

**AN APPROACH TO DETERMINATION OF GEOGRAPHICAL ORIGIN AND AUTHENTICITY OF GRAPE AND SOME GRAPE PRODUCTS USING SNIF-NMR®**

**Muharrem YILMAZ<sup>\*1</sup>, Hüseyin AFŞAR<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yıldız-İSTANBUL*

<sup>2</sup>*Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Esenler-İSTANBUL*

Received/Geliş: 08.12.2011 Accepted/Kabul: 15.02.2012

**ABSTRACT**

The isotopic content and distribution in molecules from plants and animals are influenced by environmental factors and synthetic routes, and thus can be used to trace the origin of a given compound by comparison with a chemically identical molecule coming from another source.

The isotopic content and distribution in molecules from plants and animals are influenced by environmental factors and synthetic routes, and thus can be used to trace the origin of a given compound by comparison with a chemically identical molecule coming from another source. Turkey is located in the ranks 6<sup>th</sup> in the world, and 4<sup>th</sup> in Europe in the grape production, after Italy, USA, China, Spain, and France. The produced grape was used for table with a percentage of 52.8 %, raisins with a percentage of 36.3 %, and wine with a percentage of 10.8 % in our country in 2010. Although the control of these grape and grape products produced plenty is very important any isotopic analysis has not been done to grapes grown in our soil to differentiate regionally so far.

Climatic factors have a significant impact particularly in plants on deuterium content in isotopic fractionation. (D/H)<sub>I</sub> and (D/H)<sub>II</sub> results obtained from SNIF-NMR have been largely coincided with grape and grape molasses samples grown in the same region, and it is observed that these values have been compatible with region generated by us using meteorological data. Grape molasses and grape samples have been differentiated regionally with this study done by us firstly. In addition, it is observed that the deuterium content of grape molasses has been richer than raisins.

**Keywords:** SNIF-NMR, grape, raisins, grape molasses, isotopic analysis, authenticity, geographical origin.

**ÜZÜM VE ÜZÜMDEN ELDE EDİLEN BİRTAKIM ÜRÜNLERİN COĞRAFİK KÖKEN VE ORJİNALLİK TAYİNİNİN SNIF-NMR® METODU KULLANILARAK TESPİT EDİLMESİNE DAİR BİR YAKLAŞIM**

**ÖZET**

Bitki ve hayvansal organizmalardaki moleküllerin izotopik içerikleri ve dağılımları çevresel faktörlerden ve sentez yollarından etkilenmektedir ki, bu sebeple bu özellik kimyasal olarak aynı yapıya sahip fakat farklı kaynaklardan sentezlenen moleküllerin kökeni (kaynağı) hakkında bilgi vermektedir.

2010 yılı verilerine göre üzüm üretiminde Türkiye, Dünya'da İtalya, ABD, Çin, İspanya ve Fransa'dan sonra 6., Avrupa'da ise 4.sırada yer almaktadır. 2010'da Ülkemizde üretilen üzümün % 52,8'i sofralık, % 36,3'ü kurutmalık, % 10,8'i ise şaraplık olarak kullanılmıştır. Ülkemizde bolca üretilen üzüm ve bu üzümünden elde edilen ürünlerin kontrolü önem arz etmekle beraber ve ülkemiz topraklarında yetişen üzümle ilgili bölgesel farklılaştırmaya yönelik herhangi bir izotopik analiz şu ana kadar yapılmamıştır. İklimsel faktörlerin izotopik fraksiyonlaşmada özellikle bitkilerdeki döteryum içeriğine önemli etkileri vardır. Aynı bölgede yetişen pekmez ve üzüm numunelerinin SNIF-NMR sonucu elde edilen (D/H)<sub>I</sub> ve (D/H)<sub>II</sub> sonuçlarının büyük oranda örtüştüğü ve aynı zamanda bu değerlerin meteorolojik verilerle oluşturulan bölgelerle de uyumlu olduğu görülmüştür. İlk olarak tarafımızca yapılan bu çalışmada pekmez ve üzüm örnekleri bölgesel olarak farklılaştırılmışlardır. Ayrıca pekmez örneklerinin, kuru üzüm örneklerine göre döteryumca daha zengin oldukları tespit edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** SNIF-NMR, üzüm, kuru üzüm, pekmez, izotopik analiz, orjinallik, coğrafik köken.

\* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: muharremy@gmail.com, tel: (212) 465 31 09  
İstanbul Bölge Gümrük Laboratuvarı, Gıda Birimi, Bakırköy-İSTANBUL

## 1. GİRİŞ

Authenticity (Orijinallik) Codex Alimentarius'da gıda ürünlerinin fiziksel, kimyasal, organoleptik ve esansiyel besinsel karakteristiklerinin değişmeden kalması şeklinde tanımlanmaktadır. Gıda ürünlerinin orijinalliği üretici, tüketici ve kontrol organlarınınca önemli bir konu arz etmektedir.

Bitki ve hayvansal organizmalardaki moleküllerin izotopik içerikleri ve dağılımları çevresel faktörlerden ve sentez yollarından etkilenmektedir ki, bu sebeple bu özellik kimyasal olarak aynı yapıya sahip fakat farklı kaynaklardan sentezlenen moleküllerin kökeni (kaynağı) hakkında bilgi vermektedir [1].

Tabiatta suyun hidrolojik çevriminin önemli bir unsurunu teşkil eden buharlaşma, yeryüzünde sıvı ve katı halde değişik şekil ve şartlarda bulunan suyun meteorolojik faktörler etkisiyle atmosfere gaz halinde dönüşü olarak tarif edilir. Yeryüzünde suyu ihtiva eden her yüzey, atmosferdeki su buharının kaynağıdır. Denizler, göller, akarsular, nemli topraklar, karla örtülü veya buzla kaplı yüzeyler, ormanlar, bitki örtüsüne sahip araziler üzerinde devamlı buharlaşma meydana gelmektedir.

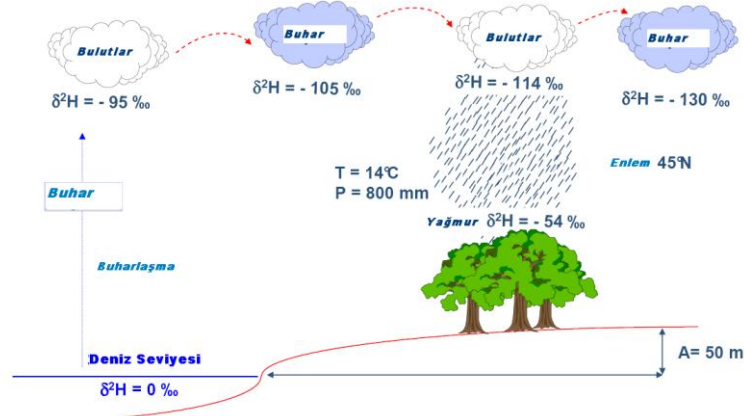
Su yüzeyinde meydana gelen su kayıplarına buharlaşma (evaporasyon), bitkilerden meydana gelen su kaybına terleme (transpirasyon) denir. Bitkilerden ve civarındaki topraktan meydana gelen su kaybına ise evapotranspirasyon adı verilir.

### 1.1. Buharlaşmaya Etki Eden Faktörler

Su yüzeyi ve ıslak yüzeylerde meydana gelen buharlaşma devamlı bir harekettir. Su yüzeyini terk eden su buharı miktarı, birim saha üzerindeki havanın özelliklerine (meteorolojik şartlar), suyun ve çevrenin özelliklerine göre değişim gösterir.

Buharlaşma; difüzyon, konveksiyon veya rüzgar tesiriyle meydana gelir. Havanın buhar basıncı, su sıcaklığına paralel olarak doymuş buhar basıncının altına düşünceye kadar difüzyon olayı devam eder. Su havadan daha sıcak olduğu zaman konveksiyon (dikey yönde hareket) hareketi başlar. Bu değerlendirmenin ışığı altında buharlaşmaya etki eden faktörleri meteorolojik faktörler (güneş radyasyonu, hava buhar basıncı, sıcaklık, basınç ve rüzgar) ve coğrafik-topoğrafik faktörler (enlem, yükseklik, bakı, su kalitesi, büyüklüğü, tuzluluğu, kirliliği ve bulunduğu ortam) olarak iki gruba ayırmak mümkündür [2].

Bir hava kütlesi okyanus ve denizler gibi kaynaklardan kıtalardan geçerek bir yörünge izleyerek soğur ve yağış şeklinde su buharını kaybeder. Bu yağış (rain-out) işlemi esnasında, ağır izotoplarca zenginleşen yağmur yeryüzüne düşer ve bulutlardaki buhar kademeli olarak ağır izotopları ( $^2\text{H}$  ve  $^{18}\text{O}$ ) bünyesinden kaybeder (Şekil 1). İklim, coğrafik ve topoğrafik koşulların toplamının evrensel etkisi meteorik suların farklı izotopik modellemeye sebep olur [3].



Şekil 1. Su döngüsü ve bu döngü esnasında döteryumun fraksiyonlaşması

Fotosentez için gerekli hidrojen kaynağı sadece su iken, oksijen bitkiler tarafından atmosferden oksijen ve karbondioksit, topraktan ve su havuzları gibi farklı kaynaklardan alınmaktadır. Kısaca, meyve suları ve bunlardan elde edilen birtakım gıdalardaki bitkisel kaynaklı suların  $^2\text{H}$  ve  $^{18}\text{O}$  içeriği, bu ürünlerin hangi kaynaklardan elde edildiğini yansıtır [4].

Bitki fizyolojisi de izotop fraksiyonlaşmasında önemli bir rol oynar; örneğin, bitkinin çevresindeki suyu (atmosfer ve topraktaki nemden) bünyesine almasına olanak sağlayan görelî diyafram ve stomanın kapanması gibi.

Olgunlaşma döneminde gerçekleşen buharlaşma-terleme aşlında izotopik fraksiyonlaşmada bir etkidir. Bu işlem bitki ve meyvelerdeki sudaki hem oksijen hem de hidrojen atomlarının ağır izotoplarca zenginleşmesine neden olur. Bitki sularının izotop oranları yer altı sularına göre görelî pozitiftir. Ayrıca, asma gibi yeryüzünde yetişen bitkiler yer altında büyüyen şeker pancarı gibi bitkilere göre daha kuvvetli buharlaşma-terleme etki gösterir ki, bu özellik asmadaki şekerin döteryum içeriğinin şeker pancarındaki şekerden daha zengin olduğunu açıklar. Bu farklılık, fermantasyon sonucu elde edilen etanoldaki döteryum zenginleşmesini bölge ölçme temeline dayanan SNIF-NMR'ın temel prensibidir [3].

2010 yılı verilerine göre 4 255 000 ton üzüm üretimiyle Türkiye, Dünya'da İtalya, ABD, Çin, İspanya ve Fransa'dan sonra 6., Avrupa'da ise 4.sırada yer almaktadır. 2010'da Ülkemiz'de üretilen üzümün % 52,8'i sofralık, % 36,3'ü kurutmalık, % 10,8'i ise şaraplık olarak kullanılmıştır[5].

Ülkemizce bolca üretilen üzüm ve bu üzümde elde edilen ürünlerin kontrolü önem arz etmekte ve ülkemiz topraklarında yetişen üzümle ilgili bölgesel farklılaştırmaya yönelik herhangi bir izotopik analiz şu ana kadar yapılmamıştır. Çalışmamızda bölgesel olarak seçilen pekmez örnekleri ve bu pekmezlerden bazılarının üretildikleri üzüm suyu ve kuru üzüm numuneleri, coğrafik köken bakımından farklılaştırılabilmeleri için SNIF-NMR analizine tabi tutulmuşlardır. Ayrıca kuru üzüm örneklerinin SNIF-NMR yöntemiyle izotopik analizleri de ilk olarak tarafımızca incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

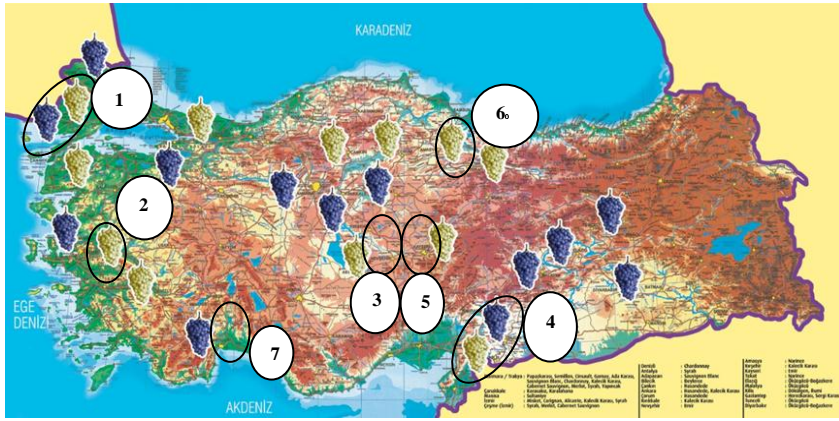
### 2.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan kimyasallardan; döteryum içerikleri bilinen standartlar, tetrametil üre (TMU), BCR 123-standart etanol çözeltileri (H, L, M), BCR660-standart sulu etanol çözeltisi IRMM'den (JRC's

Institute for Reference Materials and Measurements), Karl Fisher su tayin cihazında kullanılan sodyum tartarat, apura combititrant 1:5 composit ve combimetanol Merck'ten, Hekzaflorobenzen Aldrich'ten, azot bazlı amino asit içermeyen bakteri mayası DIFCO'dan temin edildi. Tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

## 2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Pekmez ve Üzüm Numuneleri

Araştırmamızda incelenen pekmezler Şekil 2'deki Türkiye üzüm haritası üzerinde görüleceği üzere Trakya, Ege, İç Anadolu, Karadeniz, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinden seçilmişken, bunlardan Trakya, Ege, İç Anadolu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerine ait olanların elde edildikleri üzüm suyu, kuru üzüm numuneleri de incelenmiştir. Elde edilen kaynaklar ve detayları Çizelge 1'de yer almaktadır.



Şekil 2. Türkiye üzüm haritası (Daire içine alınan bölgeler incelenen numunelerin alındığı yerleri göstermektedir) [6]

Çizelge 1. İncelenen pekmez ve üzüm numuneleri ve bölgeleri

Numune No	Numune Adı	Üretilen Bölge
1	Tekirbağ üzüm Pekmezi	Trakya-Tekirdağ
	Tekirbağ % 100 üzüm suyu	
2	Tariş üzüm pekmezi	Ege-Manisa
	Tariş sultaniye kuru üzümü	
3	Karacaşar tatlı kırmızı pekmez	İç Anadolu-Nevşehir
	Kırmızı kuru üzüm	
4	Afrin üzüm pekmezi	Güneydoğu Anadolu-Kilis
	Çekirdekli urumu (rumi) kuru üzüm	
5	Ev yapımı üzüm pekmezi	İç Anadolu-Kayseri
	Siyah kuru üzüm	
6	Özkaleli üzüm pekmezi	Orta Karadeniz-Tokat
7	Ev yapımı üzüm pekmezi	Akdeniz-Antalya(Akseki)

## 2.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Sistemler

Çalışmanın deneysel kısmında kullanılan araç ve gereçler aşağıda verilmiştir:

SNIF-NMR® Sistemi: Üzerinde 10 mm BBO Prop bulunan Bruker Avance II 400 Mhz NMR Spektrometre cihazı, Deiyonize su cihazı (Human Zeneer UP 900), Homojenizatör (Retch Grindomix Gm 200), Dijital Refraktometre (Metler Toledo RM40), Karl-Fischer Volumetrik Su Tayin Cihazı (Metler Toledo V20), pH-Metre (WTW Inolab pH 720), Ultrasonic Banyo (Elmasonic S 60), Etüv (MMM Medcenter), nkübatör (MEMMERT IPP 400), Tepe Üstü Karıştırıcı ( IKA EUROSTAR power basic)

#### 2.4. Deneyin Yapılışı

**OIV-MA-AS311-05** [7] analiz yöntemi uygulanarak SNIF-NMR® sonuçları elde edilmiştir. Bu yöntemle göre:

Pekmez ve üzüm suyu numunelerine 0,6 L briks değeri 12 olacak şekilde deiyonize su ilave edilmiştir. Öğütülerek homojen hale getirilmiş yaklaşık 110 g kuru üzüm örnekleri ise üzerine 600 mL deiyonize su ilave edilerek 70 °C'ye ayarlanmış manyetik ısıtıcıda 30 dak bekletilmiş, sonrasında hafif vakum altında adi süzgeç kağıdıyla süzülerek elde edilen berrak çözelti gerektiğinde son briks değeri 12 olacak şekilde deiyonize su ilavesiyle hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan şeker çözeltileri 1 L'lik geniş boyunlu bir erlene alınarak üzerlerine 1,0 g "Saccharomyces cerevisiae" kuru maya ve 3,0 g azot bazlı, amino asit içermeyen bakteri mayası ilave edilmiştir. Elde edilecek alkolün buharlaşmasını önlemek için erlenelerin ağızları kapatılmış ancak ortamda oluşacak karbondioksit gazının rahat bir şekilde uzaklaşması içinde kapak üzerine küçük delikler açılarak, 20 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. Fermente edilen üründen, ilk 12 saat 3 saatte bir, sonrasında 6 saatte bir örnekler alınarak şekerlerin etil alkole dönüşümü takip edilmiştir [8]. 3. günün sonunda tespit edilebilir düzeyde şeker bulunmadığından fermentasyon işlemi sonlandırılmıştır. Fermentasyon sonucu elde edilen etil alkolün destilleme işlemi yaklaşık 1 m uzunluğunda dar bir cam boru içinden geçen spiral teflon bir çubuğun bir motor yardımıyla 2000 devir/dk. hızla dönmesi sonucu elde edilen Cadiot kolon ile yapılmıştır. Destilleme sonucu elde edilen üründen 0,25 ml alınarak su içeriği Karl Fisher (KF) yöntemiyle % H<sub>2</sub>O cinsinden tespit edilmiştir. Elde edilen alkol numunesi, TMU ve C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> metotta belirtilen miktarlarda 10 mm'lik NMR tüpüne 0,1 mg duyarlılıkla tartılarak analize hazır hale getirilmiştir.

Şeker (pancar, şeker kamışı ve mısır şurubunda elde edilen sakkaroz ve invert şeker vb. gibi) içeren maddelerin fermente edilmeleri sonucu oluşan etanol, üründen bulunan ve/veya sonradan başka bir kaynaktan ilave edilen şekerin farklandırılmasında kullanılabilir. Şekerin içindeki döteryum ve meyve suyu içindeki su fermentasyon sonrası I (CH<sub>2</sub>DCH<sub>2</sub>OH), II (CH<sub>3</sub>CHDOH), III (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD) ve IV (HOD) şeklinde yeniden düzenlenecektir.

(D/H)<sub>I</sub>, (D/H)<sub>II</sub> ve R parametreleri eşitlik 1, 2 ve 3'te verilen denklemler yardımıyla hesaplandı.

$$(D/H)_I = 1,5866 \times T_I \times \frac{m_{st}}{m_A} \times \frac{(D/H)_{st}}{t_m^D} \quad (1)$$

$$(D/H)_{II} = 2,3799 \times T_I \times \frac{m_{st}}{m_A} \times \frac{(D/H)_{st}}{t_m^D} \quad (2)$$

$$R = 2(D/H)_{II}/(D/H)_I \quad (3)$$

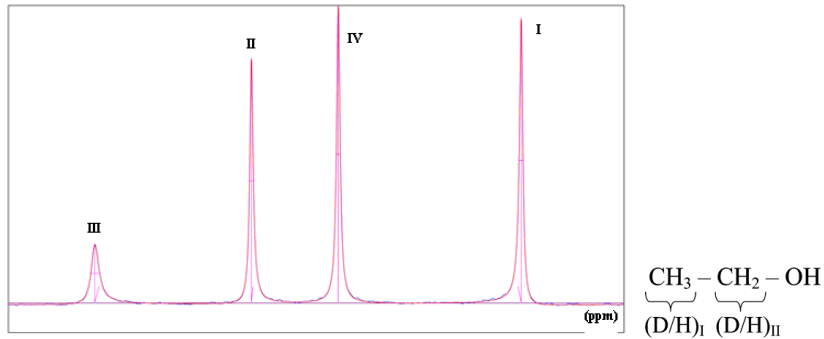
Denklemlerde (D/H)<sub>I</sub> I (CH<sub>2</sub>DCH<sub>2</sub>OH) nolu molekülün izotop oranını, (D/H)<sub>II</sub> II (CH<sub>3</sub>CHDOH) nolu molekülün izotopik oranını, m<sub>st</sub> iç standart olarak kullanılan TMU'nun ağırlığını, m<sub>A</sub> etanol örneğinin ağırlığını, t<sub>m</sub><sup>D</sup> etil alkol örneğinin derişimi (D/H)<sub>st</sub> IRMM'den temin edilen TMU'nun izotop oranını göstermektedir. Göreceli parametre, R ise I ve II moleküllerinin NMR spektrumunda elde edilen pik yüksekliklerinin oranı şeklinde tanımlanır.

## 2.5. NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Cihazın çalıştığı bilgisayardan doğrudan ham verileri alarak başka bir bilgisayarda yüklü SNIF-NMR® sisteminin bir parçası olan Eurospec 4.0 yazılımı ile NMR pikleri Lorentzian matematiksel modeli kullanılarak hem eğriler düzeltilmiş hem de hesaplanmıştır.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bölüm 2.4’de belirtildiği üzere hazırlanan örnek tüpünün analizi sonrası elde edilen tipik <sup>2</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3’de gösterilmektedir.



Şekil 3. Doğal etanolun tipik bir <sup>2</sup>H-NMR spektrumu

### 3.1. Numunelerin Fermentasyonu Sonucu Elde Edilen Etanol Üzerinde Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Bölüm 2.4’de belirtildiği gibi hazırlanan pekmez ve diğer şeker örneklerinden elde edilen etanol, SNIF-NMR ve ile analize tabi tutulmuş elde edilen analiz sonuçları aşağıda belirtilmiştir:

### 3.2. Pekmez Numunelerinin Sonuçları

Çalışmada incelenen pekmez örneklerinden elde edilen etanolde SNIF-NMR® ile belirlenen (D/H)<sub>I</sub>, (D/H)<sub>II</sub>, R ve Çizelge 2’de verilmiştir. Her bir numune analizi metotta belirtildiği gibi 10 defa tekrarlanmıştır.

Çizelge 2. Pekmez örneklerinden elde edilen etanolde tespit edilen (D/H)<sub>I</sub>, (D/H)<sub>II</sub> ve R değerleri

Numune No	(D/H) <sub>I</sub> (ppm)	(D/H) <sub>II</sub> (ppm)	R
1	98,58 ± 0,32	120,59 ± 0,44	2,446± 0,010
2	104,51 ± 0,58	122,87 ± 0,47	2,351 ± 0,011
3	100,75 ± 0,28	121,60 ± 0,42	2,414 ± 0,012
4	105,89 ± 0,33	125,22 ± 0,50	2,365 ± 0,014
5	101,42 ± 0,29	124,62± 0,56	2,458 ± 0,011
6	103,35 ± 0,37	122,81 ± 0,44	2,377 ± 0,010
7	104,42±0,44	122,21 ± 0,46	2,341 ± 0,014

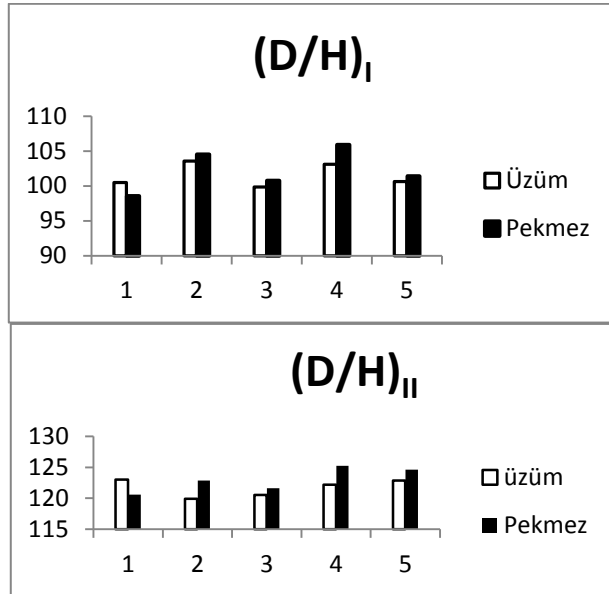
### 3.3. Üzüm Numunelerinin Sonuçları ve Aynı Bölgedeki Pekmez ve Üzüm Numunelerinin Karşılaştırılması

Bölüm 2.2’de özellikleri belirtilen kuru üzüm, üzüm suyu; bu üzüm ve üzüm suyundan elde edilen aynı bölgeye ait pekmez numunelerinin fermentasyonu sonucu elde edilen etanolde belirlenen  $(D/H)_I$ ,  $(D/H)_{II}$  ve R değerleri Çizelge 3’te yer almaktadır.

**Çizelge 3.** Aynı bölgeye ait üzüm ve pekmez numunelerinden elde edilen etanolde tespit edilen  $(D/H)_I$ ,  $(D/H)_{II}$ , R değerleri

<b>1 Nolu Pekmez ve Üzüm Örnekleri</b>			
<b>Numune Cinsi</b>	<b><math>(D/H)_I</math></b>	<b><math>(D/H)_{II}</math></b>	<b>R</b>
Pekmez	98,58 ± 0,32	120,59 ± 0,44	2,446± 0,010
Üzüm	100,48 ± 0,44	123,03 ± 0,58	2,449± 0,015
<b>2 Nolu Pekmez ve Üzüm Örnekleri</b>			
Pekmez	104,51 ± 0,58	122,87 ± 0,47	2,351 ± 0,011
Üzüm	103,58± 0,18	119,91 ± 0,32	2,315 ± 0,007
<b>3 Nolu Pekmez ve Üzüm Örnekleri</b>			
Pekmez	100,75 ± 0,28	121,60 ± 0,42	2,414 ± 0,012
Üzüm	99,84 ± 0,28	120,51 ± 0,42	2,414 ± 0,008
<b>4 Nolu Pekmez ve Üzüm Örnekleri</b>			
<b>Numune Cinsi</b>	<b><math>(D/H)_I</math></b>	<b><math>(D/H)_{II}</math></b>	<b>R</b>
Pekmez	105,89 ± 0,33	125,22 ± 0,50	2,365 ± 0,014
Üzüm	103,09± 0,46	122,18 ± 0,24	2,370 ± 0,012
<b>5 Nolu Pekmez ve Üzüm Örnekleri</b>			
Pekmez	101,42 ± 0,29	124,62± 0,56	2,458 ± 0,011
Üzüm	100,62 ± 0,27	122,87 ± 0,65	2,442± 0,013

1 nolu pekmez ve üzüm suyu örnekleri hariç diğer pekmez örneklerinin  $(D/H)_I$  ve  $(D/H)_{II}$  değerlerinin kuru üzüm örneklerinkinden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu değerlerin karşılaştırılmasının grafiksel görünümü Şekil 4’te görülmektedir.



Şekil 4. Aynı bölgede yetiştirilen üzüm ve pekmez numunelerinde  $(D/H)_I$ ,  $(D/H)_{II}$  karşılaştırılması.

Guyon vd. [9] çalışmalarında üzüm şıranın konsantre edilmesi tekniklerinden şarap izotopik parametrelerini nasıl değiştirdiğini incelemiş ve bu tekniklerden yüksek vakum altında konsantre hale getirilen şıranın, konsantre edilmeden önceki  $(D/H)_I$  ve  $(D/H)_{II}$  değerlerinin kayda değer bir şekilde yükseldiğini belirtmektedirler.

Pekmez üzüm şırasının konsantre edilmesiyle elde edilmektedir ki bu sebeple pekmez örneklerinin  $(D/H)_I$  ve  $(D/H)_{II}$  değerleri üzüme göre çoğunlukla artış göstermektedir.

#### 3.4. Pekmez ve Üzüm Numunelerinin Yetiştği Bölgelere Göre Kıyaslanması

İklimsel faktörlerin izotopik fraksiyonlaşmada özellikle bitkilerdeki döteryum içeriğine büyük etkileri vardır. Bu etkiyi incelemek için Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünden birtakım veriler elde edilmiştir [10]. Öncelikle Zirai Meteoroloji ve İklim Rasatları Dairesi Başkanlığınca hazırlanan bağ için filizlenme, çiçeklenme ve oluşum zamanlarını gösterir haritalardan faydalanarak incelenen pekmez ve üzüm örneklerinin bölgelerine göre ayırımı ve bu geçiş tarih aralıkları Çizelge 4'de gösterilmektedir. Sonrasında, 1 Nisan-30 Eylül 2010 arasında ortalama sıcaklık ( $^{\circ}C$ ), toplam güneşlenme süresi (saat), toplam yağış miktarı (mm) ve ancak belirtilen tarihler arasındaki veriler elde edilebildiği için 1 Mayıs-30 Ekim 2011 arasındaki toplam buharlaşma miktarları (mm) söz konusu genel müdürlük internet sitesinden derlenerek yine incelenen pekmez ve üzüm örneklerinin bölgelerine göre ayırımı bazında Ek 1'de yer almaktadır. Ayrıca numunelerin yetiştirildiği bölgelerin enlem ve denizden yükseklik (rakım) bilgileri de bu ekte belirtilmektedir.

Toplanan bu verilerden iklim ve diğer çevresel faktörlerden faydalanarak bir ayırım yapılmaya çalışılmış ve incelenen bölgeler sıcak-kurak, sıcak-nemli, soğuk-kurak, soğuk nemli olmak üzere 4 bölüme ayrılmıştır.

Buharlaşmanın az olduğu bölgelerde döteryum içeriğinin düşük olacağı, fazla yağış alan (özellikle yağmur) bölgelerde de döteryum oranının yine düşük olduğu belirtilmektedir.



**Çizelge 4.** İncelenen pekmez ve üzüm örneklerinin yetiştirildiği bölgedeki bağların filizlenme, çiçeklenme ve oluşum tarihleri

Numune No	Yetiştigi Bölge ve Yer	Filizlenme Tarih Aralığı	Çiçeklenme Tarih Aralığı	Oluşum Tarih Aralığı
1	Marmara-Tekirdağ/Şarköy	15-30 Nisan	25 Mayıs- 9 Haziran	8-28 Ağustos
2	Ege-Manisa/Sarıgöl	1-15 Nisan	10-25 Mayıs	29 Haziran-19 Temmuz
3	İç Anadolu-Nevşehir/Gülşehir	1-15 Mayıs	9-24 Haziran	19 Temmuz-8 Ağustos
4	Güneydoğu Anadolu-Kilis	1-15 Nisan	10-25 Mayıs	19 Temmuz-8 Ağustos
5	İç Anadolu-Kayseri/Yeşilhisar	1-15 Mayıs	10-25 Mayıs	19 Temmuz-8 Ağustos
6	Karadeniz-İç Anadolu (Tokat-Zile)	1-15 Mayıs	25 Mayıs-9 Haziran	8-28 Ağustos
7	Akdeniz-Antalya/Akseki	1-15 Nisan	9-24 Haziran	28 Ağustos-17 Eylül

### 3.5. Pekmez Numunelerinin Yetiştigi Bölgelere Göre Kıyaslanması

(D/H)<sub>II</sub> değerinin üzümün yetiştirildiği bölgenin klimatolojisinden oldukça fazla ve sıradaki şeker konsantrasyonundan çok az etkilendiği belirtilmektedir. İncelenen pekmez örneklerinde tespit edilen (D/H)<sub>II</sub> ve (D/H)<sub>I</sub> değerlerinin yukarıda belirtilen, iklim farklılığı açısından ayrılan ve pekmez örneklerinin yetiştirildiği bölgelerin ilişkisi Çizelge 5'te verilmektedir.

**Çizelge 5.** İncelenen pekmez örneklerinin yetiştirildiği bölgeye göre iklimsel bölgeleri ve bu bölgelerin tespit edilen (D/H)<sub>II</sub> ve (D/H)<sub>I</sub> değerleri

İklimsel Bölge	(D/H) <sub>II</sub> (ppm)	(D/H) <sub>I</sub> (ppm)	Yetiştigi Bölge ve Yer	Numune No
Sıcak-kurak	125,22	105,89	Güneydoğu Anadolu-Kilis	4
Sıcak-nemli	122,87	104,51	Ege-Manisa/Sarıgöl	2
	122,21	104,42	Akdeniz-Antalya/Akseki	7
Soğuk-kurak	121,60	100,75	İç Anadolu-Kayseri/Yeşilhisar	5
	124,62	100,62	İç Anadolu-Nevşehir/Gülşehir	3
Soğuk-nemli	120,59	98,58	Marmara-Tekirdağ/Şarköy	1
Geçiş*	122,81	103,35	Karadeniz-İç Anadolu (Tokat-Zile)	6

\* Karadeniz - İç Anadolu arası iklim tipi

Pekmez numunelerinde tespit edilen (D/H)<sub>II</sub> ve (D/H)<sub>I</sub> değerleri kıyaslandığında beklenildiği gibi, en yüksek değer sırasıyla 125,22 ve 105,89 ppm ile sıcak-kurak bir iklime sahip olan Güneydoğu Anadolu Bölgesinde (GDAB) yetiştirilen pekmezde en düşük değer ise 120,59 ve 98,58 ppm ile soğuk ve nemli bir iklimde yetişen pekmezde tespit edilmiştir.

GDAB yetişen pekmezi ise sıcak-nemli bir iklimde yetişen pekmez izlemiştir. Soğuk ve kurak bölgede yetişen pekmez (D/H)<sub>II</sub> değeri ise soğuk-nemli ve sıcak-nemli iklimlerde yetişen pekmezlerin arasında tespit edilmiştir.

Zile'nin coğrafi bölge olarak Orta Karadeniz Bölgesi'nin güneyi ile İç Anadolu Bölgesi'nin kuzeyinde bir geçit noktasında olması nedeniyle her iki bölgenin de iklim özelliklerini taşımaktadır. Yazlar sıcak ve kurak, kışlar özellikle kar yağışlı ve soğuk geçmekte, yağmurlar ise daha ziyade ilkbahar sonlarına kaymış olmakla birlikte sonbaharın ilk aylarında da görülmektedir. Bu nedenle Zile'de genel olarak Karadeniz - İç Anadolu arası iklim tipi görülmektedir [11]. Bu iklim özelliklerine sahip olan yörede yetiştirilen üzümde ise (D/H)<sub>II</sub> değeri 122,81 ppm olarak tespit edilmiştir. Sadece soğuk-kurak olarak sınıflandırılan bölgede yer alan Nevşehir'den temin edilen pekmez örneğinin 124,62 ppm olan (D/H)<sub>II</sub> değerinin, hem kendi bölgesine çok yakın bir bölge olan Yeşilhisar'dan temin edilen pekmezden çok farklı hem de 23,72 °C ortalama sıcaklık ve yetiştirildiği tarih aralığında 100,30 mm yağış alan GDAB'ye oldukça

yakın olduğu gözlemlenmiştir. Döteryum içeriği oksijen ile yakinen ilgilidir. Bu sebeple bu pekmez örneğinin kuru üzümden elde edilmiş olabileceği yani pekmez yaparken üzüm sırasının kendi suyundan ziyade dışarıdan su ilavesiyle hazırlanmış olabileceğinden şüphelenilmiştir.

Ayrıca Çizelge 5'te görüleceği üzere pekmez örneklerine ait  $(D/H)_I$  değerleri de aynı şekilde bu farklılaştırılan iklimsel bölgeyle uyum içindedir.

En yüksek  $(D/H)_I$  değeri GDAB yetiştirilen, en düşük değer ise 98,58 ppm ile soğuk ve nemli bir iklimde yetiştirilen pekmezde tespit edilmiştir. Ege ve Akdeniz bölgelerindeki pekmezlerde bu değer sırasıyla, 104,51 ve 104,42 ppm iken Zile pekmezi 103,35 ppm olarak tespit edilmiştir. İç Anadolu Bölgesindeki Nevşehir ve Kayseri illerinde yetişen pekmezlerde de  $(D/H)_I$  değerinin sırasıyla 100,62 ve 100,75 ppm olduğu gözlemlenmiştir.

### 3.6. Üzüm Numunelerinin Yetiştigi Bölgelere Göre Kıyaslanması

Çizelge 6'da görüleceği üzere üzüm örneklerine ait  $(D/H)_I$  değerleri pekmez numunelerinde olduğu gibi aynı şekilde farklılaştırılan iklimsel bölgeyle uyum içindedir. Ancak üzüm örneklerinde tespit edilen  $(D/H)_I$  değerleri arasında benzer ilişkiye rastlanılmamıştır.

**Çizelge 6.** İncelenen üzüm suyu ve kuru üzüm örneklerinin yetiştirildiği bölgeye göre iklimsel bölgeleri ve bu bölgelerin tespit edilen  $(D/H)_I$  ve  $(D/H)_I$

İklimsel Bölge	$(D/H)_I$ (ppm)	$(D/H)_I$ (ppm)	Yetiştigi Bölge ve Yer	Numune No
Sıcak-kurak	122,18	103,09	Güneydoğu Anadolu-Kilis	4
Sıcak-nemli	119,91	103,58	Ege-Manisa/ Sarıgöl	2
Soğuk-kurak	122,87	100,62	İç Anadolu-Kayseri/Yeşilhisar	5
	120,51	99,84	İç Anadolu-Nevşehir-/Gülşehir	3
Soğuk-nemli	123,03	100,48	Marmara-Tekirdağ/Şarköy	1

Aynı bölgede yetişen pekmez ve üzüm numunelerinin SNIF-NMR sonucu elde edilen  $(D/H)_I$  ve  $(D/H)_I$  sonuçlarının büyük oranda örtüştüğü ve aynı zamanda bu değerlerin meteorolojik verilerle oluşturulan bölgelerle de uyumlu olduğu görülmüştür. İlk olarak tarafımızca yapılan bu çalışmada pekmez ve üzüm örnekleri bölgesel olarak farklılaştırılmışlardır. Ayrıca pekmez örneklerinin, kuru üzüm örneklerine göre döteryumca daha zengin oldukları tespit edilmiştir.

### REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Sun Da-Wen, (2008). Modern Techniques for Food Authentication, First Edition, Elsevier Inc. Kanada.
- [2] Meteoroloji Genel Müdürlüğü [Internet] <http://www.dmi.gov.tr/veridegerlendirme/acik-yuzey-buharlasma.aspx>, [Erişim Tarihi; 23 Mart 2011].
- [3] Calderone G., Guillou C., Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages, Food Chemistry 106, 1399–1405, 2008.
- [4] Gerard J. M., Serge A., Maryvonne L. M., (2006). SNIF-NMR—Part 1: Principles, Modern Magnetic Resonance, Part 7, 1651-1658.
- [6] <http://www.tarimsal.net/?p=575>, [Erişim Tarihi; 23 Mart 2011].
- [7] OIV-MA-AS311-05, Detecting enrichment of grape musts, concentrated grape musts, rectified concentrated grape musts and wines by application of nuclear magnetic resonance of deuterium (SNIF-NMR/RMN-FINS), OIV, Paris, 2011.

- [8] AOAC 980.13, Fructose, Glucose, Lactose, Maltose, and Sucrose in Milk Chocolate Liquid Chromatographic Method, AOAC INTERNATIONAL, 16<sup>th</sup> Ed., Gaithersburg, 1998.
- [9] Guyon F., Douet C., Colas S., Salagoity M., Medina B., (2006). Effects of Must Concentration Techniques on Wine Isotopic Parameters, J. Agric. Food Chem., 54, 9918-9923.
- [10] Meteoroloji Genel Müdürlüğü [Internet] <http://www.dmi.gov.tr>, [Erişim Tarihi; 23 Mart 2011].
- [11] Zile ve Zilelilerin Sitesi [İnternet] <http://www.zilesitesi.com/sayfa.asp?id=2>, [Erişim Tarihi; 26 Haziran 2011].