

TÜRK ELMA SUYU KONSANTRELERİNİN FENOLİK MADDE ve PROCYANİDİN BİLEŞİMİNİN HPLC İLE BELİRLENMESİ¹

HPLC DETERMINATION OF PHENOLIC COMPOUND and PROCYANIDIN CONTENT OF TURKISH APPLE JUICE CONCENTRATE

Nevzat ARTIK*, Hiroshi MURAKAMI**

*Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, ANKARA

**Kyoto University The Research Institute For Food Science Kyoto-Uji 611, JAPONYA

ÖZET: Bu çalışmada 6 farklı elma suyu konsantresi (ESK) örneğinde fenolik bileşikler ve prosiyanidinler HPLC aygıtı ile belirlenmiştir. HPLC'de 280 ve 320 nm de 14 farklı fenolik bileşik ayrılmış ve teşhis edilmiştir. ESK'de fenolik bileşiklerden ortalama olarak; quercetin 133.9 mg/L, gallik asit 136.9 mg/L, kafeik asit 1.703 mg/L, prosiyanidin trimer 1.151 mg/L, klorojenik asit 176.9 mg/L, floridzin 138.7 mg/L, ferulik asit 2.691 mg/L, p-coumarik asit 4.345 mg/L ve epicatechin 1.839 mg/L düzeyinde belirlenmiştir.

Elma suyu konsantrelerinde total sinamik asit miktarı 66.64-297.90 mg/L ve total prociyanidin miktarı ise 15.155-30.442 mg/L düzeyinde saptanmıştır.

ABSTRACT: Six different apple juice concentrate phenolic compounds and prociyanidins were determined by using HPLC. At 280 and 320 nm; 14 different phenolic compound were separated and determined. In Turkish apple juice concentrate phenolic compounds differed as an average as follow, quercetin 133.9 mg/L, gallic acid 136.9 mg/L, cafeic acid 1.703 mg/L, catechol 50.70 mg/L, prociyanidin B2 1.725 mg/L, prociyanidin trimer 1.151 mg/L, chlorogenic acid 176.9, floridzin 138.7 mg/L, ferulic acid 2.691 mg/L, p-coumaric acid 4.345 mg/L, and epicatechin 1.839 mg/L.

In apple juice concentrate total cinnamic acid differed between 66.64-297,90 mg/L and total prociyanidin differed between 15.155-30.442 mg/L.

GİRİŞ

Türkiye'de üretilen 2.500.000 ton düzeyindeki elmanın büyük bir kısmı elma suyu konsantresine işlenmektedir. Türkiye'de meyve suyu fabrikalarının berrak meyve suyu üretimi için kurulu kapasiteleri 53200 ton/yıl düzeyindedir (ARTIK ve HALKMAN, 1994).

Türk elma suyu konsantresinin doğal yapısı nedeni ile asitliği çok düşük düzeydedir. Bu özelliği nedeni ile elma suyu, meyve suyu şeklindeki tüketimi yanında tatlılık verici olarak da tüketilebilmektedir. Bu nedenle Türk elma suyu konsantresine talep hızla artış göstermektedir. Türkiye elma suyu konsantresi üretiminde dünyada yedinci sırada yer almaktadır (ARTIK, et. al, 1996).

Türkiye'de elma ve elma suyu konusunda bir çok araştırma gerçekleştirilmiş durumdadır (ŞEHİDİ, 1974; EKŞİ and KÖKSAL, 1989; EKŞİ ve KARADENİZ, 1991). Ayrıca elma suyu konsantresinde renk, patulin ve L-Laktik asit düzeyleri konusunda yapılan çalışmalarda aktif kömürün anılan bileşiklere etki ederek elma suyu konsantresinin kalitesinde olumlu etki yaptığı belirlenmiştir (ARTIK, et. al, 1993; ARTIK, et. al, 1994; ARTIK et. al, 1996; AKBULUT et. al, 1997).

Bitkiler aleminde fenolik bileşikler aromatik amino asit metabolizması esnasında oluşmaktadırlar. Fenolik bileşiklerin kansere olumlu etkisi konusunda araştırmalar yürütülmektedir. Son yıllarda fenolik bileşiklerin meyve ve sebzelerden ekstraksiyonu, ayrılma ve identifikasyonu konusunda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu gelişmeye en önemli katkısı, HPLC aygıtının fenolik bileşiklerin teşhisinde kullanımı sağlamıştır.

Elma ve elma suyu fenolikleri konusunda Türkiye'de (KARADENİZ, 1994) ve dünyada birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların bulguları karşılaştırılmalı olarak Çizelge 1'de sunulmuş durumdadır.

Çizelge 1'de görüldüğü gibi elma ve elma suyunda fenolik bileşiklerden klorojenik asit miktarı farklı çalışmalarda 8.8-342.6 mg/L düzeyi arasında değişim göstermiştir (Çizelge 1). Elma sularında diğer önemli fenolik bileşik kafeik asit olup miktarı 52-191 mg/L sınırları arasında belirlenmiştir. Diğer fenolik bileşiklerden epikatechin 2.2-240.1 mg/L; prociyanidin B2 8.6-232 mg/L; gallokateşin 0-15 mg/L; kateşin 0.5-28 mg/L; kafeik asit 52-191 mg/L; p-coumarik asit 1.1-22 mg/L; ferulik asit 4-8 mg/L kateşol 2.8-14 mg/L; floridzin 3.5-56 mg/L ve florotein ksiloglikozit ise 10-30 mg/L sınırları arasında değişim göstermiştir (Çizelge 1).

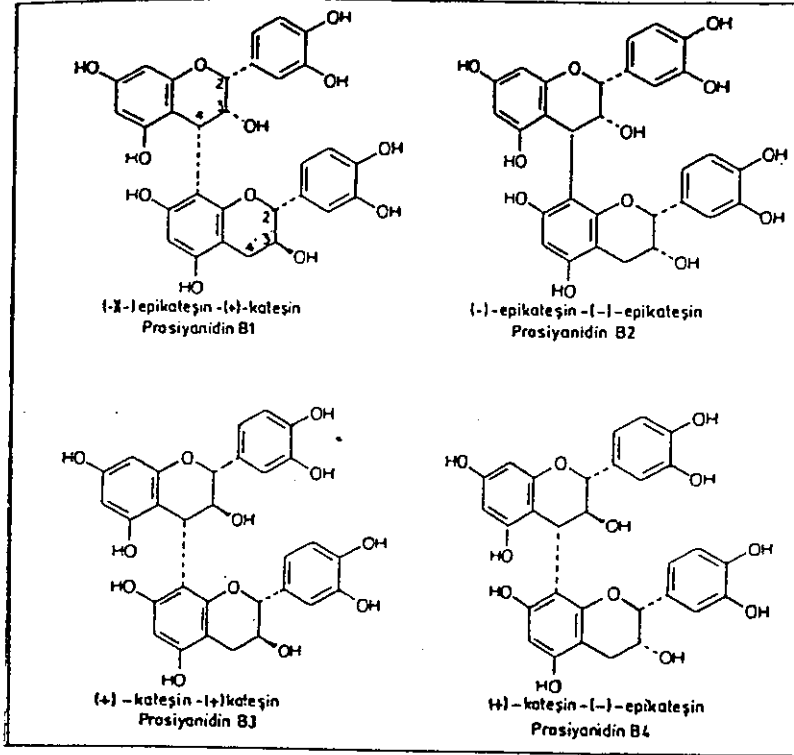
Elma suyu ve elma suyu konsantresinde diğer önemli bileşik grubu prosiyanidinlerdir. Prosiyanidinler kateşinlerin kondenzasyonu ile oluşmakta ve berrak elma suyu üretiminde durultma açısından önem taşımaktadır (SPANOS and WROLSTAD, 1992). Prosiyanidinler, dimer, oligomer ve polimer bileşikler olmak üzere 3 ana gruptan oluşmaktadırlar. Prosiyanidinler, epikateşin ve kateşinin birbirleri ve kendileri ile oluşturdukları bileşikler olup prosiyanidin B1, B2, B3 ve B4 olarak adlandırılmaktadırlar (Çizelge 1).

1 Bu araştırma, Japonya; Kyoto University The Research Institute For Food Science Kyoto-Uji'de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Farklı Kaynak Verilerine Göre Elma ve Elma Suyunun Fenolik Bileşik Kompozisyonu

| FENOLİK BİLEŞİKLER | 1* Elma(mey.) (mg/L) | 2 Elma(mey.) (mg/L) | 3 Elma(mey.) (mg/L) | 4 Elma suyu (mg/L) | 5 Elma suyu (mg/L) | 6 Elma suyu (mg/L) | 7 Elma suyu (mg/L) | 8 Elma suyu (mg/L) | KAYNAK VERİLERİ (mg/L) | | |
|--------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------|-------|--------|
| | | | | | | | | | Min. | Max. | Ort. |
| Klorojenik Asid | 18-173 | 164-188 | - | 93-232 | 25.6-136 | 8.8-113.7 | - | 62.3-342.6 | 8.8 | 342.6 | 129.75 |
| Epicatechin | 23-83 | - | 3.1.-129 | - | 2.2-88.8 | 3.5-44.4 | - | 5.3-240.1 | 2.2 | 240.1 | 62.24 |
| Procyanidin B2 | 16-72 | - | - | - | 30-232 | 8.6-86.5 | - | - | 8.6 | 232 | 74.81 |
| Catechin | 2-28 | - | 0.5-27 | - | 5.2-18.4 | 1.7-16.9 | - | - | 0.5 | 28 | 12.46 |
| Gallocatechin | - | - | 0-15 | - | - | - | - | - | 0 | 15 | 7.5 |
| Kafeik Asit | - | - | - | 52-191 | - | - | - | - | 52 | 191 | 121.5 |
| p-coumaric Asit | - | - | - | 15-22 | - | - | - | 1.1-16.0 | 1.1 | 22 | 13.52 |
| Ferulik Asit | - | - | - | 4-8 | - | - | - | - | 4 | 8 | 6 |
| Kateshol | - | - | - | - | 2.8-14 | - | - | - | 2.8 | 14 | 8.4 |
| Floridzin | - | - | - | - | 5.7-18.8 | 3.3-56 | - | 6.9-29.7 | 3.3 | 56 | 20.06 |
| Florotein ksilo glukozit | - | - | - | - | - | - | 10-30 | - | 10 | 30 | 20 |

1. Amiot et al, 1992
2. Vámos-Vigyazo et al 1996
3. Mosel and Herrman, 1974
4. Brause and Raterman, 1982
5. Coseteng and Lee, 1987
6. Spanos et al, 1990
7. Burda et al, 1990
8. Karadeniz, 1994



Şekil 1. Prosiyanidin B1, B2, B3 ve B4'ün formülleri (MAIER et. al, 1990)

Elma suyundaki prosiyanidinler 7000 dalton molekül ağırlığındadır. Elma suyu prosiyanidinlerden prosiyanidin B2 den heptamer prosiyanidinlere kadar olan birçok bileşiği içermektedir (MAIER et. al, 1990).

Ülkemizde elma suyu fenolik bileşikleri konusunda yapılan ilk araştırmada elmanın bazı fenolik bileşik-leri HPLC de belirlenmiştir (KARADENİZ, 1994). Bu araştırmada ise, önceki araştırmada belirlenmeyen fenolik bileşikler ile prosiyanidinler saptanmış ve kaynak bulguları ile kıyaslanmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Bu çalışmada 6 farklı elma suyu konsantresi örneği materyal olarak kullanılmıştır. Örnekler Orta Anadolu'daki meyve suyu fabrikalarından sağlanmış ve analiz anına kadar -18 °C'de korunmuştur. Elma suyu konsantresi örneklerine ait bazı bileşim ölçeleri Çizelge 2'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Elma suyu konsantrelerinin (ESK) bazı bileşim ölçeleri

| ESK Kodu | ÇKM (%) | pH | Titrasyon Asitliği (g/L, MA) | Total Fenolik Madde* (mg/L) | Renk 440 nm | Parlaklık 620 nm |
|----------|---------|------|------------------------------|-----------------------------|-------------|------------------|
| E1 | 70.6 | 3.81 | 13.07 | 1700 | 57.80 | 94.20 |
| E2 | 69.5 | 3.84 | 12.74 | 1038 | 59.60 | 93.70 |
| E3 | 69.5 | 3.95 | 10.04 | 539 | 57.20 | 94.10 |
| E4 | 69.0 | 3.88 | 12.33 | 898 | 54.65 | 92.00 |
| E5 | 69.5 | 3.82 | 13.14 | 1049 | 55.60 | 93.50 |
| E6 | 71.2 | 4.02 | 10.64 | 391 | 54.30 | 94.70 |

* Folin Cioceltau yöntemi ile belirlenmiştir.

Standartlar: Fenolik standartlardan; Klorojenik asit (SIGMA C-3878), gallik asit (SIGMA-G-7384), quercetin (SIGMA Q-0125), catechin (SIGMA C-1251), catechol (WAKO 034-13752), kafeik asit (SIGMA C-0625), ferulik asit (SIGMA F-3500), p-coumaric asit (SIGMA F-9008), o-coumaric asit (SIGMA C-4400), floridzin (WAKO 37400), phlorotein glucoside (WAKO 41500), epicatechin (WAKO 23700) farklı kimyasal firmalardan sağlanmıştır. Prosiyanidin standartlarından B1, B2 tetramer ve trimer Dr. Andrew Lea (RSSL=Reading Scientific Service Limited) tarafından sağlanmıştır. Analizde kullanılan tüm çözeltiler HPLC için özel niteliklidir.

Yöntem

Fenolik Bileşiklerin Hplc İle Analizi

Elma suyu konsantrisinde fenolik madde analizinde SHIMADZU SPD 2AS marka HPLC aygıtı kullanılmıştır. Fenolik bileşiklerin teşhisi 280 ve 320 nm de UV-VIS dedektörde gerçekleştirilmiştir. Aygıtın 2 adet pompası, kontrol ünitesi, 200 µl lıplu Rheodayn enjeksiyon ünitesi bulunmaktadır. Fenoliklerin ayrılması ve identifikasyonunda YMC-Pack ODS-AM (250X4.6 mm ID) C18 kolon ve YMC-Guard Pack ODS-AM (10x4.0 ID) quard kolon kullanılmıştır.

Fenolik maddelerin teşhisinde gradient çözelti kullanılmıştır. Bu amaçla solvent A (formik asit: Su, 5:95 V/V) ve solvent B (metanol) kullanılmıştır. Solventler %17-22 B (linear), %22-30 B (10-12 min), % 30-37 B (12-20 min), %37-45 B (20-25 min) ve %40-57 B (25-30 min) elution profil şeklinde kullanılmıştır (MAZZA ve VELİOĞLU, 1992). Akış hızı 1.0 ml/dak. olarak işlem gerçekleştirilmiştir.

Fenolik Maddelerin Ekstraksiyonu

Elma suyu konsantrilerinden fenolik maddelerin ekstraksiyonunda öncelikle elma suyu konsantrisi (ESK) 12 Bx° kadar seyreltilip 0.22µM Milipore filtreden (Cat No: SLGS 0250S) filtre edilmiş ve damıtık su ile 1:1 seyreltilmiştir, daha sonra 0.45µM milipore filtreden filtre edilmiş ve HPLC'ye enjekte edilmiştir (SPANOS and WROLSTAD 1990).

Procyanidinlerin Ekstraksiyonu

Procyanidinlerin ekstraksiyonunda LEA (1978) ve SILVA et al (1991)'de tanımlanan yöntemler kullanılmıştır. Bu amaçla 1 g SEPHADEX LH-20 su ile ıslatılmış ve SEPHACOL kolona (4x40mm) doldurulmuştur. Daha sonra kolon 5 ml damıtık su ile yıkanmış ve kolona 10 ml, 12 Bx° elma suyu yüklenmiştir. Kolon 15 ml %20 metil alkolle yıkanmıştır. Kolonda kalan prosiyanidinler, kolondan 10 ml (%99) metil alkolle yıkanmıştır. Elde edilen eluat azot gazı verilerek yoğunlaştırılmıştır (2 ml) ve 0.45 µM Milipore filtreden geçirilerek HPLC'ye verilmek üzere Eppendorf tüpte analiz anına dek -18°C de saklanmıştır.

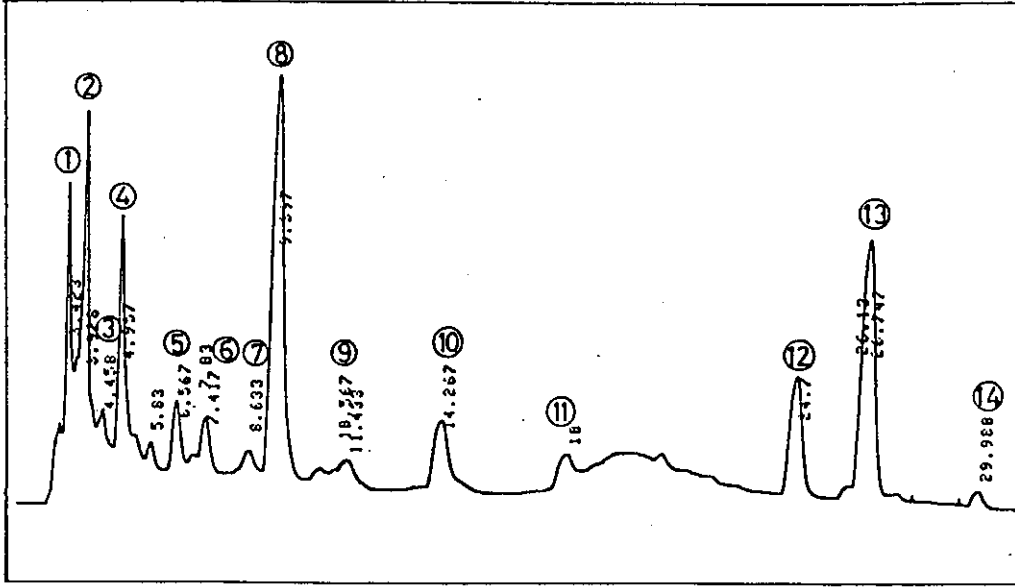
Toplam Fenolik Maddelerin Tayini

Toplam fenolik maddelerin tayininde SPANOS and WROLSTAD (1990) tanımlanan spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla 100 µL elma suyu (12 Bx) 0.22 µM MILLEX GS Milipore filtreden filtre edilip bir tüpe alınmış ve üzerine 900 µL damıtık su eklenmiştir. Daha sonra tüpe 5 ml 0.2 N Folin Cioceltau çözeltisi ve 4 mL doymuş Na₂CO₃ (75 g/L) ilave edilmiştir. İyice karıştırılan tüp içeriği 2 saat bekletildikten sonra 765 nm de spektrofotometrede okunmuş ve elde edilen absorbans değerinden ve gallik asit ile hazırlanmış kurveden yararlanarak fenolik madde miktarı belirlenmiştir.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI

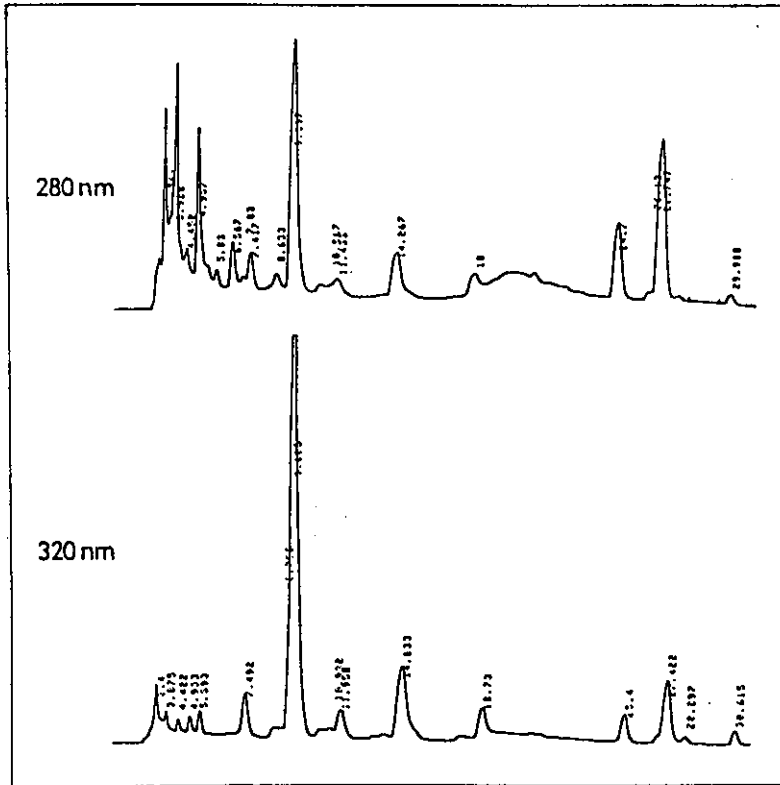
Analize alınan 6 farklı elma suyu konsantrisi örneğinde Şekil 2'de görülen 14 fenolik maddeye ait HPLC pikleri belirlenmiş ve tanıları gerçekleştirilmiştir.

Şekil 2'de görüldüğü gibi ESK'de belirlenen fenolik madde sayısı 14'dür. Elde edilen piklerden 5 ve 9 numaralı piklerin tanısının yapılması prosiyanidinlerin SEPHACOL kolonda (4x40 mm) SEPHADEX LH-20 ile ayrılması ile gerçekleştirilmiştir. Tüm piklere ait geliş zaman değerleri geliş sırasına göre Çizelge 3'de sunulmuştur. Teşhis edilen pik sayısı 14'dür.



Şekil 2. Elma suyu konsantrisinde saptanan fenolik bileşiklerin HPLC kromatogramı, 1: Quercetin; 2: Gallik asit; 3: Catechin; 4: Catechol; 5: Procyanidin B2; 6: Kafeik asit; 7: Epicatechin; 8: Klorojenik asit; 9: Procyanidin trimer; 10: p-Coumaric asit; 11: Ferulik asit; 12: Phlorotein glukozit; 13: Floridzin ve 14: o-coumarik asit

Fenolik bileşik piklerinin ayrılması ve teşhisi amacıyla HPLC'de 280 ve 320 nm dalga boylarında çalışılmış ve elde edilen pikler Şekil 3'de karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 3: HPLC de 280 nm ve 320 nm de de belirlenen fenolik bileşik pikleri

Çizelge 3. Fenolik bileşiklerin HPLC'de belirlenen geliş zaman değerleri

| FENOLİK BİLEŞİKLERİ | GELİŞ ZAMANI (dak.) |
|--------------------------|---------------------|
| 1 Quercetin | 3.423 |
| 2. Gallic Asit | 3.928 |
| 3. Catechin | 4.458 |
| 4. Catechol | 4.967 |
| 5. Procyanidin B2 | 6.567 |
| 6. Kafeik asit | 7.417 |
| 7. Epicatechin | 8.633 |
| 8. Chlorogenic Asit | 9.867 |
| 9. Procyanidin trimer | 10.567 |
| 10. p-Coumaric Asit | 14.267 |
| 11. Ferulik Asit | 18.00 |
| 12. Phlorotein glucoside | 24.70 |
| 13. Floridzin | 26.747 |
| 14. o-Coumaric asit | 29.988 |

Şekil 3'de görüldüğü gibi 280 nm de 1-5'e kadar olan piklerde ayrılma net şekilde gerçekleşmiştir. Oysa 320 nm de anılan piklerdeki ayrılma yeterli düzeyde gerçekleşmemiştir. Piklerden 8 numaralı olan klorogenik asite ait olup 320 nm de pik yüksekliği 280 nm'ye göre daha büyük elde edilmiştir (Şekil 2 ve Şekil 3). ESK'de belirlenebilen fenolik bileşiklere ait bulgular Çizelge 4'de sunulmuştur.

Bu araştırmada; daha önceki araştırmalarda miktarı belirtilmeyen gallik asit 59.2-190.8 mg/L düzeyinde belirlenmiştir. Elma suyu fenolikleri içinde ilk sırada yer alan klorogenik asit 64.01-286.23 mg/L sınırları içinde saptanmış olup, kaynak bulguları ile uyumludur.

Procyanidin B2 miktarı ESK'de diğer araştırmacıların bulgularına göre düşük düzeyde bulunmuştur (0.727-3.204 mg/L). Daha önceki araştırmalarda miktarı belirtilmeyen procyanidin trimer miktarı 0.470-1.835 mg/L düzeyinde saptanmıştır.

ESK'de epicatechin miktarı 0.825-3.136 mg/L, floridzin miktarı 59.50-204.0 mg/L, p-Coumaric asit miktarı 0.342-1.561 mg/L düzeyleri arasında değişim göstermiştir.

ESK üretimi safhalarında ve depolamada fenolik madde kayıpları ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni fenolik bileşiklerin degradasyonundan kaynaklanmaktadır (SPANOS et al 1990). Elma suyu konsantresi örneklerinde (ESK) fenolik bileşiklerin istatistiksel analizi ve kaynak verileri ile kıyaslanması Çizelge 5'de sunulmuştur.

Çizelge 4. Elma suyu konsantrelerinin fenolik bileşik kompozisyonu

| FENOLİK MADDE (mg/L) | ESK (Elma suyu konsantresi) | | | | | |
|------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 |
| Quercetin | 127.8 | 107.2 | 110.5 | 187.95 | 191.3 | 78.39 |
| Gallik Asit | 190.8 | 180.46 | 116.46 | 59.24 | 183.11 | 91.122 |
| Catechin | 22.89 | 20.86 | 11.372 | 13.175 | 19.18 | 28.42 |
| Catechol | 97.08 | 57.81 | 25.06 | 63.632 | 53.76 | 6.79 |
| Procyanidin B2 | 3.204 | 1.94 | 0.910 | 1.338 | 2.234 | 0.727 |
| Kafeik Asit | 2.352 | 2.003 | 1.289 | 2.271 | 1.730 | 0.574 |
| Epicatechin | 1.315 | 2.172 | 2.0783 | 3.136 | 1.507 | 0.825 |
| Klorogenik Asit | 286.23 | 215.56 | 99.677 | 164.33 | 231.66 | 64.01 |
| Procyanidin Trimer | 1.164 | 1.279 | 0.795 | 1.366 | 1.835 | 0.470 |
| p-coumaric Asit | 5.99 | 5.45 | 2.802 | 4.048 | 5.869 | 1.908 |
| Ferulik Asit | 2.30 | 7.040 | 1.356 | 2.488 | 2.343 | 0.616 |
| Floretein glikozit | 9.585 | 7.200 | 3.19 | 5.263 | 7.613 | 2.507 |
| Floridzin | 204 | 166.08 | 70.145 | 153.25 | 179.02 | 59.54 |
| o-coumaric Asit | 1.128 | 1.561 | 0.468 | 0.871 | 1.014 | 0.342 |
| Toplam Fenolik Madde* | 955.83 | 776.61 | 446.05 | 662.35 | 882.17 | 336.24 |
| Toplam Fenolik Madde** | 1200 | 1038 | 539 | 898 | 1049 | 391 |

* HPLC ile belirlendi

** Folin Cioceltau yöntemi ile belirlendi.

Çizelge 5. Elma suyu konsantresi fenolik bileşikleri ve kaynak verileri ile karşılaştırılması (n=6)

| FENOLİK BİLEŞİKLER (mg/L) | DEĞİŞİM SINIRLARI | | | St. Sapma | VK (%) | KAYNAK VERİLERİ (Çizel. 1) | | |
|---------------------------|-------------------|---------|--------|-----------|--------|----------------------------|-------|--------|
| | Min. | Max. | Ort. | | | Min. | Max. | Ort. |
| QUERCETİN | 78.4 | 191.3 | 133.9 | 46.0 | 34.35 | - | - | - |
| GALLİK ASİT | 59.2 | 190.8 | 136.9 | 55.6 | 40.61 | - | - | - |
| CATECHİN | 11.37 | 28.42 | 19.32 | 6.31 | 32.66 | 0.5 | 28.6 | 12.46 |
| CATECHOL | 6.8 | 97.10 | 50.70 | 31.50 | 62.13 | 2.8 | 14.0 | 8.4 |
| PROCYANİDİN B2 | 0.727 | 3.204 | 1.725 | 0.928 | 53.79 | 8.6 | 232 | 74.81 |
| KAFEİK ASİT | 0.574 | 2.352 | 1.703 | 0.675 | 39.63 | 52 | 191 | 121.5 |
| EPICATECHİN | 0.825 | 3.136 | 1.839 | 0.808 | 43.93 | 2.2 | 240.1 | 62.24 |
| KLOROGENİK ASİT | 64.0 | 286.2 | 176.9 | 84.0 | 47.48 | 8.8 | 342.6 | 129.75 |
| PROCYANİDİN TRİMER | 0.470 | 1.835 | 1.151 | 0.474 | 41.18 | - | - | - |
| p-COUMARİK ASİT | 1.908 | 5.990 | 4.345 | 1.712 | 39.40 | 1.1 | 22 | 13.52 |
| FERULİK ASİT | 0.616 | 7.040 | 2.691 | 2.250 | 83.61 | 4.0 | 8.0 | 6.0 |
| FLOROTEN GLUKOZİT | 2.51 | 9.50 | 5.89 | 2.74 | 46.51 | 10.0 | 30.0 | 20.0 |
| FLORİDZİN | 59.5 | 204 | 138.7 | 59.7 | 43.04 | 3.3 | 56.0 | 20.06 |
| o-COUMARİK ASİT | 0.342 | 1.561 | 0.894 | 0.451 | 50.44 | - | - | - |
| TOPLAM FENOLİK MADDE | 287.242 | 1032.52 | 676.65 | - | - | - | - | - |

Çizelge 5'de görüldüğü gibi kaynak verilerinde quercetin ile ilgili bilgi bulunmamaktadır. Bui araştırmada quercetin 78.4-191.3 mg/L sınırları arasında belirlenmiştir.

ELMA SUYU KONSANTRESİ (ESK) ÖRNEKLERİNİN TOTAL SİNNAMİK ASİT DÜZEYİ

Analize alınan elma suyu konsantrelerinde saptanan total sinnamik asit miktarları Çizelge 6'da sunulmuştur.

Çizelge 6. Elma suyu konsantrelerinin total sinnamik asit miktarı

| Elma Suyu Konsantresi Kodu | Klorojenik Asit (mg/L) | Kafeik Asit (mg/L) | p-coumaric Asit (mg/L) | o-coumaric Asit (mg/L) | Ferulik Asit (mg/L) | Top. Sinnamik Asitler (mg/L) |
|----------------------------|------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|---------------------|------------------------------|
| E1 | 286.23 | 2.352 | 5.99 | 1.128 | 2.30 | 297.90 |
| E2 | 215.26 | 2.003 | 5.45 | 1.561 | 7.040 | 231.31 |
| E3 | 99.677 | 1.289 | 2.802 | 0.468 | 1.356 | 105.56 |
| E4 | 164.33 | 2.271 | 4.048 | 0.871 | 2.488 | 174.01 |
| E5 | 231.66 | 1.730 | 5.869 | 1.014 | 2.343 | 242.61 |
| E6 | 64.01 | 0.574 | 1.908 | 0.342 | 0.616 | 66.64 |

Çizelge 6'da görüldüğü gibi total sinnamik asit miktarı 66.64-297.90 mg/L düzeyinde değişim göstermektedir. Toplam sinnamik asit düzeyi açısından bulgular SPANOS et. al (1990) ile uyumludur.

ELMA SUYU KONSANTRELERİNİN (ESK) PROCYANİDİN KOMPOZİSYONU

Elma suyu konsantrelerinin prosiyanidin kompozisyonu Tablo 7'de sunulmuştur.

Çizelge 7. Elma suyu konsantrelerinin prociyanidin kompozisyonu

| Elma Suyu Konsantresi Kodu | Prociyanidin B2 (mg/L) | Catechin (mg/L) | Prociyanidin Trimer (mg/L) | Epicatechin (mg/L) | Toplam Prociyanidinler (mg/L) |
|----------------------------|------------------------|-----------------|----------------------------|--------------------|-------------------------------|
| E1 | 3.204 | 22.89 | 1.164 | 1.315 | 28.573 |
| E2 | 1.940 | 20.86 | 1.279 | 2.172 | 26.251 |
| E3 | 0.910 | 11.372 | 0.795 | 2.078 | 15.155 |
| E4 | 1.338 | 13.175 | 1.366 | 3.136 | 19.015 |
| E5 | 2.234 | 19.18 | 1.835 | 1.507 | 24.756 |
| E6 | 0.727 | 28.42 | 0.470 | 0.825 | 30.442 |

Çizelge 7'de görüldüğü gibi Türk elma suyu konsantrelerinde prociyanidin miktarı 15.155-30.442 mg/L sınırları arasında değişim göstermektedir. Toplam prociyanidin miktarı, kaynak bulguları ile uyumludur (SPANOS et. al, 1990).

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde her türlü yardımı yapan Prof. Dr. Tomohiko Mori'ye, prosiyanidin standartlarını sağlayan Dr. Andrew Lea (Reading Scientific Service Limited-England) ve HPLC kolonunu sağlayan YMC-Japonya firmasına teşekkür borç biliniz.

KAYNAKLAR

- AMIOT, M.J., TACHINI, M., AUBERT, S. and NICHOLAS, J., 1992. Phenolic Composition and Browning Susceptibility of Various Apple Cultivars at Maturity. *J. Food Science* 57(4):958-962.
- AKBULUT, M., ARTIK, N., ve POYRAZOĞLU, E.S., 1997. Elma Suyu Konsantresi Üretiminde Kullanılan Aktif Kömürün Organik Asitlerde Oluşturduğu Değişimin Enzimatik Yöntemle Belirlenmesi, *Gıda Sanayii Dergisi*. Sayı 50: 52.56.
- ARTIK, N., CEMEROĞLU, B., AYDAR, G., ve SAĞLAM, N., 1993. Elma Suyu Konsantresi Üretiminde Aktif Kömür Kullanımı Üzerinde Araştırmalar. TÜBİTAK (TOAG 753 Nolu Proje) 105 s. Ankara.
- ARTIK, N., CEMEROĞLU, B., ve AYDAR, G., 1994. Use of Activated Carbon For Color Control in The Apple Juice Concentrate (AJC) Production. *Flüssiges Obst*. 2, 34-39.
- ARTIK, N. ve HALKMAN, K., 1994. Türkiye'de Meyve Suyu Üretimi ve Tüketimi. *Meyve Suyu Teknolojisinde Gelişmeler Sempozyumu*. 1-3 Haziran 1994. Ankara 12 s.
- ARTIK, N., POYRAZOĞLU, E., ve AKBULUT, M., 1996. Türk Elma Suyu Konsantrelerinin L-Laktik Asit Düzeyleri Üzerine Araştırma. *Gıda* 21(1): 41-48.
- BRAUSE, A.R., and RATERMAN, J.M., 1982. Verification of Authenticity of Apple Juice. *J. Assoc. off. And. Chem.* 65 (4): 846-849.
- BURDA, S., OLESZEK, W., and LEE, C.Y., 1990. Phenolic Compounds and Their Changes in Apples During Maturation and Cold Storage. *J. Agric. Food Chem.*, 38(2):945-948.
- COSETENG, M.Y and LEE, C.Y., 1987. Changes in Apple Polyphenol Oxidase and Polyphenol Concentrations in Relation to Degree of Browning. *J. Food Science*. 52(4): 983-989.
- EKŞİ, A., und KÖKSAL, İ., 1989. Die Türkische Apfelsorte Amasya Eigenschaften und Chemische Zusammensetzung. *Flüss. Obst*. 56(4): 156-158.

- EKŞİ, A. und KARADENİZ, F., 1991. Natürliche Zuckerverteilung von Apfelsaft aus der Sorte Amasya. *Flüss. Obst*, 58(2): 70-71.
- KARADENİZ, F., 1994. Elma Suyunda Fenolik Madde Dağılımı ve Konsantreye İşleme Sırasında Değişimi. Ank. Univ. Zir. Fak. Gıda Müh. Böl. (Yayınlanmamış Doktora Tezi) 80 s. Ankara.
- LEA, A.G.H., 1978. The Phenolics of Ciders: Oligomeric and Polymeric Procyanidins. *J. Sci. Food Agric.* 29:471-477.
- MAZZA, G., and VELİOĞLU, Y.S., 1992. Anthocyanins and Other Phenolic Compounds in Fruits and Red-flesh Apples. *Food Chem.* 43(2):113-117.
- MAIER, G., MAYER, P., DIETRICH, H. und WUCHERPENNING, K., 1990. Polyphenoloxidasen und Ihre Anwendung bei der Stabilisierung von Fruchtsäften. *Flüss. Obst*, 57(4): 230-239.
- MOSEL, H.D. and HERRMANN, K., 1974. Changes in Catechins and Hydroxycinnamic acid Derivates During Development of Apples and Pears. *J. Sci. Food Agric.* 25(3): 251-256.
- SILVA, R.D. J.M., RIGAUD, J., CHEYNER, V., CHEMINAT, A., and MOUTOUNET, M., 1991. Procyanidin Dimers and Trimers From Grape Seeds. *Phytochemistry*. Vol. 30. 1259-1264.
- SPANOS, G.A., and WROLSTAD, R.E. 1990. Influence of Processing and Storage on the Phenolic Composition of Thompson Seedless Grape Juice. *J. Agric. Food Chem.*, 38(3):817-824.
- SPANOS, G.A., WROLSTAD, R.E., and HEATHERBELL, D.A., 1990. Influence of Processing and Storage on the Phenolic Composition of Apple Juice. *J. Agric. Food Chem.*, 38(7): 1572-1579.
- ŞEHİDİ, A., 1974. Bazı Elma Çeşitlerinin Elma Suyuna Elverişliliği Üzerinde Araştırmalar. Ank. Üniv. Zir. Fak. Gıda Bilimi ve Tekn. Bl. 111 s. (Yayınlanmamış Doktora Tezi) Ankara.
- VAMOS-VIGYAZO, L., GAJZAGO, I., NAVOWARI-MARKUS, V. and MHIALVI, K., 1976. Studies in to the Enzymic Browning and the Polyphenol-Polyphenoloxidase Complex of Apple Cultivars. *Confructa*, 21 (1-2): 24-35.