızali, Hamburg misketi, Öküzgözü üzüm çeşitlerinde koltuk sürgünlerinin alınması üzerine mukayeseli araştırmalar. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, No:628, (64)s.
- ESTEVEZ, M.A., ve ORGAZ M.D.M., 2001. The influence of climatic variability on the quality of wine. Int. J. Biometeorol., 45, 13-21.
- EWART, A.J.W., 1986. Influence of vineyard sites and grape maturity on juice and wine quality of *Vitis vinifera* Cv. Riesling. Proceeding of Sixth Australian Wine Ind. Australia, Adelaide, 71-74.
- FARKAS, J., 1988. Technology and Biochemistry of Wine Volume 1, Gordon and Breach Sci. Pub. New York, (388)s.
- FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.A., HIDALGO, V., ALMELA, L., ROCA, J.M.L., 1992. Quantitative changes in anthocyanin pigments of *Vitis vinifera* cv. Monastrell during maturation. J. Sci. Food Agric., 58, 153-155.
- FERNANDEZ-LOPEZ, J.A., ALMELA, L., MUÑOZ, J.A. HIDALGO V. CARREÑO, J., 1998. Dependence between colour and individual anthocyanin content in ripening grapes, Food Research International 31, 667-672.
- FIORINI, M., 1995. Preparative high-performance liquid chromatography for the purification of natural anthocyanins. J. Chromatography A, 692, 213-219.
- FİDAN, I., 1975. Fermentasyon Teknolojisi Kürsüsü Şaraplık Üzüm Deneme Bağındaki, Yerli ve Yabancı Üzüm çeşitlerinin Ankara Ekolojik Koşullarına Uygunluğu ve Şaraplık Vasıfları Üzerinde Araştırmalar, A.Ü., Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 559, Ankara, (163)s.
- FULEKI, T. ve RICARDO DA SILVA, J.M., Catechin and procyanidin composition of seeds from grape cultivars grown in Ontario. J. Agric., Food Chem., 45, 1156-1160, (1997).
- FREITAS, V., 1995. Recherches sur les tanins condensés: application à l'étude des structures et propriétés des procyanidines des procyanidines du raisin et du vin, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux II.
- FREITAS, V., CRUZ, H., SILVIA, C., MACHADO, J.M., 1998. Compositional changes of condensed tannins and anthocyanidins in grapes of red *Vitis vinifera*

- varieties from Douro vineyard. Polyphénols Communications 98, XIX^{èmes} Journées Internationales d'Etude des Polyphénols, Lille, France, 379-380.
- FREITAS, V.A.P. ve GLORIES, Y., 1999. Concentration and compositional changes of procyanidins in grape seeds and skin of white *Vitis vinifera* varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **79**, pp. 1601–1606.
- FREITAS, V., GLORIES, Y. and MONIQUE, A., 2000. Developmental changes of procyanidin in grapes of red *Vitis vinifera* varieties and their composition in respective wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 51 (4), 397-403.
- FLAMINI, R., TOMASI, D., 2000. The Anthocyanin Content in Berries of the Hybrid Grape Cultivars Clinton and Isabella. *Vitis*, 39(2): 79-81.
- GALET, 1993. Précis de viticulture. Emprimerie Déhan, Montpellier, 216-228.
- GAGNE S, SAUCIER C, GENY, L., 2006. Composition and cellular localization of tannins in Cabernet Sauvignon skins during growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 25, 9465-9471.
- GAMBELLI, L. ve SANTARONI, G.P., 2004. Polyphenols content in some Italian red wines of different geographical origins. *J. Food Composition and Analysis*, 17, 613-618.
- GAO, Y., CAHOON, G.A., 1994. Cluster shading effects on fruit quality, fruit skin colour, and anthocyanin content and composition in Reliance, *Vitis*, 33, 205-209.
- GARCIA-BENEYTEZ E., CABELLO, F., ve REVILLA, E., 2003. Analysis of grape and wine anthocyanins by HPLCMS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 5622–5629.
- GUILLOUX, M., 1981. Evolution des composés phénoliques de la grappe pendant la maturation du raisin. Influence des facteurs naturels. Thèse Doctorat, Université de Bordeaux II.
- GOLDBERG, D.M., KARUMANCHIRI, A., TSANG, E. ve SOLEAS, G.J., 1998. Catechin and epicatechin concentrations of red wines: Regional and cultivar-related differences. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49, 1, 23-34.
- GOMZE-ALONSO, S., GARCIA-ROMERO, E., HERMOSIN-GUTIERRZ, I., 2007. HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection

- and multidetection by DAD and fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 618-626.
- GIL-MUÑOZ, R., GÓMEZ-PLAZA, E., LÓPEZ-ROCA, J.M., MARTINEZ CUTILLAS, A., CARREÑO ESPIN, J., FERNANDEZ, J. I., 1998. Color Evolution During Storage of Red Wines From *Vitis vinifera* L. c.v. Monastrell. *Polyphénols Communications* 98, XIX^{èmes} Journées Internationales d'Etude des Polyphénols, Lille, France, 361-362.
- GLORIES, Y., 2001. Caractérisation du potentiel phénolique: Adaptation de la vinification. *progres et viticole*, 118, No: 15-16, 347-350.
- GLORIES, Y., 1999. Substances responsible for astringency, bitterness and colour. *Journal International des Sciences de Vigne de Vin, Wine-Tasting*, 107-110.
- GLORIES, Y., 1984. La couleur des vins rouges, *Connais. Vigne Vin*. 18(1), 195-217.
- GOLDY, R.G. MANESS, E.P. STILES, H.D. CLARK J.R. ve WILSON, M.A. 1989. Pigment quantity and quality characteristics of some native *V. rotundifolia* Michx, *American Journal of Enology and Viticulture* 40, 253–258.
- GOMEZ, E., MARTINEZ, A., BARRON, L.J.R., DIEZ, C., 1995. Change in volatile compounds during maturation of same grape varieties, *J. Science Food and Agriculture*, 51, 337-343.
- GÓMEZ-PLAZA, E., GIL-MUÑOZ, R., LÓPEZ-ROCA, J.M., MARTINEZ-CUTILLAS, A., Fernandez, 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.
- GÓMEZ-PLAZA, E., GIL-MUÑOZ, R., LÓPEZ-ROCA, J.M., MARTINEZ-CUTILLAS, A., FERNANDEZ, J. I., 2002. Maintenance of color composition of a red wine during storage. Influence of pre-fermentative practices, maceration time and storages. *Lebensm-Wiss. U-Technol.*, 38, 46-53.
- GÓMEZ-MIGUEZ, M. J., GONZÁLEZ-MIRET, M. L., HERNANZ, D., FÉRNÁNDEZ, M. A., VICARIO, I. M., HEREDIA, F. J., 2004. Effects of pre-fermentative skin contact conditions on colour and phenolic content of white wines. *Journal of Food Engineering*. 52 (16), 5117-5123.

- GÓMEZ-ALONSO, S., GARCIA-ROMERO, E., IHERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I., 2007. HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. *J. Food. Chem. Anal.*, 20,7, 618-626.
- GONZALEZ-SANJOSÉ M.L. and DIEZ, C., 1993. Caracterización varietal en función de la composición atociánica de la uva: análisis discriminante. *Agrochimica XXXVII* ½, 86–92.
- GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, J., PÉREZ-JUAN, P., LUQUE DE CASTRO, M.D., 2002. Method for the simultaneous determination of total polyphenol and anthocyan indexes in red wines using a flow injection approach. *Talanta*, 56, 53-59.
- GONZALEZ-NEVEZ, G., CHARAELO, D., BALADO J., BARREIRO, L., BOCHICCHIO, R., GATTO, G., GIL, G., TESSORE, A., CARBONNEAU, A., MOUTOUNET, M., 2004. Phenolic potential of Tannat, Cabernet sauvignon, and Merlot grapes and their correspondence with wine composition. *Analytica Chimica Acta*, 513, 11-196.
- GONZALEZ-NEVEZ, G., BARREIRO, L., GIL, G., FRANCO, J., FERRER, M., MOUTOUNET, M., CARBONNEAU, A., 2004b. Anthocyanic composition of Tannat grapes from the south region of Uruguay. *Analytica Chimica Acta*, 513, 197-202.
- GONZALEZ-NEVES G., FRANCO, J., BARREIRO, L., GIL, G., MOUTOUNET, M. ve CARBONNEAU, A., 2007. Varietal differentiation of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and wines according to their anthocyanic composition. *European Food Research and Technology*, 1,225, 111-17.
- GONZALEZ-NEVES, G., FRANCO, J., BARREIRO, L., GIL, G., MOUTOUNET, M., CARBONNEAU, 2007. Varietal differentiation of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and wines according to their anthocyanic composition. *European Food Research and Technology*, 225,1, 111-117.
- HEBRERO, E., SANTOS-BUELGA, C., RIVAS-GONZALO, J.C., 1988. High performance liquid chromatography-diode array spectroscopy identification of

- antocyanidins of *Vitis vinifera* variety Tempranillo. Am. J. Enol. Vitic., 39 (3), 227-233.
- HASLAM, E., 1995. Polyphenol complexation: Astrigency and salivary proline-rich proteins. 5^e Symposium International d'Œnologie. Coordinnateur Aline Lanvaud-Funel, Lavoisier TEC&Doc., Paris.
- HASLAM, E., 1998. Practical Polyphenolics. From Structure to Molecular Recognition and Physiological Action. Cambridge University Press, (422)s.
- HARBORNE, J.B. ve WILLIAMS, C.A., 2001. Anthocyanins and Other Flavonoids. Nat. Prod. Rep., 18, 310-333.
- HARBERTSON, J.F., KENNEDY, J.A., ADAMS, D.O., 2002. Tannin in skins and seeds of Cabernet sauvignon, Syrah, and Pinot noir berries during ripening. American Journal of Enology and Viticulture, 53,1, 54-59.
- HO, P., SILVIA, M.C., HOGG, T.A., 2001. Changes in colour and phenolic composition during the early stages of maturation of port in wood, stainless steel and glass. J. Science of Food and Agric., 81: 1269-1280.
- HORNSEY, I. 2007. The Chemistry and Biology of Winemaking, RSC Publishing, Cambridge, UK .
- ILBERN-GOMEZ, M., ANDRES-LACUEVA, C., LAMUELA-RAVENTOS, R.M., WATERHOUSE, A.L., 2002. Rapid HPLC analysis of phenolic compounds in red wines. American Journal of Enology and Viticulture, 53:3, 218-221.
- JACKSON, D.I., ve LOMBARD, P.B., 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality-A review. American Journal of Enology and Viticulture, 44(4), 409-430.
- JACKSON, R.S., 2000. Wine Science. Acedemic Press, Elsevier Science, USA. (648)s.
- JAWORSKI, A., ve LEE, C., 1987. Fractionation and determination of grape phenolics. J. Agric. Food Chem. 35, 257-259.
- JOLYNNE, D., WIGHTMAN, PRICE, S.F., WATSON, B.T., WROLSTAD, R.E., 1997. Some Effects of Processing Enzymes on Anthocyanins and Phenolics in Pinot noir and Cabernet sauvignon Wines. American Journal of Enology and Viticulture, 48:1, 39-48.

- JORDAO, A., RICARDO-DA-SILVIA, J., LAUREANO, O., 2001. Evoluution of catechins and oligomeric procyanidins during grape maturation of Castelao Frances and Touriga Francesa, American Journal of Enology and Viticulture, 52: 3, 230-234.
- JOURDES, M., 2003. Reactivite, synthese, couleur et activite biologique d'ellagitannins c-glycosidiques et flavano-ellagitannins. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I.
- KAÇAR, B., 1984. Bitki Besleme, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara.
- KELEBEK, H., CANBAS, A., SELLI, S., SAUCIER, C., JOURDES, M., GLORIES, Y., 2006. Influence of different maceration times on the anthocyanin composition of wines made from *Vitis vinifera* L. cvs. Boğazkere and Öküzgözü. Journal of Food Engineering, 77 (4): 1012-1017.
- KELEBEK, H., CANBAS, A., SELLI, S., Effects of different maceration times and pectolytic enzyme addition on the anthocyanin composition of *Vitis vinifera* cv. Kalecik karasi wines. Journal of Food Processing and Preservation, (Basımda).
- KENNEDY, J.A. ve WATERHOUSE, A.L. 2000. Analysis of pigmented high-molecular-mass grape phenolics using ion-pair, normal-phase high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A 866, 25–34.
- KENNEDY, J.A., MATTHEWS, M.A., WATERHOUSE, A.L., 2000. Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. Phytochemistry, 55, 75-78.
- KENNEDY, J.A., HAYASAKA, Y., VIDAL, S., WATERS, E.J., JONES, G.P., 2001. Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49; 11, 5348-5355.
- KERRIDGE, G. ve ANTCLIFF, A., 1999. Wine grape varieties. Csiro publishing, Collingwood Vic 3066, 204s., Australia.
- KONTEK, A., KONTEK, A., RADULESCU, V., 1998. Phenolic composition of red wines related with very long maceration time. Polyphénols Communications 98, XIX^{èmes} Journees Internationales d'Etude des Polyphénols, Lille, France, 345-346.

- KÖSEOĞLU, F., GÜMÜŞ, Ş., 1987. Kalecik karası üzümünün antosiyanin pigmentlerinin kromatografik incelenmesi, Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 3(1), 223-249.
- KILINÇ, E., ve KALKAN, H., 2003. High-performance liquid chromatographic determination of some phenolic acids of Turkish Commercial wines: An electrochemical approach. Journal of Wine Research, 14(1), 17-23.
- LAMIKANRA, O., 1988. Development of Anthocyanin Pigments in Muscadina (*Vitis rotundifolia* Michx.) Grapes. Hort. Sci.,23:597-599.
- LEE, CY. ve JAWORSKI, A., 1987. Phenolic compounds in white grapes grown in New York. American Journal Enology and Viticulture, 38 (4):277-281.
- LIAO, H., CAI, Y. and HASLAM, E., 1992. Polyphenol interactions anthocyanins: co-pigmentation and colour changes in red wines. J. Sci. Food Agric. 59, 299 – 305.
- LINDSAY, W.L., NORVELL, W.A. 1978. Development of DTPA Soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 42: 421-428.
- MALIEN-AUBERT, C., DANGLES, O., AMIOT, M.J., 2001. Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects by intra and intermolecular copigmentation. J. Agric. Food Chem., 49, 170-176.
- MATEUS, N., MACHADO, J.M. ve FREITAS, V., 2002. 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, 1689-1695.
- MATEUS, N., PROENÇA, S., RIBEIRO, P. MACHADO, J.M., De FREITAS, V., 2001. Grape and wine polyphenolic composition of red *Vitis vinifera* varieties concerning vineyard altitude. Cienc. Technol., Aliment., 3(2), 102-110.
- MATEUS, N., PASCUAL-TERESA, S., RIVAS-GONZALO, C., 2002. Structural diversity of anthocyanin-derived pigments in Port wines. Food Chemistry, 76, 335-342.

- MATO, I. SUÁREZ-LUQUE, S. ve HUIDOBRO, J.F. 2007. Simple determination of main organic acid in grape juice and wine by using capillary zone electrophoresis with direct UV detection, *Food Chemistry* 102, 104–112.
- 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.
- MAKRIS D. P., KALLITHRAKA S., MAMALOS A., 2006. Differentiation of young red wines based on cultivar and geographical origin with application of chemometrics of principal polyphenolic constituents. *Talanta*, 70, 1143-1152.
- MARKOVIC, J. M. D., PETRONOVIC, N. A. VE BARANAC, J. M., 2000. A Spectrofotometric Study of the Copigmentation of Malvidin with Caffeic and Ferulic Acids. *J. Agric. Food Chem.* 48, 5530-5536.
- MARX, R., HOLBACH, B., OTTENEDER, H., 2000. Determination of nine characteristic Anthocyanins in wine by HPLC. F.V. No. 1104 OIV.
- MAZZA, G., FUKUMOTO, L., DELAQUIS, P., GIRARD, B., EWERT, B., 1999. Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet franc, Merlot, and Pinot noir wines from British Columbia, 1999. *J.Agric. Food Chem.*, 47, 4009-4017.
- MAZZA, G., BROUILLARD, R., 1990. The mechanism of co-pigmentation of anthocyanins in aqueous solutions. *Phytochemistry*, 29(4), 1097-1102.
- MAZZA, G., 1995. Anthocyanin in Grape and Grape Products. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 35(4), 341-371.
- MAYEN, M., MERIDA, J., MADINA, M., 1994. Free Anthocyanins and Polymeric Pigments During the Fermentation and Post-Fermentation Standing of Musts from Cabernet Sauvignon and Tempranillo Grapes. *Am.J. Enol. Vitic.*, 45(2), 161- 166.
- MCDONALD, M.S., HUGHES, M., BURNS, J., LEAN, E.J. MATTHEWS, D. VE CROZIER, A., 1998. Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin content of red wines of different geographical origins. *J.Agric. Food Chem.*, 46, 368-375.

- MERKEN, H.M. ve BEECHER, G., 2000. Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: A review. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 3, 577-599.
- MIRABEL, M., 2000. Caracteristiques chimiques et organoleptiques des tanins des raisins de *Vitis vinifera* var. Merlot et Cabernet sauvignon issus de differents terroirs bordelais. Thèse Doctorat. Université Victor Segalen Bordeaux 2.
- MYERS, T.E., ve SINGLETON, V.L., 1979. The nonflavonoid phenolic fraction of wine and its analysis. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30, (2), 98-102.
- MORI, K., SAITO, H., GOTO-YAMAMOTO, N., KITAYAMA, M., KOBAYASHI, S., SUGAYA, S., GEMMA, H., HASHIZUME, K., 2005. Effects of abscisic acid treatment and night temperatures on anthocyanin composition in Pinot noir grapes, *Vitis*, 44, 4, 161-165.
- MORATA, A., GÓMEZ-CORDOVÉS, M. C., SUBERVÍOLA, L., BARTOLOMÉ, B., COLOMO, B., SUÁREZ, J. A., 2003. Adsorption of anthocyanins by yeast cell walls during the fermentation of red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4084–4088.
- MONAGAS, M., GÓMEZ-CORDOVÉS, C., BARTOLOMÉ, B., LAUREANO, O., ve RICARDO DA SILVA, J.M., 2003. Monomeric, oligomeric and polymeric flavan-3-ol composition of wines and grapes from *Vitis vinifera* L. cv. Graciano, Tempranillo and Cabernet Sauvignon. *J. Agric. Food Chem.* 51:6475–6481.
- MUNOZ-ESPADA A. C., WOOD K. V., BORDELON B., 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, 6779-6786.
- MONTEALEGRE, R., ROMERO PECES, R. CHACÓN VOZMEDIANO, J.L., MARTINEZ GASCUEÑA J., GARCIA ROMERO, E., 2006. Phenolic compounds in skin and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 687–693.

- NAGEL, C.W., WULF, L.W., 1978. Changes in the anthocyanins, flavonoids and hidrooxycinnamic acid esters during fermentation and aging of Merlot and Cabernet Sauvignon. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30 (2), 111-116.
- NAVARRE, C. 1988. *L'Oenologie, Tec.&Doc.*, Lavoisier, Paris, 331 s.
- NETZEL, M., STRASS, G., BITSCH, I., KONITZ, R., CHRISTMANN, M., BITSCH, R., 2003. Effect of Grape Processing on Selected Antioxidant Phenolics in Red Wine. *Journal of Food Engineering* 56, 223-228.
- NUNEZ, V., MONAGAS, M., GOMEZ-CORDOVÉS, M.C., BARTOLOMÉ B., 2004. *Vitis vinifera* L. cv. Graciano grapes characterized by its anthocyanin profile. *Postharvest Biology and Technology* 31, 69-79.
- OUGH, C.S., AMERINE, M.A., 1988. *Methods for Analysis of Must and Wines*, John Wiley and Sons, New York.
- OLSEN, S. R., COLE, C. V., WATANABE, F. S and DEAN, L. A. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. Circular No. 939. U.S. Department of Agriculture. Washington. DC.
- OSZMIANSKI, J., FRANÇOISE, M., ROMEYER, J., MACHEIX, J., 1986. Grape Seed Phenolics: Extraction as Affected by Some Conditions Occurring During Wine Processing. *Am. J. Enol. Vitic.*, 37 (1), 7 – 12.
- OSZMIANSKI, J., RAMOS, T., BOURZEIX, M., 1988. Fractionation of phenolic compounds in red wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 39 (3), 259-262.
- OSZMIANSKI J., LEE, C.Y., 1990. Isolation and HPLC determination of phenolic compounds in red grapes, *American Journal of Enology and Viticulture*, 41, 204–206.
- ORBÁN, N., KISS, A., DRÁVUCZ, M., GÁL, L., ORBÁN, S., 2006. Comparative study on selected polyphenol content in red wines of Eger (Hungary). *Acta Alim.* 35(4), 465-477.
- ORTEGA MEDER, M.D. RIVAS GONZALO, J.C. VICENTE J.L., SANTOS BUELGA, C., 1994. Differentiation of grapes according to the skin anthocyanin composition. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 34, 409–426.

- ÖZDAMAR, K., Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi, Kaan Kitapevi, Eskişehir, (535)s, (1999).
- ÖZKAYA, H., 1988. Analitik Gıda Kontrolü. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi. Yayın No:1086, s.43-46, Ankara.
- PATIL, V.K., CHAKRAWAR, V.R., NARWADKAR, P.R. ve SHINDE, G.S., 1995. Grape: In D.K. Salunke and S.S. Kadam (Eds), Handbook of Fruit Science and Technology (pp.7-38).New York:Marcel Dekker.
- PENG, Z. HAYASAKA, Y. P.G. LL AND, M. SEFTON, P. HOJ ve WATERS, E.J., 2001. Quantitative analysis of polymeric procyanidins (Tannins) from grape (*Vitis vinifera*) seeds by reverse phase high-performance liquid chromatography, Journal of Agricultural and Food Chemistry 49, pp. 26–31.
- POZO-BAYON, M.A., HERNANDEZ, M.T., MARTIN-ALVAREZ, P.J., PUEYO, E., ve POLO, M.C., 2003. Study of low molecular weight phenolic compounds during the aging of sparklig wines manufactured with red and white grape varieties. J. Agric. Food Chem., 51, 2089-2095.
- POZO-BAYON, M.A., POLO, M.C., MARTIN-ALVAREZ, P.J., PUEYO, E., 2004. Effect of vineyard on the composition of sparkling wines produced from the grape cultivar Parellada. Food Chemistry, 86, 413-419.
- POZO-BAYON, M.A., HERNANDEZ, M.T., MARTIN-ALVAREZ, P.J., PUEYO, E., ve POLO, M.C., 2005. Low molecular weight phenolic compounds in white, blancs de noir and rosé sparkling wines. Symposium International d'Œnologie. Coordonateur Lanvoud-Funel, A., 416-418.
- PIERI, P., OLLAT, N., TANDONNET, J.P., 1995. Growth of vines and maturation of berries as influenced by the soil water balance. 5^e Symposium International d'Œnologie. Coordonateur Lanvoud-Funel, A., 68-71.
- PRIEUR, C., RIGAUD, J., CHEYNIER, V., MOUTOUNET, M., 1994. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. Phytochemistry, 36, 781-784.
- PROESTOS, C., BAKOGIANNIS, A., PSARIANOS, C., KOUTINAS, A.A., KANELLAKE, M., KOMAITIS, M., 2005. High performance liquid chromatography analysis of phenolic substances in Greek wines. Food Control, 16, 319-323.

- PUECH, J., FEUILLAT, F., MOSEDALE, J.R., 1999. The tannins of oak heartwood: Structure, properties, and their influence on wine flavor. *Am. J. Enol. Vitic.* 50(4), 469-478.
- PENA-NEIRA, A., HERNANDEZ, T., GARCIA-VALLEJO, C., ESTRELLA, I., SUAREZ, J.A., 2000. A survey of phenolic compounds in spanish wines of different geographical origin. *Eur Food Res Technol.*, 210, 445-448.
- PIERGIOVANNI, L. ve VOLONTERIO, G., 1980. Tecniche cromatografiche nello studio della frazione antocianica dell uve. *Riv. Vit. Enol.* 33, 289-309.
- REVILLA, I., LUISA, M., 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), 183-197.
- REVILLA, I., LUISA, M., GONZÁLEZ-SANJOZÉ, L., 2003. Compositional changes during the Storage of Red Wines Treated With Pectolytic Enzymes: Low Molecular-Weight Phenols and Flavan-3-ol Derivative Levels. *Food Chemistry*, 80, 205-214.
- RIBÉREAU-GAYON. P., 1971. Les arômes des vins et des eaux-devie. Leur formation et leur évolution. *Bull. OIV* 44, pp. 428–466.
- RIBÉREAU-GAYON, J., E. PEYNAUD, P. RIBÉREAU-GAYON, ve P. SUDRAUD. 1975. *Sciences et techniques du vin*, vol. 2. Dunod, Paris.
- RIBÉREAU-GAYON, J., E. PEYNAUD, P. RIBÉREAU-GAYON, ve P. SUDRAUD. 1976. *Traite d'Oenologie, Science et Techniques du Vin*. Dunod, Paris, 557s.
- RIBÉREAU-GAYON, P., 1978. Wine flavor. In: G. Charalambous and G.E. Inglett, Editors, *Flavor of foods and beverages: chemistry and technology*, Academic Press, New York, pp. 355-380.
- RIBÉREAU-GAYON, P., 1982. The anthocyanins of grapes and wines. *Anthocyanins as Food Colors*. Academic Pres, Inc., Orlando, FL, 209-243.
- RIBÉREAU-GAYON, P., PONTALLIER, P., GLORIES, Y., 1983. Some Interpretations of Colour Changes in Young Red Wines During Their Conservation. *J. Sci. Food. Agric.*, 34, 505-516.

- 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.
- RIBÉREAU-GAYON, P., DUBOURDIEU, D., DONECHE, B., LANVOUD, A., 2000a. Handbook of Enology, Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinification. John Wiley and Sons Ltd., England.
- RIBÉREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., DUBOURDIEU., 2000b. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments. John Wiley and Sons Ltd., England.
- ROSA, M., RAVETOS. L., LATERHOUSE, L., 1994. A direct HPLC separation of wine phenolics. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45 (1),1-4.
- ROGGERO, J.P., LARICE, J.L., ROCHEVILLE-DIVORE, C. ARCHIER P. ve COEN, S., 1988. Composition anthocyanique des cépages. II. Essai de classificaton sur trois ans par analyse en composantes principales et par analyse factorielle discriminante. *Rev. Fr. Oenol.* 112, 41–48.
- ROGGERO, J.P., COEN, S., LARICE, J.L., 1986. Etude comparative de la composition anthocyanique des cepages. Essai de classification. *Bull. Liaison Gr Polyphenols*, 13, 380-388.
- ROGGERO, J.P., 1997. Chromatography of phenolics in wines. *Biofactors*, 6, 441-443.
- ROMERO-CASCALES I., FERNANDEZ-FERNANDEZ J.I., LOPEZ-ROCA J.M., 2005. The maceration process during winemaking extraction of anthocyanins from grape skins into wine. *European Food Research and Technology*, 221: 163–167.
- RYAN, J.M., REVILLA, E., 2003. Anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo grapes at different stages of ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 11, 3372-3378.
- SARNI-MANCHADO, P. ve CHEYNIER, V., 1999. Phenolic structure and astringency. *Vigne et Vin Publications Internationales-Bordeaux*, 111-118.

- SAUCIER, C., MIRABEL, M., DAVIAUD, F., LONGIERAS, A., GLORIES, Y., 2001. Rapid fractionation of grape seed proanthocyanidins. J. Agric. Food Chem. 49, 5732-5735.
- SCHLICHTING, E. and BLUME, E. , 1966. Bodenkunliches Praktikum. Verlag Paul parey, Hamburg and Berlin.
- SOMERS, T.C. ve EVANS, M.E., 1977. Wine quality: correlations with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. J. Sci. Agric., 25, 1369-1379.
- SOMERS, T.C., ZIEMELIS, G., 1985. Spectral Evolution of Total Phenolic Components in *Vitis vinifera*: Grapes and Wines. 36, 1275-1284.
- SUN, B., LEANDRO, C., RICARDO DA SILVA, J., SPRINGER, I., 1998. Separation of grape and wine proanthocyaids according to their degree of polimerization. J.Agric. Food Chem. 46, 1390-1396.
- SIMS, C.A. and MORRIS, J.R., 1985. A comparision of the color components and color stability of red wine from Noble and Cabernet sauvignon at various pH levels. Am. J. Enol. Vitic. 36 (3), 181-184.
- SIMS, C. A., BATES, R.P., 1994. Effect of skin fermentation time on the phenols, anthocyanins, ellagic acid sediment, and sensory characteristics of a red *Vitis rotundifolia* wine. Am. J. Enol. Vitic., 45 (1), 56-62.
- STURM, K. KORON D. ve STAMPAR, F., 2003. The composition of fruit of different strawberry varieties depending on maturity stage, Food Chemistry 83, 417-422.
- SHAHIDI, F., NACZK, M., 1995. Food Phenolic: Sources, Chemistry, Effects. Applications Techonomic Publishing Co, Inc Lancaster.
- SPAYD, S.E., TARARA, J.M., MEE, D.L., FERGUSON, J.C. 2002. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries. Am. J. Enol. Vitic., 53,3, 171-182.
- SPRANGER, I., CRISTINA CLIMACO, M., SUN, M., EİRİZ, B., FORTUNATO, N., NUNES, C., CONCEICAO LEANDRO, A., LUISA M., AVELAR, M., PEDRO BELCHIOR, A., 2004. Differentiation of red winemaking

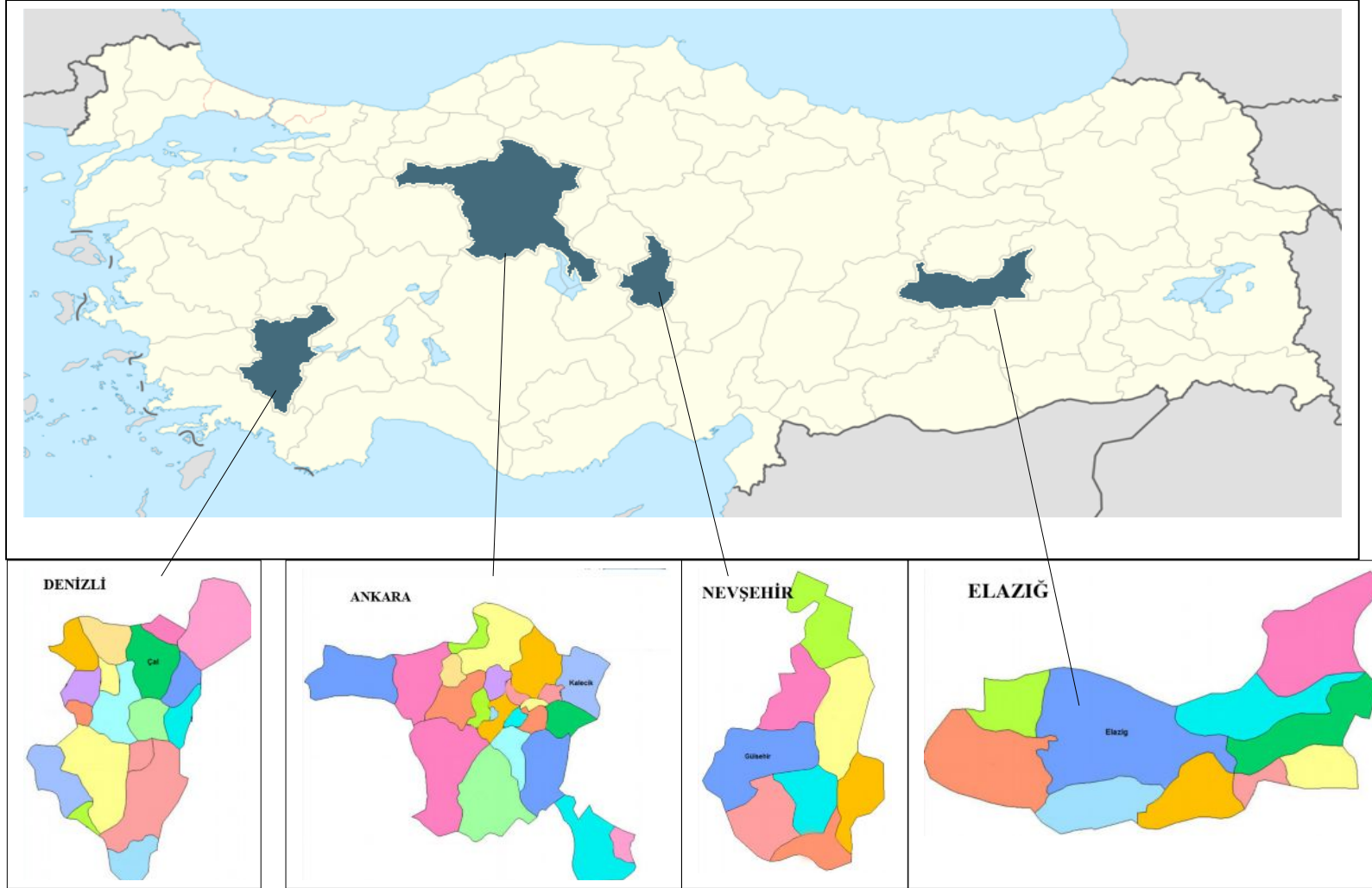
- technologies by phenolic and volatile composition. *Analytica Chimica Acta*, 513, 151–161.
- TAYLAN, T., 1972. İlmi Şarapçılık. Cilt.1. Tekel Enstitüleri Yayınları. No:5, İstanbul, 467s.
- TOPALOĞLU, F., 1984. Gaziantep ekolojik koşullarına uygun bazı yerli ve yabancı şaraplık üzüm çeşitlerinin şaraplık değerleri üzerinde araştırmalar. Tekel Enstitüleri ,Yayın No: 301 EM/11, İstanbul.
- TSANOVA-SANOVA, S., RIVAROVA, F., 2002. Free and conjugated myricetin, quercetin, and kaempferol in Bulgarian red wines. *J. Food Composition and Analysis*, 15, 639–645.
- TIMBERLAKE, C.F., BRIDLE, P., 1980. Anthocyanins in Developments in Food Colours. Ed. Jhon Walfrod. Applied Science Publishers Ltd. London.
- VASSEROT, Y., CAILLET, S., MAUJEAN, A., 1997. Study of anthocyanin adsorption by yeast lees. Effect of some physicochemical parameters. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48, 433–437.
- VUORINEN, H., MÄÄTTÄ, K., TÖRRÖNEN, 2000. Content of the flavonols myricetin, quercetin, and kaempferol in finnish berry wines. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2675-2680.
- VILLIERS, A., VANHOENACKER, G., MAJEK, P., SANDRA, P., 2004. Determination of anthocyanins in wine by direct enjection liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis. *Journal of Chromatography A*, 1054, 195-204.
- VIVAS, N. VIVAS,N., DE GAULEJAC, M.F. NONIER, 2003. Estimation and quantification of wine phenolic compounds. *BULLETIN DE L'O.I.V.*, 281-302.
- VRHOVSEK, U., MATTIVI, F., F., WATERHOUSE, A.L., 2001. Analysis of red wine phenolics: Comparison of HPLC and spectrophotometric methods. *Vitis*, 40 (2), 87-91.

- WANG, H.B., RACE, E.J., SHRIKHANDE, A.J., 2003. Characterization of anthocyanins in grape juices by ion trap liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7, 1839-1844.
- WULF, L., NAGEL, C., 1978. High-pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins of *Vitis vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.*, 29 (1), 42-49.
- WINKLER, A. J., COOK, J. A., KLIEWER, W.M. ve LIDER, L. A., 1997. General Viticulture. Univ. Calif. Press, Berkeley and Los Angeles, 710s.
- WINKLER A.J., COOK, J.A., KLIEWER, W.M., Lider, L.A., 1974. General Viticulture. University of California Press. Berkeley. California. 710 p.
- WULF, L., NAGEL, C., 1979. Changes in the anthocyanins, flavonoids and hydroxycinnamic acid esters during fermentation and aging of Merlot and Cabernet sauvignon. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30 (2), 111-116.
- YOKOTSUKA, K., NAGAO, A., NAKAZAWA, K., SATO, M., 1999. Changes in anthocyanins in berry skin of Merlot and Cabernet Sauvignon grapes grown in two soil modified with limestone or oyster shell versus a native soil over two years. *Am. J. Enol. Vitic.*, 50(1), 1-12.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Adana'nın Karataş ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi aynı ilçede tamamladım. 1996 yılında Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünü kazandım ve 2000 yılında bu bölümden mezun oldum. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans sınavını kazandım. 2001 yılında Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümüne araştırma görevlisi olarak atandım. 2003 yılında yüksek lisans çalışmamı tamamladım ve aynı yıl doktora çalışmama başladım. Halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

EKLER



Ek-Resim 1. Üzümlerin alındığı bağ bölgeleri



Ek-Resim 2. Öküzgözü üzümleri



Ek-Resim 3. Boğazkere üzümleri



Ek-Resim 4. Kalecik karası üzümüleri

Ek-Çizelge 1. Denizli ilinin aylara göre iklim koşulları

	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
Ortalama Sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	5.9	6.7	9.9	14.5	19.8	24.7	27.5	26.7	22.3	16.9	11.0	7.3
2005	5.3	3.3	7.6	11.8	17.3	20.8	25.2	25.1	19.8	13	7.9	6
2006	1.6	4.2	7.6	12.8	17.2	21.3	24.4	27	20.1	15.2	8.3	5.1
Ort. En Yüksek Sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	10.6	11.8	15.7	20.5	26.1	31.3	34.3	33.9	29.8	23.7	16.7	11.8
2005	9.7	7.8	12.8	17.3	23.3	26.6	31.6	31.6	26.6	18.9	12.5	10
2006	5.3	8	12.7	17.9	23.2	27.8	30.7	34.2	26.7	20.7	13.4	9.7
Ort. En Düşük Sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	2.2	2.5	5.0	9.1	13.3	17.6	20.3	19.8	15.8	11.5	6.7	3.8
2005	2	0	3.2	7	11.9	14.5	19	18.7	14.5	8.5	4.3	3
2006	-1.4	0.6	3.8	8.5	11.5	14.7	17.6	20.4	14.4	11.1	4	1.4
Ort. Güneşlenme Süresi (saat)												
Uzun yıllar	3.8	4.5	5.8	6.9	9.1	11.3	11.9	11.1	9.4	6.8	4.7	3.3
2005	4.5	4.9	5.5	7.4	9.1	12.1	11.8	11.8	9.9	7.7	4.7	4.5
2006	5	3.8	5.4	6.6	10.1	11.5	11.9	11.7	8.5	6.3	6.9	5.9
Toplam Yağış miktarı (mm)												
Uzun yıllar	66.4	65.2	60.3	52.9	37.1	22.5	13.0	7.8	12.3	35.9	62.8	76.3
2005	38	65.5	73.8	28.1	89.2	20.8	90.8	0.4	6	22.7	90.1	80
2006	42.9	58.6	72.8	34.1	18.5	78.7	19.8		22.6	51.1	46.7	6.4
Ort. Yağışlı gün sayısı												
Uzun yıllar	11.4	10.6	10.7	10.6	8.4	4.5	2.7	2.5	3.3	5.9	8.2	11.6
2005	9	16	11	10	7	4	4	1	3	4	10	9
2006	8	17	13	7	9	7	2		6	6	5	3

Ek-Çizelge 2. Elazığ ilinin aylara göre iklim koşulları

	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
Ortalama sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	-0.6	0.6	5.5	12.0	16.9	22.6	27.3	26.6	21.3	14.2	6.8	1.8
2005	0.1	1.3	6.6	13	17.8	22.1	28.5	27.7	20.9	12.8	5.9	33
2006	-1.2	2.7	7.9	13	17.6	26.3	27.5	29.5	21.3	15.5	6.4	0.7
Ort. En yüksek sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	3.0	5.0	10.9	17.8	23.3	29.3	34.2	33.9	29.3	21.3	12.2	5.3
2005	4	6.1	11.5	18.9	25.1	28.7	35.8	35.7	28.9	20.3	11.4	6.5
2006	2.6	7	13.6	18.7	24.8	33.7	34.4	37.9	29.4	22.6	13	7.7
Ort. En düşük sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	-3.6	-3.2	0.7	6.3	10.3	14.8	19.1	18.7	14.0	8.5	2.7	-1.1
2005	-3.5	-2.7	2.5	7	10.1	14.2	19.9	19.9	14.4	6.9	1.9	0.6
2006	-4.1	-1.1	2.8	8.5	10.4	16.8	19.6	20.9	13.7	10.4	1.7	-4.2
Ort. Güneşlenme süresi (saat)												
Uzun yıllar	2.8	4.1	5.6	6.9	9.3	11.8	12.5	11.9	10.0	7.2	4.8	2.4
2005	2.9	4.2	5.4	6.7	9.7	11.6	12.7	11.6	9.9	7.4	4.1	1.3
2006	3.1	4.1	6	5.8	10.5	12.3	11.9	10.8	10.2	6.4	6.8	6.4
Toplam Yağış miktarı (mm)												
Uzun yıllar	36.8	40.1	50.4	67.4	53.9	13.7	1.7	0.6	7.0	44.8	44.6	44.6
2005	30.4	22.2	48.6	30.3	14.1	33.5	0	0.4	5.8	72.9	53.8	18.8
2006	51.8	28.9	38	72.4	29.1	1.8	0.1	1.6	5.1	104	57.4	1.7
Ort. Yağışlı gün sayısı												
Uzun yıllar	11.8	11.5	12.0	12.4	11.1	4.1	2.1	1.7	2.6	7.5	9.2	11.9
2005	8	6	13	12	10	6	-	3	1	7	10	8
2006	14	9	11	14	8	2	1	1	2	8	7	2

Ek-Çizelge 3. Ankara ilinin aylara göre iklim koşulları

	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
Ortalama Sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	0.4	1.9	6.0	11.2	15.9	19.9	23.4	22.9	18.5	12.9	6.6	2.3
2005	1.7	0.6	4.3	9.8	14.6	17.4	23.1	23.6	16.9	9.4	4.4	1
2006	-3.6	-2.1	5.6	11	14.5	19.8	21.4	25.8	17.1			
Ort. En Yüksek Sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	4.3	6.5	11.6	17.0	22.0	26.3	30.0	29.8	25.9	19.7	12.3	6.1
2005	7	6.4	10.7	16.6	21.7	24.8	31	31.9	24.9	16.9	10.1	6.7
2006	1.3	2.7	12.4	19.1	22	27.7	29.4	34.6	24.5			
Ort. En Düşük Sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	-2.9	-2.2	0.8	5.7	9.6	12.9	16.0	15.8	11.7	7.3	2.2	-0.8
2005	-2.9	-4.2	-1.7	3.5	7.3	9.7	14.7	15.6	9.5	3.5	-0.1	-3.7
2006	-7.7	-6.2	0	3.8	7.3	11.9	13	16.6	10.5			
Ort. Güneşlenme Süresi (saat)												
Uzun yıllar	2.6	4.0	5.6	6.4	8.6	10.4	11.4	10.9	9.4	6.6	4.4	2.4
2005	2.6	3.8	5.6	6.6	7.7	10.1	10.8	10.9	9	6.7	2.7	2.6
2006	2.5	2.4	5.1	7.5	8.2	9.5	10.7	11.2	7.6			
Toplam Yağış miktarı (mm)												
Uzun yıllar	41.7	32.2	34.5	49.5	50.5	34.5	16.0	12.8	16.0	31.1	37.2	49.6
2005	30.5	27.1	57.6	86.6	54.1	82.4	11.1	7.5	22.3	26.6	35.6	15.6
2006	53.3	71.8	33.2	40.9	19.6	31.6	2.3		76.3			
Ort. Yağışlı gün sayısı												
Uzun yıllar	11.5	10.2	10.2	12.6	12.4	9.3	4.0	3.3	3.7	7.3	9.0	11.1
2005	11	12	13	12	13	11	4	2	5	4	14	9
2006	10	14	12	3	10	9	1		11			

Ek-Çizelge 4. Nevşehir ilinin aylara göre iklim koşulları

	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
Ortalama sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	-0.4	0.3	4.4	9.9	14.3	18.4	21.6	21.1	16.9	11.4	5.6	1.4
2005	2.4	1.2	5.5	10.5	14.8	18.8	24.3	23.9	16.8	9.3	5.5	3.5
2006	-2.1	2	7	11.4	15.3	21.1	20.9	25.9	16.9	12.6	4	-0.6
Ort. En yüksek sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	3.6	4.7	9.6	15.6	20.1	24.5	28.2	28.1	24.4	18.0	10.9	5.5
2005	6.8	5.8	10.8	16.6	20.9	25	31.3	31.3	24	15.7	10.4	8.2
2006	2.2	6.7	13	17.6	21.3	28.1	27.6	33.6	24.2	18.7	10.2	5.1
Ort. En düşük sıcaklık (°C)												
Uzun yıllar	-3.9	-3.4	0.0	4.9	8.4	11.1	13.2	12.9	9.9	6.2	1.6	-2.0
2005	-1.2	-2.9	0.9	4.9	9	11	15.8	16.2	10.2	4.2	1.7	-0.5
2006	-6	-2	2.5	6.1	8.5	12.7	12.7	17.9	10.6	8.3	-0.2	-5.3
Ort. Güneşlenme süresi (saat)												
Uzun yıllar	3.1	3.9	5.5	6.4	8.4	10.8	11.9	11.6	9.7	6.6	4.5	3.0
2005	3.6	3.5	4.9	5.9	7.8	10.6	11.8	11.5	9.4	6.1	3.5	2.9
2006	2.7	3.5	5.6	6.5	9.4	11.7	12	11.5	8.9	5.5	5.4	4
Toplam Yağış miktarı (mm)												
Uzun yıllar	36.7	31.1	36.7	57.3	59.3	37.6	9.3	3.0	10.0	31.8	32.7	40.5
2005	43.1	39.1	51.1	41	29.5	7	0.5	7	30.8	29.9	29.8	18.4
2006	50.4	23.6	20.2	70.2	29.6	5.2	0.7	0.8	17.1	54.2	29.9	8.3
Ort. Yağışlı gün sayısı												
Uzun yıllar	11.7	12.7	12.8	13.3	13.2	7.5	3.4	2.9	3.8	7.8	9.5	12.4
2005	11	14	16	12	15	3	3	3	7	9	13	7
2006	11	14	10	14	12	3	2	2	8	13	7	6