

Kızılcık Nektarlarında Renk Değişimleri Üzerine Işık, Depolama Sıcaklığı ve Süresinin Etkileri

Gıda Yük. Müh. Ümran UYGUN — Prof. Dr. Jale ACAR

Hacettepe Üniversitesi Müh. Fak. Gıda Müh. Böl. Beytepe - ANKARA

ÖZET

Bu çalışmada, laboratuvar koşullarında üretilen kıızılcık nektarlarında renk değişimleri ve antosiyanin kaybına ışık, depolama sıcaklığı ve süresinin etkileri araştırılmıştır.

Örneklerde zaman, sıcaklık, ışık ile zaman x sıcaklık ve zaman x ışık etkileşimleri incelenmiştir. Denemelerin tümünde ışık ve zaman x ışık etkileşimi önemsiz bulunurken, sıcaklık ve zaman x sıcaklık etkileşimi önemli ($P < 0,05$) bulunmuştur.

ABSTRACT

The Effects of Light, Storage Temperature and Period on the Discoloration of Cornelian Cherry Nectars.

In this study, the effects of light, storage temperature and period on the discoloration and the loss of anthocyanin in cornelian cherry nectars produced at laboratory scale have been investigated.

The effective factors such as time, temperature and light as well as time x temperature and time x light interactions have been studied. It was determined that light and time x light interaction had no significant effect ($P < 0,05$), whereas the effect of temperature and time x temperature interaction were found to be important ($P < 0,05$) for all of the samples.

GİRİŞ

Kızılcık (*Cornus mas L.*) yurdumuzun hemen her yöresinde, özellikle Ege ve Akdeniz Bölgelerinin dağlık kesimleriyle, Bolu, Kastamonu ve Çorum çevrelerinde doğal olarak yetişen kültüre alınmamış bir meyvedir. Daha çok taze tüketildiği, ancak bir kısmının nektara ve marmelata işlendiği bilinmektedir. Meyve suyu fabrikalarımız, bir yandan ürün çeşitlerini arttırmak, diğer taraftan kampanya boşluğuna rastlayan süreyi değerlendirmek amacıyla kızıl-

cık işlemeye yönelmişlerdir (CEMEROĞLU ve ERBAŞ, 1980). Ancak kıızılcık nektarlarında, depolama sırasında renkte meydana gelen bozulmalar nedeniyle, son yıllarda üretim tümüyle durmuştur.

Kızılcığa ve daha birçok bitkiye kıızılcıktan mora değişen rengini veren kıızılcık renk maddeleri, antosiyaninler olarak bilinmektedir. Antosiyanin terimi, ilk kez 1835'de çiçeklerde mavi renk maddelerini belirleyen Marquart tarafından kullanılmıştır (JACKMAN ve ark., 1987 b).

Antosiyaninler, genellikle suda çözünebi- len polifenolik maddelerdir ve tümü flavilyum kasyonu türevidir. Bir antosiyanin renk maddesi bir ya da daha fazla şekerle esterleşmiş aglikondan (antosiyanidin) oluşmuştur (FRANCIS, 1985).

Bugüne dek yapılan çalışmalara göre, yirmi tane antosiyanidin bilinmekle birlikte, bunlardan yalnızca altı tanesi gıdalarda önemli rol oynamaktadır. Bunlar pelargonidin, siyanidin, delfinidin, peonidin, petunidin ve malvidin'dir.

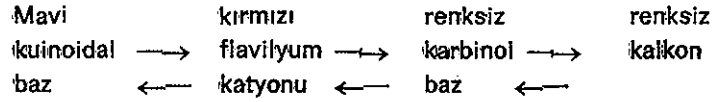
Gıdalarda, antosiyanidinler çoğunlukla serbest halde bulunamazlar. Şekerlerle (glukoz, ramnoz, galaktoz, ksiloz ve arabinoz) esterleşmiş olmalarından başka, moleküle üçüncü bir bileşenin eklendiği açillenmiş durumda da olabilirler. Şeker molekülü p-kumarik, ferulik, kafeik, malonik, vanilik veya asetik asit moleküllerinden bir ya da bir kaçıyla açillenmiş olabilir (FRANCIS, 1985).

Antosiyaninlerin gıda maddeleri gibi karmaşık sistemlerde kararlı davranmamaları önemli bir sorundur ve oluşabilecek birkaç mekanizmadan biriyle önce renksiz sonra da çözünmeyen kahverengi bileşikler oluştururlar. Yapısında yer alan oksonyum iyonu, antosiyaninlerin askorbik asit, kükürt dioksit, çeşitli metal iyonları, hidrojen peroksit ve hatta su ile kolayca bağlanmalarına neden olur. Okson-

yum iyonunun varlığı aynı zamanda antosiyaninlerin karakteristik amfoterik özelliğini de verir ve bunun sonucu olarak pH indikatörü gibi davranabilirler. pH 3,0'un altında koyu kırmızı, pH 4-5 aralığında renksiz, daha yüksek pH'larda mavi-mor renk alırlar (JACKMAN ve ark., 1987 a).

Antosiyanin kaybı yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısı işlem sonunda da ortaya çıkabilir. pH değeri yüksek antosiyanin çözeltileri yüksek sıcaklıklarda tutulur ya da uzun süre depolanırlarsa antosiyaninlerin kalkon yapısının oluşumu artar ve renk maviden sarıya kayar (JACKMAN ve ark., 1987 a).

Antosiyaninlerin termal bozulmasında, iki mekanizma önerilmektedir. ADAMS (1973)'a göre, termal bozulma glikozidik hidroliz sonucu açığa çıkmaktadır. Bunun kanıtı olarak da, serbest şekerlerin oluşum oranının, kırmızı rengin kaybolma oranına eşit olması gösteril-



Antosiyanin formları arasındaki dengeleme reaksiyonları yukarıda görüldüğü gibi soldan sağa doğru endotermik eğilimlidir. Denge, sıcaklık arttıkça kalkon formuna doğru kayar. Flavilyum katyonuna geri dönüşü göreceli çok yavaş olur.

Kalkon yapı iyonize formunda açık sarı renklidir, ancak bu yapı kararlı değildir. pH'ya bağlı olarak zamanla kaybolma eğilimindedir (JACKMAN ve ark., 1987 a).

Birçok araştırmacı antosiyaninlerin termal bozulmasının kinetiği üzerinde yaptıkları çalışmalar da, bozulmanın birinci dereceden hız ifadesine uyduğunu açıklamışlardır (DARAVINGAS ve CAN, 1968; TANCHEV, 1973).

DEBICKI-POSPISIL ve ark (1983), hidroki-metilfurfural ve furfural varlığında, antosiyanin hızlanan yıkımının direkt sıcaklığa bağlı olduğunu, bu etkinin meyve suyunda oksijenli ortamda önemli olduğunu, azotlu ortamdan yıkılma hızının azaldığını belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, ülkemizde yetişen ve meyve suyu endüstrisinde kullanılabilen kızılçık

mektedir. Bu mekanizmaya göre, antosiyanin yapısından hidrolizle, önce glikoz grubu ayrılmakta ve kararsız yapıdaki antosiyanidin α -diketona dönüşmektedir (FRANCIS, 1977).

MARKAKIS ve ark (1973)'na göre ise, glikozidik hidrolizden önce karbinol yapı açılıp renksiz kalkon yapıya dönüşmekte daha sonra kumarin bileşikleri oluşmaktadır. Ancak, HRAZDINA (1971), antosiyanidin 3,5-diglikozitlerin bozulma ürünü olarak kumarin bileşiklerini oluşturduğunu, buna karşın 3 glikozitlerin kumarin bileşiği oluşturmadığını göstermiştir (JACKMAN ve ark., 1987a'dan alınmıştır).

BROUILLARD ve DELAPORTE (1977)'ın su lu asidik ortamda antosiyaninin dört farklı yapısının dengede olduğunu göstermesinden sonra, MARKAKIS (1982) kalkon ve flavilyum yapıları arasındaki dengeleme süresinin önemli olduğunu vurgulamıştır (JACKMAN ve ark., 1987a'dan alınmıştır).

meyvesinden hazırlanan nektarlarda, renk açılmasına ve antosiyanin kaybına neden olabilen bazı faktörlerden ışık, depolama sıcaklığı ve süresinin etkileri incelenmiştir.

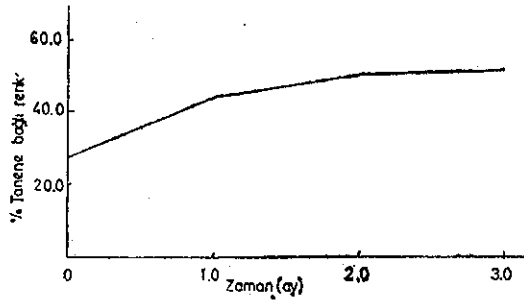
MATERYAL VE YÖNTEM

Piyasadan sağlanan 1987 ürünü aşılı kızılçık meyveleri laboratuvar koşullarında nektara işlenmiştir. Nektar örnekleri, açık ve koyu renkli şişelere yaklaşık 200 ml doldurulup taç kapak ile kapatıldıktan sonra 85°C'de 20 dak. süreyle pastörize edilmiş, oda sıcaklığı (18,7 ± 2,1°C) ve buzdolabı sıcaklığında (+ 4,2 ± 0,5°C) üç ay süreyle depolanmıştır. Analizler sıfırıncı gün ve her ayın sonunda tekrarlanmıştır. Toplam antosiyanin tayininde FULEKI ve FRANCIS (1968) tarafından geliştirilen differansiyel pH yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca polimerize olmuş antosiyaninlerin ürünün rengine katkısını belirlemek için, WROLSTAD (1976)'ın önerdiği yöntemle tanene bağlı rengin yüzdesi hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara çok yönlü varyans analizi uygulanmış ve önem kontrolü

($P < 0,05$) yapılmıştır. Zaman, sıcaklık, zaman x sıcaklık etkileşimlerinin antosiyaninler üzerine etkisi önemli bulunurken, ışık ve zaman x ışık etkileşimlerinin etkisi önemsiz bulunmuştur.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Örneklerde, polimerik antosiyaninlerin ürünün rengine katkısını belirlemek için saptanan, polimerik renk yüzdesi ya da tanene bağlı rengin yüzdesi zamanla artış göstermiştir (Şekil 1).

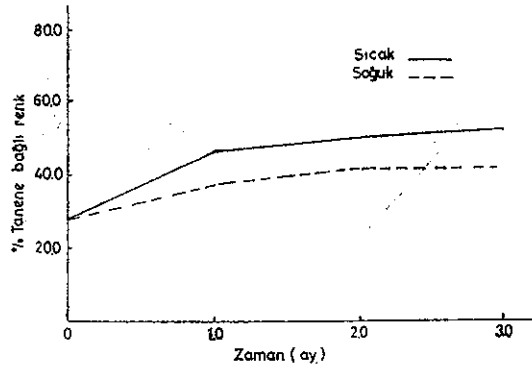


Şekil 1: Kızılçık nektarı örneklerinde sıcaklık sabit alındığında (od sıcaklığı) % tanene bağlı renk değerlerinin zamanla değişimi.

Birçok araştırmacı da yaptıkları çalışmalarda tanene bağlı renk yüzdesinin zamanla arttığını, bu artışın depolamanın ilk zamanlarında hızlı, sonra yavaş olduğunu açıklamışlardır (ABERS ve WROLSTAD, 1979; POEL-LANGSTON ve WROLSTAD, 1981; SPAYD ve ark., 1984; PILANDO ve ark., 1985). Monomerik antosiyaninler, zamanla geriye dönüşsüz olarak polimerik pigmentlere dönüşürler. Bu pigmentler kırmızı şaraplarda olgunlaşmada renk oluşumunda da önemli rol oynamaktadırlar (WROLSTAD, 1976; 1983).

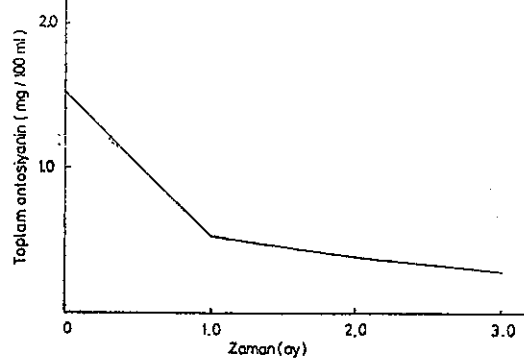
Şekil 2'de de polimerik renk yüzdesinin sıcaklıkla değişimi verilmektedir. Tanene bağlı rengin yüzdesi oda sıcaklığında depolanan koyu renkli şişelerdeki örneklerde, buzdolabında depolananlardan daha yüksek saptanmıştır. Bu da sıcaklığın polimerizasyonu arttırdığını göstermektedir.

Üç aylık depolama süresince, örneklerde saptanan toplam antosiyanin niceliği zamanla azalma göstermiştir. Oda sıcaklığında depolanan örneklerde (açık ve koyu renkli şişelerde)



Şekil 2: Kızılçık nektarı örneklerinde, koyu renkli şişe sabit alındığında, % tanene bağlı renk değerleri üzerine zaman x sıcaklık etkileşiminin etkisi.

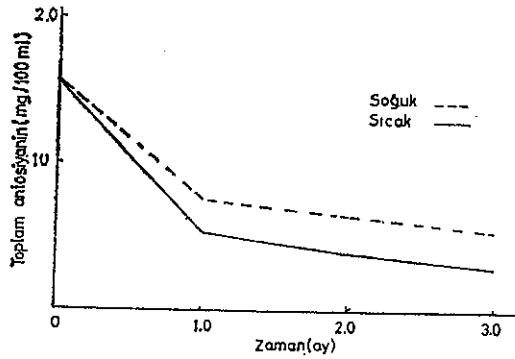
antosiyenin niceliğindeki değişim Şekil 3'de verilmiştir. Antosiyanin içeriğindeki azalma ya da antosiyaninlerin yıkımı depolamanın ilk ayında hızlı, sonraki aylarda daha yavaş gerçekleşmiştir. Benzer sonuçlar STARR ve FRANCIS (1968, 1973); Mc LELAN ve CASH (1979) ve SPAYD ve ark. (1984) tarafından da açıklanmıştır.



Şekil 3: Kızılçık nektarı örneklerinde, sıcaklık sabit alındığında, differansiyel pH yöntemiyle hesaplanan toplam antosiyanin niceliğinin zamanla değişimi.

Zaman x sıcaklık etkileşiminin antosiyanin niceliği üzerine etkisinin verildiği Şekil 4'de, soğukta depolanan örneklerde antosiyanin kaybının oda sıcaklığında depolananlara göre daha az olduğu saptanmıştır.

Kırmızı renkli meyve sularında ya da model sistemlerde antosiyaninler üzerine ışığın etkisi konusunda pek fazla çalışmaya rastla-



Şekil 4: Kızılcık nektarı örneklerinde koyu renkli şişe sabit alındığında, differansiyel pH yöntemiyle hesaplanan toplam antosiyanin niceliği üzerine zaman x sıcaklık etkileşiminin etkisi.

nilmamaktadır, bununla birlikte antosiyaninlerin bozulmasında ışığın az bir etkisinin olduğu ortak görüştür (ADAMS, 1973).

Bütün örneklerde toplam antosiyanin içeriğindeki bozulma ise depolamanın birinci ayın-

da hızlı bir şekilde gerçekleştiği, ikinci ve üçüncü aylarda yavaşladığı gözlenmiştir. Buna paralel olarak polimerize olmuş pigmentlerin renge yaptığı katkıyı belirten, % tanene bağlı renk, depolamanın birinci ayında hızlı bir şekilde artış göstermiş, ikinci ve üçüncü aylarda yavaşlamıştır.

Kızılcık nektarlarında üç aylık depolama süresince oda sıcaklığında tutulan örneklerde antosiyaninler, genel olarak buzdolabında muhafaza edilen örneklerden daha fazla indirgenmiş ve bozulma sonucu oluşan sarı renk daha yüksek bulunmuştur.

Kızılcık nektarlarında rengin korunması açısından depo sıcaklığının mümkün olduğunca düşük tutulması uygun olacaktır.

Diğer taraftan denemelerde saptandığı gibi meyve sularının koyu renkli şişelere doldurulması da renk değişimlerini önlemektedir.

KAYNAKLAR

- ABERS, J.E. and WROLSTAD, R.E. 1979. Cautious factors of color deterioration in strawberry preserves during processing and storage. *Journal of Food Science*. 44: 75 - 81.
- ADAMS, J.B. 1973. Colour stability of red fruits. *Food Manufacture*. 41: 19 - 20.
- CEMEROĞLU, B., ERBAŞ, S. 1980. Kızılcık pektinin esterleşme derecesi ve bunu saptamak amacıyla uygulanan cuprizon metodu üzerinde bir araştırma. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yıl 29: 39 s.
- DARAVINGAS, G. and CAIN, R.F. 1968. Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model systems. *Journal of Food Science*. 33: 133 - 142.
- DEBICKI - POSPISIL, J., LOVRIC, T., TRINAJSTIC, M. and SABLJIC, A. 1983. Anthocyanin degradation in the presence of furfural and 5 - hydroxymethylfurfural. *Journal of Food Science*. 48: 411 - 416.
- FRANCIS, F.J. 1977. Anthocyanins. «Current Aspects of Food Colorants». «Furia, T.E. (ed.) S. 19 - 27. CRC Press, Cleveland, OH.
- FRANCIS, F.J. 1985. Pigments and other colorants «Food Chemistry». Fennema, O (ed.) s. 545 - 585. Marcel Dekker Inc, New York and Basel.
- FULEKI, T. and FRANCIS, F.J. 1968. Quantitative methods for anthocyanins 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. *Journal of Food Science*. 33: 78 - 83.
- JACKMAN, R.L., YADA, R.Y., MARVIN, A.T. and SPEERS, R.A. 1987a. Anthocyanins as food colorants - A review. *Journal of Food Biochemistry*. 11: 201 - 247.
- JACKMAN, R.L., YADA, R.Y. and MARVIN, A.T. 1987b. A review: Separation and chemical properties of anthocyanins used for their qualitative and quantitative analysis. *Journal of Food Biochemistry*. 11: 279 - 308.
- Mc LELLAN, M.R. and CASH, J.N. 1979. Application of anthocyanins as colorants for maraschino - type cherries. *Journal of Food Science*. 44: 483 - 487.
- PILANDO, L.S., WROLSTAD, R.E. and HEATHERBELL, D.A. 1985. Influence of fruit composition, maturity and mold contamination on the color and appearance of strawberrywine. *Journal of Food Science*. 50: 1121 - 1125.
- POEL - LANGSTON, M.S. and WROLSTAD, R.E. 1981. Color degradation in ascorbic acid - anthocyanin - flavanol model system. *Journal of Food Science*. 46: 1218 - 1236.
- SPAYD, S.E., NAGEL, C.W., HAYDYNEN, L.D. and BRAKE, S.R. 1984. Color stability of apple and pear juices blended with fruit juices containing anthocyanins. *Journal of Food Science*. 49: 411 - 414.
- 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 Technology*. 22: 91 - 93.