

# VİŞNE VE NAR SUYU VE KONSANTRATLARINDA ANTOSİYANİNLERİN DEGRADASYONU

## DEGRADATION OF ANTHOCYANINS IN SOUR CHERRY AND POMEGRANATE JUICE AND CONCENTRATES

Narmela ASAFI, Bekir CEMEROĞLU

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü ANKARA

**ÖZET:** Nar ve vişne suyu konsantratlarında antosiyaninlerin parçalanması üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. 70°Bx'lik konsantratlardan 45°Bx ve 15° Bx lik örnekler hazırlanarak -18°C, 5°C, 20°C ve 37°C depolanmıştır. Depolanma süresince, sıcaklık dercesine bağlı olarak değişik aralıklarla alınan örneklerde antosiyanin kaybı saptanarak parçalanma hızı incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre antosiyaninlerin parçalanması birinci dereceden bir reaksiyon kinetiğine göre gelişmektedir. Tüm örneklerde beklediği gibi sıcaklık derecesi yükseldikçe antosiyaninlerin degradasyon hızları artmaktadır. Örneğin 15° Bx'lik vişne suyunda -18°C'de hız konstantı  $k=0.534 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$  olduğu halde, 37°C'de  $k=184 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$  e yükselmiştir. Aynı şekilde 15° Bx'lik nar suyunda -18°C'de hız konstantı  $k=0.203 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$  olduğu halde 37°C'de  $k=94 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$  e yükselmiştir. Ayrıca reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığı, Arrhenius eşitliğinden yararlanarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Nar suyu ve konsantratlarında antosiyaninlerin degradasyon hızı, vişne suyu ve konsantratlarında olduğundan daha yüksektir. Böylece nar suyu ve konsantratlarında depolama süresince sıcaklığa bağlı olarak hızla renk kaybı oluşmaktadır. Ayrıca doğal briksindeki vişne suyunda antosiyaninler, konsantratlarda olduğundan daha stabil olduğu halde nar suyunda bunun aksine konsantratlardaki antosiyaninlerin daha stabil olduğu anlaşılmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Nar suyu, vişne suyu, antosiyanin degradasyonu, kinetik

**ABSTRACT:** The effect of temperature on the degradation of anthocyanins in sour cherry and pomegranate juice samples was investigated. The samples of 45° and 15° Bx were prepared from the concentrate of 70° Bx and stored at -18°, 5°, 20° and 37°C. During storage, the rate of anthocyanin degradation was investigated by determining the loss of anthocyanins in the samples taken at different time intervals depending on storage temperature.

According to the experimental results the degradation of anthocyanins was fitted to first order reaction model. As expected, the rate of anthocyanin degradation increased by increasing the temperature. For instance, although the rate constant  $k=0.534 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$  at -18°C in pomegranate of 15°Bx, it increased to  $k=184 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$  at 37°C. In the same way, although the rate constant  $k=0.203 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$  at -18°C in sour cherry, it increased to  $k=94 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$  at 37°C. The Arrhenius equation was used to describe the dependence of reaction on temperature.

The degradation rate of anthocyanins in pomegranate juice and concentrates is higher than that of sour cherry samples. Therefore a rapid discoloration occurs in pomegranate juice and concentrates depending on temperature during storage.

Moreover, although anthocyanins of sour cherry juice at its natural brix are more stable than those of its concentrates, anthocyanins of pomegranate juice concentrates are more stable as compared to those of pomegranate juice.

**Key Words:** Pomegranate juice, sour cherry juice, anthocyanin degradation, kinetics

## GİRİŞ

Bilindiği gibi antosiyaninler bitkisel pigmentlerin en önemli grubunu oluşturmaktadır. Bitkilerin hücre özsu- yunda bulunan antosiyaninler birçok meyve sebze ve çiçeğe kendine özgü pembe, kırmızı, mavi, viole ve mor renklerini verir (TSUDA ve ark. 1994). Meyvelerde farklı miktar ve farklı türde antosiyaninler bulunmaktadır. Bir meyvenin rengi, içerdiği antosiyaninlerin kompozisyonu ve toplam miktarına bağlıdır. Ancak her meyvede bulunan birçok antosiyaninden çoğu kez birisi daha hakim antosiyanindir. Çizelge 1'de bazı meyvelerde bulunan antosiyaninler gösterilmiştir (DU ve ark. 1975). Vişne ve nar sularının en önemli benzerlikleri antosiyanince zengin olmaları ve koyu kırmızı viole renkli meyve suyu vermeleridir. Ancak bu pigmentlerin stabilitesi oldukça sınırlı olup meyve sularında önemli düzeyde antosiyanin kaybı oluşmaktadır. Bu nedenle gerek üretim sırasında ve ge-

rekse daha sonraki depolama aşamasında rengin korunması önemli bir sorundur. Oluşan renk kaybında başlıca etkenler, sıcaklık, ışık, oksijen ve ortamda bulunan askorbik asit, şekerler ve şekerlerin parçalanma ürünleri ile enzimlerdir (MARKAKIS ve ark. 1982). CEMEROĞLU ve ark. (1994) +5°C de depolanmış vişne suyu konsantratlarında antosiyaninlerin yarı ömür süresinin 356 gün olduğunu, ancak depolama sıcaklığının 20°C'ye çıkarılmasıyla yarı ömür süresinin çarpıcı bir şekilde 38 güne düştüğünü belirlemişlerdir. Aynı şekilde antosiyanince zengin olan cranberry suyu kokteylinde renk kaybı için yarı ömür süresi -18°C de 210 gün, 21°C 112 gün ve 36°C 86 gün olarak belirlenmiştir (TOLEDO, 1986).

Antosiyaninlerin parçalanmasına neden olan etkenler tüm antosiyaninlere aynı düzeyde etkili değildir. Bu hususta antosiyaninin kimyasal yapısının önemli rol oynadığına kuşku yoktur (DARAVINGAS ve CAIN, 1968). Antosiyaninin bulunduğu ortam, onun stabilitesi üzerine etkili diğer önemli bir faktördür. Bu nedenle çeşitli meyvelerdeki aynı tür antosiyaninlerin ısı stabilitesi oldukça farklıdır (NEHRING, 1969). Ancak antosiyaninlerin parçalanması ve dolayısıyla kaybına en etkili faktörün sıcaklık olduğuna kuşku yoktur.

İşte bu çalışmada şişelenmiş vişne ve nar sularında farklı sıcaklıklarda oluşan antosiyanin kayıpları belirlenmiş ve söz konusu pigmentin degradasyon kinetiği, reaksiyonu karakterize eden çeşitli katsayılar hesaplanarak ortaya konulmuştur. Elde edilmiş olan sonuçların vişne ve nar sularında renk kaybını en aza indirgeyecek depolama koşullarının belirlenmesinde temel teşkil edeceği düşünülmektedir.

**Çizelge 1. Bazı Meyvelerin İçerdikleri Antosiyaninler (WROLSTAD, 1976)**

Meyveler	Antosiyaninler	Kaynak
Böğürtlen	Cyd-3-glu Cyd-3-rut	Barritt ve Torre (1973)
Frenk üzümü, siyah	Cyd-3-rut Dpd-3-rut Cyd-3-glu	Chandler ve Harper (1962)
Ahududu, siyah	Cyd-3-xyrut Cyd-3-rut Dpd-3-sam Cyd-3-glu	Barritt ve Torre (1973) Nybom (1968)
Çilek	Pgd-3-glu Cyd-3-rut	Robinson ve Robinson (1932) Lugton ve ark. (1955)
Kiraz	Cyd-3-rut Cyd-3-glu pnd-3-rut pnd-3-glu	Lynn ve Luh (1964)
Vişne	Cyd-3-2-glurut Cyd-3-rut Cyrd-3-soph Cyd-3-glu Pnd-3-rut	Fisher ve von Elbe (1970)
Erik	Cyd-3-glu Cyd-3-rut Pnd-3-rut Pnd-3-glu	Van Buren (1970)

Cyd: Cyanidin  
Glu: Glukoz  
Rut: Rutinose  
Pnd: Peonidin

Soph: Sophorose  
Dpd: Delhinidin  
Sam: Sambubiose  
Xyl: Xylose

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada, Asya meyve suyu fabrikasından temin edilmiş 70°Bx vişne suyu kullanılmıştır. Nar suyu konsantrasyonu ise, antosiyanince zengin narlardan elde edilmiş, meyve suyunun rotary evaporatörde 70°Bx'e konsantre edilmesiyle bizzat tarafımızdan hazırlanmıştır. Bu şekilde sağlanmış 70°Bx'lik vişne ve nar suyu konsantratlarının bir kısmı damıtık su eklenerek 45°Bx ve 15° Bx'e ayarlanmıştır 70°Bx, konsantratların genellikle üretildiği briks derecesini, 45° Bx yarı konsantratların briks derecesini, 15° Bx ise doğal meyve suyunun briks derecesini temsil etmek üzere seçilmiştir. Böylece araştırmada, 70°Bx, 45° Bx, 15°Bx nar ve vişne suyu ve konsantratu olmak üzere 6 örnekle çalışılmıştır. 45°Bx, 15°Bx'lik olanlar cam şişlere doldurularak pastörize edildikten sonra 18°C, 5°C, 20°C, 37°C ve farklı sürelerde depolanmıştır. Depolanma süresinde sıcaklık derecesine bağlı olarak farklı aralıklarla örnekler analiz edilmişlerdir. Antosiyanin tayini FULEKI ve FRANCIS (1968) tarafından ortaya konmuş pH differansiyel metoduna göre yapılmıştır. Antosiyanin miktarı vişne suyunda; siyanidin-3 rutinosit cinsinden (MW = 595.2, e = 28800) nar suyunda; siyanidin-3 glu. cinsinden (MW = 445.2, e = 29600) hesaplanmıştır. Absorbans okumaları vişne suyunda  $\lambda = 517 \text{ nm}$ , nar suyunda  $\lambda = 513 \text{ nm}$ 'de yapılmıştır.

## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

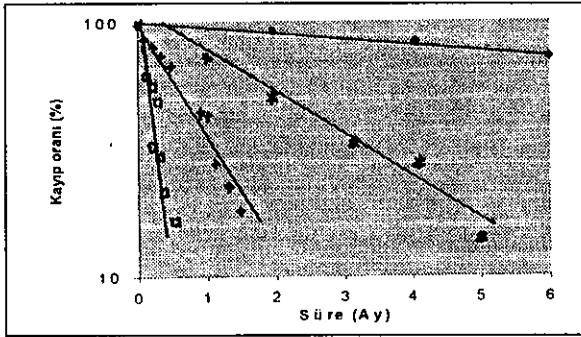
Çeşitli koşullarda belli süreler sonunda nar ve vişne suyu örneklerinde kalan antosiyaninin yüzde oranı belirlenerek, sonuçlar aşağıda verilmiş olan birinci dereceden hız fonksiyonu ile analiz edilmiştir.

$$C/C_0 = e^{-kt} \quad \text{veya} \quad \log \frac{C}{C_0} = -\frac{k t}{2.303}$$

Burada:

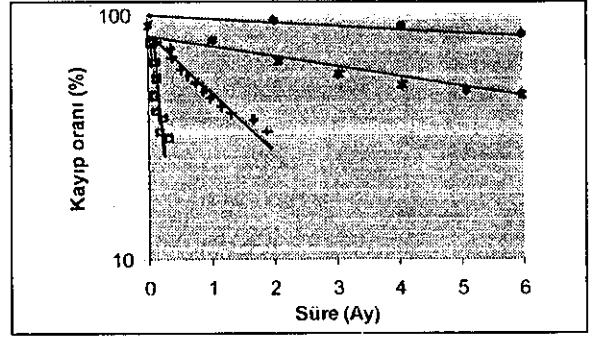
- $C_0$  : Başlangıç konsantrasyon
- $C$  : (t) süre sonundaki konsantrasyon
- $k$  : Hız konstantı

Antosiyanin kayıpları logaritmik ıskalya, süreler aritmetik ıskalaya olmak üzere, yarı logaritmik bir grafiğe aktarıncı reaksiyonu tanımlayan doğrular elde edilmiştir. Bu bulgu, antosiyaninlerin degradasyonunun birinci dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir (Şekil 1 ve şekil 2).



Şekil 1. Çeşitli sıcaklıklarda depolanmış 15° Bx nar suyunda antosiyanin kaybı

- : -18°C
- \* : 5°C
- + : 20°C
- : 37°C



Şekil 2. Çeşitli sıcaklıklarda depolanmış 15° Bx vişne suyunda antosiyanin kaybı

- : -18°C
- \* : 5°C
- + : 20°C
- : 37°C

Çizelge 2 ve 3' de vişne ve nar suyu ve konsantratlarının farklı sıcaklık derecelerinde depolanmasında antosiyanin kaybına ilişkin hız konsantratları gösterilmiştir.

$Q_{10}$  ve  $t_{1/2}$  değerleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır.

$$\log Q_{10} = \frac{10 (\log k_2 - \log k_1)}{T_2 - T_1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 0.5}{K}$$

**Çizelge 2. Nar Suyu ve Konsantralarının Değişik Sıcaklıklarda Depolanmasında Antosiyaninlerin Degradasyonuna İlişkin Kinetik Değerler**

Briks	Sıcaklık (°C)	k (10 <sup>3</sup> gün <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kcal/mol)	K <sub>0</sub> (Gün <sup>-1</sup> )	Q <sub>10</sub>		t <sub>1/2</sub> (gün)
					20-30°C	37-47°C	
15°	-18	0.534					1307
	5	12.406					30
	20	35.236	16.6	1.010965x10 <sup>11</sup>	2.7	2.5	22
	37	184.010					5
45°	-18	0.559					1240
	5	10.978	14.5	0.16328x10 <sup>10</sup>	2.3	2.5	76
	20	14.025					51
	37	113.768					6
70°	-18	0.773					914
	5	8.860	14.8	0.347267x10 <sup>10</sup>	2.3	2.1	90
	20	21.440					31
	37	155.453					4

**Çizelge 3. Vişne Suyu ve Konsantralarının Değişik Sıcaklıklarda Depolanmasında Antosiyaninlerin Degradasyonuna İlişkin Kinetik Değerler**

Briks	Sıcaklık (°C)	k (10 <sup>3</sup> gün <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kcal/mol)	K <sub>0</sub> (Gün <sup>-1</sup> )	Q <sub>10</sub>		t <sub>1/2</sub> (gün)
					(20-30°C)	(37-47°C)	
15°	-18	0.203					3420
	5	3.630					160
	20	17.710	17.5	2.163x10 <sup>11</sup>	2.7	2.43	33
	37	94.423					7
45°	-18	0.311					2199
	5	5.827	17	1.325x10 <sup>11</sup>	2.63	2.38	125
	20	20.888					26
	37	124.592					6
70°	-18	0.223					3103
	5	4.164	17.9	4.414x10 <sup>10</sup>	2.76	2.48	177
	20	19.437					32
	37	111.926					7

Örneklerde beklendiği gibi sıcaklık yükseldikçe, antosiyaninlerin degradasyon hızları artmaktadır. TANCHEV ve JONCHEVA (1973) tarafından ulaşılmış olan " sıcaklık derecesi arttıkça hız sabitesinin arttığı yönündeki bulgular ile tarafımızdan ulaşılan bulgular paralellik göstermektedir.

Ayrıca antosiyaninlerin parçalanma reaksiyonunun sıcaklık derecesine bağımlılık düzeyini gösteren diğer faktörler olan aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub> ve frekans faktörünün (K<sub>0</sub>) hesaplanması amacıyla deney sonuçları Arrhenius grafiğine aktarılmıştır. Arrhenius katsayıları aşağıdaki temel eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$k = K_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Burada:

K<sub>0</sub> : Frekans faktörü

E<sub>a</sub> : Aktivasyon enerjisi, cal/mol

R : Gaz konstantı, 1.987 cal/mol. °K

T : Sıcaklık, °K

Şekil 3' de 15°Bx lik örneklerde 4 farklı aralıkta saptanmış olan değerlere ait Arrhenius yerleşimi gösterilmiştir.

Kinetik değerler incelenince beklendiği gibi sıcaklık derecesi yükseldikçe antosiyanlerin degradasyon hızları tüm briks değerlerinde artmaktadır. Ancak vişne örneklerinde dik-kati çeken önemli bir nokta, 45°Bx'lik konsantratlarda her sıcaklıkta saptanan hız konsantrantlarının 15°Bx ve 70 °Bx de saptananlardan daha yüksek olmasıdır bu da 45° Bx'lik konsantratlarda antosiyaninlerin daha az stabil olduğunun göstergesidir.  $T_{1/2}$  değerleri bunu daha somut olarak göstermektedir. Fakat nar sularında 15 °Bx'lik örneklerde -18°C hariç diğer sıcaklıklarda saptanan hız konstantları, 45° ve 70° Bx'lik konsantratlarda saptanmış olanlardan daha yüksektir.

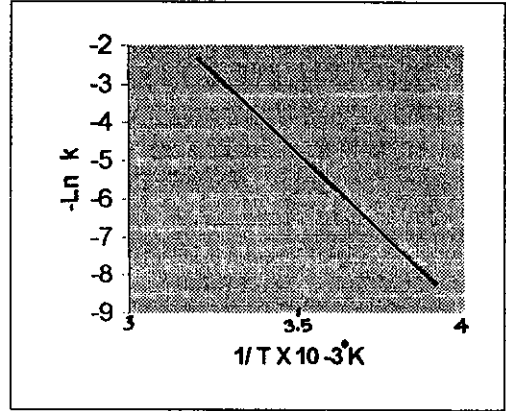
Diğer taraftan 4 farklı sıcaklıktaki deneylerden hesaplanmış olan aktivasyon enerjisinin briks derecesine bağlı olmadığı ve bu değer in vişne örneklerinde 17-17.9 kcal/mol arasında değiştiği görülmektedir. Bu durum, farklı briks derecesindeki vişne suyu ve konsantratların depolanmasında sıcaklık derecesindeki değişimin reaksiyon hızına yaklaşık aynı düzeyde etki ettiğini göstermektedir. Sıcaklığın reaksiyon hızına yansımaları gösteren diğer bir ölçüt olan  $Q_{10}$  değerleri bunu daha da somut olarak ifade etmektedir.

Nar suyu ve konsantratlarının depolanmasında antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjisi 14-16.6 kcal/mol olarak değişmektedir. Bu değerler vişne suyu ve konsantratlarında bulunmuş olan değerden düşük olmakta birlikte onlara oldukça yakındır. Düşük oluşu dikkate alınınca, bunlarda sıcaklık artışının reaksiyon hızını biraz daha az etkilediği sonucuna varılmaktadır.

Sonuç olara kinetik değerler, degradasyonun gerçekleştiği ortama ve bu ortamda bulunan çeşitli bileşiklerle bağlıdır. Bu nedenle değişik araştırmalarda antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin hız konsantratları birbirlerinden çok farklılık gösterebilmektedir. Bu araştırmada; doğal briksindeki vişne suyu antosiyaninlerinin konsantratlarında olduğundan daha stabil bulunduğu saptanmıştır. Nar suyunda ise bunun aksine, konsantratlarında daha stabil oldukları görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- CEMEROĞLU, B., VELİOĞLU, S. and IŞIK, S., 1994. Degradation Kinetics of Anthocyanins in Sour Cherry Juice and Concentrate. *J. Food Sci.*, 59 (6): 1216-1219.
- DARAVINGAS, G., CAIN, R.F., 1968. Thermal Degradation of Black Raspberry Anthocyanin Pigments in Model Systems. *J. Food Sci.*, 33:138-141.
- DU, C.T., WANG, P.I. and FRANCIS, F.J., 1975. Anthocyanins of Pomegranate, *Punica Granatum*, *J. Food Sci.*, 40:417-418.
- FULEKI, T., FRANCIS, F.J., 1968. Quantitative Methods for Anthocyanins. I Extracition and Determination of Total Anthocyanin in Cranberries. *J. Food Sci.*, 33:72-77.
- MARKAKIS, P., 1982. "Stability of Anthocyanin in Food". *Anthocyanins as Food Colors*, P. Markakis, (Ed.), P. 163. Academic press. NewYork.
- NEHRING, P., 1969. Über einige Vorgaenge bei der Herstellung und Lagerung von Obsterzeugnissen mit hohem Zuckergehalt. *Ind. Obst-u. Gemüseverwert*, 54:599-630.
- TANCHEV, S.S., JONCHEVA, N., 1973. Kinetics of the Thermal Degradation of Cyanidin-3-rutinoside and Peonidin-3-rutinoside. *Z. Lebensm. Unters. Forsch*, 153:37-41.
- TOLEDO, R.T., 1986. Postprocessing Changes in Aceptically Packed Beverages. *J. Agric. Food Chem.*, 34:405-408
- TSUDA, T., WATANABE, M., KATSUNU, O., NORINOBU, S., CHOI, S.W., KAWAKISHI, S. and OSAWA, T., 1994. Antioxidative Actioxidative Activity of the Anthocyanin pigments Cyanidin 3-0-β- D-glucoside and Cyanidin. *J. Agric. Food Chem.*, 42: 2407-2410.
- WROLSTAD, R.E. 1976. Color and Pigment Analyses in Fruit Prods. Station Bulletin 624, Agricultural Experiment Station, Oregon State University, Corvallis, p.17.



Şekil 3. Vişne suyunda (15°Bx) antosiyaninlerin degradasyonunun arrhenius grafiği