



## FARKLI OLGUNLUK AŞAMALARINDAKİ ALTIN ÇİLEĞİN (*Physalis peruviana* L.) BİLEŞİM ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Tuğca BİLENLER<sup>1,\*</sup>, İhsan KARABULUT<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gıda Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

### ÖZET

*Physalis* cinsinin meyvesi olan altın çilek, (*Physalis peruviana* L.) sağlık üzerine olumlu etkileri nedeni ile ilgi çekmektedir. Bu çalışmada altın çileğin olgunlaşmamış ve olgunlaşmış meyvelerinin bazı fiziko kimyasal özellikleri (kuru madde, pH, suda çözünür kuru madde (SÇKM)), antioksidan aktivitesi ve meyveye biyoaktivite kazandıran fotokimyasallarındaki ( $\beta$ -karoten, organik asit, şeker ve fenolik bileşiklerindeki) değişim belirlenmiştir. Olgunlaşma seviyesi arttıkça kuru madde 19.45 to 21.01'e ve SÇKM 11.99 to 14.51'e, antioksidan kapasite 3.52'den 8.07  $\mu$ mol trolox/100 g kuru ağırlık (KA)'a, toplam fenolik madde miktarı 6.27'den 19.00 mg Gallik Asit Eşdeğeri/100 g KA'a ve  $\beta$ -karoten miktarı 20.38'den 139.57 mg/kg KA değerine artmıştır. Gallik asit ham ve olgun meyvelerde başlıca fenolik bileşen olarak sırasıyla 495.00 ve 519.30 mg /kg KA düzeylerinde saptanırken, ham meyvelerde prosiyanidin B1, kafeik asit ve rutin saptanmamıştır. Sitrik asit miktarı 96.06'dan 83.69 mg/kg KA'a düşerken, malik asit miktarı 10.33'den 14.54 mg/kg KA'a yükselmiştir. Elde edilen sonuçlar incelenen özelliklerin meyvenin olgunluk düzeyinden etkilendiğini göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Altın çilek, Antioksidan, Şeker, Organik asit, Fenolik bileşikler

## DETERMINATION OF COMPOSITIONAL PROPERTIES OF GOLDEN BERRY (*Physalis peruviana* L.) AT DIFFERENT MATURITY STAGE

### ABSTRACT

Golden berry fruit (*Physalis peruviana* L.), which is belong to *Physalis* genus, has attracted attention due to its positive effects on human health. In this study, changes in some physico-chemical properties [dry matter (DM), Soluble solid content (SSC), pH], and bioactive properties antioxidant capacity,  $\beta$ -carotene, organic acids, sugars and phenolic compositions of golden berry were determined at immature and mature stages. DM content increased from 19.45 to 21.01, SSC increased from 11.99 to 14.51, total phenolic compounds increased from 6.27 to 19.00 mg gallic acid equivalent/ 100 g DM and  $\beta$ -carotene content increased from 20.38 to 139.57 mg/kg DM) increased as fruits get matured.. Gallic acid was detected as the major phenolic compound in immature and mature fruits at the level of 495.00 ve 519.30 mg/kg DM, respectively, while procyanidine B1, caffeic acid and rutin were not determined in immature fruit. Amount of citric acid were decreased from 96.06 to 83.69 mg/kg DM, while malic acid increased from 10.33 to 14.54 mg/kg DM. The results showed that the investigated attributes were affected by the maturity level.

**Keyword:** Golden berry, Antioxidant, Sugar, Organic acid, Phenolic compound

## 1. GİRİŞ

*Solanaceae* familyasından *Physalis* cinsine ait olan altın çilek (*Physalis peruviana* L.) tropik ve tropik olmayan iklimlerde yetişen ve küçük turuncu meyveleri olan çalı bitkisidir [1, 2]. Altın çilek dünyada 30.622 ha alanda 162.390 ton/yıl üretim kapasitesi olan, tek bir bitkiden yaklaşık 300 adet meyve alınabilen ticari potansiyele sahip egzotik bir meyvedir [2, 3, 4]. Güney Amerika'da kültürü yapılan bitki, Kaliforniya, Avusturalya, Yeni Zelanda, Mısır ve Avrupa gibi dünyanın farklı bölgelerinde yetiştirilmekte ve "peruvian groundcherry" ya da "Brazilian raisin" (Polonya), "uchuva" (Kolombiya), "cape gooseberry" (Güney Afrika), "uvilla" (Ekvator), "ras bhari" (Hindistan) ve "golden berry"

\*Sorumlu Yazar: [tugca.bilenler@inonu.edu.tr](mailto:tugca.bilenler@inonu.edu.tr)

Geliş: 23.10.2018 Kabul: 02.03.2019

(İngiltere), “altın çilek “(Türkiye) gibi farklı isimler ile bilinmektedir. Olumsuz çevre koşullarına, böcek, kuş ve hastalıklara karşı koruma etkisi sağlayan kağıt benzeri bir kılıf ile sarılı olan altın çilek 1-2 cm çapında, 4-10 g ağırlığında, ferahlatıcı, ekşi bir tat, hoş bir aroma ile karakterize edilmektedir [5, 6]. Olgunlaşma periyodunda klorofillerin parçalanması ve karoten (başta  $\beta$ -karoten olmak üzere) akümüasyonu nedeni ile meyvenin rengi yeşilden turuncuya dönmekte ve meyve tatlılığı artmaktadır [7, 8]. Yaklaşık %10.4-21.1 kuru madde miktarına sahip olan altın çilek, %11-19.6 toplam karbonhidrat, %0.5-3.16 toplam yağ, %0.3-1.85 protein, %0.4-4.9 lif, %0.7-1 kül, %6.4 indirgen şeker içermekle birlikte %8.9 toplam şeker, 20-43 mg/100 g C vitamini, %70 trans beta karoten olmak üzere karotenler (1.6 mg/100 g) ve önemli miktarda B vitamin kompleksi (0.1-0.18 mg/100 g tiamin, 0.8-1.7mg/100 g niasin ve 0.03-0.18 mg/100 g riboflavin), tokoferoller ( $\gamma$  ve  $\alpha$ ), K vitamini ve çeşitli mineralleri (demir, çinko ve bakır) steroidler ve laktonlar içermektedir [1, 4]. Sahip olduğu biyoaktif fitokimyasalların bir fonksiyonu olarak, altın çileğin kanser, koroner kalp hastalıkları, inflamasyon hastalıkları, yaş ile bağlantılı kas dejenerasyonları, boğaz enfeksiyonları gibi pek çok hastalığın önlenmesine ve tedavisinde rol oynadığı ve ayrıca diüretik, antiseptik, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu, göz sinirlerinin güçlenmesinde, karaciğerin korunmasında, böbreklerden albümin uzaklaştırılmasında, kan basıncının düşmesinde, bağırsakta amip ve parazitlerinin yok edilmesinde etkili olduğu bildirilmiştir [3, 9]. Oldukça dayanıklı bir meyve olan altın çilek oda sıcaklığında 3 aydan daha uzun depolanabildiği gibi daha düşük sıcaklıklarda bu sürenin 5-6 aya kadar çıktığı bildirilmiştir [5, 10]. Taze olarak, ürüne işlenerek (sos, marmelat, şurup) ya da kurutularak (kahvaltılık tahıllarda, atıştırmalık çerez olarak) tüketiminin yanı sıra garnitür olarak süsleme amaçlı kullanılmaktadır [5, 11].

Son yıllarda sağlıklı ve besin değeri yüksek gıda tüketimi konusuna ilgi artmakta ve bu bağlamda fonksiyonel gıdalar dikkat çekmektedir. Bileşimsel özelliği nedeni ile altın çilek fonksiyonel gıda olarak kabul edilmektedir [12]. İkincil bitki metabolitleri arasında karotenoidler, fenolik bileşikler, organik asitler önemli yer tutmaktadır. Meyve ve sebzelerin kendine has sarı, turuncu ve kırmızı renginden sorumlu olan karotenoidlerin, fenolik bileşiklerin ve askorbik asidin altın çilekte oldukça yüksek miktarlarda bulunduğu ve antioksidan aktivite ile doğrudan ilişkili olduğu bildirilmiştir [10].

Literatürde *Physalis* cincine ait çeşitli çalışmalar bulunmasına rağmen meyvenin bileşimsel özelliğinde olgunlaşma süreci ile başlayan değişimini konu alan çalışma bulunmamaktadır. Böylece bu çalışmada Rize/Türkiye’de yetiştirilen iki farklı olgunlaşma düzeyindeki altın çilek meyvesinin kimyasal kompozisyonunda ve biyoaktif özelliklerindeki özelliklerindeki değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

### 2.1. Kimyasallar

Aksi belirtilmedikçe çalışmada kullanılan tüm kimyasal standart ve solventler Sigma-Aldrich’ten (Steinheim, Germany) temin edilmiştir.

### 2.2. Meyve Örnekleri

Altın çileğin iki farklı olgunluk dönemine ait meyveleri mayıs - temmuz 2018 tarihleri arasında Rize (41° 1’ 31.84’’ enlem ve 40° 31’ 3.597’’ boylam)’den toplanmış, olgunlaşmamış (ham) ve olgun olacak şekilde suda çözünür kuru madde miktarları (SÇKM) temelinde sınıflandırılmıştır. Örnekler analiz edilinceye kadar kılıfları ile birlikte -18 °C’de muhafaza edilmiştir, soğuk zincirde taşınarak laboratuvara alınmıştır. Analizden hemen önce polietilen torbalardaki donmuş örnekler oda sıcaklığına çözüldürülmüş, kılıfları soyulduktan sonra Warring blender (Model HGB2WTS3, Connecticut, USA) yardımı ile püre haline getirilmiş ve yapılacak analize göre falkon tüplerine örnek tartımları yapılmıştır.

### **2.3. Kalite Özellikleri**

Altın çileğin kuru madde (KM) miktarı belirlemek için, meyveler 70°C’de vakum altında (0.07-0.08 Mpa) sabit ağırlığa ulaşmaya kadar kurutulmuştur. Başlangıç ve son ağırlık farklılığı hesaplanarak örneklerin KM miktarları belirlenmiştir. SÇKM miktarını belirlemek amacıyla püre haline getirilen örnekten elde edilen meyve suyundan birkaç damla el refraktometresine (Atago, Tokyo, Japan) damlatılmış, brix miktarı belirlenmiştir. Meyve sularının pH değeri pH metre (Thermo Fisher Scientific Inc., Germany) kullanılarak belirlenmiştir.

### **2.4. Toplam Fenolik Madde İçeriği ve Antioksidan Kapasite Testleri**

Örnek ekstraksiyonları Veberic vd [13] tarafından önerilen yöntemde bazı modifikasyonlar ile gerçekleştirilmiştir. Kısaca, örnek püreleri hidroklorik asit:metanol:su (1:80:9 oranlarında) ile üç kez ekstrakte edilmiş, elde edilen süpernatant 0.45µm membranı filtreden geçirilmiş ve toplam fenolik madde, DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) ve ABTS (2,2’-azinobis [3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonic acid] deneylerinde kullanılmıştır. Aksi belirtilmedikçe üç kez tekrar edilen deney sonuçları ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Toplam fenolik madde analizi Krayjalyte vd [14] uyguladığı Folin –Ciocalteu yönteminde bazı modifikasyonlar uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin toplam fenolik madde miktarları gallik asit standardı kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımı ile hesaplanmış ve 100 g meyve kuru ağırlığında (KA) bulunan mg gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak ifade edilmiştir.

Örnek ekstraktlarının DPPH karşı radikal süpürme aktivitesi Brand-Wiliam vd [15] tarafından kullanılan yöntemle bağlı kalınarak tespit edilmiştir. Troloks kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımı ile hesaplamalar yapılmış ve test sonucu 100 g KA da bulunan µmol trolox olarak ifade edilmiştir.

ABTS (Fluka, Steinheim, Germany) yöntemi ile antioksidan aktivite Re vd [16] önerdiği yöntem takip edilerek belirlenmiştir. Sonuçlar 100 g KA da bulunan µmol trolox olarak ifade edilmiştir.

### **2.5. HPLC Analizleri**

Analizler kolon fırını (CTO-10AS VP), degazer sistemi (DGU2A 5R), gradient pompa (LC-10AR), sıralı dedektör sistemi (DAD, SPD-M2A), refraktif indeks dedektörü (RID, 10A), veri alımı (LC solution) ve sistem kontrolü için yazılım programından oluşan Shimadzu HPLC sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm HPLC analizleri üç kez tekrar edilmiş ve sonuçlar ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

#### **2.5.1. β-karoten analizi**

β-karoten analizi Sadler vd [17] tarafından uygulanan yöntemde hafif modifikasyonlar uygulanarak yapılmıştır. Altın çilek püresi %0.1 bütülenmiş hidroksitoluen (BHT) içeren ekstraksiyon solventi (hekzan:aseton:etanol - 50:25:25 ) ile üç aşamalı olarak (renksiz pellet elde edilmeye kadar) ekstrakte edilmiş, elde edilen ekstrakt (1mL) amber renkli vialde alınmış, azot gazı ile solvent uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı 1 mL tetrahidrofuran:metanol 1:9 (%0.1 BHT içeren) solvent karışımı ile çözünmüş, 0.45 µm politetrafloroetilen (PTFE) filtreden (Lubitech, Songjiang, China) geçirilerek HPLC cihazına verilmiştir. Barba vd (2006) önerdiği koşullarda analiz gerçekleştirilmiştir. Ayırım, mobil faz olarak metanol:aseton (70:30)’nun kullanıldığı, izokratik akışta (1 mL/dk), 32°C’de ve inertsil ODS-2 (250 × 4.6mm, 5µm, GL Sciences INC., Tokyo, Japan) kolonunda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar β-karoten standardının beş farklı konsantrasyonu kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmış ve konsantrasyonlar mg/kg KA olarak verilmiştir.

### **2.5.2. Şeker ve organik asit analizi**

Örnekler ultra saf su kullanılarak ekstrakte edilmiş, 0.45 µm naylon (Lubitech, Songiang, Chiana) filtreden geçirilerek süzümüştür [18]. Hazırlanan filtrat şeker (glikoz, fruktoz ve sakaroz) ve organik asitlerin (malik, sitrik, askorbik asit) HPLC analizleri için kullanılmıştır.

Şeker analizi Sturm vd [18] tarafından uygulanan yöntemi modifiye ederek gerçekleştirilmiştir. Ayırım kolon sıcaklığının 80°C, mobil fazın ultra saf su, akış tipinin izokratik, enjeksiyon hacminin 20µL, kolon olarak Rezex RCM kolonunun (300 ×7.8; Phenomennex, Torrance, CA), dedektör olarak refraktif indeks dedektörünün kullanıldığı koşullarda yapılmıştır. Sonuçlar glikoz, fruktoz ve sakaroz standard karışımlarının beş farklı konsantrasyonu kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımı ile hesaplanmış ve konsantrasyonlar mg şeker/g KA olarak verilmiştir.

Organik asit analizi Rezex ROA kolonunun (300 ×7.8; Phenomennex, Torrance, CA) kullanıldığı Sturm vd [18] tarafından önerilen yöntemle bağlı kalınarak gerçekleştirilmiştir. HPLC sisteminin analiz için çalışma koşulları: 55 °C kolon sıcaklığı, 0.005N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mobil faz, 0.5 mL/dk akış hızıdır. DAD dedektörünün kullanıldığı sistemde malik ve sitrik asit için 210 nm, askorbik asit için 245 nm dalga boyunda çalışılmıştır. Sonuçlar malik, sitrik ve askorbik asit standard karışımlarının beş farklı konsantrasyonu kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımı ile hesaplanmış ve konsantrasyonlar mg organik asit/g KA olarak verilmiştir.

### **2.5.3. Fenolik bileşikler**

Örneklerin fenolik bileşiklerinin belirlenmesinde Kim ve Lee [19] tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Meyve püresi askorbik asit (0.1g/mL) içeren metanol:su (80:20) solvent karışımı ile üç aşamalı olarak ekstrakte edilmiş, 0.45 µm naylon (Lubitech, Songiang, Chiana) filtreden geçirilerek viallere alınmıştır.

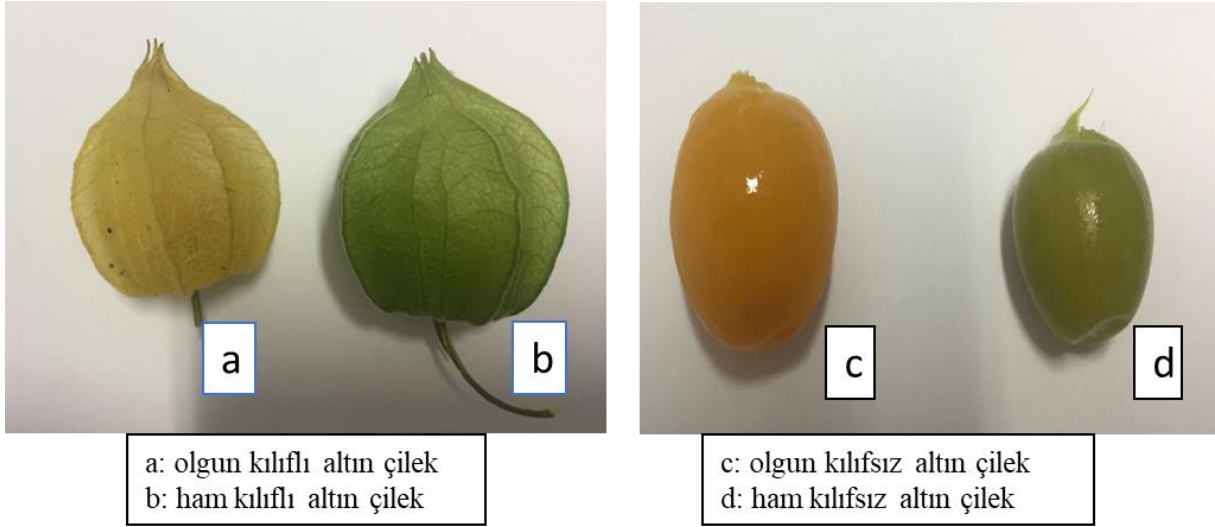
Fenolik bileşikler Campbell vd [20] tarafından uygulanan yöntemle göre belirlenmiştir. Yirmi µL örnek Inertsil ODS-3 kolonuna (250 nm x 4.6mm, 5µm: GL, Sciences INC., Tokyo, Japan) enjekte edilmiş, 1 mL/dk akış hızında, 25°C'de analiz gerçekleştirilmiştir. Gradient akışın uygulandığı sistemde A solventi % 5 fosforik asit içeren ultra saf su, B solventi ise HPLC grade metanol (%100) den oluşmaktadır. Elli beş dk analiz süresinde uygulanan solvent programı; 0. dk'da %92 A- %8B, 4.dk'da %89A-%11B, 25. dk'da %65 A, %35B, 30. dk'da %40A-%60B, 40.dk'da %40A-%60B, 45.dk'da %65A-%35B, 50.dk'da %89A-%11B ve 55.dk'da %92A-%8B'dir. Sıralı dedektör sisteminin (DAD) kullanıldığı HPLC sisteminde 280, 320 ve 360 nm dalga boyunda maksimum absorbans veren fenolik bileşikler belirlenmiştir. Sonuçlar söz konusu fenolik bileşiklerin standard karışımlarının beş farklı konsantrasyonu kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımı ile hesaplanmış ve konsantrasyonlar mg fenolik bileşik/kg KA olarak verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar arasında oldukça büyük farklılıklar saptandığından ayrıca istatistiksel değerlendirme yapılmamıştır.

## **3. SONUÇ**

### **3.1. Kalite Özellikleri**

Farklı olgunluk aşamalarında toplanan örneklerin görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Ham ve olgun örneklerin KM, SÇKM ve pH sonuçları Tablo1'de özetlenmiştir. Meyve olgunlaştıkça KM, SÇKM ve pH miktarında artış olduğu (sırası ile %19.45'den 21.01'e %11.99'dan 14.51'e; ve 4.80'den 6.03'e) belirlenmiştir.



Figür 1. Ham (b,d) ve olgun (a,c) formda toplanan kılıflı ve kılıfsız altın çilek örnekler

### 3.2. Toplam Fenolik Madde ve Antioksidan Kapasite

Altın çilek meyvesinin toplam fenolik madde miktarı meyve olgunlaştıkça önemli derecede artış göstermiştir. Ham ve olgun meyvede toplam fenolik miktarları sırası ile 6.27 ve 19.00 mg GAE/100 g kuru ağırlık (KA) olarak belirlenmiştir (Tablo 1).

Gerçekleştirilen antioksidan kapasite testlerinden ABTS testinde ham ve olgun örnekler için antioksidan aktivite sırası ile 2.83 ve 7.76  $\mu\text{mol}$  trolox/100 g KA olarak belirlenirken, DPPH testinde ise bu değer sırası ile 3.52 ve 8.07  $\mu\text{mol}$  trolox/100 g KA olarak belirlenmiştir.

**Tablo 1.** Farklı olgunluk dönemlerinde (ham ve olgun) toplanan altın çileğin kimyasal kompozisyonu, organik asit ve şeker bileşimi, antioksidan (DPPH ve ABTS) aktivitesi, toplam fenolik ve  $\beta$ -karoten miktarı

Analizler		Ham	Olgun
Kalite özellikleri	Kuru Madde (%)	19.45 $\pm$ 0.78	21.01 $\pm$ 0.95
	SÇKM (%)	11.99 $\pm$ 0.10	14.51 $\pm$ 0.32
	pH	4.80 $\pm$ 0.14	6.03 $\pm$ 0.03
Organik asit (mg/g KA)	Malik Asit	10.33 $\pm$ 0.05	14.54 $\pm$ 0.16
	Sitrik Asit	96.06 $\pm$ 0.30	83.69 $\pm$ 0.25
	Askorbik Asit	1.41 $\pm$ 0.02	1.42 $\pm$ 0.00
Şeker (mg/g KA)	Glikoz	1.05 $\pm$ 0.95	10.29 $\pm$ 0.09
	Fruktoz	0.70 $\pm$ 0.24	10.62 $\pm$ 0.74
	Sakaroz	4.29 $\pm$ 0.25	32.66 $\pm$ 0.92
	Toplam Şeker	6.04 $\pm$ 0.44	53.56 $\pm$ 1.75
Toplam Fenolik (mg GAE/100 g KA)		6.27 $\pm$ 0.16	19.00 $\pm$ 0.17
DPPH ( $\mu\text{mol}$ trolox/100 g KA)		3.52 $\pm$ 0.05	8.07 $\pm$ 0.02
ABTS ( $\mu\text{mol}$ trolox/100 g KA)		2.83 $\pm$ 0.02	7.76 $\pm$ 0.00
$\beta$ -karoten (mg/kg KA)		20.38 $\pm$ 0.37	139.57 $\pm$ 1.14

### 3.3. HPLC Analizleri

#### 3.3.1. B-karoten

Örneklerin toplam karotenoid miktarı  $\beta$ -karoten miktarı üzerinden belirlenmiştir. Ham ve olgun örneklerin karotenoid miktarları sırası ile 20.38 ve 139.57 mg/kg kuru ağırlık (KA) olarak tespit edilmiştir. Olgunlaşma periyodunda  $\beta$ -karoten konsantrasyonunun 6.84 kat arttığı görülmektedir (Tablo 1).

#### 3.3.2. Şeker ve organik asit

Altın çilekte glikoz, fruktoz ve sakaroz olmak üzere başlıca 3 şeker belirlenmiş, olgunlaşma aşaması ilerledikçe (yeşilden turuncuya), miktarların önemli düzeyde artış gösterdiği; glikoz, fruktoz ve sakaroz için sırası ile 1.05'den 10.29 mg/g kuru ağırlığa (KA), 0.70'den 10.62 mg/g KA'a ve 4.29'den 32.66 mg/g KA'a olduğu belirlenmiştir. Ham ve olgun örneklerde baskın şeker çeşidinin sakaroz olduğu, glikozun ve fruktozun ise yaklaşık 1:1 oranında yer aldığı Tablo 1'de görülmektedir. Çalışmamızda meyvelerin toplam şeker miktarındaki değişim ise ham ve olgun örnek için sırası ile 6.04 ve 53.56 mg/g KA olarak belirlenmiştir.

Altın çileğin organik asit bileşimindeki değişim malik, sitrik ve askorbik asit miktarları üzerinden takip edilmiştir. Malik asit miktarının olgunlaşma süreci ilerledikçe arttığı (10.33'ten 14.54 mg/g KA'a), sitrik asit miktarının azaldığı (96.06'dan 83.69 mg/g KA'a) ve askorbik asit miktarının ise değişmediği (1.41 ile 1.42 mg/g KA düzeyinde olduğu) belirlenmiştir. Ham ve olgun meyvede sitrik asidin malik aside göre sırası ile 9.3 ve 5.8 kat, askorbik asitten 68.12 ve 58.93 kat daha yüksek konsantrasyonda bulunduğu belirlenmiştir.

**Tablo 2.** Farklı olgunluk dönemlerinde (ham ve olgun) toplanan altın çileğin 280, 320 ve 360 nm'de belirlenen fenolik bileşimleri (mg/kg KA)

Dalga Boyu	Fenolik Bileşikler	Ham	Olgun
280 nm	Gallik asit	495.00±0.40	519.30±0.00
	Prosiyanidin B1	-*	63.37±2.70
	Epigallokateşin	186.33±16.02	233.72±13.00
	Kateşin	51.72±9.09	70.80±3.24
	Prosiyanidin B2	0.89±0.03	34.00±0.93
	Epikateşin	83.58±0.88	94.40±0.05
320 nm	Neoklorojenik Asit	1.13±0.46	3.89±1.20
	Klorojenik Asit	7.00±0.08	4.94±0.01
	Kafeik Asit	-	8.29±0.02
	Para- Kumarik Asit	7.93±0.08	4.21±0.15
	Ferulik ait	24.51±0.24	20.99±0.03
360 nm	Rutin hidrat	-	2.51±0.05
	Kuersetin 3-glukozit	1.04±0.01	10.16±0.37
	Kaemferol 3-glukozit	14.41±0.26	41.16±0.74

\*.:tespit edilmedi

### **3.3.3. Fenolik bileşikler**

Ham ve olgun altın çilek örneklerindeki fenolik bileşikler DAD dedektörünün kullanıldığı HPLC ile analiz edilmiştir. Tablo 2.'de verildiği gibi fenolik bileşikler absorbans verdiği balga boyuna bağlı olarak üç grupta toplanmıştır: 280 nm dalga boyunda (1.grup) gallik asit, prosiyanidin B1 ve B2, epigallokateşin, kateşin ve kateşin; 320 nm dalga boyunda (2.grup) neoklorojenik asit, klorojenik asit, kafeik asit,  $\rho$ -kumarik asit ve ferulik asit; 360 nm dalga boyunda (3. grup) ise rutin hidrat, quersetin 3-glikozit ve keamferol 3-glikozittir. Olgunlaşma sürecinde ham örnekte olgun örneğe geçişte Prosiyanidin B1 (0.00'dan  $63.37 \pm 2.70$  mg/kg kuru ağırlığa (KA)), kafeik asit (0.00'dan  $8.29 \pm 0.02$  mg/kg KA'a) ve rutin (0.00'dan  $2.51 \pm 0.00$  mg/kg KA'a) ham örnekte bulunmuyorken olgun örnekte olduğu belirlenmiştir. Klorojenik ( $7.00 \pm 0.08$ 'den  $4.94 \pm 0.00$  mg/kg KA'e),  $\rho$ -kumarik asidin  $7.93 \pm 0.08$ 'den  $4.21 \pm 0.19$  mg/kg KA'a) ve ferulik asidin ( $24.51 \pm 0.24$ 'den  $20.99 \pm 0.03$  mg/kg KA'a) bu süreçte azalma eğiliminde olduğu gözlemlenirken, quersetin 3-glikozit (9.76 kat), keamferol 3-glikozit (2.85 kat), neoklorojenik asit (3.44 kat) başta olmak üzere bazı fenolik bileşiklerin artma eğiliminde olduğu öne çıkan sonuçlar arasındadır. Ham ve olgun örneklerde tespit edilen fenolik bileşikler arasında majör bileşikler 1. grupta gallik asit (sırası ile  $495.00 \pm 0.40$  ve  $519.30 \pm 0.00$  mg/kg KA), 2. grupta ferulik asit (sırası ile  $24.51 \pm 0.24$  ve  $20.99 \pm 0.03$  mg/kg KA) ve 3. grupta için keamferol 3-glikozittir ( $14.41 \pm 0.26$  ve  $41.16 \pm 0.74$  mg/kg KA).

## **4. TARTIŞMA ve SONUÇ**

Bu çalışmada iki farklı olgunluk döneminde hasat edilen altın çilek meyvesinin kimyasal özellikleri, antioksidan aktivitesi ve  $\beta$ -karoten, organik asit, şeker ve fenolik bileşiklerinden oluşan bazı fotokimyasallarındaki değişim belirlenmiştir.

Altın çilek meyvesinin olgunlaşma süreci ile başlayan biyokimyasal değişimlerin KM, SÇKM ve pH değerlerinde farklılığa neden olduğu düşünülmektedir. Gutierrez vd [8] dört farklı olgunluk seviyesinde altın çileklerdeki SÇKM miktarlarının değişiminin ham ve yarı olgun örnekler için %10-14 aralığında olgun ve aşırı olgun örnekler için %13-16 aralığında olduğunu bildirmiştir. Diğer bazı çalışmalarda meyvenin SÇKM miktarın %14.17 ve 16.40, KM miktarı ise %17.74-21.10 seviyelerinde saptanmıştır [4, 6, 21]. Olgunlaşma süreci ile altın çileğin pH değerinin artma eğiliminde olması Voldenegro vd [7] tarafından tespit edilen bulgu ile benzer olup, pH değerinin 3.39-6.08 aralığında değişiklik gösterdiği belirlenmiştir [7].

Ham ve olgun örneklerde olgunlaşma dönemi ilerledikçe toplam fenolik madde bileşiminde tespit edilen artma eğiliminin literatür ile uyumlu gözlemlenmiştir [7, 22]. Literatürde altın çilek meyvesinin toplam fenolik madde miktarının 2.5- 934.9 mg GA/100 g taze meyve aralığında olduğu bildirilmiş olup, yetiştirme koşulları, meyvenin türü ve cinsinin bu geniş dağılımda etkisi olduğu vurgulanmıştır [22, 23, 24].

Meyvelerin antioksidan aktiviteleri olgunluk aşaması ve yetiştirilme koşulları ile doğrudan bağlantılıdır [25]. ABTS ve DPPH testleri ile tespit edilen antioksidan kapasite testlerinde olgun örneklerin daha yüksek aktivite sergilediği belirlenmiştir. Olgunlaşma periyodu ilerledikçe antioksidan kapasitenin artma eğiliminde olduğu yapılan diğer çalışmalarda da bildirilmiştir [7, 22]. Antioksidan aktivitenin fenolik bileşikler, flavonoidlerden ve askorbik asitten kaynaklandığını bildirmiştir [26,27]. Meyvelerin toplam biyoaktif bileşen miktarları olgunlaşma dönemine doğrudan bağlı olarak değişim göstermektedir [28]. Olgunlaşma periyodu ilerledikçe söz konusu sekonder metabolitlerin miktarı arttığı göz önüne alınırsa, antioksidan kapasitedeki artışın bu artış ile pozitif kolerasyon içinde olduğu ifade edilebilir. Wang ve Lin (2000) farklı meyvelerin antioksidan aktivitelerinin olgunlaşma dönemi ilerledikçe arttığını saptamış bu değişimin toplam fenolik madde ve antosiyanin miktarındaki artıştan kaynaklandığını bildirmiştir [29]. Altın çileğin tür, yetiştirme şekli, büyüme koşulları ve olgunlaşma aşamasına bağlı olarak gelişen antioksidan kapasitesinin ABTS için 0.72-5.30 mmol trolox/100 g aralığında; DPPH için 0.903-8.20 g askorbik asit/kg taze meyve aralığında değiştiği bildirilmiştir [7, 23, 27].

Çalışmamızda  $\beta$ -karoten miktarı olgunlaşma periyodu ile birlikte artma eğilimi göstermiş, olgun örneğin  $\beta$ -karoten içeriği ham örneğine kıyasla 6.84 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Etbach vd [1] altın çileğin olgunlaşma aşamasında  $\beta$ -karoten miktarının 27.22'den 204.50  $\mu\text{g/g}$  KA'a (7.51 kat) arttığını bildirmiştir. Pek çok araştırmacı tarafından altın çileğin olgunlaşma aşamasında gözlemlenen renk gelişimi (yeşilden turuncuya) ile uyumlu olarak  $\beta$ -karoten miktarının da arttığı bildirilmiştir [1, 22, 26]. Meyvelerin olgunlaşma aşamasında güneşe maruz kalmalarına bağlı olarak karotenoid içeriklerinin önemli ölçüde artış gösterdiği rapor edilmiştir [27]. Altın çileğin  $\beta$ -karoten içeriğinin oldukça geniş bir aralıkta olduğu (0.2-1074.7 mg  $\beta$ -karoten/100 g taze meyve) görülmektedir. Söz konusu miktar aralığı bitkinin türü, yetiştirme, iklim koşulları ve olgunluk düzeyinin yanı sıra analiz amacıyla yapılan ekstraksiyon ve analiz yöntem farklılığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca  $\beta$ -karotenin ışık, sıcaklık ve oksijen hassasiyeti de göz önüne alındığında kayıp yaşanmadan analizin gerçekleştirilmesi, kritik nokta olarak önem arz etmektedir [24, 26].

Glikoz, fruktoz ve sakaroz miktarları üzerinden takip edilen şeker analizinde her üç şeker miktarının da olgunlaşma ile artış gösterdiği tespit edilmiştir. Meyvelerin şeker bileşimlerinin olgunlaşma ile değişimini inceleyen çalışmalarda yapıdaki şeker akümülyasyonunun olgunlaşma dönemi ilerledikçe artma eğiliminde olduğu, sürecin enzim aktivite ve meyvenin güneş ışığına erişimi ile yönetildiği bildirilmiştir [30, 31]. Fischer ve Ebert (2007) altın çilekte sakaroz miktarının 2-4 g/100 g taze meyve (tm), glikoz ve fruktoz miktarının sırası ile 0.6-1.4 ve 0.3-1.4 g/100 g tm aralığında olduğu bildirilmiştir [32]. Bulguların literatür verileri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [4, 6, 10]. Kozłowski (1992) meyvelerin olgunluk seviyesi, canlılığının yanı sıra gelişiminin karakteristik bir özelliği olarak karbonhidrat miktarında artış görülmesinin beklenen bir durum olduğuna dikkat çekmiştir [33].

Altın çileğin olgunlaşma süreci ile organik asit miktarındaki değişim malik, sitrik ve askorbik asit için farklı değişim sergilemiştir. Majör organik asit sitrik asit olarak tespit edilmiştir. Fischer vd [32] altın çilekte sitrik asit konsantrasyon farkının sırası ile malik asit için 4.3-9.16 kat, askorbik asit için 47.40-74.31 kat daha yüksek olarak bildirilmiştir. Çalışmamızda olgunlaşma periyodunda meyvelerin askorbik asit miktarlarında önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Benzer durum Valdenegro vd (2011) ve Fischer vd (2000) tarafından da tespit edilmiş olup, olgunlaşmada askorbik asit gelişimi üzerine etkili faktörün güneş ışığı olduğu ve meyveyi saran kâğıt benzeri kılıfın güneş ışığının meyveye ulaşmasını engellediği, dolayısı ile askorbik asit içeriği üzerinde güneş ışınlarının etkisinin olmadığını iddia ederek açıklamıştır [7,34]. Meyvelerin olgunlaşma aşamalarında, titre edilebilir asitlerin akümülyasyonu sonucunda organik asit profilinde artma; söz konusu süreçte solunumun artması sonucunda artan sıcaklık etkisi ile gerçekleşecek parçalanma reaksiyonları nedeni ile organik asit profilinde azalma görülmektedir [34]. Bulgularımızda tespit ettiğimiz malik asit miktarında artış ve sitrik asit miktarındaki azalma literatürde yer alan açıklamalarla paralel yöndedir.

Çalışmada incelenen fenolik bileşikler altın çilek ile yapılan çalışmalarda rapor edilen fenolik bileşik grubundan seçilmiştir [7, 26, 27]. Fenolik bileşiklerin biyosentez ve akümülyasyonu gelişim ve farklılaşma süreçlerinde büyük ölçüde endojen faktörler tarafından kontrol edilmesine rağmen, hasat öncesi çevresel etmenler ya da hasat aşamasında olgunlaşma derecesi gibi bazı ekzojen faktörler tarafından da yönetilebilmektedir [25]. Olgunlaşma dönemi ilerledikçe meyvelerin güneş ışığına maruz kalma süreleri artmakta ve başta fenolik bileşiklerin sentezinde görev alan enzimler olmak üzere çeşitli enzimlerin aktivite artması yapıda biyoaktif bileşen akümülyasyonu ile sonuçlanmaktadır [30]. Çalışma bulgularımız ile uyumlu olarak; gallik asidin baskın fenolik bileşik olduğu; rutin miktarının 1.7-6.7 mg/kg; kuersetin 3-glikozitin 0.1-10.9 mg/kg; kateşinin 0.38-487 mg/100 g aralığında yer aldığı ve kateşin miktarının epikateşin miktarından daha düşük olduğu (çalışmamızda sırası ile 70.80-94.40 mg/kg KA, literatürde 1.6 ve 2.3 mg/100 g taze meyve) rapor edilmiştir [26, 27].

Fenolik bileşikler meyvenin duyu kalitesi üzerinde (renk, acı ve buruk tat, aroma) önemli roller üstlenmişlerdir. Olgunlaşma süresi ilerledikçe, başta patojenler olmak üzere çeşitli dış tehditlere karşı hücre duvarını güçlendirmek amacı ile bazı fenolik bileşikler ( $p$ -kumarik ve ferulik asit) bitki hücre



duvarına bağlanmaya başlamaktadır. Ayrıca olgunlaşma dönemi ile bitki, öncelikli metabolik reaksiyonlarını devam ettirirken bir takım bileşikler parçalanmaktadır. Bu durum fenolik bileşiklerin sentezinde kullanılan materyallerin eksikliği ile sonuçlanmakta ve dolayısı ile bazı fenolik bileşik miktarlarında azalma görülmektedir. Fenolik bileşiklerin artma ya da azalma yönündeki sergileyecekleri birbirine zıt gelişim durumu, bitkinin türü, tarımsal yönetim ve/veya çevresel koşullardaki farklılık (UV ışınları), hastalık durumu, olgunlaşma aşaması gibi stres faktörlerine bağlı olarak şekillenmektedir [7, 22, 35, 36]. Çalışmamızda tespit edilen fenolik bileşiklerin farklı gelişim süreçleri bu bilgiler ışığında açıklanabilmektedir.

Sonuç olarak, organik asitlerden sitrik asit miktarı hariç olmak üzere incelenen diğer tüm bileşenlerin miktarı olgunluk artışı ile orantılı bir şekilde değişim göstermiştir. Olgun düzeydeki altın çilek meyvesi fenolik madde başta olmak üzere oldukça yüksek düzeylerde biyoaktif madde içermektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Etzbach L, Pfeiffer A, Fabian Weber F, Schieber A. Characterization of carotenoid profiles in golden berry (*Physalis peruviana* L.) fruits at various ripening stages and in different plant tissues by HPLC-DAD APCI-MS. Food Chemistry 2018; 24: 508-517.
- [2] Celikli FB, Akkelle P, Onus AN. *In vitro* salinity evaluation studies in golden berry (*Physalis peruviana* L.). Biotechnology Journal International 2017; 20: 1-8.
- [3] Ramadan MF, Morsel JT. Oil extractability from enzymatically treated golden berry (*Physalis peruviana* L.) pomace: range of operational variables. International Journal of Food Science+Technology 2009; 44: 435-444.
- [4] Ramadan MF. Bioactive phytochemicals, nutritional value and functional properties of cape gooseberry (*Physalis peruviana*): An overview. Food Research International 2011; 44: 1830-1836.
- [5] Nawirska-Olszan'ska A, Stepien B, Biesiada A, Kolniak-Ostek J, Oziembłowski M. Rheological, chemical and physical characteristics of golden berry (*Physalis peruviana* L.) after convective and microwave drying. Foods 2017; 6: 6-11.
- [6] Yıldız G, İzli N, Ünal H, Uylaşer V. Physical and chemical characteristics of golden berry (*Physalis peruviana* L.). Journal of Food Science+Technology 2015; 52: 2320-2327.
- [7] Valdenegro M, Fuentes L, Herrera R, Moya-Leon MA. Changes in antioxidant capacity during development and ripening of golden berry (*Physalis peruviana* L.) fruit and in response to 1-methylcyclopropene treatment. Postharvest Biology and Technology 2012; 67: 110-117.
- [8] Gutierrez MS, Trincherro GD, Cerri AM, Vilella F, Sozzi O. Different response of golden berry fruit treated at four maturity stages with the ethylene antagonist 1-methylcyclopropene. Postharvest Biology and Technology 2007; 48: 199-205.
- [9] Sözgen BK, Tütem E, Özer N, Apak R. Spectrophotometric and chromatographic assessment of contributions of carotenoids and chlorophylls to the total antioxidant capacities of plant foods. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2013; 61:11371-11381.
- [10] Ramadan MF, Moersel JG. Impact of enzymatic treatment on chemical composition, physicochemical properties and radical scavenging activity of golden berry (*Physalis peruviana* L.) juice. Journal of the Food and Agriculture 2007; 87: 452-460.

- [11] Puente LA, Pinto-Muñoz CA, Castro ES, Cortés M. *Physalis peruviana* Linnaeus, the multiple properties of a highly functional fruit: a review. *Food Research International* 2011; 44: 1733–1740.
- [12] Muñoz NC, Floriano L, de Souza MP, Bandeira NMG, Osmar D, Prestes OD, Zanella R. Determination of pesticide residues in golden berry (*Physalis peruviana* L.) by modified QuEChERS method and Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Quadrupole Mass Spectrometry. *Food Analytical Methods* 2017; 10: 320–329.
- [13] Veberic R, Jakopic J, Stampar F, Schmitzer V. European elderberry (*Sambucus nigra* L.) rich in sugar, organic acids, anthocyanins and selected polyphenols. *Food Chemistry* 2009; 114: 511-515.
- [14] Krayjalyte V, Venskutonis PR, Pukalskas A, Česonienė & Daubaras T. Antioxidant properties and polyphenolic compositions of fruits from different European cran berry bush (*Viburnum opulus* L.) genotypes. *Food Chemistry* 2013; 141: 3695-3702.
- [15] Brand-William W, Cuvelier ME, Berset C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Science and Technology* 2005; 28:25-30.
- [16] Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolonization assay. *Free Radical Biology and Medicine* 1999; 26: 1231-1237.
- [17] Sadler G, Davis J, Dezman D. Rapid extraction of lycopene and  $\beta$ -carotene from reconstituted tomato paste and pink grapefruit homogenates. *Journal of Food Science* 1990; 55: 1460-1461.
- [18] Sturm K, Koron D, Stamper F. The composition of fruit of different strawberry varieties depending on maturity stage. *Food Chemistry* 2003; 83: 417-422.
- [19] Kim DO, Lee CY. Extraction and isolation of polyphenolics. In *current protocols in food analytical chemistry*, Wrolstad, R.E.Ed; John Willey and Sons: New York, 2002. pp. 11-12.
- [20] Chambell OE, Padilla-Zakour OI. Characterization and the effect of maturity at harvest on the phenolic and carotenoid content of northeast USA apricot (*Prunus armeniaca*) varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2013; 61: 12700-12710.
- [21] Sharoba AM, Ramadan MF. Rheological behavior and physicochemical characteristics of golden berry (*Physalis peruviana*) juice as affected by enzymatic treatment. *Journal of Food Processing and Preservations* 2011; 35: 201-209.
- [22] Bravo K, Sepulveda-Ortega S, Lara-Guzman O, Navas-Arboleda AA, Osorio E. Influence of cultivar and ripening time on bioactive compounds and antioxidant properties in cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.). *Journal of Science Food Agriculture* 2015; 95: 1562-1569.
- [23] Rop O, Micek J, Jurikova T, Valsikova M. Bioactive content and antioxidant capacity of cape gooseberry fruit. *Central European Journal of Biology* 2012; 7: 872-879.
- [24] Torres-Ossandóna MJ, Vega-Gálvez A, López J, Stuckena K, Romerod J, Di Scala K. Effects of high hydrostatic pressure processing and supercritical fluid extraction on bioactive compounds and antioxidant capacity of cape gooseberry pulp (*Physalis peruviana* L.). *The Journal of Supercritical Fluids* 2018; 138: 215-220.

- [25] Mphahlele RR, Stander MA, Fawole OA, Opara UL. Effect of fruit maturity and growing location on the postharvest contents of flavonoids, phenolic acids, vitamin C and antioxidant activity of pomegranate juice (cv. Wonderful). *Scientia Horticulturae*, 2014; 179: 36-45.
- [26] Olivares-Tenorio AL, Dekke M, Verkerk R. Health-promoting compounds in cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.): Review from a supply chain perspective. *Trends in Food Science Technology* 2016; 57: 83-92.
- [27] Olivares-Tenorio ML, Vereck R, Bookel MAJS, Dekker M. Thermal stability of phytochemicals, HMF and antioxidant activity in cape gooseberry (*Physalis Peruviana* L.). *Journal of Functional Foods* 2017; 32: 46-57.
- [28] Dragovic-uzelac V, Levaj B, Mrkic V, Bursac D, Boras M. The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region. *Food Chemistry* 2007; 102: 966–975.
- [29] Wang S, and Lin HS. Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 2000; 48:140-146.
- [30] Dokoozlian NK, Kliwer WM. Influence of light on grape berry growth and composition varies during fruit development, *Journal of American Society Science* 1996; 121: 869-874.
- [31] Kliwer WM. Influence of temperature, solar radiation and nitrogen on coloration and composition of Emperor grapes, *American Journal of Enology Viticulture* 1977; 28: 96:103.
- [32] Fischer G, Ebert G. Production seeds and carbohydrate contents of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) fruits grown at two contrasting Colombian altitudes. *Journal of Applied Botany and Food Quality* 2007; 81: 29-35.
- [33] Kozłowski TT. Carbohydrate sources and sinks in woody plants. *The Botanical Review* 1992; 58: 107-185.
- [34] Fischer G, Ebert G, Lüdders P. Provitamin A carotenoids, organic acids and ascorbic acid content of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) ecotypes grown at two tropical altitudes. *Production 2.Conferance Tropical Fruits* 2000; 531: 263-267.
- [35] Çağlar MY, Demirci M. Üzümsü meyvelerde bulunan fenolik bileşikler ve beslenmedeki önemi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2017; 7: 18-26.
- [36] Vega-Galves A, Lopez J, Torres-Ossandon AJ, Jose Galatto M, Puente-Diaz L, Quispe-Fuentes I, Di Scala K. High hydrostatic pressure effect on chemical composition, color, phenolic acid and antioxidant capacity of cape gooseberry pulp (*Physalis peruviana* L.). *LWT-Food Science and Technology* 2014; 58: 519-526.