

## NARİNCE ÜZÜM ÇEŞİDİNE AİT ÜZÜM SUYU, GENÇ ŞARAP VE FIÇILANMIŞ ŞARAPLARDAKİ TYROSOL İÇERİKLERİNİN DEĞİŞİMİ

Hande TAHMAZ<sup>1</sup>, Gökhan SÖYLEMEZOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dr., Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, ANKARA

<sup>2</sup>Prof. Dr., Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, ANKARA

Geliş tarihi / Received: 11.09.2017, Kabul tarihi / Accepted: 20.06.2018

### ÖZET

Kırmızı üzüm ve kırmızı şarapların yoğun fenolik bileşik içerikleri sebebiyle sahip oldukları antioksidatif özellikleri sayesinde sağlığa olan etkileri bilinmekte ve son dönemlerde bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Beyaz üzüm ve beyaz şaraplar ise kırmızı üzüm çeşitlerinde bulunan trans–resveratrol benzeri antioksidan etki gösteren “tyrosol” isimli uçucu fenolik bileşik içeriğine sahiptirler. Bu araştırmada Narince (*Vitis vinifera* L.) çeşidine ait üzümler üzüm suyu ve şaraba işlenmiş, elde edilen şarapların bir kısmı meşe fıçılarda 12 ay olgunlaştırılarak örneklerde tyrosol, trans–resveratrol, toplam fenolik bileşik ve antioksidan aktivite değişimleri gözlemlenmiştir. Değerlendirilen parametrelere göre en yüksek içerik 12 ay süreyle fıçılanmış şaraplarda belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Narince, üzüm suyu, şarap, tyrosol, antioksidan kapasite

### CHANGE OF TYROSOL CONTENTS IN GRAPE JUICE, YOUNG WINE AND OAKED WINE FROM NARİNCE GRAPE VARIETY

### ABSTRACT

Due to the intense phenolic compound contents and antioxidative properties of red grapes and red wines, the health effects are known and intensive studies are being carried out in recent times. White grapes and white wines have a content of volatile phenolic compounds called "tyrosol" which has trans–resveratrol like antioxidant effect in red grape varieties. In this research, grape juice and wine of Narince (*Vitis vinifera* L.) variety were processed and some of the wine obtained was aged for 12 months in oak barrels, and tyrosol, trans–resveratrol, total phenolic compound and antioxidant activity changes were observed in the samples. According to the evaluated parameters, the highest content was determined in wines that had been oaked for 12 months.

**Keywords:** Narince, grape juice, wine, tyrosol, antioxidant capacity

### GİRİŞ

Sekonder metabolitler bitkilerde bulunan ancak onların yaşam fonksiyonlarına primer metabolitler gibi etkileri olmayan bileşiklerdir [1]. Bitki metabolizmalarında bulunan sekonder metabolitler bitkileri stres koşullarına karşı korumada rolü olan çok sayıda bileşiği içermekle birlikte fenolik bileşikler bu grubun en önemli parçasıdır [2]. Bitkilerin sekonder metabolizma ürünleri olarak tanımlanan fenolik bileşikler bitkilerde oldukça yaygın olup, günümüzde 8000’den fazla fenolik bileşiğin yapısı tanımlanmış [3, 4] ve bunlara devamlı olarak yeni tanımlanan fenolik bileşikler eklenmektedir [5].

Üzüm ve şaraba duyuşal karakterizasyon katmalarının yanı sıra son yıllarda insan sağlığına olan yararlarının da anlaşılması ile birlikte fenolik bileşikler, üzerinde en yoğun çalışılan konulardan birisi olmuştur. Üzüm ve şaraplarda bulunan fenolik bileşiklerin yüksek kimyasal aktiviteye sahip olmaları, DNA, enzimler ve proteinlerle bağlanabilme özellikleri nedeniyle antioksidan özellik göstermeleri [6, 7, 8] günümüzde ekstraktlarının besin desteği olarak yoğun ilgi görmesini sağlamıştır [9].

Asmanın farklı dokularındaki ve şaraplardaki fenolik bileşik miktarları birçok faktör sonucu değişiklik göstermektedir, vinifikasyon teknikleri de sonuç şaraptaki

fenolik bileşik düzeyini etkilemektedir [10, 11, 12, 13].

Kırmızı şaraplardaki fenolik bileşikler renk, acılık ve burukluk ile yıllandırılı bilirlikten sorumlu bileşiklerdir [14]. Şaraplara kattıkları organoleptik niteliklerin yanı sıra insan sağlığına olan antioksidatif etkileri ile de ön plana çıkmışlardır. Uçucu fenolik bileşiklerden tyrosol [2-(4-hidroksifenil) etanol] maya fermentasyonu sırasında üretilen, lipitte çözülebilen, bir mono-fenol bileşiğidir [15]. Alkol fermentasyonu sırasında tirozin aminoasidinden oksidatif dekarboksilasyon yolu ile *Saccharomyces cerevisiae* mayaları tarafından üretilmektedir [16]. Beyaz şaraplarda en çok bulunan ikinci fenolik bileşik olmakla birlikte [17] antioksidatif bir bileşiktir [18]. Tirozin varlığında tyrosol oluşum miktarı da artmaktadır [19]. Bu çalışmada Narince çeşidine ait üzüm suyu, genç şarap ve fiçılanmış şaraplardaki tyrosol, trans-resveratrol, toplam fenolik bileşik ve antioksidan kapasite düzeylerinin değişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Araştırmada Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Kalecik Bağcılık Araştırma ve Uygulama İstasyonu'nda bulunan Narince üzüm çeşidi kullanılmıştır. Parsel 2001 yılında 41 B anacı üzerine aşıllı olarak tesis edilmiş olup, omcaların sıra üzeri mesafeleri 1.50 m, sıra arası ise 3 m'dir. Omcalar 70 cm gövde yüksekliğine sahip guyot terbiye şekline sahiplerdir. 2013 teknolojik olgunluk döneminde hasat edilmiş 4000 kg üzüm bu çalışmada şaraba işlenmiştir.

### Metot

Narince çeşidine ait üzümler teknolojik olgunluk döneminde hasat edilerek soğutucu kamyonlarda Ankara Üniversitesi Şarapçılık Araştırma ve Uygulama Birimi'ne ulaştırılmış ve sap ayırma tane patlatma işlemi sırasında 60 g/ton toz potasyum metabisülfite ile kükürtlenerak preslenmiş ve 2300 L'lik soğutuculu vinifikasyon tanklarına alınmışlardır. Cibre 12 saat süreyle 15°C'de tutulduktan sonra, maya ilave edilerek

(Zymaflore®VL1-Laffort/France) fermentasyon başlatılmıştır. Preslenen üzümlerden üzüm suyu örnekleri analizler için alınmıştır. Alkol fermentasyonunu tamamlayan şaraplar stok tanklara alınmıştır. 375 L şarap meşe fiçıya alınmış ve 8 ay olgunlaştırılmıştır. Üzüm suyu, genç şarap ve fiçıda olgunlaştırma sonucu elde edilen şaraplarda antioksidan aktivite-TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Activity) [20], toplam fenolik bileşik [21], HPLC ile tyrosol ve trans resveratrol [22] gerçekleştirilmiş ayrıca genel üzüm şırası analizleri SÇKM, pH ve toplam asitlik (mg/g tartarik asit) ile şarapların genel analizleri [dansite, indirgen şeker (g/L), uçar asit (g/L), tartarik asit cinsinden g/L olarak toplam asitlik, pH, alkol (%h/h), serbest SO<sub>2</sub> (mg/L), toplam SO<sub>2</sub> (mg/L)] gerçekleştirilmiştir. Araştırma sonuçlarında farklı grupların belirlenmesinde DUNCAN testi kullanılmıştır. Analizler SPSS 20 paket programı ile yapılmıştır. Her analiz 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ortalama ± ortalamanın standart hatası olarak ifade edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Üzüm suyu analiz sonuçları

Hasat edilen üzümlerin bileşimleri Çizelge 1'de verilmiştir.

### Şarapların genel analiz sonuçları

Şaraplara ait genel analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

### Üzüm suyu ve şarapların tyrosol, trans-resveratrol, toplam fenolik bileşik ve antioksidan kapasite düzeyleri

Üzüm suyu, genç şarap ve fiçıda olgunlaştırılmış şaraplara ait tyrosol, trans-resveratrol, toplam fenolik bileşik ve antioksidan kapasite düzeyleri Çizelge 3'te verilmiştir. Tyrosol üzüm suyunda mevcut değilken, alkol fermentasyonu etkisiyle genç şarapta 21.6 mg/L düzeyinde belirlenmiştir (p<0.05). Fiçıda olgunlaştırma sonucu ise bu değer 42.1 mg/L'ye ulaşmıştır. Trans resveratrol kırmızı üzüm çeşitlerinde daha yüksek düzeydedir (p<0.05). Narince çeşidine ait üzüm suyunda 0.9 mg/L oranında, genç şarapta 2.6 mg/L ve fiçılanmış şarapta 9.2 mg/L olarak ölçülmüştür (p<0.05). Toplam fenolik bileşik miktarı üzüm suyunda 186 mg

GAE/L iken şarapa işleme ile genç şarapta 282 mg GAE/L, fıçıda olgunlaştırma sonucunda ise 416 mg GAE/L düzeyine yükselmiştir ( $p<0.05$ ). Antioksidan kapasite üzüm suyunda 122  $\mu\text{mol/mL}$  troloks iken genç şarapta 344  $\mu\text{mol/mL}$  troloks ve fıçılanmış şarapta 395  $\mu\text{mol/mL}$  troloks olarak belirlenmiştir ( $p<0.05$ ). Araştırma sonuçlarından görüldüğü üzere tüm parametreler fıçılanmış şarapta daha yüksek düzeydedir. Ibern–Gómez [23] Chardonnay şaraplarında fıçılamanın tyrosol ve toplam fenolik bileşik içeriklerinde artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Fernández de Simón [24] ise aynı şekilde fıçılanmış İspanyol kırmızı şaraplarında tyrosol ve trans resveratrol değerlerini genç şaraplara göre daha yüksek belirlemişlerdir. Araştırmacıların sonuçları bizim sonuçlarımızla paraleldir. Önceki araştırmalarda üzüm suyunda tyrosol içeriğine rastlanmazken, araştırma sonuçlarımızda olduğu gibi şaraplarda tyrosol oluşumu gözlemlenmiştir [25].

#### **Analiz sonuçlarına ait korelasyon değerleri**

Çizelge 4'te verildiği üzere araştırmada belirlenen sonuçlar ile korelasyon analizi

yapılmıştır. Sonuçlara göre en yüksek korelasyon tyrosol ile toplam fenolik bileşik içeriğinde 0.893 ( $p<0.01$ ) olarak belirlenmiştir. En düşük korelasyon düzeyi ise trans–resveratrol ile tyrosol arasında 0.456 düzeyinde istatistiksel olarak önemsiz düzeyde belirlenmiştir.

Çizelge 1. Üzümlerin genel bileşimi

Table 1. General composition of grapes

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| SÇKM (%) / Total soluble solids content | 24.2±0.23 |
| pH                                      | 3.3±0.04  |
| Toplam asitlik (mg/g) / Total acidity   | 3.3±0.043 |

Çizelge 2. Şaraplara ait genel analiz sonuçları

Table 2. Results of general wine analysis

| Analizler<br>Analysis                                 | Genç şarap<br>Young wine | Fıçılanmış şarap<br>Oaked wine |
|-------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Toplam asitlik* / Total acidity*                      | 5.157                    | 5.337                          |
| pH                                                    | 3.70                     | 3.62                           |
| İndirgen şeker (g/L)<br>Residual sugar                | 1.2                      | 1.1                            |
| Alkol (%h/h) / Alcohol                                | 12.77                    | 12.80                          |
| Serbest SO <sub>2</sub> (mg/L) / Free SO <sub>2</sub> | 29.33                    | 27.67                          |
| Toplam SO <sub>2</sub> (mg/L) / Total SO <sub>2</sub> | 42.43                    | 43.04                          |
| Uçar asit (g/L)** / Volatile acid                     | 0.25                     | 0.24                           |
| Dansite (g/cm <sup>3</sup> , 20°C) / Density          | 0.994                    | 0.993                          |

\*Tartarik asit cinsinden, \*\*Sülfirik asit cinsinden

\*In terms of tartaric acid, \*\*In terms of sulphuric acid

Çizelge 3.Üzüm suyu ve şarapların tyrosol, trans–resveratrol, toplam fenolik bileşik ve antioksidan kapasite düzeyleri

Table 3. Tyrosol, trans–resveratrol, total phenolic compound and antioxidant capacity quantities of grape juice, young wine and oaked wine

|                                                                           | Üzüm suyu<br>Grape juice | Genç şarap<br>Young wine | Fıçılanmış şarap<br>Oaked wine |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Tyrosol (mg/L) / Tyrosol                                                  | –                        | 21.6±0.124b              | 42.1±0.204a                    |
| Trans–resveratrol (mg/L) / Trans–resveratrol                              | 0.9±0.005c               | 2.6±0.02b                | 9.2±0.09a                      |
| Toplam fenolik bileşik (mg GAE/L) / Total phenolic compound               | 186±1.08c                | 282±2.12b                | 416±2.04a                      |
| Antioksidan kapasite ( $\mu\text{mol/mL}$ troloks) / Antioxidant capacity | 122±0.98c                | 344±1.21b                | 395±1.35a                      |

$P<0.05$ : Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark Duncan testine göre önemlidir.

Different superscripts in the same row indicate statistical differences at the  $P<0.05$  level.

Çizelge 4. Analiz sonuçlarına ait korelasyon değerleri

Table 4. Correlation values of analysis results

|                                                  | Toplam fenolik bileşik<br>Total phenolic compound | Antioksidan kapasite<br>Antioxidant capacity | Tyrosol<br>Tyrosol | Trans–resveratrol<br>Trans–resveratrol |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------|
| Toplam fenolik bileşik / Total phenolic compound | 1                                                 |                                              |                    |                                        |
| Antioksidan kapasite / Antioxidant capacity      | 0.801**                                           | 1                                            |                    |                                        |
| Tyrosol / Tyrosol                                | 0.893**                                           | 0.812*                                       | 1                  |                                        |
| Trans–resveratrol / Trans–resveratrol            | 0.902*                                            | 0.899                                        | 0.456              | 1                                      |

$p<0.05$ \*,  $p<0.01$ \*\*

## SONUÇ

Son yıllarda üzüm ve şarabın insan sağlığına olan yararlı etkileri üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Araştırma sonuçlarına göre insan sağlığına yararlı etkileri bilinen fenolik bileşikler şaraba işleme ile arttığı gibi, fıçıda olgunlaştırma sonucu yüksek oranda artış göstermektedir. Fıçılama sonrası şarapta aroma özellikleri kompleks bir yapı kazanmakta ve de yüksek fenolik bileşik içerikli sonuç şarap elde edilmektedir. Araştırma farklı üzüm çeşitlerine ait şaraplarda da gerçekleştirilmelidir.

## KAYNAKLAR

1. Wink, M., 1999. Biochemistry, Role and Biotechnology of Secondary Metabolites. In: "Function of Plant Secondary Metabolites and Their Exploitation in Biotechnology". Annu Plant Rev, Vol:3, Sheffield Academic Press and CRC Press, pp:1–16.
2. Saldamlı, İ., 2007. Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. Ankara, s:463–492
3. Bravo, L., 1998. Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism and Nutritional Significance. Nutrition Reviews. 56(11):317–333.
4. Kafkas, E., Bozdoğan, A., Burgut, A., Türemiş, N., Paydaş Kargı, S., Cabaroğlu, T., 2006. Bazı Üzüksü Meyvelerde Toplam Fenol ve Antosiyanin İçerikleri. 2. Ulusal Üzüksü Meyveler Sempozyumu, Tokat, s:309–312.
5. Cemeroglu, B., 2004. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi 1. Cilt. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 35, Ankara, s:77–88.
6. Gardner, P.T., McPhail, D.B., Crozier, A., Duthie, G.G., 1999. Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopic Assessment of the Contribution of Quercetin and Other Flavonols to the Antioxidant Capacity of Red Wines. Journal of the Science of Food and Agriculture 79:1011–1014.
7. Shirkande, A.J., 2000. Wine Byproducts with Health Benefits. Food Research International 33:469–474.
8. Fernández-Pachón, M.S., Villano, D., Garcí'a Parrilla, M.C., Troncoso, A.M., 2004. Antioxidant Activity of Wines and Relation with Their Polyphenolic Composition. Analytica Chimica Acta. 513:113–118.
9. De Beer, D., Joubert, E., Gelderblom, W.C.A., Manley, M., 2005. Antioxidant Activity of South African Red and White Cultivar Wines and Selected Phenolic Compounds: in vitro Inhibition of Microsomal Lipid Peroxidation. Food Chemistry. 90:569–577.
10. Waterhouse, A.L., 2005. Determination of Total Phenolics, in Handbook of Food Analytical Chemistry, Ed. By Wrolstad RE, Acree TE, Decker EA, Penner MH, Reid DS, Schwartz SJ, Shoemaker CF, Smith DM, Sporns P. John Wiley & Sons Inc; New Jersey, p:463–470.
11. Bourzeix, M., Weyland, D., Heredia, N., 1986. Etude des catéchines et des Procyanidols de la Grappe de Raisin, du Vin et d'autres Derives de la vigne. Bulletin de l' O.I.V. 59:1171–1254.
12. Sárdi, É., Korbuly, J., Királyiné Véghely, Z.S. and Minsovcis, E., 2000. Effect of Different Stresses on the Resveratrol Level in Various Parts of Vitis Genotypes. 7. International Symposium on Grapevine Genetics and Breeding ISHS Acta Horticulturae, 528:597–603.
13. Bavaresco, L. and C. Fregoni, 2001. Physiological Role and Molecular Aspects of Grapevine Stilbenic Compounds. p:153–182. In: Molecular Biology and Biotechnology of the Grapevine. Ed. Roubelakis–Angelakis, K. A., Ed.: Kluwer Academy Publisher. Netherlands.
14. Simon, B.F., Hernandez, T., Cadahía, E., Dueñas, M., Estrella, I., 2003. Phenolic Compounds in a Spanish Red Wine Aged in Barrels Made of Spanish, French and American Oak Wood. Eur. Food Res. Technol. 216:150–156.
15. Sarni-Manchado, P. and V. Cheynier, 1999. Phenolic Structure and Astringency. Vigne et Vin Publications Internationales–Bordeaux, 111–118.
16. Di Benedetto, R., Varia, R., Scazzocchio, B., Filesi, C., Santangelo, C., Giovannini, C., Matarrese, P., D'archivio, M., Masella, R., 2007 Tyrosol, the Major Extra Virgin Olive Oil Compound, Restored Intracellular Antioxidant Defences in Spite of its Weak

- Antioxidative Effectiveness. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.*, 17:535–545.
17. Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Doneche, B., Lanvoud, A., 2000. Handbook of Enology, Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinification. John Wiley and Sons Ltd., England.
  18. Singleton, V.L. and E. Trousdale, 1983. White Wine Phenolics: Varietal and Processing Differences as Shown by HPLC. *American Journal of Enology and Viticulture*, 34:27–34.
  19. Tuck, K.L., Freeman, M.P., Hayball, P.J., Stretch, G.L., Stupans, I. The in vivo Fate of Hydroxytyrosol and Tyrosol, Antioxidant Phenolic Constituents of Olive Oil, After Intravenous and Oral Dosing of Labeled Compounds to Rats. *J. Nutr.* 2001, 131:1993–1996.
  20. Garde-Cerdan, T, Ancin-Azpilicueta, C., 2008. Effect of the addition of Different Quantities of Amino Acids to Nitrogen-Deficient Must on the Formation of Esters, Alcohols, and Acids during Wine Alcoholic Fermentation. *LWT* 41:501–510
  21. Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. And Rice-Evans, C. 1999. Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay. *Biol Med.* 26:1231–1237.
  22. Singleton, V.L. and J.J.A. Ross, 1965. Colorimetric of Totalmphenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am. J. Enol. Vitic* 16(3):144–158.
  23. Waterhouse, AL., 2005. Determination of Total Fenolics, in Handbook of Food Analytical Chemistry, Ed. By Wrolstad RE, Acree TE, Decker EA, Penner MH, Reid DS, Schwartz SJ, Shoemaker CF, Smith DM, Sporns P. John Wiley & Sons Inc; New Jersey, p:463–470.
  24. M. Ibern-Gómez, C. Andrés-Lacueva, R.M. Lamuela-Raventós, C. Lao-Luque, S. Buxaderas, M.C. de la Torre-Boronat, 2001. *Am. J. Enol. Vitic.* 52(2001):159.
  25. Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Conde, E., García-Vallejo, M.C., 2003. Evolution of Phenolic Compounds in Spanish Oak Wood during Natural Seasoning. First Results. *J. Agric. Food Chem.* 47:1687–1694.