

# Turunçgil Sularında Acılık Ögesi Olarak Naringin

Dr. Ali ALTAN

Ç.Ü.Z.F. Tarım Ürünleri Teknolojisi Bölümü — ADANA

## 1. GİRİŞ

Çeşitli turunçgil suyu ürünlerinde işleme sırasında ya da sonradan oluşan, hoşagirmeyen, acı bir tadla karşılaşmaktadır. Bu acılık meyvenin işlenmesi sırasındaki hatalı işlemlerden kaynaklandığı gibi işlenen meyveye de bağlı olabilmektedir.

Acı bir meyve olan turunç (*Citrus aurantium*)'tan elde edilen meyve suyu da acıdır. Sofralık olarak beğeni ile tüketilen Washington navel portakallarından elde edilen meyve suyu, meyvenin sıkılmasından birkaç saat sonra belirgin bir şekilde acılaşımaktadır. Diğer portakal çeşitleri ve limonun meyve suyuna işlenmesi sırasında da; meyvenin sıkılmasında fazla basınç uygulanması, kabuk yağının daha önce meyveden uzaklaştırılmaması, sıcakaktan elde edilen meyve suyunun hemen finişerden geçirilerek albedo parçacıkları ve fazla pulpundan arındırılmaması ya da yeterli bir deoilizasyon uygulanmaması durumlarında, üründe acı bir tad oluşmaktadır.

Kendine özgü acı bir tadı olan altıntoptan elde edilen meyve suyunda da aynı karakteristik acılık hissedilmektedir. Ayrıca portakal ve limon suyu üretiminde acılaşmaya neden olan işleme hatalarının bu üründe de acılığı arttırdığı bilinmektedir.

Turunçgil meyveleri ve ürünlerinde acılığa neden olan etmenlerin araştırılmasında, kimyasal bakımdan farklı iki tip acılık ögesi belirlenmiştir; Flavonoidler ve limonoidler.

## 2. FLAVONOİDLER

Flavonoidlerin insan fizyolojisi üzerindeki etkilerine ilişkin birçok makale yayınlanmıştır. Bir süre «P vitamini» olarak da adlandırılan bu bileşikler için son zamanlarda Biyoflavonoidler terimi de kullanılmaktadır. Çeşitli araştırmacılar, Flavonoidlerin kılcal damarların kopmaya mukavemetlerini arttırmak başta olmak üzere soğuğa dayanıklılık sağlamak, üst solunum yolları enfeksiyonları, bronşitik astım, hemofili, purpura, ülser gibi bazı hastalıkların

ve radyasyon yaralarının iyileşmesine yardımcı olmaya kadar uzanan birçok fizyoterapik özellikleri olduğunu bildirmektedirler (1, 2).

Flavonoidlerin karakteristik karbon iskeletleri  $C_6-C_3-C_6$  yapısındadır.  $C_6$  kısımları aromatik halkalar olup genellikle çeşitli atomlar taşırlar. Flavonoidin özel tipini  $C_3$  karbon zincirinin strüktürel özellikleri ve oksitlenme düzeyi belirler (3).

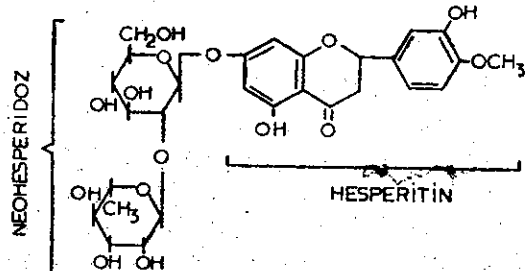
Turunçgil türlerinde bulunan flavonoidler flavon, flavonal, flavanon ve antosiyanlardır.

Turunçgillerde en fazla bulunan flavonoidler tangeritin ve nobiletin gibi başka hiçbir meyvede bulunmayan flavononlardır. Turunçgil meyvelerinde bulunan diğer flavonoidler çoğunlukla glikozid biçimindedirler. Glikozidik yapıyı oluşturan şekerler genellikle ramnoz ve glikozdur.

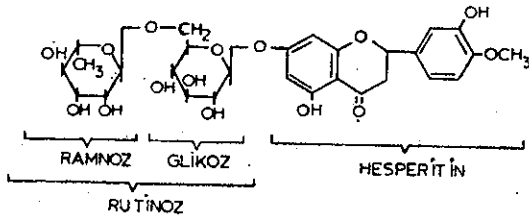
### 2.1. Acı Flavonoidler

Turunçgillerde bulunan flavonoidlerden acı olanlar neohesperidin, poncirin ve naringindir (3).

Neohesperidin ( $C_{28}H_{34}O_{11}$ ) turunç, üç yapraklı (trifoliolate orange) ve ponderosa limonlarında bulunan bir flavonon glikoziddir. Bu, portakal, mandarin turunç, limon ve ağaç kavununda yaygın olarak bulunan ve tatsız bir glikozid olan hesperidin ( $C_{28}H_{34}O_{15}$ )'in bir izomeridir (Şekil 1 ve 2). Özellikle turunçların karakteristik acılığında rolü olan neohesperidin alkol ve suda çözünebilen bir bileşiktir. Molekül esasına göre hazırlanan çözeltileri karşılaştırıldığında neohesperidin acılığı naringinin  $1/10$ 'u kadardır.

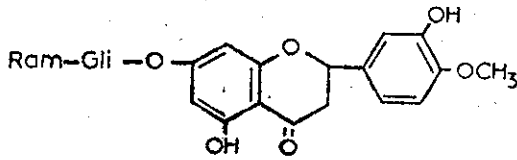


Şekil 1. Neohesperidin



Şekil 2. Hesperidin

Diğer bir acı flavonon glikozid olan poncirin (Şekil 3) üç yapraklı ile altıntopların kabuğunda ve meyve suyunda bulunur. Altıntop suyunda bulunan poncirin ( $C_{28}H_{34}O_{14}$ ) miktarı naringinin ancak 1/5'i kadar olup altıntop acılığında önemli bir etmen sayılmamaktadır.



Şekil 3. Poncirin

Acı flavonoidler arasında üzerinde en fazla araştırma yapılanı naringindir. Yapılan araştırmalar naringinin altıntop, pumella, turunç ve üç yapraklı da bulunduğunu göstermiştir. Ancak gerek miktar gerekse nitelik olarak naringinin en etkin olduğu turunçgil türü altıntoplardır.

### 3. NARINGİN

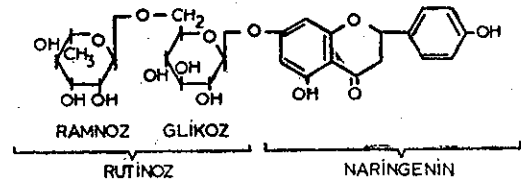
Altıntopların karakteristik tadında büyük ölçüde etkin ve kininden çok daha acı olan bu flavonon glikozid, portakallardaki hemen hemen tatsız olan hesperidin ve turunçlardaki acı neohesperidin ile yakından ilişkilidir. 20 ppm düzeyinde bulunduğu takdirde tadarak saptanılabilmesini sağlayan yoğun acılığının yanısıra diğer birçok karakteristik vasıfları da naringinin belirlenmesine yardım eder (4).

#### 3.1. Naringinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

110°C'de kurutulduğunda naringinin erime noktası 171°C olup molekül yapısı  $C_{27}H_{32}O_{14} \cdot 2H_2O$  biçimindedir. Suda çözündürülüp yeniden kristallendirildiğinde bünyesine 6 mol daha kristal suyu alır ve erime noktası 83°C'ye düşer.

Naringin eterde, kloroformda ve benzen- de çözünmez; su, alkol, aseton, glacial asetik asit ve piridin de çeşitli derecelerde çözünür. Kalsiyum hidroksit ve diğer alkaliler naringinin sudaki çözünürlüğünü büyük ölçüde artırır. Ortamda alkali ve iki ya da üç değerlikli kationların bulunması düşük konsantrasyonlu naringin çözeltilerinin viskozitelerini önemli ölçüde artırır.

Naringin (Şekil 4) geri soğutucu altında bir mineral asitle birlikte birkaç saat kaynatılarak ramnoz, glikoz ve naringenine hidrolize edilebilir.



Şekil 4. Naringin

#### 3.2. Altıntop Meyvelerinde ve Meyve Sularında Naringin

Naringinin meyvelerdeki biyolojik işlevi henüz anlaşılamamıştır. Ancak 1 - 1.5 cm çapındaki küçük altıntop meyvelerinde taze ağırlığın % 10 - 20'sini, kuru madde esasına göre ise tüm meyvenin % 40 - 75'ini oluşturan bu maddenin bir metabolizma son ürünü olmayacağı, meyvede önemli bir fizyolojik görevi olduğu sanılmaktadır (4).

Altıntoplardaki naringin miktarı meyvenin ekvatorial çapı yaklaşık 5 cm olana değin artar ve daha sonra sabit kalır. Meyvenin daha sonraki gelişme ve olgunlaşma devrelerinde meyvenin toplam naringin miktarında bir azalma olmaz, ama meyvenin boyutlarının ve ağırlığının artması sonucu meyvedeki naringin yüzdesi azalır. 5 cm çapındaki meyvede ortalama % 3.2 olan naringin miktarı olgun meyvede % 0.4'e kadar düşer.

Altıntop meyvelerindeki naringin miktarı çeşide ve meyvenin büyüklüğüne göre farklılık göstermekte olup bir meyvedeki naringin miktarı 1.8 - 6.2 g arasında değişmektedir.

Olgunlaşma mevsimi boyunca meyvenin genel naringin miktarında ve kısımlara dağılı-

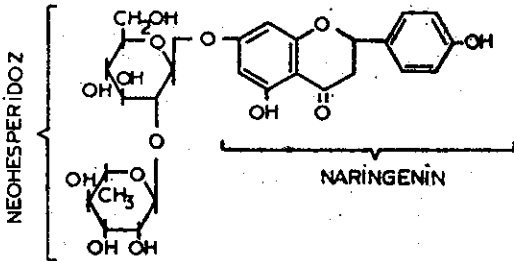
mında genellikle önemli bir değişiklik olmaz. Ancak meyve suyunda önceleri artan naringin miktarı daha sonra, aşırı olgunlaşma devresinde, bir miktar azalır. Yaklaşık olarak % 90'ı albedo, pulp ve dilim zarlarında bulunan meyvedeki naringinin meyve kısımlarına dağılımı şöyledir: Albedo'da % 50 - 60, dilim zarları ve pulpta % 30 - 40, flavedo'da % 5 - 10 ve meyve suyunda % 1 - 3 (4).

Don gören meyvelerde toplam naringin miktarı değişmemekle birlikte naringinin albedo ve dilim zarlarındaki konsantrasyonu azalır meyve suyundaki konsantrasyonu ise artar (5).

Altıntop sularının naringin içeriği kullanılan meyvenin çeşidine, yetiştiği yere ve işleme tekniğine bağlı olarak farklılık gösterir. A.B.D.'nin Florida eyaletinde üretilen altıntop sularının ortalama naringin içeriğinin % 0.015 - 0.030 kadar olduğu bildirilmektedir (6).

### 3.3. Acılıkta Glikozid Strüktürün Rolü

Hagen ve arkadaşları (7) altıntoplarda naringinin yanısıra bulunan başlıca flavonoidin naringenin - 7 -  $\beta$  rutinozid (Şekil 5) olduğunu belirlemişlerdir. Naringenin izomeri olan bu bileşik acı değildir.



Şekil 5. Noringenin - 7 rutinozid

Gerek glikozid yapısında aynı şekerleri (ramnoz ve glikoz) içeren ve aynı naringenin molekülüne sahip olan bu iki izomerden birinin acı değerinin tatsız olması, gerekse birer mol ramnoz ve glikoz ile hesperitinden oluşan hesperidin ve neohesperidin adlı iki izomerden birinin tatsız değerinin acı olması ve ayrıca, hem naringenin hem de hesperitin'in yalnız başlarına acı olmamaları, bu flavonun glikozidlerin acı olup olmamasında ramnoz ve glikoz şekerlerinin birbirlerine bağlanma biçimlerinin rol oynadığını göstermektedir (8; 9).

1 ve 2 no'lu şekillerle 4 ve 5 no'lu şekillerin incelenmesinde de görülebileceği gibi gerek naringenin - 7 rutinozid ve gerekse hesperidin de ramnozun 1 no'lu karbon atomu glikozun 6 no'lu karbon atomuna bağlanarak «rutinoz» olarak adlandırılan disakkaridi, buna karşın acı flavonon glikozidler olan naringin ve neohesperidin de ramnoz 1 no'lu karbon atomu ile glikoz'un 2 no'lu karbon atomuna bağlanarak «neohesperidoz» adlı disakkarid'i oluşturmaktadırlar.

Flavonoid glikozidlerin strüktürleri ile acılık ve tatlılıkları arasındaki ilişki üzerinde araştırmalar yapan Horowitz ve Gentili (8) naringenin son derece acı bir bileşik olmasına karşın naringinden elde edilen naringindihidrochalkon (naringindihydrochalcone)'un çok tatlı bir madde olduğunu saptamışlardır. Yapılan bu araştırmalara göre; naringindihidrochalkon sakkarozdan çok daha fazla, fakat sodyum sakkarinin % 40'ı kadar tatlıdır. Neohesperidinden elde edilen neohesperidindihidrochalkon ise naringin dihidrochalkondan 19, sodyum sakkarinden 7.5, sakkarozdan ise 1500 kez daha tatlı bir bileşiktir.

### 4. NARINGİN ACILIĞININ GİDERİLMESİNE İLİŞKİN ÇALIŞMALAR

Ting (10) ticari bir pektinaz preparatında naringin acılığını giderme yeteneğindeki bir enzimin, naringinazın, bulunduğunu saptamış ve bu enzimi naringini prunin (naringenin - 7,  $\beta$  glikoz)'e ve ramnoza hidrolize eden bir ramnozidaz olarak tanımlamıştır.

Griffith ve Lime (11) altıntop suyundaki naringin acılığının naringinaz enzimi kullanarak giderilmesine ilişkin çalışmalarında pH=3.1 de, düşük sıcaklıkta (yaklaşık + 4°C), naringini kısmen hidrolize ederek acılığın azaltılabileceği ya da 50°C gibi yüksek sıcaklıkta tam bir hidrolizasyonla tüm naringin acılığının giderilebileceğini göstermişler ve meyve suyuna naringinaz uygulamadan önce bulanıklık kaybına neden olan pektinesterazın etkisizleştirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Chandler ve Nicol'un bildirdiklerine göre; naringinazın turunçgil sularında bulanıklık kaybına neden olan pektik enzimlerden arındırıl-

ması için 2 yöntem geliştirilmiş bulunmaktadır (12). Bunlardan biri pektinaz ve glikozidazların alkoldeki çözünürlüklerinin diğeri ise etkisizleşme sıcaklıklarının farklılığı esasına dayanmaktadır. İkinci yöntem meyve suyu ve altıntop dilim kompostosu yapımı sırasında da uygulanabilmektedir.

Japonya'da uygulandığı bildirilen (12) bu yöntemde kutulanan ürüne kutu kapanmadan önce saflaştırılmamış naringinaz preparatları katılır ve daha sonra ürün 10 dakika süre ile 80°C sıcaklığa tabi tutularak enzim preparatının pektinaz içeriği etkisizleştirilir. Uygun enzim konsantrasyonu ile gerçekleştirilen bu işlem sonucunda, altıntop sularında 2 saat, dilim kompostolarında ise 2 hafta içerisinde narin-

ginazdan ileri gelen acılık giderilmiş olur. Bu işlemin bir diğeri yararı da dilim konservelerinde hoşaga gitmeyen bir görünüme neden olan naringinaz kristalizasyonunu önlemesidir. Enzim katılmasından uygun bir süre sonra ürüne ikinci bir ısı işlemi uygulanarak naringinaz da etkisizleştirilir. Bu ikinci ısı işlemi yapılmadığı takdirde uzun süreli naringinaz etkinliği sonucu karakteristik acılığını tümüyle yitirmiş yavan bir ürün oluşabilir.

A.B.D. de enzimatik yöntemle acılık giderme işleminin ticari altıntop suyu konsantrlelerinde uygulanmaya başlandığı, ayrıca bütün haldeki altıntop meyvelerinde de acılığın enzimatik uygulamayla giderilmesi yönünde çalışmalar yapıldığı bildirilmektedir (13).

#### KAYNAKLAR

1. Hendrickson, R.; Kesterson, J.W. 1964. Hesperidin in Florida Oranges. Tech. Bull. 684, Univ. Florida, Agric. Exp. Sta., Gainesville, Florida.
2. Veldhuis, M.K. 1971. Orange and tangerine juices. In «Fruit and Vegetable Juice Processing Technology» ed. by Tressler, D.K. and Joslyn, M.A., AVI Publ. Comp. Inc.
3. Horowitz, R.M. 1961. The citrus flavonoids. In «The Orange. Its Biochemistry and Physiology» ed. by W.B. Sinclair. Univ. Calif. Press., Berkeley, California.
4. Kesterson, J.W.; Hendrickson, R. 1957. Naringin. A Bitter Principle of Grapefruit. Techn. Bull. 511A. Univ. Fla., Agric. Exp. Sta., Gainesville, Florida.
5. Takakuwa, M.; Miyamoto, H. 1978. International Congress of Food Science and Technology - abstracts, p. 123.
6. Veldhuis, M.K. 1971. Grapefruit Juices. In «Fruit and Vegetable Juice Processing Technology» ed. by Tressler, D.K. and M.A. Joslyn, AVI.
7. Hagen, R.E.; Dunlap, W.J.; Wender, S.H. 1966. Seasonal variation of naringin and certain other flavone glycosides in juice sacs of Texas Ruby Red grapefruit. J. Food Sci., 31, 542 - 547.
8. Horowitz, R.M.; Gentili, B. 1969. Taste and Structure in phenolic glycosides. J. Agric. Food Chem., 14, 686 - 700.
9. Horowitz, R.M. 1978. International Congress of Food Science and Technology abstracts, p. 66.
10. Ting, S.V. 1958. Enzymic hydrolysis of naringin in grapefruit. J. Agric. Food Chem., 6, 546 - 549.
11. Griffith, F.P.; Lime, B.J. 1959. Debitting of grapefruit products with naringinase. Food Technol., 13, 430 - 433.
12. Chandler, B.V.; Nicol, K.J. 1975. Debitting citrus products with enzymes. CSIRO Food Res. Q., 35, 79 - 88.
13. Bruemmer, J.H.; Baker, R.A.; Roe, B. 1977. Enzymes affecting flavor and appearance of citrus products. ACS Symposium Series, No. 47.