

Olgunlaşma ile Alıç (*Crataegus orientalis*) Meyvesinin Antioksidan Aktivite, Toplam Fenolik Madde ve Fenolik Profilineki Değişim

Hacer ÇOKLAR, Mehmet AKBULUT

Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Kampüs, 42031, Konya
hacercoklar@hotmail.com (Sorumlu Yazar)

Özet

Bu çalışmada olgunlaşma ile alıç meyvesinin toplam fenolik içeriği, antioksidan aktivitesi ve fenolik bileşenlerinde meydana gelen değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır. Konya, Beyşehir'de doğal olarak yetişen meyveler olgunlaşmamış (yeşil), yarı olgun (sarı) ve olgun (turuncu-sarı renkli) aşamalarda toplanmıştır. Meyvelerin metanol ekstraktında toplam fenolik içeriği ve antioksidan aktivitesi Folin-ciocalteu ve DPPH antioksidan aktivite metodlarına göre belirlenmiştir. Meyvelerin fenolik profili HPLC ile tespit edilmiştir. Olgunlaşmamış, yarı olgun ve olgun alıçların toplam fenolik içeriği sırasıyla 818.3, 974.2 ve 1957.4 mg GAE 100 g⁻¹ kuru ağırlık olarak belirlenmiştir. Olgunlaşmanın ilerlemesiyle toplam fenolik madde miktarının ve antioksidan aktivitenin arttığı tespit edilmiştir. Prosiyanidin B1 ve B2, (-)-epikateşin, klorojenik asit, epigallocateşin gallat, rutin ve kamferol-3-O glukozit miktarlarının da olgunlaşma sırasında artış görülmüştür. Farklı olgunlukta meyvelerin kateşin miktarında önemli bir değişiklik elde edilmemiştir.

Anahtar kelimeler: *Crataegus orientalis*, alıç, olgunlaşma, fenolik profil, antioksidan aktivite

The Change in Antioxidant Activity, Total Phenolic Content and Phenolic Profile of Hawthorn (*Crataegus orientalis*) Fruit with Maturity

Abstract

The aim of this study was to investigate the changes of total phenolic content, antioxidant activity and individual phenolic compounds of hawthorn fruit as ripening progresses. Naturally grown fruits were collected at the stages of immature (green), semi mature (yellow) and mature (orange) ripeness in Beyşehir, Konya. Total phenolic contents and antioxidant activities of methanolic extracts of fruit were determined according to the Folin-ciocalteu and DPPH antioxidant activity methods. Phenolic profile of the fruits were detected by HPLC. Total phenolic contents were determined as 818.3, 974.2 and 1957.4 mg GAE 100 g⁻¹ DW for immature, semi mature and mature fruits, respectively. As ripeness increased, total phenolic content and antioxidant activity of fruits increased. Procyanidin B1 and B2, (-)-epicatechin, chlorogenic acid, epigallocatechin gallate, rutin and kaempferol-3-O-glucoside contents also increased during ripening. No significant differences were observed for catechin content of fruits at different stages of maturity.

Keywords: *Crataegus orientalis*, hawthorn, maturity, phenolic profile, antioxidant activity

1. Giriş

Son yıllarda yapılan araştırmalar düzenli meyve ve sebze tüketiminin kanser, kardiovasküler rahatsızlıklar, alzheimer, katarakt ve felç riskini azalttığı, yaşlanmayı geçiktirdiği kaydedilmiştir (Liu, 2003; Yahia, 2010). Günümüzde kronik rahatsızlıkların tedavi edilmesinden çok önlenmesinin ön plana çıkması nedeniyle meyve- sebze tüketimine ve meyve-sebzelerin

sağlık üzerindeki etkilerinin araştırılmasına olan ilginin arttığı görülmektedir. Meyve ve sebzelerin sağlık üzerindeki olası olumlu etkileri ise içerdiği fitokimyasallara dayandırılmaktadır. Meyve ve sebzelerde askorbik asit, fenolik bileşikler, karotenoidler ve betalainler gibi çok çeşitli fitokimyasallar bulunmaktadır. Fenolik bileşikler aromatik halkasında bir ya da daha fazla hidroksil grubu içeren sekonder bitki metabolitleri olarak tanımlanmakta, fenol halkası sayısı ve bu halkaya

bağlanan bileşik türüne göre ise çok sayıda fenolik bileşik oluşmaktadır. Genel olarak fenolik bileşikler fenolik asitler (Hidroksisünamik asitler ve hidroksibenzoik asitler) ve flavonoidler (flavanonlar, flavonlar, dihidroflavonoller, flavonoller, flavan-3-oller, antosiyanidinler, isoflavonlar, proantosiyandinler) olarak ikiye ayrılmaktadır. Fenolikler, antioksidan aktiviteye sahip bileşiklerdir (Rice-Evans vd., 1996) ve kronik rahatsızlıkları önlenmesinde sergilediği antioksidan aktivitenin önemli olduğu kaydedilmektedir. Meyve ve sebzelerin antioksidan aktivitesinde toplam fenolik içeriğinin yanı sıra içerdiği fenolik bileşiklerin profili de

Bu araştırmada Konya'nın Beyşehir ilçesinde doğal olarak yetişen alıçların 3 farklı olgunlaşma aşamasındaki toplam fenolik madde, antioksidan aktivite değerleri ve fenolik bileşenlerinin miktarlarında meydana gelen değişimin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Bu araştırmada Konya'nın Beyşehir ilçesinde doğal olarak yetişen alıç (*Crataegus orientalis*) ağaçlarından 2015 yılında eylül ayının birinci, ikinci ve üçüncü hafta-

Çizelge 1. Alıç meyvelerinin reflektans renk değerleri
Table 1. Reflectance color values of hawthorn fruits

Olgunluk Dönemi	L*	a*	b*	C*	h
1.olgunluk	58.87±2.21a	4.05±0.14b	42.36±1.48b	42.41±1.27a	84.78±0.71a
2.olgunluk	53.98±0.42ab	11.26±1.44ab	44.67±1.08b	46.08±1.39ab	74.94±0.08b
3.olgunluk	50.72±0.86b	21.17±1.22b	55.71±2.77a	52.85±1.98a	63.68±1.30c

*Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur (p> 0.05)

önemlidir. Örneğin fenolik bileşiklerden epigallokateşin gallat, rutinden yaklaşık olarak 2.5 kat daha fazla antioksidan aktivite sergilemektedir (Rice-Evans vd., 1997). Bu nedenle diyetinde farklı meyve ve sebzelere yer verilmesi önerilmektedir (Yahia, 2010).

Crataegus orientalis Akdeniz Havzası ve İran'da yetişen koyu sarı-turuncu renkli meyveleri olan bir alıç türüdür. *Crataegus* türüne ait çalılardan meyveleri, çiçekleri ve yaprakları kardiyovasküler rahatsızlıklar, hipertansiyon ve arterosklerosis hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır (Nabavi vd., 2015). Alıç meyvesinde tespit edilen fenolik bileşikler (+) kateşin ve (-) epikateşin, prosiyanidin B2, prosiyanisin B5, prosiyanidin C1 ve prosiyanidin D1, hiperosid, apigenin, kersetin, klorojenik asit, gallik asit, vitesin, hesperetin, kumarik asit, kafeik asit, naringenin, cratenacindir (Nabavi vd., 2015). *Crataegus monogyna* ve *Crataegus sinaica* gibi kırmızı renkli meyveleri olan *Crataegus* türlerinde antosiyaninlerin de bulunduğu tespit edilmiştir (Froehlicher vd., 2009; Kumar vd., 2012). Meyve ve sebzelerin içerdiği fenolik bileşik miktarı çeşit, iklim koşulları, çevresel faktörler ve olgunlaşma düzeyi gibi birçok faktöre bağlı olarak önemli düzeyde farklılık göstermektedir.

sı olmak üzere 3 farklı olgunluk döneminde toplanan alıç meyveleri kullanılmıştır. Her bir toplama dönemi, 1.olgunluk, 2. olgunluk ve 3.olgunluk dönemi olarak kategorize edilmiştir. Eylül ayının ilk haftasında toplanan olgunlaşmamış olarak tanımlanan (1.olgunluk dönemi) meyveler yeşilimsi-sarı kabuk renginde, Eylül ayının ikinci haftasında toplanan yarı olgun olarak tanımlanan (2.olgunluk dönemi) meyveler açık sarı kabuk renginde ve Eylül ayının üçüncü haftasında toplanan olgun olarak tanımlanan (3.olgunluk dönemi) meyveler ise koyu sarı-turuncu kabuk rengine sahiptir. Çizelge 1'de olgunluk düzeyinin farklılığını daha belirgin bir şekilde ifade edebilmek amacıyla örneklerde yapılan reflektans renk analizi sonuçları yer almaktadır. Reflektans renk değerlerinden L* değeri parlaklığı, a* değeri kırmızılığı, b* değeri sarılığı, C* değeri renk doygunluğunu, h değeri ise hunter renk skalasındaki açılış değerini (ana renk) göstermektedir. Toplanan meyveler hızlıca Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Laboratuvarına getirilmiştir. Ortadan ikiye bölünerek çekirdekleri çıkarılan meyveler dondurarak kurutma sisteminde kurutulmuştur.

2.2. Yöntem

2.2.1. Ekstraksiyon yöntemi

Farklı olgunluk aşamasında toplanan ve dondurularak kurutulan alıçlar öğütülerek un haline getirilmiştir. Öğütülmüş alıçlardan 0.5 g tartılarak 50 ml metanol:su (4:1) karışımı ile homojenizatör yardımıyla ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen örnekler santrifüjden geçirilerek supernatant kısmı alınmış ve tortu tekrar ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda süpernatantlar birleştirilerek -18 °C'de analizlere kadar muhafaza edilmiştir.

2.2.2. Reflektans renk analizi

Meyvelerin rengindeki farklılığı ortaya koymak amacıyla meyvenin dış yüzeyinde L*, a*, b*, C* ve h renk değerleri Konica Minolta CM-5 model spektrofotometre ile 3 mm delik çapına sahip ölçüm başlığı kullanılarak belirlenmiştir.

2.2.3. Toplam fenolik madde analizi

Örneklerdeki toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu metoduna göre belirlenmiştir. Uygun oranda seyreltilen 0.5 ml ekstrakt üzerine 2.5 ml Folin-Ciocalteu çözeltisi (0.2 N) ve 2 ml sodyum karbonat çözeltisi (75 g/L) ilave edilmiş, karanlık bir ortamda iki saat bekletme sonrasında 765 nm dalga boyunda absorban değerleri okunmuştur. Gallik asit standardı ile hazırlanan kalibrasyon kurvesinden yararlanılarak örneklerde bulunan toplam fenolik madde miktarı hesaplanmış ve mg Gallik Asit Eşdeğeri (GAE) 100 g⁻¹ Kuru Ağırlık cinsinden verilmiştir (Singleton ve Rossi, 1965).

2.2.4. Antioksidan aktivite analizi

Alıçların antioksidan aktivitesi 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) antioksidan aktivite yöntemine

göre belirlenmiştir. 0.1 ml ekstrakt alınarak 3.9 ml DPPH çözeltisi (6×10^{-5} M) ilave edilmiştir. Örneklerin 30 dakika sonra 515 nm dalga boyundaki absorban değerleri okunmuş ve troloks ile çizilen kalibrasyon grafiğine göre örneklerdeki antioksidan aktivite değeri hesaplanmıştır. Sonuçlar mmol troloks eşdeğeri kg⁻¹ kuru ağırlık olarak verilmiştir (Sánchez -Moreno vd., 1998; Akbulut ve Çoklar, 2015).

2.2.5. Fenolik profili analizi

C18 Sep-Pak kartuş kullanılarak saflaştırılmış ekstraktların HPLC ile fenolik bileşenleri tespit edilmiştir. Saflaştırma işlemi saf su ve metanolla şartlandırılan kartuşa 5 ml örnek yüklenmiş ve şeker ve organik asitler kartuştan geçirilen 2 ml saf su ile uzaklaştırılmıştır. Kartuşa 5 ml metanol yüklenerek fenolik bileşiklerin elüsyonu sağlanmıştır. Evapore edilen metanol fazı 1 ml metanolde yeniden çözündürülmüş ve 0.45 µm'lik şırınga filtrelerden geçirilerek viallere aktarılmıştır. Fenolik bileşiklerin tespiti Agilent marka HPLC ile gerçekleştirilmiştir. Fenolik bileşiklerin sepeasyonu ters fazlı C18 kolonda (5 µm, 250×4.6 mm i.d) sağlanmıştır. Mobil faz olarak asetik asit:su (98:2) ve su:asetonitril:asetik asit (78:20:2) kullanılmış olup mobil fazın akış hızı 0.75 ml dak⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Dedektörde tespit 280, 320 ve 360 nm dalga boylarında gerçekleştirilmiştir (Demir vd., 2014).

2.2.6. İstatistiksel analiz

Sonuçlar ortalama±Standart Sapma olarak verilmiş ve % 95 güven aralığında tek yönlü varyans analizine (One way ANOVA) tabi tutulmuştur. Olgunlaşmanın önemli bulunduğu varyantlarda Duncan çoklu karşılaştırma testi gerçekleştirilmiştir. Tek yönlü varyans analizi MINITAB (Released 14, Minitab Inc. USA), Duncan çoklu karşılaştırma testi ise MSTAT-C ((MSTAT-C 1988) paket programlarında yapılmıştır.

Çizelge 2. Alıç meyvelerinin toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktivite değerleri
Table 2. Total phenolic and antioxidant activity of hawthorn fruits

Olgunluk Dönemi	Toplam Fenolik Madde (mg/100 g kuru ağırlık)	DPPH antioksidan aktivite (mmol troloks eşdeğeri/kg kuru ağırlık)
1. olgunluk	818.30±58.63b	22.75±2.26b
2. olgunluk	974.20±6.02b	31.74±1.09b
3. olgunluk	1957.40±2.82a	52.85±1.81a

*Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur (p> 0.05)

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite

Çizelge 2’de alıç meyvelerinin toplam fenolik bileşen miktarları yer almaktadır. Olgunlaşmış alıcın toplam fenolik içeriği 1957.40 mg 100g⁻¹ kuru ağırlık olarak belirlenmiştir. 18 farklı alıç çeşidinin toplam fenolik içeriğinin incelendiği bir çalışmada toplam fenolik içeriğinin 660-3460 mg GAE 100 g⁻¹ taze ağırlık aralığında değişim gösterdiği (Ercisli vd., 2015), 15 farklı alıç çeşidinin fenolik madde içeriğinin bir başka çalışmada ise bu değerin 26.6-57.1 mg GAE g⁻¹ kuru ağırlık aralığında olduğu kaydedilmiştir (Çalışkan vd., 2012). *Crataegus orientalis* alıcının toplam fenolik madde miktarının diğer alıçlarda elde edilen değerlere yakın olduğu görülmektedir.

Yarı olgun alıcın toplam fenolik miktarı 974.20 mg 100g⁻¹, olgunlaşmamış alıcın ise 818.30 mg 100g⁻¹ kuru ağırlık olarak tespit edilmiştir. Olgunlaşma ilerledikçe alıcın toplam fenolik içeriğinin arttığı görülmüş olup bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0.01).

Meyvelerin olgunlaşma süreçlerinde toplam fenolik madde miktarları, fenolik bileşenleri ve antioksidan aktiviteleri üzerinde meydana gelen değişimi ele alan çok sayıda çalışma mevcuttur. Araştırmalar incelendiğinde meyve çeşidi, meyvenin hasat edildiği mevsim, meyvenin fraksiyonu, yetiştirildiği iklim koşulları gibi

çok sayıda faktöre bağlı olarak farklı sonuçların kaydedildiği görülmektedir. Bazı araştırmalarda fenolik madde miktarının azaldığı (Peña-Neira vd., 2004; Rop, vd., 2010; Butkhup ve Samappito, 2011; Haider vd., 2013;) bazılarında ise arttığı (Josiane vd., 2013; Lewis vd., 2014) kaydedilmiştir. Olgunlaşma ile meyve-sebzelerin toplam fenolik içeriğinde önemli bir değişimin olmadığını rapor eden çalışmalar da mevcuttur. Örneğin Topalovic ve Mikulic-Petkovsek (2010) üzüm kabuğunun toplam fenolik içeriğinin olgunlaşmanın ilk aşamasında 1559.88 mg kg⁻¹ taze ağırlık, tam olgun aşamada ise 3272.63 mg kg⁻¹ taze ağırlık olduğunu, meyve pulpunda ise olgunlaşma ile toplam fenolik miktarında önemli bir değişimin olmadığını kaydetmişlerdir.

Farklı olgunlaşma periyotlarında çilek ve dut meyvelerinin toplam fenolik içeriğinin incelendiği bir çalışmada olgunlaşmanın ilerlemesiyle toplam fenolik içeriğinin arttığı kaydedilmiştir (Mahmood vd., 2012). Benzer şekilde Lewis vd., (2014) sonbahar döneminde 4 farklı olgunlaşma aşamasında inceledikleri noni meyvesinin fenolik bileşen miktarının 1426.5 µg/g taze ağırlıktan 3053.2 µg/g taze ağırlığa yükselttiğini belirlemişlerdir.

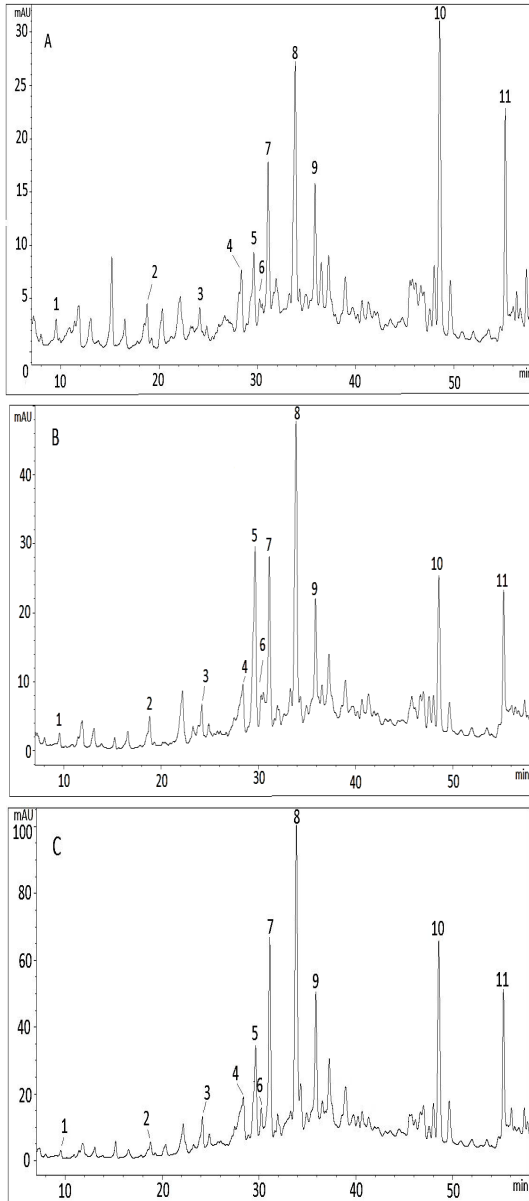
Olgunlaşmamış alıcın antioksidan aktivitesi 22.75 mmol troloks eşdeğeri kg⁻¹ kuru ağırlık tam olgunlaşmış alıcın ise 52.85 mmol troloks eşdeğeri kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Toplam fenolik bileşen içeriğinde oldu-

Çizelge 3. Olgunlaşmamış, yarı olgun ve olgun alıç meyvelerinin fenolik bileşikleri (mg kg⁻¹ Kuru Ağırlık)
Table 3. Phenolic compounds of immature, semi-mature and mature hawtorn fruits (mg kg⁻¹ Dry Weight)

Fenolik Maddeler	Olgunluk Dönemi**		
	1. olgunluk	2. olgunluk	3. olgunluk
Gallik asit	24.23±0.21 ^a	20.94±0.19 ^b	22.03±0.27 ^{ab}
Protokateşuik asit	26.74±0.03 ^b	47.51±5.70 ^a	41.60±3.94 ^{ab}
Prosiyanidin B1	133.0±0.30 ^b	117.3±3.87 ^b	388.9±68.64 ^a
Kateşin	204.9±11.90	257.1±97.50	488.91±82.88
Prosiyanidin B2	381.9±2.75 ^b	725.7±29.20 ^b	2049.3±124.99 ^a
Epikateşin	547.1±2.69 ^c	989.5±40.04 ^b	1898.4±20.68 ^a
Klorojenik asit	89.9±0.71 ^b	290.4±2.08 ^a	289.5±1.70 ^a
Kafeik asit	11.73±0.08 ^b	31.47±0.44 ^a	15.06±3.11 ^{ab}
Epigallokateşin gallat	228.0±14.36 ^b	395.5±3.74 ^{ab}	751.3±146.72 ^a
Rutin	600.1±1.61 ^b	467.5±25.08 ^b	1228.3±28.72 ^a
Kamferol-3-glukozit	198.7±0.01 ^b	208.0±2.14 ^b	457.2±34.57 ^a

*Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur (p> 0.05)

**Tüm olgunluk dönemleri arasında 1'er hafta ara bulunmaktadır.



Şekil 1. Olgunlaşmamış (A), yarı olgun (B) ve olgun (C) alıçların fenolik bileşiklerine ait 280 nm dalga boyundaki kromatogramları-1) Gallik asit, 2) Protokateşuik asit, 3) Prosiyanidin B1, 4) Katesin, 5) Klorojenik asit, 6) Kafelik asit 7) Prosiyanidin B2, 8) Epikatesin, 9) Epikatesin Gallat, 10) Rutin, 11) Kamferol-3-O-glukozit

Figure 1. Chromatogram of phenolic compounds in immature (A), semi-mature (B) and mature (C) hawthorn fruits at 280 nm - 1) Gallic acid, 2) Protocatechuic acid, 3) Procyanidin B1, 4) Catechin, 5) Chlorogenic acid, 6) Caffeic acid, 7) Procyanidin B2, 8) Epicatechin, 9) Epicatechin gallate, 10) Rutin, 11) Kaempferol-3-O-glucoside

şu gibi antioksidan aktivite de olgunlaşma ile değişmiştir ve bu değişim $p < 0.01$ düzeyinde önemli bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada *Crataegus monogyna* türü alıcın antioksidan aktivitesinin 0.76-2.03 mmol troloks eşdeğeri 100^{-1} kuru ağırlık aralığında (Ruiz-Rodríguez vd., 2014) Türkiye’de yetişen 18 alıç türünün antioksidan aktivitesinin incelendiği bir diğer çalışmada ise 2.91-57.61 μmol troloks eşdeğeri g^{-1} taze ağırlık aralığında değiştiği kaydedilmiştir (Ercisli vd., 2015). *Crataegus orientalis* türünün diğer alıç türlerine yakın antioksidan aktivite değerine sahip olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde Hegedüs vd., (2011) olgunlaşmamış, yarı olgunlaşmış ve tamamen olgunlaşmış aşamalarda hasat edilen Gönci ve Preventa kayısı kültürlerinin toplam fenolik içeriğinin ve antioksidan aktivitesinin olgunlaşma süresinde artış gösterdiğini rapor etmişlerdir.

3.2. Fenolik profili

Alıç meyvesinde tespit edilen fenolik bileşikler Çizelge 3’de, fenolik bileşiklerin tespitine ait 280 nm dalga boyundaki HPLC kromatogramları ise Şekil 1’de yer almaktadır. Meyvede tespit edilen hidroksibenzoik asitler gallik asit ve protokateşuik asittir. Olgunlaşma aşamasının alıcın gallik asit ($p < 0.01$) ve protokateşuik asit ($p < 0.05$) içeriği üzerinde önemli etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Olgunlaşmamış alıcın gallik asit içeriğinin yarı olgun ve olgun alıçlardan daha fazla olduğu görülmüş ve en düşük değer 20.94 mg kg^{-1} ile yarı olgun alıçta elde edilmiştir. Gallik asidin aksine en yüksek protokateşuik asit miktarı $47.5120.94 \text{ mg kg}^{-1}$ ile yarı olgun alıçta en düşük değer ise 26.74 mg kg^{-1} ile olgunlaşmamış alıçta belirlenmiştir.

Genellikle olgunlaşma ile meyvelerin fenolik asitlerinde azalma olduğu bilinmektedir (Manach vd., 2004). Topalovic ve Mikulic-Petkovsek (2010) Temmuz ayında 4 farklı olgunlaşma aşamasında hasat ettikleri üzümün pulpunda gallik asit miktarının olgunlaşmanın sonuna doğru azaldığını 0.17 mg/kg taze ağırlıktan 0.08 mg/kg taze ağırlığa düştüğünü belirlemişlerdir. Gallik miktarındaki değişimin aksine olgunlaşma ile meyve pulpunda epikatesin meyve kabuğunda ise katesin miktarlarında önemli artış olduğunu kaydetmişlerdir.

Olgunlaşma ile alıcın klorojenik asit ($p<0.01$) ve kafeik asit ($p<0.01$) içeriğinde artış tespit edilmiştir. Yarı olgun alıçta kafeik asit içeriği en yüksek düzeyde tespit edilirken bu aşamadan sonra kafeik asit içeriğinde azalma olduğu görülmektedir.

Cardinal üzüm varyetesinde olgunlaşma süresinde meyve pulpunda klorojenik asit ve şiringik asit miktarlarının azaldığı ve tam olgunlaşma dönemine doğru tekrar arttığı kaydedilmiştir (Topalovic ve Mikulic-Petkovsek, 2010). Alıcın hakim fenolik bileşikler flavan-3-oller ve bunların dimerleridir. Epikateşin ve kateşinin dimeri olan prosiyanidin B2'nin alıcın en önemli fenolik bileşiği olduğu belirlenmiştir.

Olgunlaşma ile prosiyanidin B2 miktarının önemli ölçüde arttığı ($p<0.01$) görülmektedir. Olgunlaşmamış alıçta prosiyanidin B2 miktarı $381.90 \text{ mg kg}^{-1}$ yarı olgun ve olgun alıçta ise sırasıyla $725.70 \text{ mg kg}^{-1}$ ve $2049.30 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Prosiyanidin B2'de olduğu gibi prosiyanidin B1 miktarı da olgunlaşma ile önemli ($p<0.01$) ölçüde değişmiş ve en yüksek değer 388.9 mg kg^{-1} kuru ağırlık ile olgun alıçta tespit edilmiştir.

Kateşin miktarında olgunlaşma ile önemli bir değişim tespit edilmezken epikateşin miktarının $547.10 \text{ mg kg}^{-1}$ 'den $1898.40 \text{ mg kg}^{-1}$ 'e çıktığı, bu artışın $p<0.01$ düzeyinde önemli olduğu belirlenmiştir. Alıcın rutin ve kamferol-3-glukozit miktarlarının olgunlaşma ile değişim gösterdiği, bu değişimin önemli olduğu ($p<0.01$), en yüksek değerlerin olgunlaşmış alıçta olduğu görülmüştür. *Crataegus oxyacantha* türü alıçta (-)epikateşin, prosiyanidin B2, B4, B5 ve C1 tespit edildiği en yüksek oranı prosiyanidin B2'nin oluşturduğu (Sokół-Łętownska vd., 2007), *Crataegus azarolus var. aronia*'da $653.48 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ile epikateşinin en yüksek konsantrasyonundaki fenolik bileşen olduğu bunu klorojenik asit, prosiyanidin B2, hiperozit ve rutin takip ettiği kaydedilmiştir (Bahri-Saloul vd., 2014).

Lewis vd. Şubat-Mart, Mayıs-Haziran ve Kasım dönemlerinin 4 farklı periyotlarında hasat ettikleri noni meyvesinin fenolik profile profilini incelemişler ve olgunlaşmaya aşaması ile hasat mevsiminin fenolik profile üzerine etkisini tespit etmeye çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre noni meyvesinde olgun-

laşma ilerledikçe kateşin miktarının arttığını en yüksek kateşin miktarının ise Kasım ayında elde edildiğini kaydetmişlerdir. Rutin miktarının Mayıs-Haziran döneminde olgunlaşmanın ilk aşamasında en yüksek deüerde olduğu ve olgunlaşma ilerledikçe azaldığını Şubat-Mart ve Kasım dönemlerinde ise bu durumun aksine rutin miktarının olgunlaşma ile sürekli arttığı tam olgun aşamada en yüksek dereceye ulaştığını kaydetmişlerdir. *Mulberry laevigata* ve *Mulberry macroura* dutlarının olgunlaşmasıyla mirisetin, kersetin kumarik, hidroksibenzoik ve klorojenik asit miktarının arttığı kaydedilmiştir (Mahmood vd., 2012).

Olgunlaşmamış, yarı olgun ve tamamen olgunlaşmış çileklerde kamferol miktarı 23.2, 31.2 ve $78.6 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ kuru ağırlık olarak tespit edilmiş olgunlaşma ile kamferol miktarının arttığı tespit edilmiştir (Mahmood vd., 2012).

Butkhu ve Samappito (2011), *Antidesma bunius* L. spreng meyvesini Haziran ayından Ekim ayına kadar 5 farklı periyotta fenolik profilinde meydana gelen değişimi incelemişlerdir. Olgunlaşma ile kateşin miktarının $8.23 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ 'den $175.40 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ 'a, epikateşin miktarının $1.31 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ 'den $6.35 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ 'a, prosiyanidin B1 miktarının $4.80 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ 'den $1332.91 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ 'a arttığını tespit etmişlerdir. Olgunlaşmanın ilk aşamalarında meyvede luteolin, kersetin ve kamferol tespit edilmezken olgun meyvede her üç fenoliğin de bulunduğunu kaydetmişlerdir. Flavanooidlerin aksine meyvede olgunlaşma ile gallik asit, elagik asit ve kafeik asit miktarlarının azaldığını belirlemişlerdir.

4. Sonuç

Meyve ve sebzelerin fenolik madde içeriğinde tür, çeşit, iklim koşulları, hasat dönemi, depolama ve işleme gibi birçok faktör etkilidir. Bazı su kıtlığı, güneş ışığına ve özellikle UV ışığına maruz kalma gibi çevresel faktörler fenolik madde sentezini ve dolayısıyla fenolik madde akümülyasyonunu artırmaktadır. Bazı meyvelerde olgunlaşmanın ilerlemesiyle fenolik bileşen miktarlarında azalma tespit edilirken bazılarında artış tespit edildiği görülmektedir. Alıçlarda olgunlaşma ile gerek toplam fenolik madde içeriğinde ve gerekse antioksidan aktivite de önemli artışlar tespit edilmiştir. Bunun

yanı sıra olgunlaşma ile prosiyanidin B1 ve B2, epikateşin, klorojenik asit, rutin, kamferol-3-O-glukozit miktarlarında da artışlar görülmüştür.

Kaynaklar

Akbulut M, Coklar H, 2015. Effect of Adsorbent and Ion Exchange Resin Applications on Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of White and Red Grape Juices. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences* 29(1), 31-33.

Bahri-Sahloul R, Ben Fredj R, Boughalleb N, Shriaa J, Saguem S, Hilbert JL, Troitin F, Ammar S, Bouzid S, Harzallah-Skhiri F, 2014, Phenolic composition and antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained from *Crataegus azarolus* L. var. *aronia* (Willd.) Batt. ovaries calli. *Journal of Botany*

Butkhup L, Samappito S, 2011. Changes in physico-chemical properties, polyphenol compounds and antiradical activity during development and ripening of maouang (*Antidesma Bunius* L. Spreng) fruits. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 1 (19).

Çalışkan O, Gündüz K, Serçe S, Toplu C, Kamiloglu Ö, Sengül M, Ercisli S, 2012 Phytochemical characterization of several hawthorn (*Crataegus* spp.) species sampled from the Eastern Mediterranean region of Turkey. *Pharmacognosy magazine*, 8(29), 16.

Demir N, Yıldız O, Alpaslan M, Hayaloglu A, 2014. Evaluation of volatiles, phenolic compounds and antioxidant activities of rose hip (*Rosa* L.) fruits in Turkey. *LWT-Food Science and Technology* 57(1), 126-133.

Ercisli S, Yanar M, Sengul M, Yıldız H, Topdas EF, Tas-kin T, Zengin Y, Yilmaz KU, 2015. Physico-chemical and biological activity of hawthorn (*Crataegus* spp. L.) fruits in Turkey. *Acta Scientiarum Polonorum-Hortorum Cultus*, 14(1), 83-93.

Froehlicher T, Hennebelle T, Martin-Nizard F, Cleenewerck P, Hilbert JL, Troitin F, Grec S, 2009. Phenolic profiles and antioxidative effects of hawthorn cell suspensions, fresh fruits, and medicinal dried parts. *Food Chemistry*, 115(3), 897-903.

Haider MS, Khan IA, Naqvi SA, Jaskani MJ, Khan RW, Nafees M, Pasha M, Pasha I, 2013. Fruit developmental stages effects on biochemical attributes in date palm. *Pak. J. Agri. Sci*, 50(4), 577-583.

Hegedüs A, Pfeiffer P, Papp N, Abrankó L, Blázovics A, Pedryc A, & Stefanovits-Bányai É, 2011. Accumulation of antioxidants in apricot fruit through ripening: characterization of a genotype with enhanced functional properties. *Biological research*, 44(4), 339-344.

Josiane KR, Glenise BV, Rui Carlos Z, 2012. Influence of the Degree of Maturation on the Bioactive Compounds in Blackberry (*Rubus* spp.) cv. Tupy. *Food and Nutrition Sciences*, 2012.

Kumar D, Arya, Bhat ZA, Khan NA, Prasad DN, 2012. The genus *Crataegus*: chemical and pharmacological perspectives. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 22 (5), 1187-1200.

Lewis Luján LM, Assanga I, Bernard S, Rivera-Castañeda EG, Gil-Salido AA, Acosta-Silva AL, Meza-Cueto CY, Rubio-Pino JL, 2014. Nutritional and Phenolic composition of *Morinda citrifolia* L.(Noni) fruit at different ripeness stages and seasonal patterns harvested in Nayarit, Mexico. *Sciences*, 3(5), 421-429.

Liu RH, 2003. Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. *The American journal of clinical nutrition*, 78(3), 517-520.

Mahmood T, Anwar F, Abbas M, Saari N, 2012. Effect of maturity on phenolics (phenolic acids and flavonoids) profile of strawberry cultivars and mulberry species from Pakistan. *International journal of molecular sciences*, 13(4), 4591-4607.

Nabavi SF, Habtemariam S, Ahmed T, Sureda A, Daglia M, Sobarzo-Sánchez E, Nabavi SM, 2015. Polyphenolic Composition of *Crataegus monogyna* Jacq.: From Chemistry to Medical Applications. *Nutrients*, 7(9), 7708-7728.

Peña-Neira A, Duenas M, Duarte A, Hernandez T, Estrella I, Loyola E, 2015. Effects of ripening stages and of plant vegetative vigor on the phenolic composition of grapes (*Vitis vinifera* L.) cv. Cabernet Sauvignon in

- the Maipo Valley (Chile). *VITIS-Journal of Grapevine Research*, 43(2), 51.
- Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G, 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free radical biology and medicine*, 20 (7), 933-956.
- Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G, 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in plant science*, 2(4), 152-159.
- Rop O, Sochor J, Jurikova T, Zitka O, Skutkova H, Mlcek J, Salas P, Krska B, Babula P, Adam V, Kramarova D, Beklova M, Provaznik I, Kizek R, 2010. Effect of five different stages of ripening on chemical compounds in medlar (*Mespilus germanica* L.). *Molecules*, 16(1), 74-91.
- Ruiz-Rodríguez BM, de Ancos B, Sánchez-Moreno C, Fernández-Ruiz V, de Cortes Sánchez-Mata M, Cámara M, Tardío J, 2014. Wild blackthorn (*Prunus spinosa* L.) and hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) fruits as valuable sources of antioxidants. *Fruits*, 69(1), 61-73.
- Sánchez-Moreno C, Larrauri, JA, Saura-Calixto F, 1998. A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 76: 270-276.
- Singleton VL, Rossi JA, 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158.
- Sokół-Łętowska A, Oszmiański J, Wojdyło A, 2007. Antioxidant activity of the phenolic compounds of hawthorn, pine and skullcap. *Food Chemistry*, 103(3), 853-859.
- Topalovic A, Milukovic-Petkovsek M, 2010. Changes in sugars, organic acids and phenolics of grape berries of cultivar Cardinal during ripening. *J Food Agric Environ*, 8(3&4), 223-7.
- Yahia E, 2010. The contribution of fruit and vegetable consumption to human health. In: De La Rosa, LA, Alvarez-Parrilla, E., Gonzalez-Aguilar, GA (Eds.), *Fruit and Vegetable Phytochemicals: Chemistry, Nutritional Value and Stability*. Wiley-Blackwell, USA, pp. 3–51.
- Manach C, Scalbert A, Morand C, Rémésy C, Jiménez L, 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American journal of clinical nutrition*, 79(5), 727-747.