

Araştırma Makalesi

Tunceli İlinde Yetiştirilen Bazı Şaraplık Üzüm Çeşitlerinde Antioksidan Aktivitenin ve Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi

Nesrin KARACA SANYÜREK¹, Hande TAHMAZ², Atilla ÇAKIR^{3*}, Gökhan SÖYLEMEZOĞLU²

¹Tunceli Üniversitesi, Müh. Fak. Gıda Mühendisliği Bölümü, Tunceli

²Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Ankara

³Bingöl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Bingöl

*Sorumlu yazar: cakiratilla@gmail.com

Geliş Tarihi: 12.07.2018

Düzeltilme Geliş Tarihi: 01.10.2018

Kabul Tarihi: 02.10.2018

Özet

Üzüm ve şaraplarda bulunan fenolik bileşikler ile ilgili araştırmalar sahip oldukları antioksidatif özellikleri sebebi ile son yıllarda önem kazanmıştır. Özellikle kırmızı üzüm çeşitlerinde ve kırmızı şaraplarda bulunan trans resveratrol, kateşin, epikateşin, kuersetin ve rutin insan sağlığındaki antioksidan, antiinflamatuvar ve antikanserijen olarak bilinen rolleri üzüm ve ürünlerinin tüketiminde gözle görülür bir artışa sebep olmuştur. Araştırmada Tunceli ilinde yetiştiriciliği yapılan ve yöresel anlamda şaraba işlenen ancak henüz fenolik bileşik içerikleri ile ilgili bir araştırmanın mevcut olmadığı üzüm çeşitlerinin bilimsel anlamda da analizlerinin yapıp pazarlama yöntemleri geliştirilerek, insan sağlığına, Anadolu'nun bir parçası olan şarapçılığa, Türkiye ve dünya çapında tanıtımının yapılarak üretimin artmasının sağlanmasına katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Bu amaçla Tunceli ilinde yetiştirilen kırmızı üzüm çeşitlerinden Yusufğa, Keşpir, Ulaş Siyahı, Koşkuran Papaz Karası ve beyaz üzüm çeşitlerinden Hasani bitkisel materyal olarak kullanılarak çeşitlere ait kabuk ve çekirdeklerin ekstraktlarının karışımdan toplam fenolik bileşik, toplam antosiyanin ve antioksidan aktivite düzeyleri karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre en yüksek toplam fenolik bileşik Papaz Karası ve Ulaş Siyahı üzüm çeşidinden elde edilmiş, en yüksek antosiyanin miktarı ise Koşkuran çeşidinden elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Vitis vinifera* L., antioksidan, fenolik bileşik, Tunceli.

Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of some Grape Varieties Grown in Tunceli Province

Abstract

Research on phenolic compounds found in grapes and wines has gained importance in recent years due to their antioxidative properties. Trans-resveratrol, catechin, epicatechin, quercetin and the routine are known as antioxidants, anti-inflammatory and anticarcinogenic in human health. It is found especially in red grape varieties and red wines. This situation caused a noticeable increase in the consumption of grapes and their products. In the study, varieties of grapes cultivated in Tunceli province and processed for wine were used. But the phenolic compounds of these varieties are not yet known. The scientific analysis of these varieties should be made and marketing methods should be developed. This work, human health, winemaking which a part of Anatolia, Turkey and performing of promotion worldwide is intended to contribute to the provision of increased production. For this purpose, Yusufğa, Keşpir, Ulaş Siyahı, Koşkuran, Papaz Karası which is a kind of red grapes and Hasani which is a kind of white grape varieties grown in Tunceli province, was used as plant material. Total phenolic compound, total anthocyanin and antioxidant activity levels were compared in the extracts of shells and seeds of these varieties. According to the results of the research, the highest total phenolic compound was obtained from the Papaz Karası and Ulaş Siyahı grape varieties, and the highest amount of antioxidant was obtained from the Koşkuran variety.

Key words: *Vitis vinifera* L., antioxidant, phenolic compound, Tunceli.

Giriş

Bir Akdeniz bitkisi olan asma ve onun meyvelerinden elde edilen şarabın antik çağ ekonomisi ve kültürlerinde önemli bir yeri vardır. Tarihi insanlık tarihi kadar eski olan bu içki, antik çağdan günümüze önemini hep korumuştur. Üzüm, iklim ve toprak yönünden fazla seçici olmaması ve alternatif değerlendirme olanaklarına sahip olması nedeniyle dünyada ve Türkiye’de yetiştiriciliği yapılan yaygın kültür bitkilerinden biridir (Çakır ve ark., 2014a; Çakır ve ark., 2014 b; Çakır ve ark., 2015; Semerci ve ark., 2015; Çakır ve ark., 2017). Anadolu’da M.Ö. 2000 yıllarından beri üzüm yetiştirildiği ve şarap yapıldığı; Anadolu’dan şarap, önce Fenikeliler tarafından Ege sahillerinden Yunanistan’a, Hristiyanlığın Avrupa’da yayılması ile de Hz. İsa’nın kanı olarak kutsal hale gelen şarap tüm Avrupa’ya yayılmıştır. Anadolu’da büyük bir uygarlık kurmuş olan Hitit şaraplarının Mezopotamya bölgesine de Asurlu tacirler tarafından götürülmüştür (Akar, 2011).

İyi yaşamın göstergesi ve insanı doğa sınırlarına erdiren tanrısal bir içki olarak algılanan şarap bu özelliği ile tüm Doğu ve Batı kültürlerinde önemli bir kült (tapınım) aracıdır. Şarap, yasa koyucular, filozoflar, soylular ve her sınıftan geniş

halk kitlelerince en çok ilgi gören tarımsal ürünlerin başında gelmektedir. Bu olgu şarap üretiminde sürekli bir artışa neden olurken, şarapçılığın da süreç içerisinde bir uzmanlık işine dönüşmesinde yönlendirici olmuştur (Anonim, 2018).

Üretimi ve tüketimi ülkenin sosyoekonomik düzeyini belirleyen faktörlerden biri olarak kabul edilen şarap yalnız alkol içeren bir içki olarak değerlendirilmemelidir. İçerdiği hayati etkinliği olan vitaminler, asitler, azotlu bileşikler, çok sayıda iz elementler ve özellikle aroma maddeleri ile aynı zamanda çok değerli bir besin elementidir. Bu nedenden ötürü kaliteli şarap yapma yollarını bularak ve şarabı sevdirerek üretimi ve tüketimi özendirilmelidir.

Bu çalışmada; Tunceli ilinden alınan 6 adet üzüm çeşidine ait kabuk ve çekirdeklerinde toplam fenolik bileşik, toplam antosiyanin ve aktioksidan aktivitenin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Çalışmada Tunceli ilinin farklı rakımlarından (Çizelge 1) alınmış olan Yusufaga, Keşpir, Papaz Karası, Koşkuran, Ulaş Siyahı ve Hasani olmak üzere 6 üzüm çeşidi kullanılmıştır.

Çizelge 1. Denemede kullanılan üzüm çeşitlerinin buldukları yerlerin rakım ve koordinatları.

Üzüm çeşidi	Rakım (m)	Koordinatlar	
		Enlem	Boylam
Yusufaga	906	00545824	04317631
Hasani	1031	00528420	04302789
Keşpir	1034	00528403	04302753
Ulaş Siyahı	985	00546011	04315085
Koşkuran	1035	00528429	04302760
Papaz Karası	1030	00528424	04302743

Yöntem

Toplam fenolik bileşik analizi

Teknolojik olgunluk döneminde hasat edilen üzümler soğutucu kutulara konulmuş ve Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü’ne ulaştırılmışlardır. 5 kg üzüm örneği tesadüfen seçilmiş, poşetlere koyulmuş ve -80 °C’de muhafaza edilmişlerdir.

Fenolik bileşiklerin çekirdek ve kabuk ekstraksiyonu Waterhouse (2005)’e göre modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Örneklerden rastgele alınan 10 adet tane; çekirdek ve kabuklarına ayrılarak 5’er gr olarak tartılmış ve santrifüj tüplerine alınmıştır. Üzerlerine 10 mL metanol eklenerek 3 dakika homojenizatörde parçalamış, sonrasında ise 10 dakika süre ile 3000 rpm’de santrifüj edilmişlerdir. Santrifüj edilen örneklerin süpernatant kısmı rotary balonlarına alınarak 40 °C’lik rotary evaporatörde solvent uçurma işlemi

gerçekleştirilmiştir. Son olarak hacmi 25 ml’ye tamamlanmıştır. Elde edilen ekstraktlar spektrofotometrik analizlerde kullanılmışlardır.

Toplam antosiyanin analizi

Üzüm çeşitlerine ait kabuklarda toplam antosiyanin analizleri Giusti ve Wrolstad (2001) tarafından geliştirilen pH differansiyel metodu ile gerçekleştirilmiştir. Toplam antosiyanin miktarları üzümde baskın bulunan malvidin-3-glukozid cinsinden hesaplanmıştır. Bu amaçla pH’sı 1.0 olan 0.025 M potasyum klorür tampon çözeltisi ve pH’sı 4.5 olan 0.4 M sodyum asetat tampon çözeltisi hazırlanmıştır. Antosiyaninlerin ölçümü ekstraktların tampon çözelti ile spektrofotometrenin linear sınırları (0.4-0.6) içerisinde kalacak şekilde seyreltilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Okumalar “Analytik Jena” marka “Specord 200” model spektrofotometre

cihazı ile 520 ve 700 nm’da mikro küvetlerde yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki formüle göre hesaplanarak bulunmuştur.

$$\text{Toplam antosiyanin miktarları (mg/L)} = \frac{(A) \times (MW) \times (SF) \times 1000}{(\epsilon) \times (L)}$$

A: Absorbans farkı (pH 1.0 ve 4.5 değerlerinde ölçülen absorbans farkı)

MW: Baz olarak alınacak antosiyanin molekül ağırlığı

SF: Seyreltme faktörü

ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı

L: Absorbans ölçüm küvetinin tabaka kalınlığı (cm)

Sonuçlar üzümde bulunan Malvidin-3-glukozid için geçerli olan MW: 493.5, ϵ : 28000 L/cm mg ve küvet tabaka kalınlığı L: 1 cm değerleri ile hesaplanmıştır.

Antioksidan aktivite analizi

Üzüm çeşitlerine ait çekirdek ve kabuklarda antioksidan aktivite tayini DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) yöntemi ile Katalinic ve ark. (2004)’e göre gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce 0.03943 g DPPH radikali tartılmış balon jodelerde methanolle 100 mL’ye tamamlanmış ve çözülmüştür. 5 adet test tüpü alınıp her birine 600

μ L DPPH çözeltisi ve sırasıyla 20, 40, 60, 80 ve 100 μ L ekstrakt eklenmiştir. Hazırlanan tüpler methanolle 6 mL’ye tamamlanıp oda sıcaklığında tepkime için 15 dakika bekletilmiştir. Tepkime sonunda antioksidan okumaları “Analytic Jena” marka “Specord 200” model spektrofotometre cihazı ile yapılmış ve aşağıdaki formül kullanılarak inhibasyon değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ İnhibasyon} = \frac{(A_{\text{DPPH}} - A_{\text{EKSTRAKT}})}{A_{\text{DPPH}}} \times 100$$

A_{DPPH} : Örnek içermeyen DPPH çözeltisinin absorbansı

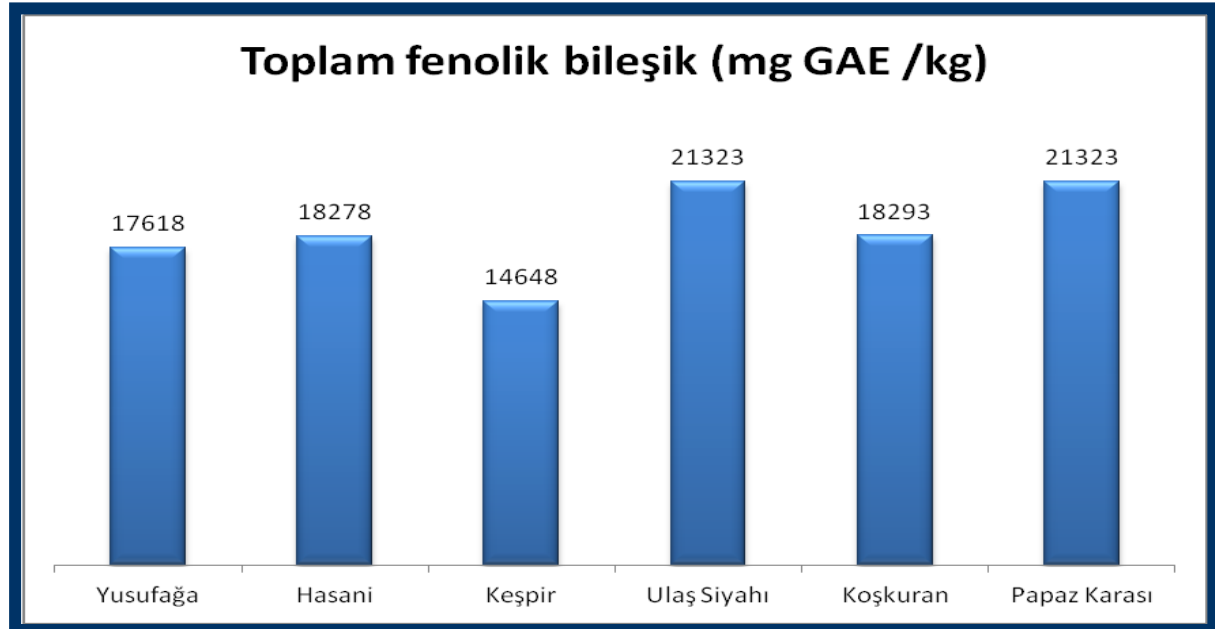
A_{EKSTRAKT} : Örnek içeren DPPH çözeltisinin absorbansı

Bulgular ve Tartışma

Toplam fenolik bileşik analiz sonuçları

Toplam fenolik bileşik analizi üzüm çeşit ve tiplerine ait çekirdek ve kabukta gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Şekil 1’de verilmiştir.

Toplam fenolik bileşik değeri en yüksek ortalama 21323 (mg GAE/kg) değer ile Ulaş siyahı ve Papaz Karası üzüm çeşitlerinin ilgili yerlerinden tespit edilmiştir. En düşük toplam fenolik bileşik ortalaması ise 14648 (mg GAE/kg) olarak Keşpir üzüm çeşidinde tespit edilmiştir.



Şekil 1. Toplam fenolik bileşik analiz sonuçları.

Antioksidan aktivite analiz sonuçları

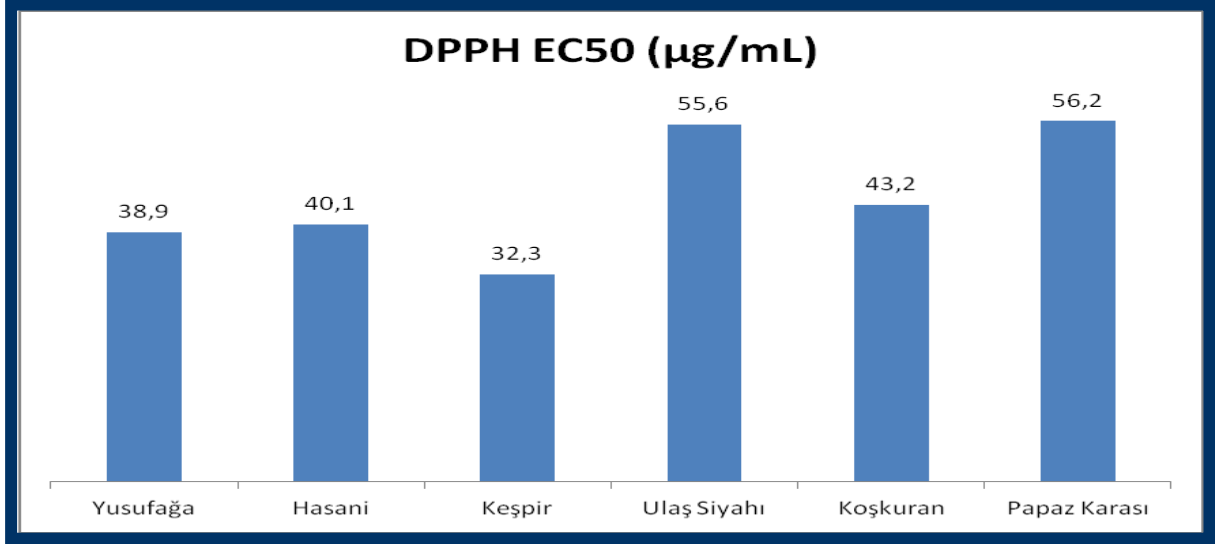
Antioksidan aktivite analizi üzüm çeşit ve tiplerine ait kabuk ve çekirdekte gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Şekil 2’de verilmiştir.

Antioksidan aktivite değerlerinde bakıldığında en yüksek ortalama (56.2 μ g/ml) ile Papaz Karası üzüm çeşidinde gerçekleşmiş olup en düşük değer; 32.3 μ g/ml ile Keşpir üzüm çeşidinde saptanmıştır.

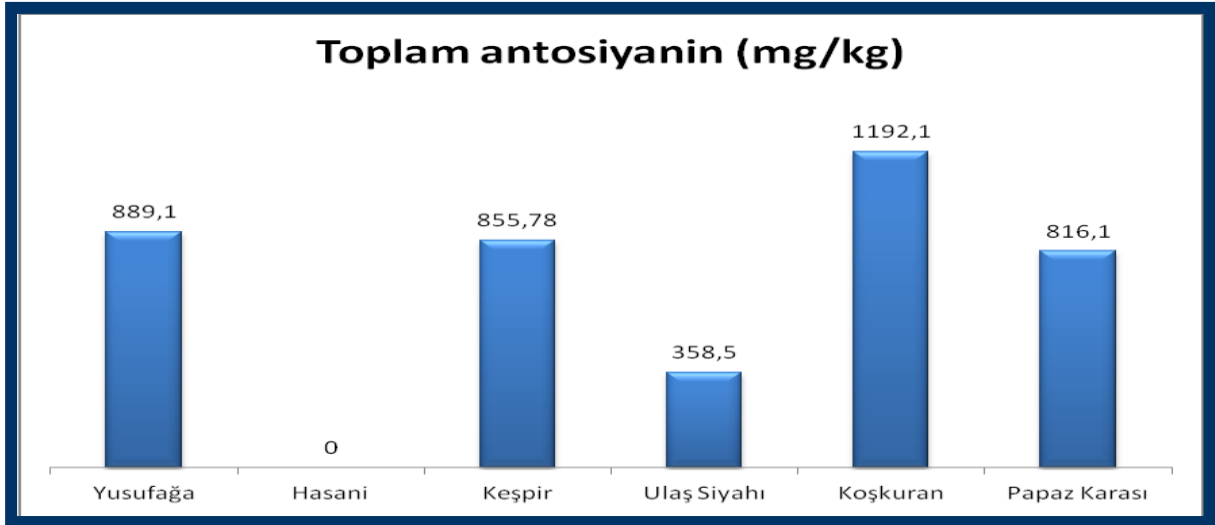
Toplam antosiyanin analiz sonuçları

Toplam antosiyanin analizi üzüm çeşit ve tiplerine ait kabuk ve çekirdekte gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Şekil 3'te verilmiştir.

Toplam antosiyanin ortalama değerleri arasındaki farklar çeşitler itibarıyla farklılıklar arz etmiş olup Hasani üzüm çeşidinde hiç saptanamamışken en yüksek değer Koşkuran üzüm çeşidinde (1192.1 mg/kg) olduğu saptanmıştır.



Şekil 2. Antioksidan aktivite analiz sonuçları.



Şekil 3. Toplam antosiyanin analiz sonuçları.

Sonuç ve Öneriler

Tunceli ilinden temin edilen 6 üzüm çeşit ve tipine ait dokularda, antioksidan aktivite, toplam

fenolik bileşik ve toplam antosiyanin analizleri gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Çizelge 2'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 2. Çeşitlere ait kabuk ve çekirdeklerin toplam fenolik bileşik, toplam antosiyanin ve antioksidan aktivite değerleri.

Çeşitler	Toplam fenolik bileşik (mg GAE /kg)	Toplam antosiyanin (mg/kg)	DPPH EC ₅₀ (µg/mL)
Yusufaga	17618	889.1	38.9
Hasani	18278	-	40.1
Keşpir	14648	855.78	32.3
Ulaş Siyahı	21323	358.5	55.6
Koşkuran	18293	1192.1	43.2
Papaz Karası	21323	816.1	56.2

Toplam fenolik bileşik analiz sonuçlarına göre tüm dokular içerisinde en yüksek toplam fenolik bileşik içeriği Papaz Karası ve Ulaş Siyahı çeşidine ait çekirdek ve kabukta 21323 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu değerler; Koşkuran çeşidinde 18293 mg/kg, Hasani çeşidinde 18278 mg/kg, Yusufaga çeşidinde 17618 mg/kg, Keşpir çeşidinde ise 14648 mg/kg olarak bulunmuştur.

Göktürk Baydar ve ark., (2005) yapmış oldukları çalışmada toplam fenolik asit miktarının çeşitlere göre değişmekle birlikte, 2191.53-2445.90 µg GAE/ml arasındaki değerlerde olabildiğini bildirmiştir. Anlı (2004), bazı renkli şaraplık üzüm çeşitleri ve bazı sofralık üzüm çeşitleri arasındaki değişkenliğin 1000-2500 mg/L arasında olduğunu bildirmişlerdir. Macheix ve ark. (1991), genç şaraplık üzüm çeşitlerinde 1.30-2.50 g/l arasında değiştiğini; Söylemezoğlu (2003) kurutmalık üzüm çeşitlerindeki toplam fenolik içeriğinin 1.40 g/l veya daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Yukarıda sayılan, yapılmış tüm çalışmalar sonucu elde edilmiş toplam fenolik bileşikleri miktarları ile söz konusu çalışmamızda kullanılan çeşit ve tiplerden elde edilmiş toplam fenolik bileşikler ile paralellik arz etmiş olduğu görülmektedir.

En yüksek antosiyanin içeriği Koşkuran çeşidinde 1192.1 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu değerler; Yusufaga çeşidinde 889.1 mg/kg, Keşpir çeşidinde 855.78 mg/kg, Papaz Karası çeşidinde 816.1 mg/kg, Ulaş Siyahı çeşidinde 358.5 mg/kg olarak bulunurken Hasani çeşidinde 0 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Çekirdek ve kabuklarda gerçekleştirilen antioksidan aktivite sonuçlarında ise en yüksek antioksidan aktivite Papaz Karası çeşidinde 56.2 µmol/g olarak tespit edilmiştir. Bu değerler, Ulaş Siyahında 55.6 µmol/g, Koşkuran çeşidinde 43.2 µmol/g, Hasani çeşidinde 40.1 µmol/g, Yusufaga çeşidinde 38.9 µmol/g, Keşpir çeşidinde ise 32.3 µmol/g olarak tespit edilmiştir.

Kaynaklar

Akar, Y. 2011. TR32 Düzey2 Bölgesi'nde (Aydın Denizli Muğla) Bağcılık ve Şarap İmalatı. T.C. Güney Ege Kalkınma Ajansı İzmir 40 s.

Anlı, E. 2004. Farklı şarap işleme yöntemlerinin Kalecik Karası şarabının fenol bileşimi ve antioksidan kapasitesi üzerine etkisi. Gıda, 29(6): 451-455.

- Anonim, 2018. <http://karya.mu.edu.tr/sarap/tarihce.html>, (Erişim tarihi: 20.02.2018).
- Çakır, A., Karakaya, E., Kuzu, K. 2014a. Diyarbakır ili Eğil ilçesi bağcılığının mevcut durumu, sorunları ve çözüm önerileri. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 1(4): 490-500.
- Çakır, A., Karakaya, E., Işıkırık, M., Çelik Maraşlı, R. 2014b. Lice (Diyarbakır) İlçesi üzüm üreticilerinin sorunları ve çözüm önerileri. Tr. Doğa ve Fen Dergisi, 3(2): 14-19.
- Çakır, A., Karakaya, E., Uçar, HK. 2015. Mardin ili Savur ilçesi bağ işletmelerinin mevcut durumu ve potansiyeli. İğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der., 5(1): 9-19.
- Çakır, A., Karaca Sanyürek, N., Karakaya, E., Ay, Ş. 2017. Nusaybin (Mardin) ilçesi bağcılığı sorunları ve çözüm önerileri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 34(1): 15-25.
- Giusti, M., Wrolstad, R. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. Current Protocols in Food Anal. Chem., F1.2.1-F1.2.13.
- Göktürk, Baydar, N., Çetin, E.S., Hallaç, F., Babalık, Z. 2005. Üzümlerde fenolik madde içeriklerinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmesi. VI. Bağcılık Sempozyumu, 19-23 Eylül 2005, Tekirdağ.
- Katalinic, V., Milos, M., Dodun, D., Music, I., Boban, M. 2004. Atioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)-catechin. Food Chemistry, 86: 593-600.
- Macheix, J.J., Sapis, J.C., Fleuriet, A. 1991. Phenolic compounds and polyphenoloxidase in relation to browning in grapes and wines. Crc Critical Review in Food Scl. and Nutrition, 30(3): 111-116.
- Semerci, A., Kızıltuğ, T., Çelik, D.A., Kiracı, A.M. 2015. Türkiye bağcılığının genel durumu. Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 20(2): 42-51.
- Söylemezoğlu, G. 2003. Üzümdaki fenolik bileşikler. Gıda, 28(3): 277-285.
- Waterhouse, A.L., 2005. Determination of total phenolics, in Handbook of Food Analytical Chemistry, ed. By Wrolstad RE, Acree TE, Decker EA, Penner MH, Reis DS, Schwartz SJ, Shoemaker CF, Smith DM, Sporns P. John Wiley & Sons Inc; New Jersey, p. 463-470.