

PIYASADA SATILAN VIŞNE NEKTARLARININ ANTOSİYANİN İÇERİĞİ

THE ANTHOCYANIN CONTENT OF SOUR CHERRY NECTARS SOLD IN MARKETS

Ayşegül KIRCA, Burcu ÖZKALP

Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Dışkapı, 06110 Ankara

ÖZET: Antosiyaninlerin, vişneden elde edilen ürünlerin sadece çekici rengini oluşturmakla kalmadığı, son zamanlarda ortaya konduğu gibi sağlık açısından da önemli bileşimler olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, bu çalışma ülkemizde piyasada satılan vişne nektarlarının antosiyanin içeriklerini saptamak için yapılmıştır. Bu amaçla, 12 adet firmanın 2002 yılının iki farklı üretim dönemine ait vişne nektarları ile Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi meyve suyu işletmesinde üretilen vişne nektarı incelenmiştir. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümündeki meyve suyu işletmesinde mevzuata uygun olarak üretilen vişne nektarı ile kıyaslandığında, incelenen tüm vişne nektarı örneklerinin antosiyanin içeriğinin önemli düzeyde düşük olduğu saptanmıştır. Antosiyanin içeriklerindeki bu farklılık, nektara işlenecek konsantrenin ya da üretilmiş nektarların elverişsiz ortamlarda depolanmış olmasına, ya da nektarda bulunması gereken minimum meyve oranına uyulmamış olmasına bağlanabilir.

ABSTRACT: Anthocyanins are not only responsible for the attractive color of the sour cherry based products, but they also have health benefits as shown in recent studies. Thus, this study was conducted to determine the anthocyanin content of sour cherry nectars sold in markets. Sour cherry nectars produced by 12 companies in two processing periods of 2002 and the sour cherry nectar produced at the pilot plant of the Agricultural Faculty at Ankara University were analyzed. Compared to the nectar produced at the pilot plant of the Agricultural Faculty at Ankara University, the anthocyanin content of sour cherry nectars was found to be significantly lower. The difference in the anthocyanin content may be attributed to the concentrate processed into nectar or the processed nectars were not stored under suitable conditions, or the minimum fruit content for the sour cherry nectar was not followed.

GİRİŞ

Antosiyaninler, meyve, sebze ve çiçeklerin kendilerine özgü pembe, kırmızı, viole, mavi ve mor tonlarındaki çeşitli renklerini veren, suda çözünebilir nitelikteki doğal renk maddeleridir (CEMEROĞLU ve ark., 2001). Hemen hemen her meyvede daima az veya çok miktarda antosiyanin bulunmaktadır. Çizelge 1' de bazı meyvelerde bulunan başlıca antosiyaninler gösterilmiştir.

Antosiyaninlerin, birçok meyvenin ve bunlardan elde edilen ürünlerin sadece çekici rengini oluşturan bileşimler olmadığı, ayrıca son yıllarda saptanmış olduğu gibi sağlık açısından da önemli fonksiyonları bulunduğu bildirilmektedir (KIRCA, 2001). Antosiyaninler diğer fenolikler gibi yüksek reaktif radikallere hidrojen vererek antioksidan olarak davranmakta ve böylece, vücutta daha fazla radikal oluşumunu önleyerek sağlık açısından önemli bazı işlevleri gerçekleştirmektedirler (TSUDA ve ark., 1994). Antosiyaninlerin bu önemli işlevlerine karşın, çoğu üründe yeterince stabil olmamaları önemli bir sorundur. Nitekim, sıcaklık (CEMEROĞLU ve ark., 1994; KIRCA, 2001; KIRCA ve CEMEROĞLU, 2002; KIRCA ve ark., 2002), pH (MAZZA ve BROUILLARD, 1987), ortamda bulunan SO₂ (STARR ve FRANCIS, 1968), hidrojen peroksit (SONDHEIMER ve KERTESZ, 1952, 1953; ÖZKAN ve ark., 2000, 2002), furfural ve 5-hidroksimetilfurfural gibi şekerlerin parçalanma ürünleri (DARAVINGAS ve CAIN, 1968; DEBICKI-POSPISIL ve ark., 1983) ve nihayet askorbik asit (POEI-LANGSTAN ve WROLSTAD, 1981) gibi çeşitli etkenlerce kolayca parçalanmaktadır. Meyvelerden üretilen ürünler, gerek proses aşamasında gerekse depolanma sürecinde bu faktörlerin çoğu ile karşılaşmakta ve böylece antosiyaninlerden kaynaklanan çekici renklerini kaybetmekle kalmayıp ortamda kirli kahverenk olmaktadır. Bu nedenle örneğin kan portakalından meyve suyu üretilmemekte (KIRCA ve

Çizelge 1. Bazı Meyvelerin İçerdikleri Antosiyantinler

Meyve	Antosiyantinler ¹	Kaynak
Çilekçiller		
Böğürtlen	Cy-3-glu, Cy-3-rut	Barritt and Torre 1973
Yaban Mersini	Dp-3-glu, Mv-3-glu Pt-3-glu, Pnd-3-glu, Cy-3-glu, Dp-3-gal, Mv-3-gal, Pt-3-gal,	Francis <i>et al.</i> 1966
Çilek	Pg-3-glu, Pg-3-gal Cy-3-glu	Belitz und Grosch 1992
Ahududu, kırmızı	Cy-3-sop, Cy-3-glurut, Cy-3-glu, Cy-3-rut, Pg-3-sop, Pg-3-glurut,	Withy <i>et al.</i> 1993
Üzüm		
(Cabernet Sauvignon)	Mv-3-glu, Mv-3-glu-acetat Dp-3-glu, Mv-3-glu-p-coumerate	Wulf and Nagel 1978 Baker and Timberlake 1985
Vişne	Cy-3-glurhamglu, Cy-3-rut, Cy-3-glu, Pn-3-rut	Dekazos 1970
(Var. Montmorency)		
Elma		
(Kırmızı kabuklu)	Cy-3-gal, Cy-3-glu, Cy-3-arab, Cy-3-Xyl, Cy-7-arab	Sun and Francis 1967 Timberlake and Bridle 1971
(Kırmızı etli ve Kırmızı kabuklu)	Cy-3-gal, Cy-3-glu, Cy-3-arab, Cy-3-Xyl	Mazza and Velioglu 1992
Nar	Cy-3-glu, Dp-3-glu, Cy-3,5-diglu, Dp-3,5-diglu, Pg-3-glu, Pg-3,5-diglu	Du <i>et al.</i> 1975
İncir	Cy-3-rhamglu, Cy-3,5-diglu, Cy-3-glu, Pg-3-rhamglu	Peuch <i>et al.</i> 1975
(Mission çeşidi)		

¹Antosiyantinler en fazladan başlanarak gittikçe azalış sırasına göre verilmiştir.
Kaynak: CEMEROĞLU ve ark., 2001

CEMEROĞLU, 2002) veya vişne, çilek gibi meyvelerden üretilen çeşitli ürünlerin rengi koşullara bağlı olarak kısa sürede kahverenge dönüşerek ticari değeri kaybolmaktadır.

Antosiyantinlerce zengin bir meyve olan vişnenin kendine özgü çekici rengi, antosiyantinlerden kaynaklanmaktadır. Toplam antosiyantin olarak vişne sularında 267-688 mg/L düzeyinde antosiyantin saptanmıştır (ERBAŞ ve CEMEROĞLU, 1992). Vişne suyu yüksek asit içeriği nedeniyle genellikle doğrudan içilebilir nitelikte değildir. Bu nedenle nektar tipi bir içecek elde etmek için vişne sularının doğal asitliği, mevzuatın izin verdiği düzeye kadar düşürülmek üzere sulandırılır. Sonra belli bir şeker-asit dengesi sağlamak üzere şeker ilave edilir (CEMEROĞLU ve ark., 2001). Diğer yandan vişne suyu üreticileri, doğal vişne suyunu aşırı olarak seyreltme ve bunun sonucu olarak düşmüş bulunan doğal asitliği yükseltmek için ayrıca asit ilave etme eğilimindedirler. Hatta seyreltme o dereceye ulaşmaktadır ki bu defa açılan rengi tekrar koyulaştırmak üzere daha ucuz olan siyah üzüm suyu ilavesi de uygulanmaktadır (ERBAŞ, 1981). Antosiyantinlerin yeterince stabil olmaması nedeniyle, ve ayrıca hammaddeye bağlı olarak antosiyantin miktarının değişebilmesi yüzünden, vişne nektarlarındaki antosiyantin miktarının, nektardaki meyve oranını belirlemede kullanılması olanaklı değildir. Ancak vişne nektarının rengi önemli bir kalite kriteri olduğundan rengi oluşturan antosiyantin

miktarı önemlidir. Önemli bir kalite kriteri olan renk birçok üründe, geliştirilmiş cihazlarla ölçülerek sayısal değerler halinde belirlenmesine karşın meyve suları ve meyvelerden hazırlanan nektar gibi çeşitli içeceklerde duyu analizlerle subjektif olarak belirlenmeye çalışılmaktadır.

Bu makale, ülkemizde piyasaya sunulan vişne nektarlarının renginin genellikle çok yetersiz olduğunun ve yıl boyunca değişmekte oluşunun gözlenmesi nedeniyle, bunlardaki antosiyanin miktarlarının hangi düzeyde değiştiğinin saptanması için yapılmış bir araştırmadan elde edilen analiz sonuçlarından hazırlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada materyal olarak, 2002 yılında Ankara piyasasından temin edilen farklı firmalara ait 12 adet vişne nektarı (200 mL, karton kutu) ile, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi meyve suyu işletmesinde üretilen vişne nektarı kullanılmıştır. Analizler her firmanın Nisan-Mayıs ve Eylül-Ekim 2002 olmak üzere iki farklı üretim tarihli vişne nektarlarında yürütülmüştür.

Vişne nektarı örneklerinde suda çözünür kurumadde (Brix) tayini, Abbe tipi bir refraktometre (Abbe Refractometer, No.501-DU, Tokyo, Japan) kullanılarak, pH değeri ise potansiyometrik olarak WTW marka pH-metre ile saptanmıştır (ANONYMOUS, 1987).

Toplam antosiyanin içeriği, FULEKI ve FRANCIS (1968) tarafından geliştirilmiş bulunan pH-differansiyel metoduna göre belirlenmiştir. Bu yöntem, antosiyaninlerin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunda absorbans değerlerinin ortamın pH değerlerine göre değişiminin ölçümüne dayanmaktadır. Absorbans okumaları, ThermoSpectronic Helios α model spektrofotometre (ThermoSpectronic, Cambridge, England) kullanılarak, örneklerin maksimum absorbans verdiği dalgaboylarında, damıtık suya karşı yapılmıştır. Antosiyanin miktarı, vişne suyunun baskın antosiyanini olan siyanidin 3-rutinosid cinsinden (MW = 595.2 molar absorbans, $\epsilon = 28800$) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (WROLSTAD, 1976).

$$\text{Antosiyanin, mg/L} = \frac{A}{\epsilon \cdot L} 10^3 (\text{MW}) (\text{SF})$$

Burada:

- A : Absorbans farkı (Yönteme göre pH 1.0 ve pH 4.5 değerlerinde ölçülen absorbans farkı),
- ϵ : Molar absorbans,
- L : Absorbans ölçüm küvetinin tabaka kalınlığı, cm
- MW : Molekül ağırlığı,
- SF : Seyreltme faktörü.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Vişne nektarı örneklerinin maksimum absorbans verdiği dalga boyları (λ_{max}) ile örneklere herhangi bir seyreltme uygulanmaksızın bu dalga boylarında belirlenen absorbans değerleri çizelge 2' de gösterilmiştir. Çizelge 2' de ayrıca, örneklerin briks ve pH değerleri ile antosiyanin içerikleri verilmiştir. Çizelge 2' de verilen değerlerden görüldüğü gibi vişne nektarı örneklerinde saptanmış bulunan absorbans değerleri oldukça farklılık göstermektedir. Tüm örnekler 2002 yılında piyasada satılan nektarlara ait olmakla birlikte çizelgede verilen (A) örneklerinin, 2001 yılı vişne sezonunda üretilmiş konsantrelerden, (B) örneklerinin ise 2002 yılı sezonunda üretilmiş konsantrelerden üretildiği göz önünde bulundurulmalıdır. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümündeki meyve suyu işletmesinde, Ağustos 2002' de üretilen vişne nektarı örneği (Örnek No: 13) dikkate alındığında, incelenen tüm vişne nektarı örneklerinin absorbans değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Bu ise, tüm vişne nektarlarında meyve oranının, A.Ü. Ziraat Fakültesinde mevzuata uygun olarak hazırlanmış nektarlardakinden daha az meyve unsuru içerdiği kuşkusunu doğurmaktadır. Yürütülecek diğer analizlerle bu kuşkunun incelenmesi gerekmektedir.

Vişne nektarı örneklerinin spektral özellikleri iki farklı üretim dönemine göre de oldukça farklılık göstermiştir. 1, 3, 6, 9, 10 ve 12 no' lu örneklerde görüldüğü gibi; absorbans değerleri bir önceki sezonda

üretmiş olanlara göre genel olarak daha düşüktür. Bu durum, mevzuatta belirtilen meyve oranına uyulmamış olmasıyla veya vişne nektarına işlenecek konsantrenin soğuk depolama imkanlarının yetersiz olduğu fabrikalarda oda sıcaklığında depolanması sonucunda, sıcaklığa duyarlı olan antosiyaninlerin degrade olmasıyla açıklanabilir. Nitekim vişne suyu ve konsantresinde antosiyaninlerin degradasyonunu inceleyen CEMEROĞLU ve ark. (1994), vişne konsantresinin (71° Brix) 20 ve 37°C' lerdeki yarılanma sürelerini sırasıyla 38 ve 11 gün olarak saptamışlardır. Diğer yandan 2 ve 8 no' lu örneklerin λ_{max} ve absorbans değerlerinde önemli düzeyde bir artış olduğu saptanmıştır. 5 ve 7 no' lu örneklerin spektral özelliklerinin ise üretim dönemine göre önemli bir farklılık göstermediği saptanmıştır.

Vişne nektarı örneklerinin brix değerleri 11.6-14, pH değerleri ise 2.73-3.29 arasında saptanmıştır (Çizelge 2). Bu değerler üretim dönemlerine göre önemli bir farklılık göstermemiştir. Vişne nektarı örneklerinin

Çizelge 2. Vişne Nektarı Örneklerinin Spektral Özellikleri ile Bazı Analitik Nitelikleri

Örnek No	Üretim Tarihi	λ_{max}	Absorbans	Brix	pH	Antosiyanin ^a (mg L ⁻¹)	
1	A	05.2002	512	1.922	13.2	3.09	39.14
	B	09.2002	512	1.576	13.5	3.04	24.70
2	A	05.2002	510	2.099	14.0	3.03	29.99
	B	09.2002	517	2.736	13.6	3.01	54.20
3	A	05.2002	515	2.339	13.0	3.06	47.56
	B	09.2002	508	1.422	13.0	3.12	19.74
4	A	-	-	-	-	-	-
	B	09.2002	511	0.952	13.6	3.04	14.62
5	A	05.2002	515	2.726	13.0	2.99	53.35
	B	10.2002	518	2.752	13.5	2.98	51.39
6	A	05.2002	513	2.269	12.8	3.02	43.61
	B	08.2002	505	1.265	12.8	2.99	12.69
7	A	04.2002	513	2.179	12.2	3.27	50.22
	B	10.2002	514	2.283	12.5	3.30	45.19
8	A	04.2002	515	2.137	12.4	3.02	41.90
	B	09.2002	520	3.350	12.3	2.98	79.39
9	A	04.2002	513	1.962	11.6	3.24	39.50
	B	10.2002	509	1.772	12.4	3.18	26.17
10	A	04.2002	514	1.886	13.0	2.95	35.16
	B	10.2002	517	1.317	12.3	2.78	15.17
11	A	05.2002	512	2.456	12.8	3.29	43.89
	B	-	-	-	-	-	-
12	A	05.2002	510	1.934	13.0	3.26	32.97
	B	09.2002	512	1.441	13.0	2.73	13.10
13		08.2002	517	3.273	13.0	2.99	93.34

^asiyanidin 3-rutinosid cinsinden

antosiyenin içerikleri 12.69-79.39 mg/L düzeyinde saptanmıştır. A.Ü. Ziraat Fakültesi meyve suyu işletmesinde üretilen 13 no'lu örneğin ise 93.34 mg/L düzeyinde antosiyenin içerdiği belirlenmiştir. Piyasada satışa sunulan vişne nektarlarının çoğunun antosiyenin içeriklerinin düşük düzeyde olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, ürünün uygun koşullarda depolanmadığını veya üreticilerin nektarda bulunması gereken en az meyve oranına uymadığı kuşkusunu ortaya çıkarmaktadır. Tüketicinin korunması açısından nektarlarda bulunması gereken en az meyve oranı mevzuatta belirlenmiştir. Vişne nektarları için mevzuatta meyve oranı en az % 30 (ANONYMOUS, 1998) veya en az % 35 (ANONYMOUS, 1995) olarak belirlenmiştir. Ancak "en az meyve oranının" yapılacak çeşitli analizlerin birlikte değerlendirilmesiyle duyarlı bir şekilde saptanması oldukça zordur. Vişne nektarlarında meyve oranının hesaplanmasında, K, Mg, PO₄ ve formol sayısı değerlerinden yararlanılmasına dayanan bazı hesaplamalar öngörülmektedir (ANONYMOUS, 1995). ERBAŞ (1981) vişne nektarlarındaki meyve oranının hesaplanmasında bileşime dayalı olarak 15 farklı eşitlik geliştirmiş ve bunlardan, küi, K, Mg ve malik asit içeriğini temel alan 2 eşitliğin, meyve oranını oldukça duyarlı olarak hesaplamaya elverişli olduğunu ortaya koymuştur.

Nisan-Mayıs 2002 üretim tarihli örnekler arasında 5 ve 7 no' lu örnekler en yüksek düzeyde antosiyenin içeren örnekler olarak saptanırken, Eylül-Ekim 2002 üretim tarihli örnekler arasında 8 ve 2 no' lu örneklerin en yüksek düzeyde antosiyenin içerdiği saptanmıştır. 5 ve 7 no' lu örneklerin Eylül-Ekim 2002 üretim tarihli örneklerinin antosiyenin içeriklerinin ise Nisan-Mayıs dönemine göre önemli bir değişiklik göstermediği saptanmıştır. Diğer yandan 8 ve 2 no' lu örneklerin Nisan-Mayıs üretim tarihli örneklerinin antosiyenin içerikleri, Eylül-Ekim dönemindeki yaklaşıklık yarısı düzeyindedir. Diğer örneklerde ise Eylül-Ekim üretim tarihli örneklerin antosiyenin içeriklerinin, Nisan-Mayıs dönemindekilere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum daha önce de değinildiği gibi ya nektar üretiminde minimum meyve oranına uyulmamasına veya depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak antosiyeninlerin degradasyona uğramasına bağlanmıştır. Ancak önemli olan, bu ürünleri denetlenmesi gereken kurumların bu denetimi yeterince yapmadığının ortaya çıkmış olmasıdır.

TEŞEKKÜR

Bu makalenin düzenlenmesindeki önerileri ve redaksiyondaki katkıları nedeniyle hocamız Prof. Dr. Bekir Cemeroğlu' na teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 1987. RSK-Values. Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie e.v. Bonn.
- ANONYMOUS, 1995. Türk Standardı. Vişne nektarı TS 11914.
- ANONYMOUS, 1998. Türk Gıda Kodeksi, Meyve suyu ve benzeri ürünler. Resmi Gazete. 23367: 112-117.
- CEMEROĞLU, B., VELİOĞLU, S. and IŞIK, S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. J Food Sci. 59:1216-1218.
- CEMEROĞLU, B., YEMENİCİOĞLU, A. ve ÖZKAN, M. 2001. *Meyve ve Sebzelelerin Bileşimi Soğukta Depolanmaları*, s. 328 Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 24, Ankara.
- DARAVİNGAS, G. and CAIN, R.F. 1968. Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model systems. J Food Sci. 33:138-142.
- DEBICKI-POSPISIL, J., LOVRIC, T. and TRINAJSTIC, N. 1983. Anthocyanin degradation in the presence of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. J Food Sci. 48:411-416.
- ERBAŞ, S. 1981. Vişne sularında yapılan taşışın saptanma olanakları üzerinde araştırma. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. (Doktora Tezi-Basılmamış).
- ERBAŞ, S. and CEMEROĞLU, B. 1992. The production and processing of sour cherries in Turkey. Fruit Processing 4:43-47.
- FULEKİ, T. and FRANCIS, F.J. 1968. Quantitative methods for anthocyanins 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. J Food Sci. 33:72-77.
- KIRCA, A. 2001. Kan portakalı antosiyenlerinin termal degradasyonu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. (Yüksek Lisans Tezi-Basılmamış).

- KIRCA, A. ve CEMEROĞLU, B. 2002. Degradation kinetics of anthocyanin in blood orange juice and concentrate. Food Chemistry (Basımda).
- KIRCA, A., ÖZKAN, M. and CEMEROĞLU, B. 2002. Thermal stability of black carrot anthocyanins in blond orange juice. J Food Quality. (Basımda)
- MAZZA, G. and BROUILLARD, R. 1987. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. Food Chem. 25:207-225.
- ÖZKAN, M., YEMENICIOĞLU, A., ÇITAK, B., CEMEROĞLU, B. 2000. Effect of hydrogen peroxide on sour cheery anthocyanins. J Food Qual. 23:421-428.
- ÖZKAN, M., YEMENICIOĞLU, A., ASEFI, N. and CEMEROĞLU, B. 2002. Degradation kinetics of antocyanins from sour cherry, pomegranate and strawberry juices by hydrogen peroxide. J Food Sci. 67:525-529.
- POEI-LANGSTON, M.S. and WROLSTAD, R.E. 1981. Color degradation in an ascorbic acid-anthocyanin-flavonol model system. J Food Sci. 46:1218-1222, 1326.
- SONDHEIMER, E. and KERTESZ, Z.I. 1952. The kinetics of the oxidation of strawberry anthocyanin by hydrogen peroxide. Food Res. 17:288-298.
- SONDHEIMER, E. and KERTESZ, Z.I. 1953. Participation of ascorbic acid in the destruction of anthocyanin in strawberry juice and model systems. Food Res. 18:475-479.
- STARR, M.S. and FRANCIS, F.J. 1968. Oxygen and ascorbic acid effect on the relative stability of four anthocyanin pigments in cranberry juice. Food Technol. 22:91-93.
- TSUDA, T., WATANABE, M., OHSHIMA, K., NORINOBU, S., CHOI, S-W., KAWAKISHI, S. and OSAWA, T. 1994. Antioxidative activity of the anthocyanin pigments cyanidin 3-o- β -D-glucoside and cyanidin. J. Agric. Food Chem. 42:2407-2410.
- WROLSTAD, R.E. 1976. Color and pigment analyses in fruit products. Station Bulletin 624, Agric. Exp. Stn., Oregon State University, Corvallis.