

## BÖĞÜRTLENİN (*Rubus L.*) KİMYASAL BİLEŞİMİ ÜZERİNE ARAŞTIRMA

### A STUDY ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF BLACKBERRY (*Rubus L.*)

İlkay TOSUN\*, Nevzat ARTIK\*\*

\* Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, SAMSUN

\*\* Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, ANKARA

**ÖZET:** Bu çalışmada, Samsun ve çevresinde yabani olarak yetişen 4 farklı yerden temin edilen böğürtlen örnekleri kullanılmıştır. Bu örneklerde sırasıyla toplam kuru madde, çözünür katı madde, kırılma indisi, titrasyon asitliği, sitrik asit, pH, invert şeker, toplam şeker, glukoz, fruktoz, sakaroz, pektin, ham selüloz, protein, formol sayısı, prolin, ham yağ, askorbik asit, kül, toplam fenolik madde, toplam antosiyanin, mineral madde (K, Ca, P, Mg, Na, Fe, Zn, Mn, Cu) analizleri yapılmıştır. Ayrıca HPLC ile fenolik bileşikler ve organik asitler belirlenmiştir.

Yapılan analiz sonucunda bu örneklerde glukoz fruktoz oranının 1.02 ile 1.05 arasında değiştiği, sakaroz ortalama değerinin sifıra yakın olduğu, mineral maddelerden potasyum (1698,10 mg/kg) ve kalsiyumca (508,6 mg/kg) zengin olduğu bulunmuştur. HPLC ile yapılan çalışma sonucunda da, fenolik bileşiklerden en fazla quinik asit (475,26 mg/L) ve kateşin, (122,31 mg/L) antosiyaninlerden siyanidin 3 glikozit (ortalama 831.20 mg/l), organik asitlerden ise malik asit içerdiği (ortalama 5.334 g/kg) saptanmıştır.

**ABSTRACT:** In this research, the blackberry wildy grown samples supplied from four different locations of Samsun and surrounding were used. In the samples total solid, soluble solid, refractive index, titratable acidity, citric acid, pH, invert sugar, total sugar, glucose, fructose, sucrose, pectin, crude fiber, protein, formol, proline, crude oil, ascorbic acid, ash, total phenolic matter, total anthocyanine, mineral matter (K, Ca, P, Mg, Na, Fe, Zn, Mn, Cu) were determined respectively. And also phenolic compounds and organic acid were determined by using HPLC.

As a result of this analysis its found that glucose fructose ratio varied between 1.02 and 1.05, the mean value of sucrose was about 0, and the samples were rich in potasium (mean value 1698.10 mg/kg) and calcium (mean value 508.60 mg/kg). According to the results of HPLC analysis, the most abundant phenolic compounds, anthocyanine and organic acid of the blackberries were found as quinic acid (mean value 475.26 mg/l) and catechin (mean value 122.31 mg/l), cyanidine-3 glycoside (mean value 831.20 mg/l) and malic acid (mean value 5.33 g/kg) respectively.

### GİRİŞ

Anadolu, bitki populasyon çeşitliliği açısından dünyanın en önemli bölgelerinden birisidir. Birçok yabani meyve doğal olarak varlığını sürdürmektedir. Bu meyvelerin çoğu taze olarak tüketildiği gibi gerek ev ölççeğinde gerekse endüstriyel çapta reçel ve marmelata işlenmektedir. Bu meyveler ile bunlardan üretilen gıdalar dış pazarda oldukça ilgi uyandırmaktadırlar. İlginin kaynağı, yabani meyvelerin az bulunması yanında sağlık açısından da önem taşımalarından kaynaklanmaktadır (ARTIK ve EKŞİ, 1988).

Son yıllarda özellikle bazı flavanoidlerin antikanserogenik etkiye sahip olduklarının saptanması (MIDDLETON ve KANDASWAMI, 1994) antosiyanidin ve antosiyanin içeren meyvelere olan ilgiyi artırmıştır. Antosiyanin açısından zengin olan ve Türkiye'de yaygın bulunan ve yabani olarak yetişen meyvelerden biri olan böğürtlen, Rosales takımının Rosaceae familyasının Rubus L. cinsine girmektedir. Rubus cinsi de (a) *Ideaobatus focke* ve (b) *Euabatus focke* olmak üzere iki alt cinse ayrılmaktadır. Böğürtlen bunlardan Euabatus alt cinsine girmektedir. Euabatus alt cinsi, taksonomistler tarafından çok farklı sınıflara ayrılmaktadır. Çok karmaşık bu sınıflandırma içinde böğürtlenlerin genel tanımlanmasında Rubus fruticosus kullanılmaktadır (AĞAOĞLU, 1986).

Kaynaklarda böğürtlenlerin bileşimi konusuyla ilgili çalışmaya pek fazla rastlanmamaktadır. Bu konuyla ilgili çalışmalar daha çok yabancı kaynaklı olup bunlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Böğürtlenin bileşimi, diğer meyvelerde olduğu gibi tür, çeşit, iklim ve toprak özellikleri, hasat dönemi ve toplama saatine bağlı olarak değişim göstermektedir. Meyvenin olgunlaşma döneminin izlenmesinde de pratik bir indeks olan suda çözünür kuru madde miktarı, böğürtlenlerde % 4-12 arasında değişmektedir. FAEDI ve ROSATI (1978), Black Satin'de çözünür kuru maddeyi % 8 olarak bulurken dikensiz çeşit olan Dirksen Thornless'te % 9.40 olarak saptamışlardır. ROMMEL ve ark. (1992), Evergreen böğürtleninin pulplarında çözünür kuru maddeyi % 12.4 olarak belirlemişlerdir.

Böğürtlenlerde bulunan asit çeşidi ve miktarı tür, varyete ile olgunluk derecesine göre çok değişmektedir. PATSCHKY ve SCHOENE (1972), yaptıkları çalışmada böğürtlenlerde malik ve sitrik asit oranının 1=0,05 olduğunu bildirmişlerdir.

SCHOBINGER (1988), böğürtlenlerde ortalama malik asit miktarının 9.0 g/kg, izositrik asit miktarının 8.1 g/kg ve sitrik asit miktarının 0.18 g/kg olduğunu bildirmiştir. PLOWMAN (1991) ise, SCHOBINGER (1988)'in aksine böğürtlenlerde izositrik asitin baskın olmadığını çeşit ve türe göre baskın olan asitin değiştiğini belirterek, böğürtlenlerin organik asit profilini belirlemiştir. Araştırmacı, Black satin, Boysenberry ile Loganberry çeşitlerinde sitrik asitin, Gürcistan Thornless ve Smootshem'de izositrik ve malik asitin daha baskın olduğunu bildirmiştir.

NIZHARADZE ve ark. (1977 a), yaptıkları çalışmada böğürtlenlerde titrasyon asitliğini malik asit cinsinden % 1.47 olarak bulurken; CEMEROĞLU (1982), toplam asitin % 0.4-2.5, SCHOBINGER (1988), % 0.37-0.88 arasında değiştiğini saptamışlardır. Yine SCHOBINGER (1988), 25 örneği kapsayan özel ve endüstriyel amaçlı böğürtlen sularında titrasyon asitliğini tartarik asit cinsinden 10.8-22.4 g/l; ROMMEL ve ark. (1992), ise sitrik asit cinsinden 1.05 g /100 ml olarak bildirmişlerdir.

Böğürtlenin bileşim unsurlarından bir diğeri şekerlerdir. Meyvelerdeki şekerin hemen tamamı veya sayısal olarak ifade etmek gerekirse % 99'u glukoz ve fruktozdan oluşmaktadır (CEMEROĞLU, 1982). Meyveler için geçerli olan bu ilke böğürtlen için de geçerlidir. SCHOBINGER (1988), böğürtlenlerde şeker oranının (glukoz/fruktoz oranının) 0.71, PLOWMAN (1991) ise 5 farklı böğürtlen çeşidinde yaptığı çalışma sonunda bu oranın 0.98 ile 1.1 arasında değiştiğini bildirmiştir.

CEMEROĞLU (1982), böğürtlenlerde glukozun % 3.24, fruktozun % 2.88, sakarozun % 0.24, toplam şekerin % 1.70-7.60 arasında değiştiğini; SCHOBINGER (1988) ise glukozun % 2.46-4.50, fruktozun % 2.15-4.54 ve sakarozun % 0.0-0.59, toplam şekerin ise % 5.51-8.50 arasında değiştiğini bildirmiştir.

Meyvelerin en önemli bileşeni olarak bilinen vitaminler, böğürtlenlerde tür ve varyete ile yetiştiği yörenin özelliklerine bağlı olarak az çok farklılık göstermektedir. Böğürtlenlerde miktar olarak en fazla bulunan vitamin askorbik asittir. Askorbik asiti NIZHARADZE ve ark. (1977a), 29 mg/100g; NIZHARADZE ve ark. (1977b), 28.0-28.4 mg/100g VAMPA ve ark. (1992), ise 7-30 mg/100g olarak bulmuşlardır.

Meyvelerde miktarı az olmakla birlikte vücuttaki işlevi açısından önemli bir başka grup da mineral maddelerdir. Çeşitli araştırmacıların böğürtlenlerde bildirdikleri mineral madde miktarları Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilen böğürtlenlere ait mineral madde miktarları

KAYNAK	Mineral madde (mg/100g)							
	K	Ca	Na	Cu	P	Mg	Fe	Zn
Samsonova ve ark.,1973	-	-	-	-	-	-	0.013	-
Cemeroğlu, 1982	208.0	63.3	3.7	0.18	23.8	29.5	0.85	3.7
Ağaoğlu,1986	189.0	29.0	3.0	-	30.0	-	0.9	3.0
Schobinger , 1988	100.0-175.0	4.0-10.0	-	-	7.0-17.0	2.8-2.9	-	-
Anonymous, 1993	196.0	32.0	-	0.14	21.0	20.0	0.57	-

Meyvelerde genellikle çok az miktarda bulunmasına rağmen bunların işlenmelerinde değişik sorunlara neden olabilen bir başka önemli grup fenolik maddelerdir. Meyvelerdeki fenolik bileşiklerin önemli bir kısmı renksiz fenol karbonik asit ve flavanoid grubu maddelerden oluşmaktadır. Bu grup maddelerden hidroksibenzoik asit  $C_6C$ , hidroksi tarçın asidi  $C_6C_3$  ve flavanoidler ise  $C_6C_3C_6$  yapısındadır (ARTIK ve VELİOĞLU, 1992).

NIZHARADZE ve ark. (1977 a) böğürtlenlerde yaptıkları analizler sonucunda polifenollerini 478 mg/100 g bulurken, NIZHARADZE ve ark. (1977 b) Gürcistan böğürtlenlerinde kateşol miktarını 43-47 mg/100 g, tanninler ve pigmentleri 435-450 mg/100 g olarak bulmuşlardır.

BILYK ve SAPERS (1986), 12 değişik dikensiz böğürtlen çeşitlerinde yaptıkları çalışmada quersetini 5-35 mg/kg, kampferölü 1-3 mg/kg arasında bulmuşlardır.

SCHOBINGER (1988) ise böğürtlenlerde hidroksi tarçın asidi bileşikleriyle Çin asidi esterlerinden p-kumarik asidi ve ferulik asidi 5 mg/kg'dan daha az, (+) Kateşini 10-40 mg/kg, (-) Epikateşini 70-150 mg/kg, flavanol glukozitlerden kampferölü 50-140 mg/kg, quersetini ise 160 ile 220 mg/kg olarak bildirmiştir.

Böğürtlene rengini veren antosiyanin grubu maddelerdir (SAPERS ve ark., 1986). Antosiyaninler, kimyasal olarak 2 fenil benzopirilyum (flavilyum) tuzlarının glukozillenmiş polihidroksi ve polimetoksi türevleri olup iki ana kısımdan oluşurlar. Bunlar şeker ve aglukan kısımlarıdır. Antosiyaninler çoğunlukla serbest halde bulunmazlar. Glikoz, galaktoz, ramnoz, ksiloz ve arabinoz gibi şekerlerle esterleşmiş olarak veya p-kumarik, ferulik, kafeik, malonik, vanilik veya asetik asit moleküllerinden bir veya birkaçıyla açillenmiş olarak bulunmaktadır (MAZZA ve BROUILLARD, 1987; UYGUN ve ACAR, 1992). Şekerler daima 3 numaralı hidroksile bağlanmaktadır (VELİOĞLU, 1994). Şekerler, açillenmiş şekerler, hidroksil ve metoksil gruplar antosiyaninlerin reaksiyonları ve rengi üzerine etkilidir (MAZZA ve BROUILLARD, 1987). 3. halkada yer alan hidroksil grupları artarsa renk mavi, metoksil (OCH<sub>3</sub>) grupları artarsa renk kırmızı olmaktadır (CEMEROĞLU ve ARTIK, 1990).

Antosiyaninlerin ikinci kısmını aglikonlar oluşturmakta olup bu kısma "antosiyanidin" denmektedir (CEMEROĞLU ve ARTIK, 1990). Bugüne kadar 22 kadar antosiyanidin bilinmekle birlikte bunlardan sadece 6'sı gıdalarda önemli rol oynamaktadır. Bunlar pelargonidin, siyanidin, delfinidin, malvinidin, peonidin ve petunidindir (UYGUN ve ACAR, 1992). Böğürtlen, antosiyanin pigmentlerinden en fazla siyanidin 3 glikozit içermektedir (BARRITT ve TORRE, 1973; TORRE ve BARRITT, 1977; SAPERS ve ark., 1986; ROMMEL ve ark., 1992).

BARRITT ve TORRE (1973) ile TORRE ve BARRITT (1977) yaptıkları çalışmalarda böğürtlenin antosiyanin pigmentlerinden siyanidin 3 glikozit, bazılarının ise siyanidin 3 rutinozit içerdiğini saptamışlardır.

SAPERS ve ark. (1986), dikensiz böğürtlen kültürlerinde siyanidin 3 glikozit ve siyanidin 3 rutinozit yanında 5 farklı antosiyanin pigmenti belirlemişlerdir. Olgunlaşma süresince pigmentlerin miktarlarının değiştiğini saptayarak olgunlaşma ile siyanidin 3 glikozitin arttığını bildirmişler, Black Satin ve Hull Thornless çeşitlerinde olgunlaşmayla birlikte toplam antosiyanin içeriğinin sırasıyla 19.4 AU/g'dan 107.3 AU/g'a ve 21.6 AU/g'dan 86.2 AU/g'a çıktığını saptamışlardır.

ROMMEL ve ark. (1992), Evergreen böğürtlenlerinden elde edilen meyve suyu ve şaraplarda, siyanidin 3 glikozit, siyanidin 3 rutinozit, 1 ksiloz-siyanit türevi, 2 açillenmiş siyanid türevi, siyanid ve 1 polimer pigment türevi olmak üzere 7 antosiyanin pigmenti saptamışlardır.

## **MATERYAL ve YÖNTEM**

### **Materyal**

Araştırma materyalini Samsun'un sahil kesimleri (Bafra ve Alaçam) ile denizden uzak kısımlarından (Kavak) olmak üzere toplam 4 ayrı yerden toplanan karışık çeşitlerden oluşan böğürtlen örnekleri teşkil etmiştir.

Hasat edilen böğürtlenler, laboratuvara getirilerek ayıklanmış ve sağlam taneler zaman geçirilmeden 500 gramlık polietilen torbalara doldurularak -30°C'de derin dondurucuda dondurulup, analiz anına kadar saklanmıştır.

### Yöntem

**Toplam Kuru Madde ve Nem Tayini:** Bögürtlen örneklerinin kuru madde miktarı, vakumlu etüvde maksimum 65-70°C'de, 100 mm Hg basınç altında sabit ağırlığa ulaşınca kadar tutulmasıyla meydana gelen ağırlık kaybından; nem miktarı ise örneklerin toplam kuru madde içeriğinin 100'den çıkarılmasıyla saptanmıştır (ANONYMOUS, 1984).

**Suda Çözünür Katı Madde ile Kırılma İndisi Tayini:** Bögürtlenlerden elde edilen suların direkt olarak Atago marka refraktometrede saptanmıştır (REGNELL, 1976; CEMEROĞLU, 1992).

**Titrasyon Tayini:** Örneklerin titrasyon asitliği, 0.1 N NaOH yardımıyla 8.1 pH'ya kadar potansiyometrik yöntemle (ANONYMOUS, 1988); sitrik asit tayini ise Boehrienger enzimatik yöntemine göre (Cat. No: 139076) 340 nm'de JENWAY 6105 UV-VIS spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir (ANONYMOUS, 1989, CEMEROĞLU, 1992; ARTIK, 1997).

**pH Tayini:** Örneklerin pH'sı, Nel pH-890 marka pH metre yardımıyla saptanmıştır (CEMEROĞLU, 1992).

**Şeker Tayini:** Bögürtlen örneklerinde toplam ve indirgen şeker tayinleri Lane-Eynon yöntemine göre (CEMEROĞLU, 1992); D- glukoz, D- fruktoz ve sakaroz tayinleri Boehringer enzimatik yöntemine göre (Cat No: 716260) 340 nm'de JENWAY 6105 UV-VIS spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir (ANONYMOUS, 1989; CEMEROĞLU, 1992; ARTIK, 1997).

**Pektin Tayini:** Bögürtlenlerin pektin miktarı, CEMEROĞLU, (1976)'a göre Ca-pektat cinsinden bulunmuştur.

**Selüloz Tayini:** Bögürtlenlerin selüloz miktarı, Weender yöntemine göre belirlenmiştir (KILIÇ ve ark., 1991).

**Protein Tayini:** Bögürtlenlerin protein miktarı, Kjeldahl yöntemiyle belirlenmiştir (ANONYMOUS, 1982).

**Formol Sayısı Tayini:** pH'sı 8.1'e getirilmiş örnekler nötr formaldehit çözeltisi eklenerek 1 dakika beklenmiş ve pH metre yardımıyla pH düşüşü izlenmiştir. Süre sonunda düşen pH 0.1 N NaOH ile tekrar 8.1'e getirilmiş ve harcanan alkali miktarından formol sayısı hesaplanmıştır (REGNELL, 1976).

**Prolin Tayini:** Prolin miktarının saptanmasında, prolinin ninhidrinle renkli kompleks oluşturmasına dayanan spektrofotometrik yöntem uygulanmış ve 509 nm'de Spectronic 20-D spektrofotometreyle analiz gerçekleştirilmiştir (ANONYMOUS, 1987).

**Ham Yağ Tayini:** Bögürtlenlerin ham yağ içerikleri, Soxhlet ekstraksiyon düzeneği yardımıyla saptanmıştır (REGNELL, 1976).

**Askorbik Asit Tayini:** Bögürtlenlerin askorbik asit miktarı, 2.6 diklorofenolindifenol çözeltisinin indirgenmesine dayanan spektrofotometrik yöntem ile saptanmıştır (REGNELL, 1976).

**Mineral Madde Miktarının Belirlenmesi:** Mineral madde analizleri için örnekler öncelikle KACAR (1972) tarafından belirtilen Nitrik asit: Perklorik asit (4:1) karışımı ile yağ yakma işlemine tabi tutulmuştur. Yağ yakma yapılmış örneklerde fosfor Shimadzu UV 120-01 spektrometresiyle, potasyum ve sodyum Perkin Elmer 2280 atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle, kalsiyum, magnezyum, demir, bakır, çinko ve mangan analizleri ise Perkin Elmer 3100 atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle belirlenmiştir.

**Kül Tayini:** Örneklerin 550 °C'de beyaz kül elde edilinceye kadar kül fırınında yakılması ile gerçekleştirilmiştir (ANONYMOUS, 1984).

**Toplam Fenolik Madde Tayini:** Fenolik maddelerin alkali ortamda Folin- Ciocalteu çözeltisiyle oluşturduğu mavi rengin spektrofotometre ile 720 nm'de (Spektronic 20 marka) absorbans değeriyle örneklerin tanıma karşı absorbansları tespit edilerek kateşinle çizilmiş kurveden değer hesaplanmıştır (TANNER ve BRUNNER, 1979).

**Toplam Antosiyenin Tayini:** Toplam antosiyenin miktarının belirlenmesinde pH Differansiyel Yöntemi kullanılmıştır (WROLSTAD, 1976). Absorbansı 0.4-0.6 arasında olacak şekilde pH 4.5 ve pH 1.0 pufferlerle karıştırılan örnekler filtre edilerek JENWAY 6105 UV-VIS spektrofotometre ile maksimum absorbans gösterdiği 520 nm ve 700 nm'de absorbans değerleri saptanmış ve toplam antosiyenin miktarları hesaplanmıştır (CEMEROĞLU ve ARTIK, 1990; CEMEROĞLU et. al, 1994).

**Organik Asitlerin HPLC ile Tayini:** Organik asitlerin belirlenmesinde SEP-PACK C18 (Waters) kartuş ile bögürtlenin diğer bileşenleri ayrılması ve % 2 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH= 2.3) mobil faz ile 0.4 ml/dak. akış hızında organik asitler belirlenmiştir. SHIMADZU SPD 2AS Marka HPLC aygıtında YMC- Pack ODS-AM (250X4.6 mm, ID) C18 kolonda organik asit analizi 210 nm'de gerçekleştirilmiştir (ARTIK et. al, 1997).

**Fenolik Bileşiklerin HPLC ile Analizi:** Böğürtlen suyu örneklerinde fenolik madde analizinde SHIMADZU SPD 2AS Marka HPLC aygıtı kullanılmıştır. Fenolik bileşiklerin analizi 280 ve 320 nm'de UV-VIS dedektörde gerçekleştirilmiştir. Aygıtın 2 adet pompası, kontrol ünitesi 200µL lüplü Rheodayn enjeksiyon ünitesi bulunmaktadır. Fenolik bileşiklerin ayrılmasında ve tanısında YMC- Pack ODS-AM (250X4.6 mm, ID) kolon YMC-Guard Pack ODS-AM (10X4.0, ID) koruyucu kolon kullanılmıştır.

Fenolik maddelerin teşhisinde gradient çözelti kullanılmıştır. Solventler % 17-22 (linear), % 22-30 B (10-12 dak.), % 30-37 B (12-20 dak.), % 37-45 B (20-25 dak.) ve % 40-57 B (25-30 dak.) elution profil şeklinde kullanılmıştır (VELİOĞLU and MAZZA, 1991 MAZZA ve VELİOĞLU, 1992, ARTIK ve MURAKAMI, 1997).

**Fenolik Maddelerin Ekstraksiyonu:** Böğürtlen suyundan fenolik maddelerin ekstraksiyonunda öncelikle böğürtlenler 0.22 µM Milipore filtreden (Cat No: SLGS 0250S) filtre edilmiş ve damıtık suyla 1:1 oranında seyreltilmiştir. Daha sonra 0.45 µM Milipore filtreden filtre edilmiş ve HPLC'ye enjekte edilmiştir (SPANOS ve WROLSTAD, 1990; ARTIK ve MURAKAMI, 1997).

**Fenolik Madde Standartları:** 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-coumarik asit (SIGMA F-9008), o-coumarik asit (SIGMA C-4400), CY 3 GL, DP 3 GL, CY 3 RT, CYANIDIN, PG 3GL, PE 3 GL (France).

## ARAŞTIRMA SONUÇLARI

### Böğürtlenlerin Bileşimi

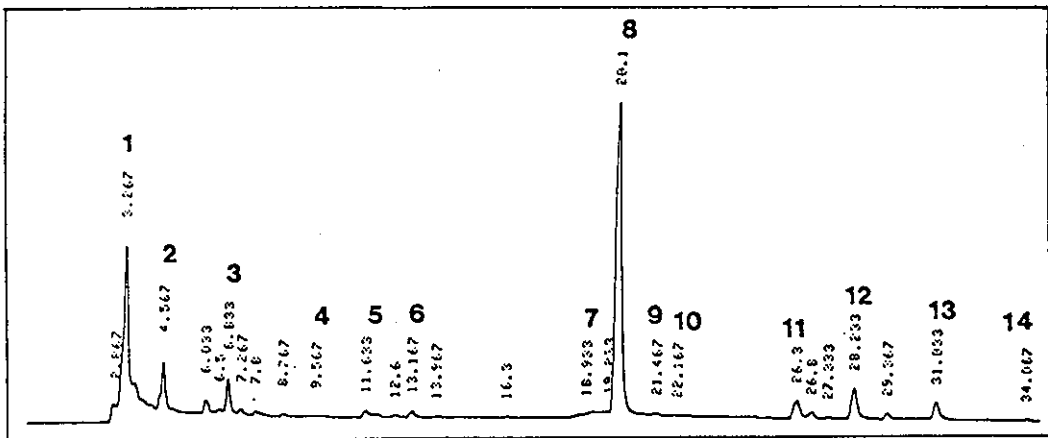
Böğürtlenlerin bileşimi bu araştırmada detaylı şekilde belirlenmiş olup bulgular Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2'den de görüldüğü gibi böğürtlenlerde çözünür katı madde %10.1-12.3, toplam şeker % 7.3-8.98 sınırları arasında değişmektedir. Toplam şekeri genel olarak glukoz ve fruktoz oluşturmakta olup örneklerin sakaroz miktarı, enzimatik analiz sonucunda % 0.00-0.27 arasında bulunmuştur. Bu bulgular araştırmacıların (CEMEROĞLU,1982; SCHOBINGER,1988) sonuçları ile uyumludur.

Böğürtlen, mineral madde açısından da zengindir. Mineral maddeler içerisinde ilk sırayı potasyum (ortalama 1698.10 mg/kg) almakta, kalsiyum (ortalama 508.60 mg/kg), fosfor (ortalama 284.00 mg/kg) ve magnezyum (ortalama 256.00 mg/kg) onu izlemektedir.

### Böğürtlen Fenolik Bileşiklerinin HPLC ile Belirlenmesi

Böğürtlen örneklerinde Şekil 1'de görülen 14 farklı fenolik maddeye ait HPLC pikleri belirlenmiş ve tanıları gerçekleştirilmiştir. Fenolik bileşikler 280 ve 320 nm'de gerçekleştirilmiş ve karşılaştırmalı olarak Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 1. Böğürtlenlerde saptanan fenolik bileşiklerin HPLC kromatogramı

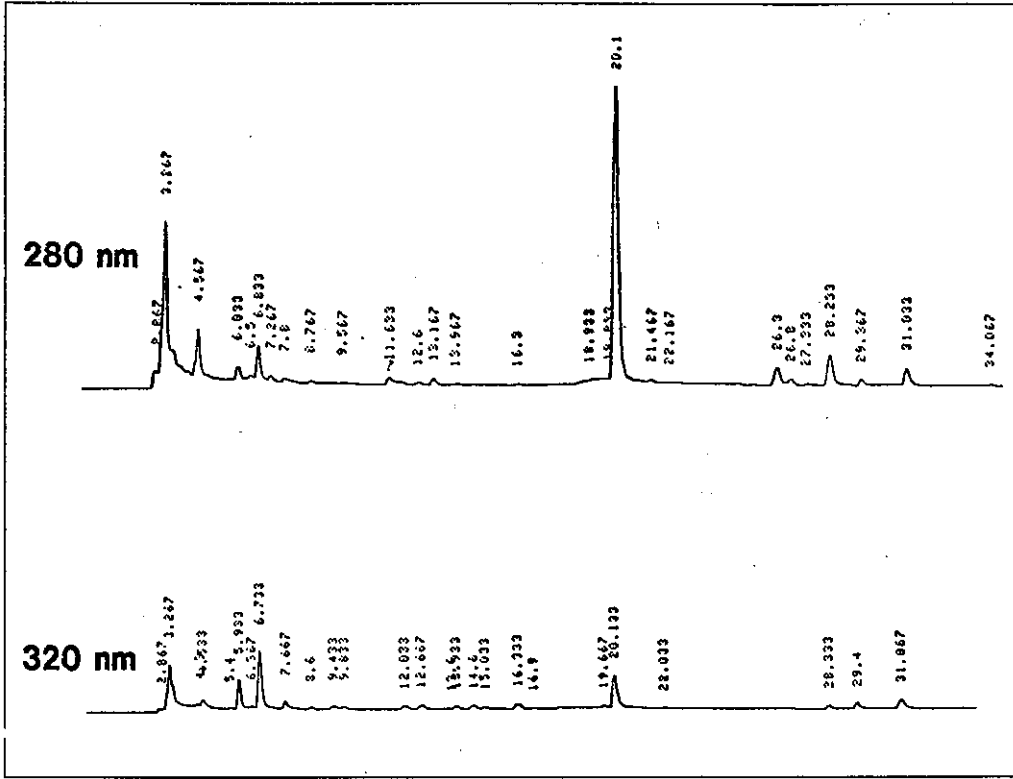
- 1 : Quinik asit; 2:Catechin; 3:Kafeik asit; 4:Klorojenik asit; 5:CY 3.5 di GL 6 : Bilinmeyen; 7:PG 3 GL;  
8 : CY 3 GL; 9:PE 3 GL;10:Rutin; 11:Cyanidin; 12 :Floridzin; 13: Bilinmeyen; 14: o-quomarik asit

Çizelge 2. Böğürtlenlerin bileşimi (n=4)

Bileşim Ögesi	Değişim sınırları			Standart sapma	V.K. (%)
	Min.	Max.	Ortalama		
Toplam Kuru madde (%)	15.46	19.73	16.86	1.942	11.52
Çözüntür katı madde (%)	10.1	12.3	11.15	1.7172	15.40
Refraktif indeks (20°C/20°C)	1.3480	1.3510	1.3495	0.0138	1.02
Sitrik asit (%)	0.04	0.08	0.07	0.0191	27.35
pH	3.20	3.34	3.28	0.0711	2.17
Toplam şeker (%)	7.30	8.98	7.81	0.6326	8.10
İnvert şeker (%)	7.30	8.98	7.81	0.6326	8.10
D-Glukoz (g/100g)	3.45	3.81	3.60	0.3848	10.69
D-Fruktoz (g/100g)	3.38	3.63	3.48	0.4416	12.69
Sakaroze (g/100g)	0.00	0.27	0.09	0.0092	10.22
Glukoz/ Fruktoz	1.02	1.05	1.035	0.020	1.93
Pektin (Ca-pektat olarak (%))	0.45	0.54	0.49	0.0392	8.00
Ham selüloz (%)	3.07	4.56	3.73	0.7553	20.25
Protein (%)	0.75	1.10	0.95	0.1780	18.74
Formol sayısı	13	13	13	-	-
Prolin (mg/kg)	53.28	59.20	56.83	0.045	4.69
Ham yağ (%)	0.60	0.79	0.70	0.0829	11.84
Askorbik asit (mg/100g)	15	25	19	3.6515	19.22
Kül (%)	0.45	0.59	0.50	0.0622	12.44
Mineral madde (mg/kg)					
Potasyum (K)	1650.80	1757.00	1698.10	47.263	2.78
Kalsiyum (Ca)	386.90	634.30	508.60	101.80	20.02
Fosfor (P)	233.90	363.50	284.00	55.753	19.63
Magnezyum (Mg)	215.20	359.90	256.00	69.518	27.16
Sodyum (Na)	19.00	27.30	22.80	3.997	17.53
Demir (Fe)	7.70	21.80	16.10	6.210	38.57
Çinko (Zn)	6.00	7.10	6.50	0.455	7.00
Mangan (Mn)	3.60	5.50	4.70	0.794	16.89
Bakır (Cu)	1.14	1.55	1.35	0.168	12.44

Çizelge 3'ten de görüldüğü gibi böğürtlen, antosiyanidinler dışında fenolik bileşiklerden en fazla quininik asit içermekte (ortalama 475.26 mg/l), onu kateşin (ortalama 122.31 mg/l) ve klorojenik asit, kafeik asit ve o-quamarik asitten oluşan total sinamik asitler (ortalama 191.99 mg/l) izlemektedir.

Böğürtlenlerde saptanan antosiyanin bileşiklerine ait HPLC bulguları Çizelge 4'te sunulmuştur.



Şekil 2. Bögürtlen fenolik bileşiklerin 280 ve 320 nm'deki HPLC kromotogramları

Fenolik bileşiklerden antosiyanidinler hariç diğerlerinin bögürtlerdeki miktarları Çizelge 3'te sunulmuştur.

Çizelge 3. Bögürtlenlerin fenolik bileşik içerikleri (n=4)

Fenolik Bileşik (mg/l)	Geliş zamanı (dak.)	Değişim sınırları			Standart sapma	V.K.(%)
		Min.	Max.	Ortalama		
Quinik asit	3.267	450.40	520.96	475.26	31.23	6.57
Kateşin	4.567	111.56	136.51	122.31	11.78	9.63
Kafeik asit	6.833	81.26	89.43	84.24	3.65	4.33
Klorojenik asit	9.567	60.84	68.89	63.34	3.73	5.89
Bilinmeyen	13.167	21.81	26.55	23.78	2.17	9.12
Rutin	22.167	41.03	45.89	43.18	2.02	4.68
Floridzin	26.800	10.37	12.74	11.73	1.01	8.61
Bilinmeyen	28.233	79.10	93.68	84.40	6.64	7.87
o-quomarik asit	31.033	43.11	46.78	44.41	1.63	3.67
Toplam fenolik mad. (mg/l)*	-	878.95	1036.67	941.92	66.95	7.11
Toplam fenolik mad. (mg/l)**	-	1960.00	2254.00	2074.00	126.69	6.11

\* HPLC ile belirlenen,

\*\* Folin Cioceltau yöntemiyle saptanan

Çizelge 4. Böğürtlenlerin antosiyanin kompozisyonu (n=4)

Antosiyanin (mg/l)	Geliş zamanı (dak.)	Değişim sınırları			Standart sapma	V.K.(%)
		Min.	Max.	Ortalama		
CY 3.5 di GL	11.633	41.84	45.30	43.51	1.59	3.65
PG 3 GL	18.933	11.33	16.25	13.02	2.25	17.28
CY 3 GL	20.10	799.54	895.52	831.20	43.97	5.29
PE 3 GL	21.467	41.59	44.47	43.35	1.34	3.09
CYANIDIN	26.30	41.69	55.36	49.64	5.79	11.66
Toplam antosiyanin (mg/kg)*	-	952.56	1053.25	980.70	48.58	4.95
Toplam antosiyanin (mg/kg)**	-	1241.8	1350.8	1298.4	44.72	3.44

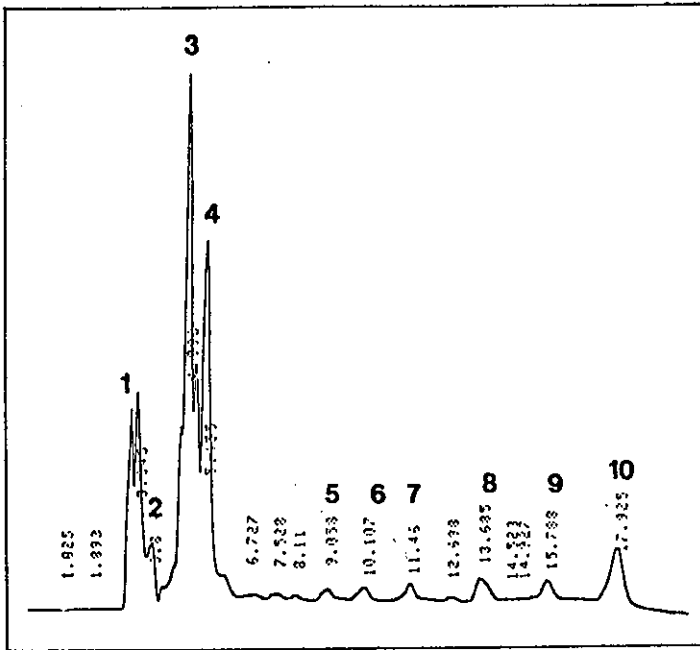
\*HPLC ile belirlenen; \*\* pH diferansiyel yöntem ile belirlenen

Çizelge 4'ten de görüldüğü gibi analizi yapılan böğürtlenlerde en fazla bulunan antosiyanin CY 3 GL (ortalama 831.20 mg/l) olup, çeşitli araştırmacıların bulgularıyla uyum içindedir (BARRITT ve TORRE, 1973; TORRE ve BARRITT, 1977; SAPERS ve ark.,1986; ROMMEL ve ark., 1992).

Analizi yapılan böğürtlenlerde, CY 3 GL dışında hemen hemen eşit miktarlarda siyanidin, CY 3.5 di GL, PE 3 GL ile az miktarda PG 3 GL bulunmuştur.

#### Böğürtlen Organik Asit Bileşiminin HPLC ile Belirlenmesi

Böğürtlende organik asit kompozisyonunun HPLC ile belirlenmesinde 10 pik saptanmıştır. Bu piklerden 7 tanesi sırasıyla okzalik, tartarik, malik, izositrik, sitrik, metilmalonik ve süksinik asittir. Ayrıca 3 adet teşhis edilemeyen pik mevcuttur (Şekil 3).



Şekil 3. Böğürtlen organik asitlerinin HPLC kromatogramı

1:Okzalik; 2: Tartarik; 3:Malik; 4: İzositrik; 5: Sitrik; 6: Bilinmeyen;

7:Bilinmeyen; 8: Metilmalonik; 9: Bilinmeyen;10: Süksinik



Böğürtlen organik asitlerine ilişkin HPLC bulguları Çizelge 5'te sunulmuştur.

Çizelge 5. Böğürtlenlerin organik asit dağılımı (n=4)

Organik asit (g/kg)	Geliş zamanı (dak.)	Değişim sınırları			Standart sapma	V.K.(%)
		Min.	Max.	Ortalama		
Okzalik asit	3.345	0.0203	0.0237	0.0221	1.54x 10 <sup>-3</sup>	6.97
Tartarik asit	3.80	0.0196	0.0330	0.0256	5.76x 10 <sup>-3</sup>	22.50
Malik asit	4.893	4.5800	5.8970	5.3348	0.6243	11.70
İsositrik asit	5.455	2.2800	2.9350	2.6765	0.2981	11.14
Sitrik asit	9.058	0.0990	0.1240	0.1115	0.0115	10.31
Bilinmeyen	10.107	0.1140	0.1280	0.1220	6.68x 10 <sup>-3</sup>	5.48
Bilinmeyen	11.46	0.1240	0.1710	0.1445	0.0224	15.50
Metilmalonik asit	13.685	0.0260	0.0370	0.0315	4.93x 10 <sup>-3</sup>	15.65
Bilinmeyen	15.788	0.0168	0.0187	0.0178	9.04x 10 <sup>-4</sup>	5.08
Süksinik asit	17.925	0.0668	0.0892	0.0786	9.18x 10 <sup>-3</sup>	11.68
Titrasyon asitliği (g/kg)*	-	7.5056	9.3170	8.5934	0.8777	10.21
Titrasyon asitliği (g/kg)**	-	9.40	11.20	10.512	0.8189	7.79

\*HPLC ile belirlenen

\*\* Titrimetrik yöntem ile belirlenen

Çizelge 5'ten de görüldüğü gibi, analizi yapılan böğürtlen örneklerinde en fazla bulunan organik asit, malik asit (ortalama 5.3348 g/kg) olup onu izositrik asit (ortalama 2.6765 g/kg) izlemekte, sitrik asit ise oldukça az miktarda (ortalama 0.1240 g/kg) bulunmaktadır.

Örneklerin malik, izositrik ve malik asit içerikleri SCHOBINGER (1988)'in bildirdiklerinden daha düşük, malik asit ve sitrik asit oranı ise PATSCHKY ve SCHOENE (1972)'den daha yüksek saptanmıştır. Bu beklenen bir durumdur, çünkü asit miktar ve dağılımı böğürtlen çeşidi, olgunluk derecesi ve iklime bağlı olarak fazlasıyla değişim göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- AĞAOĞLU, Y.S., 1986. Üzümü Meyveler. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 984, Ankara.
- ANONYMOUS, 1982. Analysis. IFFJP. Int'l Fedn. of Fruit Juice Producers, Paris. France.
- ANONYMOUS, 1984. Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 14'th edition. Arlington, Virginia, USA.
- ANONYMOUS, 1987. RSK Values. The Complete Banual Verband Derdeutschen Fruchtsaftindustrie ev. Bonn.
- ANONYMOUS, 1988. Gıda Maddeleri Muayene ve Analiz Metodları. T.C. Tarım ve Orman Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Ankara.
- ANONYMOUS, 1989. Methods of Biochemical Analysis and Analysis, Manheim GmbH.
- ANONYMOUS, 1993. Fruit Juice Processing Technology, AgScience Inc, 212 East Park Street, Auburndale, Florida.
- ARTIK, N., 1997. Meyve Suyu Analitiğinde Enzimatik Yöntemler. Meyve Suyu Analitiği Semineri. 18 - 20 Mart 1997., 37 s., Ankara.
- ARTIK, N ve EKŞİ, A., 1988. Bazı Yabani Meyvelerin (Kuşburnu, Yemişen, Alıç, Yaban mersini, Kızamık) Kimyasal Bileşimi Üzerine Araştırma. Gıda Sanayi (9):33-34.

- ARTIK, N., ve VELİOĞLU, S., 1992. Meyve Suyunun Kimyasal Bileşimi, İşleme ve Depolama Strasında Değişmesi. Meyve Suyu Endüstrisinde Kalite Kontrolü. Gıda Araştırma Fonu. Yayın No:1, 9-13 Mart 1992. Ankara.
- ARTIK, N., ve MURAKAMI, H., 1997. Türk Elma Suyu Konsantrelerinin Fenolik Madde ve Procyanidin Bileşiminin HPLC ile Belirlenmesi. Gıda. 22(5): 327-335.
- BARRITT, B. H. and TORRE L.C., 1973. Cellulose Thin-layer Chromatographic Separation of Rubus Fruit Anthocyanins. Journ. of Chromotography, 75(1): 151-155.
- BILYK, A., and SAPERS G.M., 1986. Varietal Differences in the Quercetin, Kaempferol, and Myricetin Contents of Highbush Blueberry, Cranberry and Thornless Blackberry Fruits. Journ. of Agric. and Food Chem. 34 (4): 585-588.
- CEMEROĞLU, B., 1982. Meyve Suyu Üretim Teknolojisi. Teknik Basım Sanayii Matbaası, Kızılay, Ankara.
- CEMEROĞLU, B. ve ARTIK, N., 1990. Isıl İşlem ve Depolama Koşullarının Nar Antosiyantinleri Üzerine Etkisi Gıda 15 (1):13-19.
- CEMEROĞLU, B., 1976. Reçel, Marmelat, Jele Üretim Teknolojisi ve Analiz Metodları. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Gıda İşleri Genel Müdürlüğü. Bursa Gıda Kontrol Eğitim ve Araştırma Enstitüsü Yayınları, No:5.
- CEMEROĞLU, B., VELİOĞLU, S. and ISIK, S., 1994. Degradation Kinetics of Anthocyanins in Sour Cherry Juice and Concentrate. J. of Food Science 59(6): 1216-1219.
- FAEDI-W., and ROSATI P., 1978. Blackberry Cultivation in Romagna. Characteristics of 2. New Varieties, Black Satin and Dirksen. Frutticoltura; 40(6):43-44.
- KACAR, B., 1972. Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri II. Bitki. Analizleri. A.İ. Zir. Fakültesi Yayınları No:453. A.İ. Basımevi, Ankara.
- KILIÇ, O., ÇOPUR Ö.U ve GÖRTAY, Ş., 1991. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Uygulama Kılavuzu. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ders Notları:7, Bursa.
- MAZZA, G., and BROUILLARD, R., 1987. Recent Developments in the Stabilization of Anthocyanins in Food Products. Food Chemistry. 25:207-255.
- MAZZA, G., and VELİOĞLU, Y. S., 1992. Anthocyanins and Other Phenolic Compounds in Fruits and Red-flesh Apples. Food Chem. 43 (2):113-117.
- MIDDLETON, E. JR. and KANDASWAMI, C., 1994. Potential Health-Promoting Properties of Citrus Flavanoids. Food Tech. November:115-119.
- NIZHARADZE, A.N.; KUPATADZE IV and GELASHVILI E.D., 1977a., Chemical Composition of Blackberries and Bilberries and Their Juices. Konservyana-i-Ovoschesushil'naya-Promyshlennost'; No: 9. 40-41 (Abstract).
- NIZHARADZE, A.N.; PRIBOVSKAYA, I.F., UGULAVA, N.A., and KUPATADZE, I.V., 1977b., Contents of Trace Elements and Biologically Active Substances in Blackberries and in Natural Blackberry Juice. Konservnaya-i-Ovoshchesushil'naya-Promyshlennost No: 2, 27-28 (Abstract).
- PATSCHKY, A. and SCHOENE, H.J. 1972. Chemical Composition of Fruit Juices and Fruit Wines, "Ueber Die Chemische Zusammensetzung Von Obsentsaeften Und Obstweinen" Fluessiges-Obst., 39 (4) : 139-148.
- PLOWMAN, J.E., 1991. Sugars and Acids of Raspberries, Blackberries and Other Brambles. Lebensmittel Wissenschaft und Techonologie; 24(2): 113-115.
- REGNELL, C.J., 1976. İşlenmiş Sebze ve Meyvelerin Kalite Kontrolü ile İlgili Analitik Metodlar. Bursa Gıda Kontrol Eğitim. Araş. Ens. Yayın No: 2.
- ROMMEL, A., WROLSTAD R.E. and HEATHERBELL D.A., 1992. Blackberry Juice and Wine: Processing and Storage Effects on Anthocyanin Composition, Color and Appearance, Journ. of Food Sci. 57 (2): 385-391.

- SAPERS, G.M., HICKS, K.B., BURGHER, A.M., HARGRAVE D.L., SANDEY, S.M. and BILYK A., 1986. Anthocyanin Patterns in Ripening Thornless Blackberries. J. Amer. Soc. Hort. Sci. III (6): 945-950.
- SAMSONOVA, A.N., VOSHAKIDZE M.R., and BAGDAVADZE N.V., 1973. Microelements in Fresh and Canned Blackberries. Konservnaya-i Ovoshchesushil'naya-Promyshlennost, No: 12. 15-17 (Abstract)
- SCHOBINGER, U., 1988. Meyve ve Sebze Suyu Üretim Teknolojisi. Çeviren: J. Acar. Hacettepe Ün. Basımevi. 602 s.
- TANNER, H. und BRUNNER H.R., 1979. Getränke-Analytik. Verlag Heller Chemie-und Verwaltungsgesell Schaft mbH. Schwaebisch Hall, Unterlimpurgerstrasse 101.
- TORRE, L.C. and BARRITT, B.H. 1977. Quantitative Evaluation of Rubus Fruit Anthocyanin Pigments. Journal of Food Sci. 42 (2): 488-490.
- UYGUN, İ. ve ACAR, J., 1992. Kızılçık Nektarlarında Renk Değişimleri Üzerine Işık Depolama Sıcaklığı ve Süresinin Etkileri. Gıda 17 (4): 235-238.
- VAMPA, G., BENVENUTI, S. and MELEGART M., 1992. HPTLC Determination of Ascorbic Acid in Fruits of the Genera Ribes, Rubus and Vaccinium. Planta Med. 58. Supplement Issue 1. A 675.
- VELİOĞLU, Y.S. and MAZZA, G., 1991. Characterization of Flavonoids in Petals of Rosa damascena by HPLC and Spectral Analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry 39: 463-467.
- VELİOĞLU, S., 1994. Vişne suyu ve Konsantratlarında Renk ve Bulanıklık Stabilitesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi. Gıda 19 (1): 11-15.
- WROLSTAD, R.E., 1976. Color and Pigment Analyses in Fruit Products. Oregon Agr. Exp. Sta. Bull. No: 264 OR.

GIDA DERGİSİ 1999 Yılı Abone Ücreti 6 sayı için 7.000.000.-  
(Yedi milyon) TL. olarak belirlenmiştir.

Fiyata KDV ve normal posta ücreti dahildir.

**GIDA TEKNOLOJİSİ DERNEĞİ**  
**YÖNETİM KURULU**