

ÜZÜMDE FENOLİK BİLEŞİKLER

PHENOLIC COMPOUNDS IN GRAPE

Gökhan SÖYLEMEZOĞLU

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Ankara

ÖZET: Üzüm ve şaraptaki fenolik bileşikler üzerinde günümüze dek bir çok çalışma gerçekleştirilmiş olup, bu konuyla ilgili en tatmin edici eser SINGLELTON ve ESAV (1969) tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmadan, sonra üzümlerdeki fenolik bileşiklerle ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmiş ve özellikle de HPLC'nin kullanımıyla birlikte fenolik bileşiklerin ayrımı ve kantitatif analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu makalede bir çok çalışma sayesinde ayrımı ve miktarları belirlenen üzümlerdeki fenolik bileşikler açıklanmıştır.

ABSTRACT: Much work has been carried out on the study of phenolic substances in grape and in wine and a very complete review was published by SINGLELTON and ESAV in 1969. Considerable progress has been made since then, the use of high-performance liquid chromatography (HPLC) that can be both separation and quantitative analysis. In this article, main phenolic substances in grapes which were separated and quantitatively determined by much research are given.

GİRİŞ

Benzen halkası içeren organik maddeler genel olarak "fenolik bileşikler" olarak bilinmektedir. "Fenol" adıyla bilinen hidroksibenzen bir başka deyişle bir adet hidroksil grubu içeren benzen, fenolik bileşiklerin en basit şeklidir. Diğer tüm fenolik bileşikler hidrosibenzenden türemiştir. (CEMEROĞLU ve ACAR 1986, HULME 1971).

Olgunlaşma öncesinde üzüm tanesinde kabuk rengi yeşil olup, klorofil içermektedir. Ben düşme döneminde ise klorofil parçalanmaya ve çeşide özgü renkleri veren renk pigmentleri oluşmaya başlar ve tane tam olgunlukta yarı saydam bir görünüm kazanır. Tanede olgunlaşmanın ilerlemesiyle beyaz ve sarı renkli üzüm çeşitlerinde klorofil pigmentinin yerini, karotin ve ksantofil pigmentleri alır. Bu sarı renkler, bir flavonil pigmenti olan quersetin'den veya quersitrin'den meydana gelmektedir. Flavonlar oksitlendiklerinde kehribar sarısı veya amber kırmızısı renkleri oluştururlar.

FENOLİK BİLEŞİKLER

Fenolik bileşikler, fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Fenolik asitler ise benzoik asitler ve sinamik asitler olmak üzere iki grupta incelenirler.

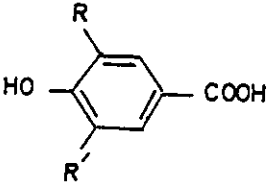
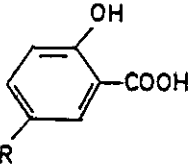
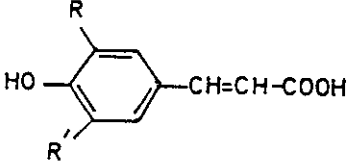
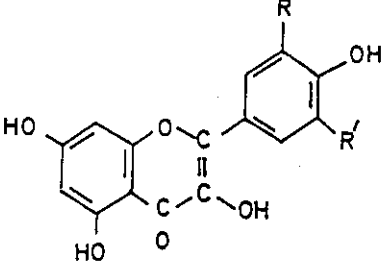
Benzoik asitler; C_6-C_3 iskeletiyle kurulmuş bileşiklerdir. Meydana getirdiği başlıca bileşikler; p-hidroksi benzoik asit, protokateşik asit, vanilik asit, salisilik asit ve gensitik asittir (HULME 1971, RIBEAU, GAYON AT PEYNAUD 1971) (Çizelge 1).

Sinamik asitler: $C_6 - C$ iskeletiyle kurulmuş bileşiklerdir. Oluşturduğu başlıca kumarik asit, kafeik asit, ferulik asit ve sinapik asittir. Özellikle meyvelerde kafeik ve kumarik asitler en yaygın olarak bulunan sinamik asit türevleridir (Çizelge 1).

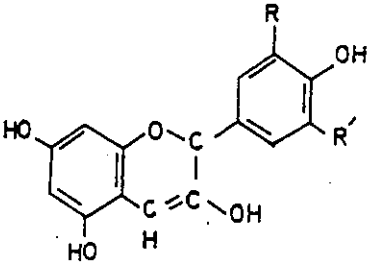
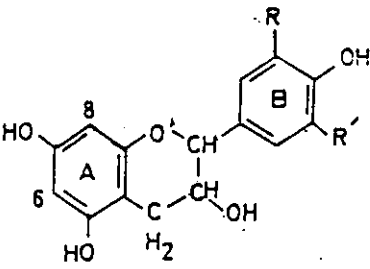
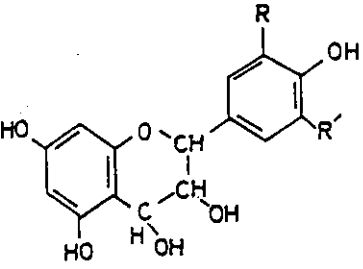
Flavonoidler, bitkilerde bulunan fenolik bileşiklerin en önemli grubunu oluşturmaktadır. Flavonoidler ya da bir başka deyişle türevleri $C_6-C_3-C_6$ difenilpropan iskeletiyle kurulan bir kimyasal yapıya sahiptirler. Ortadaki piran halkasındaki değişikliğe göre başlıca 5 alt grupta incelenirler.

Bunlardan antosiyanidinler, şekerlerle glikozit halinde birleşmiş olarak bulunur ve bu maddeler bitkilerde pembe- kırmızı- mavi renkleri oluştururlar. Antosiyanidinlerin şekerlerle glikozit oluşturulmuş olanlarına "antosiyenin" adı verilir.

Çizelge 1. Üzümde Bulunan Fenolik Bileşiklere ait Genel Formüller ve Meydana Getirdikleri Doğal Bileşikler

Genel Formülü	Oluşturduğu (verdiği) doğal bileşikler
<p>1. Benzoik asitler</p>  	<p>R= OH: Gentisik asit R=R'=H:p-hidroksi benzoik asit R=H: Salisilik asit R=R'=OCH₃, :Siringik asit</p> <p>R=OH, R'=H; Protokateşik asit R=OCH₃, R'=H:Vanilik asit</p>
<p>2. Sinnamik asitler</p> 	<p>R=OCH₃, R'=H:Ferulik asit</p> <p>R=OH, R'=H; Kafeik asit R=R'=H:p-Kumarik asit</p> <p>R=R'=OCH₃, :Sinapik asit</p>
<p>3. Flavan Türevleri (Flavonoidler)</p> <p>a) Flavonoller</p> 	<p>R=R'=H Kampferol R=R'=OH mirisetin R=R'=OCH₃;R=H:İsorhamnetin R=OH, R'=H; quersetin (sarı) (Açık sarı renkli olan flavonoller, şekerle bağı olarak glikozitler halinde bulunurlar)</p>

Çizelge 1. (Devamı) Üzümderde Bulunan Fenolik Bileşiklere Ait Genel Formüller ve Meydana Getirdikleri Doğal Bileşikler

Genel Formül	Oluşturduğu (verdiği) doğal bileşikler
<p>b) Antosiyanidinler (Antosyanlar)</p> 	<p>R=R' =OH Delfinidin (koyu mavi, 546 nm) R=R' = OCH₃: Malvidin (mor, 542 nm) R=OH:R'=H: Siyanidin (kırmızı, 535 nm) R=R' = OH Mirisetin R= OCH₃, R'=H : Paeonidin (açık kırmızı, 532 nm) R=R'=H : Pelargonidin (turuncu, 520 nm) R= OCH₃, R'=OH: Penunidin (mavi-mor, 543 nm)</p>
<p>c) Flavanoller (Kateşinler) (Tanen benzeri renksiz öncü bileşikler)</p> 	<p>R=R' : Afzelisin R=R'=OH : Gallokateşin R=OH, R'=H : Kateşin (Kateşinler serbest halde bulunan renksiz bileşiklerdir)</p>
<p>d) Lökantosiyanidinler (Flavandioller)</p> 	<p>R=QH, R'=H: Lökosiyanidin R=R'=OH Lökodelfinidin R=R'=H: Lökopelargonidin R ve R' ile gösterilen yerlere farklı Grupların bağlanmasında değişik bileşikler oluşmaktadır.</p>

Antosiyamidinlerin oluşturduğu doğal bileşiklerin bazıları Siyanidin (kırmızı, 535 nm), Peonidin (açık kırmızı, 532 nm), Delfinidin (Koyu mavi, 546 nm), Malvidin (mor, 542 nm) ve Pelargonidin (turuncu, 520 nm)'dir.

Flavanonlar özellikle turuncgillerde yaygın olarak bulunurlar ve bu bileşikler turuncgillerdeki acımsı buruk tattan sorumludur.

Flavoneller ve Flavonlar ise birbirlerinden orta halkadaki karbon atomuna bağlı grubun farklı olmasıyla ayrılırlar. Flavonoller, buraya OH^- grubu, flavonlarda ise H^+ grubu bağlanmıştır. Açık sarı renkli olan flavonoller ise H^+ grubu bağlanmıştır. Açık sarı renkli olan flavonoller, şekere bağlı olarak glukozitler halinde bulunurlar. Flavonollere kampferol, quersetin, mirisetin, isorhamnetin, flavonlara ise apigenin, krisoeriol ve trisin örnek olarak verilebilir.

Kateşin ve Lokoantosiyamidinler ise kateşinler bitkiler aleminde en yaygın olarak bulunan flavonoidlerdir. Renksizdirler ve çoğunlukla serbest halde bulunurlar. Kateşinler flavan,3-ol kimyasal yapısına sahiptirler. Oluşturduğu doğal bileşikler epikateşin ve gallokateşin'dir.

Lokoantosiyamidinler de flavon türevi maddelerdir. Ancak bunların kimyasal yapılarında karbon atomları birer OH^- grubu içerdiklerinden flavan -3,4-diol olarak formülize edilir. Bu bileşik serbest halde bulunmaz.

Protoantosiyamidinler ise meyve ve sebzelerde renk ve tat üzerine etkilidirler. Proantosiyamidinlerin zincir uzunluğu kısa ve renksizdirler. Zincir uzunluğu arttıkça sarıdan kahverengiye doğru değişen bir renk alırlar. Meyvelerdeki acı ve buruk tat, proantosiyamidinlerin molekül ağırlığına göre değişmektedir. Flavonoid, bitkilerde bol miktarda bulunmaktadır. Bu maddelerin diyetdeki önemi yeni yeni anlaşılmaya başlanmıştır. Günümüzde batı ülkelerinde günde en az 25 mg flavonoid madde alınmasından sağlık açısından yararlı olduğu görüşü yaygınlaşmıştır. Flavonoid maddeler, koruyucu özelliğe sahiptir. Vücutta oksidasyonu, çeşitli kanser ve tümörleri, mutagenliği önleyici olduğu bilinmektedir. Ayrıca vücuda alınan flavonoid miktarı arttıkça, kronik kalp rahatsızlıklarından ölüm riski de azalmaktadır (HERTOG ve ark. 1993, 1995, EDERHARDER ve TANG 1997).

Fenolik bileşikler hakkında çok kısa bilgi verdikten sonra, üzümde mevcut fenolik bileşikleri inceleyecek olursak; sebze ve meyvelerde çok fazla sayı ve tipte bulunan fenolik bileşiklerin olgun üzümde sadece bazılarının mevcut olduğu görülmektedir. Üzümde bulunan belli başlı fenolik bileşikler, fenolik asitler, antosiyamidinler, flavonol glukozitleri, sinnamik asit türevleri kateşinler ve protosiyamidinlerdir.

Antosiyamidinler: Üzümdeki başlıca fenolik bileşikler antosiyamidinlerdir. Üzümün kabuk rengi, bulunduğunda antosiyanın miktarına göre değişiklik gösterir (KALNELLIS VE ROUBELAKIS-ANGELAKIS, 1993). Beyaz renkli üzüm çeşitlerinde antosiyanın bulunmazken, kırmızı ve siyah renkli üzüm çeşitlerinde değişik miktarlarda antosiyanın mevcuttur (MACHEIX ve ark.1991). Flame seedless üzüm çeşidinde 73 mg/L antosiyanın mevcutken, Petit Syrah'da 1708 mg/l antosiyanın olduğu tespit edilmiştir (MEYER ve ark. 1997). Kırmızı üzüm çeşitlerinde antosiyanın miktarı, çeşide, olgunluğa mevsim şartlarına ve üretim alanı ile üretim şartlarına göre değişiklik gösterebilmektedir. Bazı üzüm çeşitlerinde bulunan toplam antosiyanın miktarı Çizelge 2'de verilmiştir.

LARRAURI ve ark. (1997)'nin yapmış olduğu bir çalışmada, antosiyanın miktarı üzerine işleme şartlarının önemli olduğunu belirtmişlerdir. Üzüm ve üzüm ürünlerindeki kırmızı rengin çoğu, ışık absorbe maksimum değeri 500-550 nm olan antosiyamidinlerden ileri gelmektedir. Yapılmış olan bu çalışmada dondurulmuş, 0°C, 60°C, 100°C ve 140°C'lerde kurutulmuş olan kırmızı renkli üzümler, UV-spektroda incelenmiştir. Araştırma sonucunda, sıcaklık arttıkça örneklerin renginde gözle görülür bir solma olduğu ve 140°C'de antosiyamidinlerin bozulup işlevini kaybettiği gözlenmiştir.

Üzümlerdeki başlıca antosiyanın çeşitlerini şu şekilde sınıflandırmak mümkündür; Temel pigmentler; siyanidin ve delfinidin, sabit ve kararlı pigmentler; peonidin, malvidin ve siyanidin. Bir çok meyvede yaygın olarak bulunan pelargonidin ise üzümde bulunmamaktadır (KANELLIS 1993).

Üzümdeki antosi-

Çizelge 2. Bazı Üzüm Çeşitlerine Ait Toplam Antosiyenin Miktarı (MAZZA 1995).

yaninler, antosiyanidin 3-OH pozisyonuna bir molekül glikoz ya da hem üçüncü hem de beşinci karbonlara birer molekül glikoz ya da hem beşinci karbonlara birer molekül glikoz eklenerek değişime uğramış şeklidir. *Vitis vinifera*'da antosiyaninler, 3-OH pozisyonuna bir molekül glikoz eklenerek oluşan monoglikozit formundadır. *V. rupestris*, *V. riparia* ve *V. Labrusca* gibi Amerikan türlerinde ise antosiyaninler üçüncü ve beşinci karbonlara eklenen birer molekül glikozun oluşturduğu diglikozit şeklindedir (KANELLIS 1993).

ÇEŞİT	TOPLAM ANTOSİYANİN (mg/100 g)	ÇEŞİT	TOPLAM ANTOSİYANİN (mg/100 g)
Cabernet-Sauvignon	92	Lomanto	121
Gamay	39	Ives	245
Baco Noir	163	Concord	76
Pinot Noir	33	Lenoir	51.5
Chelois	130	Blue Lake	12.4
De Chaunac	198	Midsouth	5.5
Marechal Foch	154	Miss Bule	18.9
Festivee	300	Herbermont	37
Vincent	439	Black Spanish	40
Colobel	528	Conquistador	105.5

Üzüm tanelerindeki antosiyanın birikimi, şeker birikimiyle aynı zamanda başlar ve altıncı subepidermal tabakalarda depolanan antosiyanın miktarı olgunlaşmanın ilk birkaç haftasında hızlı olarak artar. Daha sonra, temel (ilkel-birincil) pigmentlerin sabit ve kararlı pigmentlere dönüşmesiyle miktarda yaptığı bir düşüş gözlenir (MAZZA 1995).

Üzüm tanelerindeki antosiyanın birikimi, şeker birikimiyle aynı zamanda başlar ve altıncı subepidermal tabakalarda depolanan antosiyanın miktarı olgunlaşmanın ilk birkaç haftasında hızlı olarak artar. Daha sonra, temel (ilkel-birincil) pigmentlerin sabit ve kararlı pigmentlere dönüşmesiyle miktarda yaptığı bir düşüş gözlenir (MAZZA 1995).

Şarap yapımı sırasında üzümlerin ezilmesi, maserasyonu, fermentasyonu, antosiyanın ve ilgili fenoliklerin açığa çıkmasına sebep olur. Fermentasyon sonrası sıcaklığın 30-40°C'ye yükseltilmesi, kırmızı renk maddelerinin daha çok açığa çıkmasını sağlar. Bu da kırmızı şarabın karakteristik tat ve kokusuna yardımcı olur. Üzüm tanelerinin gelişi güzel ezilmesi, antosiyaninlerin açığa çıkmasını ve difüzyonu arttırdığı için elde edilen şarapların tadının çok buruk olmasına neden olur. Antioksidant olarak kullanılan kükürtdioksit miktarı da antosiyaninler üzerine etkilidir. Çok fazla miktarda SO₂ fermentasyonunun tamamlanmasına engel olacağı için, şarabın renginin de bulanık olmasına neden olur. Ezilmemiş üzümdeki antosiyaninlerin ezilmiş üzüm ve şarap öncesi şekli difüzyona geçtiği maserasyon evresinin zamanı da önemli bir etkidir. Tam rengini almış, tadı güzel bir şarap için beş-altı günlük bir maserasyon süresi gerekir. Daha fazla maserasyon süresi, antosiyanın miktarında ve renk kalitesinde düşüşe sebep olur (MACHEIX ve ark. 1991).

Bazı *Vitis* türlerindeki antosiyanın tipleri ve yüzde miktarları Çizelge 3'te; bazı çeşitlere ait antosiyanın tip ve yüzde miktarları da Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 3 ve 4'ten de görüldüğü gibi tür ve çeşitlerine göre antosiyanın tip ve miktarları oldukça büyük bir farklılık göstermektedir.

Flavonol Glikozitleri; Kırmızı üzüm çeşitlerine oranla daha az miktarda bulunan flavonoller, antosiyaninlerin renk verme özelliğine yardımcı olarak dolaylı yoldan üzümün rengini etkilemektedir. Kağıt kromatografisi kullanılarak yapılan incelemelerde, kırmızı üzüm çeşitlerinde kamferol'ün 3-glikoziti, quersetin-3-glukuronit ve mirisetin bulunduğu tespit edilmiştir (KANELLIS 1993). HPLC ile de yukarıda belirtilen flavonollerden başka üzüm tanesinin kabuğunda kamferol-3-galaktoz, isorhamnetin-3-glikozit, kamferol ve üç tane diglikozit bulunduğu saptanmıştır (ROGGERO ve ark. 1986).

1873'te, Neubauer yapmış olduğu çalışmada, üzümün yapraklarında quersetin bulunduğunu belirlemiştir (SINGLETON ve ark. 1969). Beyaz üzüm çeşitlerinde, mirisetin türevleri görülmemiştir. (KANELLIS 1973). Farklı beyaz üzüm çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu ve şaraplarda HPLC yöntemiyle yapılan bir çalışmada hiçbir üzüm suyu ve şarapta quersetin-3-glukuronit, rutun, isoquersetin, kamferol-3-glikozit, isorhamnetin-3-glikozit tespit edilmemiştir (BETES-SAURA ve ark. 1996).

Çizelge 3. Bazı Vitis Türlerindeki Antosiyanin Tipleri ve Yüzde Miktarları (MAZZA 1995)

Antosiyanin	Rotundifolia	Riparia	Rupestris	Labrusca	Arizonca	Rubra	Coriacea	Amurensis
1. Siyanidin	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoglikozit	--	2	-	5	8	20	58	-
Diglikozit	9	5	2	-	1	1	4	-
2. Peonidin	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoglikozit	-	-	-	10	14	5	6	13
Acylated monoglikozit	-	-	-	3	1	1	-	-
Diglikozit	6	2	8	1	10	1	4	15
Acylated diglikozit	-	-	-	-	-	-	4	-
3. Delfinidin	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoglikozit	-	14	9	21	13	30	20	-
Acylated monoglikozit	-	1	3	-	-	-	-	-
Diglikozit	38	12	34	-	1	-	-	-
Acylated diglikozit	-	2	6	-	-	-	-	-
4. Petunidin	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoglikozit	-	10	3	15	10	20	4	5
Acylated monoglikozit	-	1	-	-	-	-	-	-
Diglikozit	29	17	22	1	1	2	-	-
Acylated diglikozit	-	3	2	-	-	-	-	-
5. Malvidin	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoglikozit	-	6	2	34	29	16	-	27
Acylated monoglikozit	--	2	-	8	3	1	-	-
Diglikozit	18	21	8	2	10	2	-	40
Acylated diglikozit	-	2	1	-	-	-	-	-
Toplam sayı	5	15	12	10	12	11	7	5

Çizelge 4. Bazı Üzüm Çeşitlerindeki Antosiyanin Tipleri ve Yüzde Miktarları (MAZZA 1995)

Antosiyanin Tipi	Antosiyanin Miktarları (%)			
	Carbanet-Sauvignon	Merlot	Syrah	Tempranillo
Delfinidin-3-monoglikozit	9.99	9.38	5.2	16.64
Siyanidin-3-monoglikozit	1.33	2.29	1.0	6.53
Petunidin-3-monoglikozit	6.07	7.94	6.1	12.33
Peonidin-3-monoglikozit	5.27	6.98	8.3	12.53
Malvidin-3-monoglikozit	42.57	40.69	36.4	36.68
Delfinidin-3-monoglikozit asetat	2.51	1.62	0.7	0.42
Siyanidin-3-monoglikozit asetat	0.13	0.42	0.2	0.11
Petunidin-3-monoglikozit asetat	2.20	1.84	1.3	0.30
Peonidin-3-monoglikozit asetat	0.93	1.62	2.7	0.15
Malvidin-3-monoglikozit asetat	20.46	11.53	9.4	1.21
Delfinidin-3-monoglikozit p-kumarat	0.49	-	1.0	2.21
Petunidin-3-monoglikozit p-kumarat	0.44	-	0.6	1.70
Peonidin-3-monoglikozit p-kumarat	0.59	1.96	2.0	1.47
Malvidin-3-monoglikozit p-kumarat	6.38	8.90	21.9	6.47
Siyanidin-3-monoglikozit p-kumarat	0.08	-	2.4	0.97
Malvidin-3-monoglikozit kafeat	0.14	-	2.4	0.15

Spektral çalışmalarla, üzümlerdeki ana flavonolün rutin olduğu (quersetin rutmozid) saptanmıştır. Değişik üzüm çeşitlerindeki rutin miktarları, Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelge 5'in incelenmesinden de anlaşılacağı üzere, Rutinin bu çeşitlerde 1.4 mg/l ile 33.5 ml/l arasında bir değişim görülmektedir.

Çizelge 5. Farklı Üzüm Çeşitlerine ait Rutin Miktarları ve Yüzdeleri

Üzüm Çeşidi	Rutin(mg/L)	%	Üzüm Çeşidi	Rutin(mg/L)	%
Calzin (olgunlaşmamış)	1.4	0.4	Merlot	25.6	5.8
Calzin (olgun)	21.4	2.4	Sauvignon Blanc	9.3	60.0
Petit Syrah (olgunlaşmamış)	14.4	1.3	Emperor	2.3	14.0
Petit Syrah (olgun)	33.5	1.9	Thompson Seedless	10.4	65.4
Cabernet Sauvignon	7.3	1.0	Chardonnay	4.8	73.8
Cabernet frank	18.9	2.1	Red Globe	2.4	13.6
Flame Seedless	12.6	14.0	Red Malaga	1.5	4.5

Üzüm sirkesinde yapılan bir çalışmada, sirkede pek çok madde bulunduğu tespit edilmiş ve bu fenolik maddelerden ikisi flavonellere dahil olan quersetin ve isoquersetin olduğu; quersetinin miktarının farklı bölgelerde yetiştirilen üzüm çeşitlerinden elde edilen sirkelerde, 0.0 mg/l ile 0.7 mg/l; isoquersetin miktarının ise 0.6 mg/l ile 3.1 mg/l arasında değişiklik gösterdiği belirtilmiştir (GARCIA-PARRILLA ve ark. 1997).

SÍMONETTİ ve ark. (1997)'nin yapmış olduğu bir çalışmada, farklı şaraplardaki flavonol miktarları belirlenmiş ve bu şaraplarda, quersetin ve rutin miktarının diğer flavonollerden fazla olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, kırmızı şaraplık üzüm çeşitlerinde flavonol miktarının çok az olduğu da belirlenmiştir. (Çizelge 6).

İşleme ve depolama sırasındaki şartlar, üzüm suyundaki flavonol miktarı üzerine etkili olmaktadır. Küürdioksit ile önceden işlenen üzüm çeşitlerindeki rutin miktarının, SO₂ ile işlenmemiş çeşitlere göre daha az olduğu gözlenmiştir. Bunun sonucunda, üzüm suyunun rengi daha açık olarak elde edilmiştir. Dokuz ay boyunca 25°C'de depolanmış olan üzüm sularında toplam fenolik madde miktarında belirgin bir azalma meydana

Çizelge 6. Bazı Üzüm Çeşitlerine Ait Flavonol "rutin" miktarı ve Yüzdeleri (MEYER ve ark. 1997)

Üzüm çeşidi	Rutin (mg/L)	%
Calzin (olgunlaşmamış)	1.4	0.4
Calzin (olgun)	21.4	2.4
Petit Syrah (olgunlaşmamış)	14.4	1.3
Petit Syrah (olgun)	33.5	1.9
Cabernet Sauvignon	7.3	1.0
Cabernet Franc	18.9	2.1
Flame Seedless	12.6	14.0
Merlot	25.6	5.8
Sauvignon Blanc	9.3	60.0
Emperor	2.3	14.0
Thompson Seedless	10.4	65.4
Chardonnay	4.8	73.8
Red Globe	2.4	13.6
Red Malaga	1.5	4.5

na geldiği, quersetin glikozitlerinin yok olduğu tespit edilmiştir. (SPANOS ve WROLSTAD, 1990).

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, quersetin, insan sindirim sistemi tarafından oldukça fazla miktarda emilmektedir. Quersetin, glukoz ile bağlandığında rutinoz ile bağlanan şekliyle daha fazla emilime uğramaktadır. Quersetin glikozitleri, bundan dolayı sindirim sistemi tarafından tercih edilmektedir (MEYER ve ark. 1997).

Sinnamik asit türevleri: Üzüm ve şaraplarda bulunan fenolik bileşiklerden biri de sinamik asit türevleridir. Üzüm ve şarabın kalitesi ile ürünlerdeki kahverengileşme olayı için önem taşıyan sinamik asit türevleri, kaferik ve kumarik asitlerin tartatik esterleridir (JAWORKI ve LEE 1987, SPANOS ve WROLSTAD 1990).

CARTONI ve ark. (1997)'nin yapmış oldukları çalışmada değişik şaraplardaki fenolik asitler

incelenmiş ve bu şaraplarda kafeik asit, p-kumarik asit, o-kumarik asit, ferulik asit ve 3,4,5-trimetoksi sinnamik asitlerin bulunduğu saptanmıştır.

MEYER ve ark. (1997) ise, beyaz üzüm çeşitlerinden elde edilen şaraplarda toplam sinnamik asit miktarının 1.7 – 6.2 mg/l yani %26.2-%40 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada, üzümlerdeki başlıca sinnamik asit türevinin trans-kaftarik asit (trans-kafeoyl-L-tartarik asit) olduğu tespit edilmiştir.

Üzümler, üzüm suyu ya da şarap elde etmek amacıyla işlendiğinde kaftarik asitin enzimatik oksidasyonu sırasında s-Gluthathionil kaftarik asit olduğu gözlenmiş ve bu maddenin de üzümlerin işlenmesi sırasında antioksidan olarak rol aldığı belirtilmiştir.

GÜNATA ve ark. (1987), üzümdeki kafeoyl ve p-kumaroyl tartaratların üzüm fenol oksidazları için iyi birer substrat olduğunu belirtmişlerdir. JAVORSKI ve LEE (1987) de, Niagara üzüm çeşidi ile yapmış oldukları bir çalışmada, üzümlerde "trans" kimyasal yapısına sahip asit türevlerinin "cis" kimyasal yapısına sahip olanlardan daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. BETES-SAURA ve ark. (1996)'da beyaz renkli üzüm çeşitlerinden elde edilen üzüm suyu ve şaraplarda yapmış oldukları çalışmalarda; örneklerin %94'ünde trans-ferulik asitin olduğunu cis-ferulik asitin ise bulunmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada üzüm suyu ve şaraplarda cis-kumarik asit bulunamamışken, trans- kumarikasit olduğu tespit edilmiştir.

Trans yapısındaki sinnamik asit türevlerinin cis yapısındakine göre izomerizasyona daha hassas ve yatkin olduğu da belirlenmiştir. Trans-sinmamik asit türevlerinin üzümde elde edilecek şaraptaki istenmeyen koku ve tatları önlediği anlaşılmıştır. Ayrıca diyetle alınan sinmamik asitlerin kansere sebep olmasından şüphelenen nitrosaminlerin oluşumunu engellediği tezi de araştırmaya değer bir konudur.

Kateşinler (Flavon 3-oller) ve Proantosiyonidinler (kondanse tanenler)'de üzüm ve üzüm ürünlerinde, kaliteye etki eden fenolik maddelerdir. Kateşinler renksiz ve serbest halde bulunan fenolik bileşiklerden, proantosiyonidinler, kateşinlerden oluşan polimerik yapıdadır. Prosiyanidin ise sadece (+) kateşin ve (-) epikateşin ünitelerinin C₄-C₆ veya C₆H₈ bağlarıyla ve zaman zaman gallik asitle esterlenen proantosiyonidin cinsidir (SAUCIER ve ark. 1997). Proantosiyonidinler, zincir uzunluğu kısayken renksiz, zincir uzunluğu arttıkça sarıdan kahverengiye dönüşen maddelerdir (HERMANN 1992). Üzümün özellikle çekirdek ve kabuk kısmında yer alan prosiyanidin, genç şaraplarda daha fazla gözlenmektedir. Prosiyanidin kendini oluşturan kateşin ve epikateşin ünitelerine göre isimlendirilir. (-) epikateşin ve (+) epikateşin B₁ cinsini, (-) epikateşin B₂'yi (+) kateşin B₃'ü oluşturur. JAWORSKI ve LEE (1987) yapmış oldukları bir çalışmada Niagara üzüm çeşidinde mevcut fenolik bileşikler ve miktarlarını belirlemişlerdir (Çizelge 7).

Protosiyonidinler, proteinlerle reaksiyona girerek onları çöktürme özelliğine sahiptir. Bu olay etkisi olarak bilinir. Tanen etkisi, meyvelerden meyve suyu elde edilmesiyle önemlidir. Prosiyanidinlerin etkisini gösterdikleri tanen, serbest halde bulunan Prosiyanidinlerin etkisini gösterdikleri tanen, serbest halde bulunan oligometrik bir bileşiktir. Flavonların, özellikle Flavon-3-ollerin (kateşinlerin) polimerleridir. Değişken gruba göre (R); kateşin, afzelisin ve gallokateşin halinde bulunurlar. Tanenler renksiz bileşiklerdir. Moleküler ağırlığı 500 – 20.000 arasındadır. Tanenlerin en büyük özelliği, proteinlere bağlanması ve çökelti oluşturmasıdır. (SINGLETON ve ESAU,1969). Tanenler ayrıca nişasta, selüloz ve mineraller de bileşik oluşturabilirler.

Ham meyvelerde ve şaraptaki buruk tat, tanenler tarafından verilmektedir. Tanen etkisi olarak bilinen olay, aminogrupları üzerinden protein moleküllerinin dehidratasyonudur. Oluşan tanen-protein kompleksi çözünmez niteliktedir. Tanen etkisinin olabilmesi için, bu gruplara sahip olmanın yanında, fenolik bileşiğin moleküler ağırlığında da 500 Dalton'dan fazla olması gerekmektedir. Tanenlerdeki fenolik ve hidroksil grubu sayısının artışı, protein bağlanabilirliğini arttırmaktadır ve moleküler ağırlığı da olayla doğrudan ilişkilidir. Ancak herhangi bir fenolik bileşik, özellikle kateşinlerden oluşan fenoller tanen özelliği taşımazken, oksidatif kondenzasyonla protein çöktürme özelliğine sahip olabilirler. Bu açıklamalar ışığında tanenler artık fenolik maddeler arasında sayılmamaktadır.

Çizelge 7. Niagara üzüm çeşidinde tanedeki fenolik madde miktarları

Fenolik madde	Miktar (µg/mL)
Kateşin	46.8
Epikateşin	71.6
Prosiyanidin B ₂	18.3
Prosiyanidin B ₃	27.5

Üzüm ve üzüm ürünlerindeki tüm bitkilerde yaygın olarak bulunduğu bilinmektedir. Üzümde de bol miktarda bulunan fenolik bileşikler, üzüm meyvesi ve üzümde elde edilen ürünlerdeki, tat, koku, renk gibi özellikleri vermesi açısından çok önem taşımaktadır. Üzüm ve üzüm ürünlerinin kalitesi ve tercih edilebilirliği konusunda etkili olan fenolik bileşiklerin, insan sağlığı üzerinde de bu makalede değinildiği gibi etkili olduğunun belirlenmesi bu bileşiklerin önemini artmasına neden olmuştur.

Günümüzde bu konu üzerinde yapılan çalışmalar sonuçlandıkça fenolik bileşiklerin önemi ve değeri de giderek daha iyi anlaşılacaktır.

KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 1998. Avern: The American Viticulture and Enology Research Network. National Research Priority. (Internet: <http://www.Wineserver.ucdavis.edu/avern/avernge.html>)
- BETES-SAURA, C., ANDRES-LACUEVA, C. and LAMUELA-RAVENTOS, R. M., 1996. Phenolics in white free run juices and wines from Penedes by HPLC changes during vinification. *J. Agric. Food Chem.* 44:3040-3046.
- CARTONI, G.P., COCCIOLI, F. and PONTELLI, L., 1991. Separation and identification of free phenolic acids in wines by HPLC. *J. Chromatography*, 537:93-99.
- CEMEROĞLU, B., ve ACAR, J., ACAR, J., 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Gıda Tekn. Derneği No:6, 513 s.
- EDENHARDER, R. and TANG, X., 1997. Inhibition of mutagenicity of 2-nitrofluorone, 3-nitrofluoranthene and 1-nitropyrene by flavonoids, coumarins, quinones and other compounds. *Food and chemical Toxicology*. 35:357-372.
- GARCIA-PARRILLA, M.C., GONZALES, G.A., HEREDIA, F.J. and TRONCOSO, A.M. 1997. Differentiation of Wine vinegars based on the phenolic composition. *J. Agric. Food Chem.* 45:3487-3492.
- GÜNATA, Y.Z., SAPIŞ, J.C. and MOUTOUNET, M., 1987. Substrates and aromatic carboxylic acid inhibitors of grape phenol oxidases. *Phytochem.* 26(6): 1573-1575.
- HERMANN, K., 1992. Über die Gehalte der hauptsächlichen Pflanzenphenole im Obst. *Flüss. Obst.* 59:66-70.
- HERTOG, M.G.L., HOLMANN, P.C.H., KATAN, M.B. and KROMHOUT, D., 1993. Intake of potentially anticarcinogenic flavonoids and their determinants in adults in the Netherlands. *Nutrition and Cancer* 20:21-29.
- HULME, A.C., 1971. The Biochemistry of Fruits and Their Products. A.R.C. Food Research Institute, Norwich, England. Vol.2, 172-205.
- JAWORSKI, A.W. and LEE, C.V., 1987. Fractionation and HPLC determination of grape phenolics. *J. Agric. Food Chem.* 35(2):257-259.
- KANELLIS, A.K. and ROUBELAKIS, ANGELAKIS, K.A., 1993. Grape in Biochemistry of fruit ripening. Chapman and Hall, London, 189-234.
- LARRAURI, J.A., RUPEREZ, P. and SAURA-CALIXTO, F., 1997. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. *J. Agric. Food Chem.* 45:1390-1393.
- MACHEIX, J.J., SAPIŞ, J.C. and FLEURIET, A., 1991. Phenolic Compounds and Polyphenol Oxidase in relation to browning in grapes and wines. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 30 (3):441-486.
- MAZZA, G., 1995. Antocyanins in Grapes and Grape Products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 35(4):341-371.
- MEYER, A.S., Y.I., O.S., PEARSON, D.A., WATERHOUSE, A.L. and FRANKEL, E.N., 1997. Inhibition of human LDL oxidation in relation to composition of phenolic in grape (*Vitis vinifera*). *J. Agric. Food Chem.* 45:1638-1643.
- RIBERAU-GAYON, J. ET PEYRANUD, E., 1971. *Sciences et Techniques de La Vigne*, Tome I, Biologie de La Vigne sols de Vignobles, Dunod, Paris, 725 p.
- ROGGERO, J.P., COEN, S. and RAGONNET, B., 1986. HPLC survey on changes in pigment content in ripening grapes of syrah. An approach to antocyanin metabolism. *Am J. Enol. Vitic.* 137:77-83.
- SAPANOS, G.A. and PROLSTAD, R.E., 1990. Influence of processing and storage on the phenolic composition of Thompson seedless grape juice. *J. Agric. Food Chem.* 38:1565-1571.
- SAUCIER, C., BOURGEOIS, G., VITRY, C., ROUX, D. and GLORIES, Y., 1997. Characterization of (+) - catechin-aldehyde polymers. A model for colloidal state of wine polyphenols. *J. Agric. Food Chem.* 45:1045-1049.
- SIMONETTI, P., PIETTA, P. and TESTOLIN, G., 1997. Polyphenol content and total antioxidant potential of selected wines. *J. Agric. Food Chem.* 45:1152-1155.
- SINGLETON, V.L. and ESAU, P., 1969. Phenolic Substances in Grapes and Wine, and Their Significance. University of California, Department of Viticulture and Enology. Academic Press, New York and London.
- WATERHOUSE, A.L., DONOVAN, J.L., MCCAULEY, J.C. and TOBELLA, N. 1997. Effects of wine fining on phenolic content and antioxidant activity on human LDL. *Am. J. Enol. Vitic.* 48th Annual Meeting Abstracts (Internet, <http://www.ajev.com/97 am-abs.htm>).