

ELMA SUYUNDA FENOLİK BİLEŞİKLERİN PROSES VE DEPOLAMA SIRASINDA DEĞİŞİMİ¹

CHANGES IN PHENOLIC COMPOSITION OF APPLE JUICE DURING PROCESSING AND STORAGE

Feryal KARADENİZ², Aziz EKŞİ²

²Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Klasik yöntemle hazırlanan elma sularında her bir proses aşamasından önce ve sonra fenolik bileşik kompozisyonu araştırılmıştır. Presleme, filtrasyon (kizelgur, kizelgur ve perlit) ve konsantrasyon proseslerindeki fenolik madde kaybı sırasıyla, %10.4, % 4.4, % 8.6 ve % 29.6 olarak belirlenmiştir. Konsantrenin 10 ay depolanması fenolik bileşiklerde en fazla kayıp ile (% 33) sonuçlanmıştır.

ABSTRACT: Apple juices prepared by conventional procedures were examined for phenolic composition before and after each processing step. The loss of phenolic compounds during pressing, filtration (kieselguhr, kieselguhr and perlit) and concentration processes was found 10.4 %, 4.4 %, 8.6 % and 29.6 %, respectively. Ten months storage of concentrate was resulted in the highest loss of phenolic compounds to be at level 33%.

GİRİŞ

Fenolik bileşikler bir çok açıdan elma suyu kalitesi ile ilişkilidir. Bunlardan birincisi buruk tadın kaynağı olmalarıdır. Kalıcı olan bu algılama, fenolik bileşiklerin ağız mukozasındaki protein ve polisakkaritlerle tepkimesinin sonucudur (JOSLYN ve GOLDSTEIN 1964). Prosiyanidinlerin 6-8 monomerli olanları daha çok burukluğa yol açarken, 3-5 monomerli olanları acılığa neden olmaktadır (LEA 1984).

Fenolik bileşiklerin elma suyu kalitesi açısından ikinci etkileri kondanse olarak ve proteinlerle birleşerek tortu oluşturmalarıdır (HEATHERBELL 1984, LEA 1984). Meyve suyundaki fenolik madde miktarının proses sırasında belirli düzeye indirgenmesinin nedeni de budur. Durultma yardımcılarından jelatin, bentonit ve kizelzol ve filtrasyon yardımcılarından PVPP ve perlitin fenolik bileşiklerin uzaklaştırılmasında etkili olduğu bilinmektedir (EKŞİ 1988).

Elma suyu kalitesi ile fenolik bileşiklerin üçüncü ilişkisi enzimatik esmerleşme substratı olmaları ve böylece renk değişimine katılmalarıdır. Bu tepkime o-difenoloksidaz (o-DFO) veya p-difenoloksidaz (p-DFO, lakkaz) tarafından katalize edilmektedir (BRUCHMAN 1976). Bunlardan o-DFO bir yandan monofenolikleri o-difenoliklere dönüştürürken (krezolaz etki, monofenolaz etki, hidroksilleştirme), bir yandan da o-difenolikleri o-kinonlara (kateşolaz etki, okside etme) dönüştürebilmektedir. Buna karşılık p-DFO enzimi o-difenoliklerle birlikte p-difenolikleri de o-kinonlara dönüştürmektedir. Ortokinon oluşumu enzimatik esmerleşmenin birinci basamağıdır. İkinci basamakta trihidroksi benzen, üçüncü basamakta hidroksikinon, dördüncü basamakta ise hidroksikinonların polimerizasyonu ile melanin oluşmaktadır (MATHEW ve PARPIA 1971, ESKİN ve ark. 1976, EKŞİ 1989).

Elma suyunda rengin esmerleşmesi bir kalite kaybıdır ve bu nedenle minimum düzeyde tutulması gereklidir. Bunun gibi tortu oluşumu da olumsuz bir değişimdir. Son yıllarda elma suyunda fenolik stabilizasyonuna öncelik veren ve klasik proses akışını değiştiren yaklaşımların (PILNIK ve DEVOS 1970) yeniden tartışılmasının nedeni budur. Bu yaklaşıma göre elma suyundaki fenolikler önceden okside edilmekte, flotasyonla ayrılmakta (DIETRICH ve ark. 1990, MAIER ve ark. 1990) ve bu yolla fenolik miktarı % 64 oranında azaltılabilmektedir (RITTER ve ark. 1992).

* Ankara Üniv. Araştırma Fonu tarafından desteklenen 91-25-96 no'lu projeden hazırlanmıştır.

Proses aşamasında elma suyundaki ilk fenolik azalması parçalama ve preslemede, enzimatik oksidasyon nedeni ile ortaya çıkmaktadır (JOHNSON ve ark. 1969, LEA ve TIMBERLAKE 1974). Difüzyonla ekstraksiyon (PATKAI ve TÖRÜK 1991), mayşe sıvılaştırma (SCHOLS ve ark. 1991, CLIFF ve ark. 1991) ve oksidasyonsuz presleme (CLIFF ve ark. 1991) elma suyuna daha fazla fenolik madde geçmesine yol açmaktadır.

Durultma işlemi de meyve suyunda fenolik bileşiklerin azalmasına neden olmaktadır. Jelatinle durultmada % 20 prosiyanidin azalmasından söz edilmektedir (LEA ve TIMBERLAKE 1978). RITTER ve ark. (1992)'nin bulgularına göre ise jelatin-bentonit durultması ile elma suyundaki fenolik madde kaybı %12'dir.

Filtrasyon aşamasında PVPP uygulamasının fenolik madde kaybına yol açtığı bilinmektedir (BINNIG 1992, DONER ve ark.1993). RITTER ve ark. (1992) bu azalmayı % 37 olarak tanımlamaktadır.

SPANOS ve ark. (1990)'na göre elma suyunun konsantrasyonu aşamasındaki fenolik madde değişimi az olmakla birlikte konsantrenin depolanması sırasında sinnamik, quersetin, floretinlikozit ve prosiyanidin miktarı önemli ölçüde azalmaktadır.

Görüldüğü gibi elma suyunun fenolik miktarının presleme, durultma, filtrasyon, konsantrasyon ve depolama sırasında azalması söz konusudur. Ancak bulgular bu değişimin ayrıntılı tanımı için yeterli değildir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Araştırma materyali Ankara yöresinde yetişen Amasya elmasının elma suyuna işlenmesi sırasında presleme, durultma, filtrasyon ve konsantrasyon basamaklarından önce ve sonra alınan örneklerden oluşmaktadır. Elma suyuna uygulanan proses akışı ve örnek alma noktaları Şekil 1'de verilmiştir.

Ayrıca konsantre örnekleri oda sıcaklığında depolanarak, depolamanın 0., 3. ve 10. ayında fenolik madde analizi yapılmıştır. Deneme aynı hammadde ile üç kez yinelenmiştir.

Yöntem

Örneklerde fenolik bileşiklerin kantitatif analizi için MAZZA ve VELİOĞLU (1992) tarafından tanımlanan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) yöntemi uygulanmıştır. Miktarı belirlenen başlıca fenolik asitler klorojenik asit (KA), epikateşin (EK), p-kumarik asit (p-KA), floretin glikozit (FG) ve floridzin (FZ)'dir.

BULGULAR

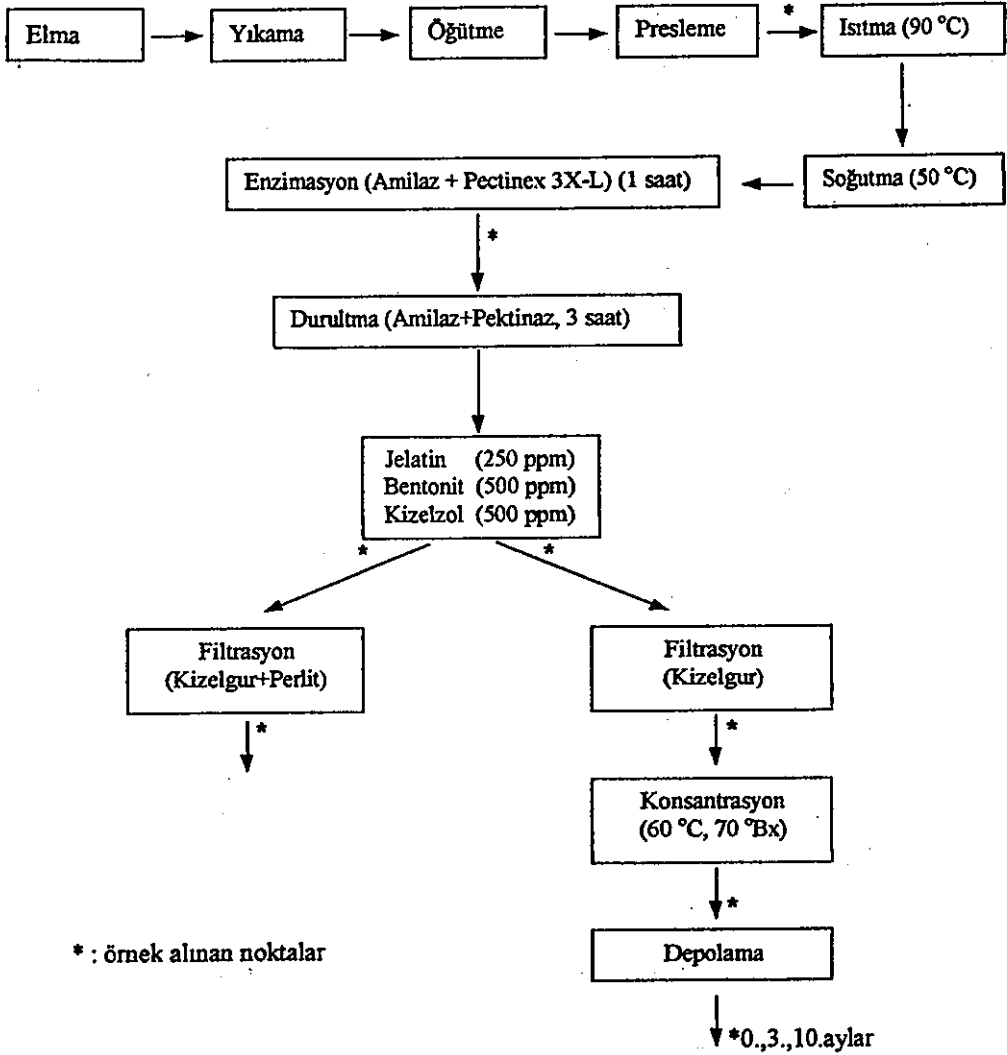
İşleme Sırasında Elma Suyundaki Fenolik Madde Değişimi

Elma suyunda presleme, durultma (jelatin+bentonit+kizelzol), filtrasyon (kizelgur, kizelgur+perlit) ve konsantrasyon işlemlerinden önce ve sonra belirlenen fenolik madde miktarları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1'deki değerlere göre elma suyundaki fenolik azalması prosten prosesle olduğuna kadar, fenolikten fenoliğe de farklıdır. Durultmada ortalama değerlere göre klorojenik asit ve epikateşin miktarında artış gibi görünen farklar gerçekte analiz yönteminin hata sınırları içinde kalmaktadır. Dolayısı ile, bu bileşiklerin miktarında bir azalma olmadığı varsayılmaktadır.

En önemli azalmalar presleme ve konsantrasyon (evaporasyon) işlemleri sırasında ortaya çıkmaktadır. Presleme sırasındaki kayıplar enzimatik esmerleşme ile ilgilidir ve bu olgu diğer araştırmalarla da (SCHOLS ve ark. 1991, CLIFF ve ark. 1991) doğrulanmaktadır.

Konsantrasyon sırasındaki azalma, fenolikten fenoliğe % 10.1 (floridzin) ile % 32.1 (floretin glikozit) arasında değişmektedir. Oysa, SPANOS ve ark. (1990)'na göre konsantrasyon sırasındaki fenolik madde kaybı daha azdır.



Şekil 1. Elma suyu proses akışı ve örnek alma noktaları

Daha önce değinildiği gibi proses sırasındaki fenolik azalması fenolikten fenoliğe de farklıdır. Hammaddedeki miktara göre, her bir işlem basamağında fenoliklerin korunma oranı bunu daha açık olarak göstermektedir (Çizelge 2).

Buna göre klasik proses akışında meyvedeki floridzinin % 54.6'sı, epikateşinin % 53.8'i ve klorojenik asidin % 50.3'ü korunabiliirken, floretinlikozitin % 40.8'i, p-kumarik asidin ise ancak % 34.9'u korunabilmektedir. Bu durum fenoliklerin değişik etkenlere karşı duyarlılıklarının farklı olmasının sonucudur.

Depolama sırasında elma suyu konsantresinde fenolik madde değişimi

Deneme koşullarında elde edilen 3 farklı elma suyu konsantresi örneğinde depolamanın başlangıcında, 3. ve 10. ayında belirlenen fenolik madde miktarları Çizelge 3'te verilmiştir. Bulgulara göre elma suyu konsantresindeki fenoliklerin tümü depolama sırasında azalmaktadır (Çizelge 3).

Çizelge 1. Elma Suyunda Fenolik Bileşiklerin Başlıca Prosesler Sırasında Değişimi

Proses		Fenolik Madde (mg/l)					
		KA	EK	p-KA	FG	FZ	TF
Presleme	Önce	341.3	285.6	25.2	52.6	30.3	735.0
	Sonra	314.9	261.1	19.1	43.5	19.9	658.5
	Fark	26.4	24.5	6.1	9.1	10.4	76.5
	%	7.7	8.6	24.2	17.3	34.3	10.4
Durultma JL+BN+KZ	Önce	314.9	261.1	19.1	43.5	19.9	658.5
	Sonra	322.7	262.8	14.6	40.4	19.7	660.2
	Fark	-7.8	-1.7	4.5	3.1	0.2	-1.7
	%	-2.5	0.7	23.6	7.1	1.0	-0.26
Filtrasyon KG	Önce	329.3	261.9	14.3	42.7	20.0	668.2
	Sonra	306.2	257.0	13.0	42.7	19.8	638.7
	Fark	23.1	4.9	1.3	0.0	0.2	29.5
	%	7.0	1.9	9.1	0.0	1.0	4.4
Filtrasyon KG+PR	Önce	359.9	316.8	14.2	48.7	23.5	763.1
	Sonra	323.6	288.6	13.6	47.4	24.0	697.2
	Fark	36.3	28.2	0.6	1.3	-0.5	65.9
	%	10.1	8.9	4.2	2.7	-2.1	8.6
Konsantrasyon	Önce	306.2	257.0	13.0	42.7	19.8	638.7
	Sonra	208.5	183.2	11.3	29.0	17.8	449.8
	Fark	97.7	73.8	1.7	13.7	2.0	188.9
	%	31.9	28.7	13.1	32.1	10.1	29.6

JL: Jelatin BN: Bentonit KZ: Kizelzol KG: Kizelgur PR: Perlit TF: Toplam fenolik madde

Depolama sırasındaki azalma oranı fenolikten fenoliğe oldukça farklıdır. Örneğin depolamanın 3. ayında başlangıca göre ortaya çıkan azalma oranı p-kumarik asitte % 45.9 iken, epikateşinde % 19.1, floridzinde % 7.6'dır. Klorojenik asit ve floretinlikozitte önemli kayıp söz konusu değildir (Çizelge 4).

Çizelge 2. Meyveye Göre Elma Suyundaki Fenolik Bileşiklerin Başlıca Proseslerde Korunma oranı (%)

Proses	KA	EK	p-KA	FG	FZ
Hammadde	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Presleme	92.3	91.4	75.8	82.7	65.7
Durultma (JL+BN+KZ)	92.3	91.4	52.2	75.6	64.7
Filtrasyon (KG+PR)	82.2	82.5	48.0	72.9	64.7
Konsantrasyon	50.3	53.8	34.9	40.8	54.6

Depolamanın 10. ayında p-kumarik asit kaybı % 61.0'e, epikateşin kaybı % 55.5'e, floridzin kaybı ise % 20.4'e çıkmaktadır. Buna karşılık floretinlikozit ve klorojenik asit daha stabildir.

Fenoliklerin depolama sırasındaki azalması hem kondensasyonla hem de degradasyonla (SPANOS ve ark. 1990) ilişkili olabilmektedir.

SONUÇ

Elma suyundaki fenolik madde miktarı işleme ve depolama sırasında azalmaktadır. Azalma oranı, prosesden prosese ve fenolikten fenoliğe farklıdır.

İşleme sırasındaki en önemli kayıplar presleme ve evaporasyon sırasında ortaya çıkmaktadır. Filtrasyonun da etkisi söz konusu olmakla birlikte durultmanın etkisi daha azdır.

Meyveye göre konsantrede klorojenik asidin % 50.3'ü, epikateşinin % 53.8'i, p-kumarik asidin % 34.9'u, floretinlikozitin % 40.8'i, floridzinin ise % 54.6' sı kalmaktadır.

Çizelge 3. Elma Suyu Konsantrisinin Depolanması Sırasındaki Fenolik Madde Miktarları

Depolama Süresi	Örnek no.	Fenolik madde (11.2 brikste, mg/l)					
		KA	EK	p-KA	FG	FZ	TF
0. ay	1	240.5	242.2	13.1	30.8	13.0	539.6
	2	239.9	224.7	19.8	33.6	17.8	535.8
	3	231.4	221.1	10.8	32.4	16.3	512.0
	Ortalama	237.3	229.3	14.6	32.3	15.7	529.1
3. ay	1	247.3	175.3	5.6	32.2	12.2	472.6
	2	224.4	166.9	6.7	32.8	13.9	444.7
	3	228.2	214.2	11.3	35.9	17.4	507.0
	Ortalama	233.3	185.5	7.9	33.6	14.5	474.8
10. ay	1	221.4	87.7	3.2	32.3	12.0	356.6
	2	195.7	140.6	11.2	31.0	12.3	390.8
	3	193.6	77.9	2.7	28.0	13.2	315.4
	Ortalama	203.6	102.1	5.7	30.4	12.5	354.3

Depolama sırasında klorojenik asit ve floretin glikozit diğer fenoliklere göre daha stabildir. Depolamanın 10. ayında p-kumarik asit % 61.0, epikateşin % 55.5, floridzin % 20.4, klorojenik asit % 14.2 ve floretin glikozit % 5.9 azalmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı başlattığı HPLC aygıtı ile destekleyen Alexander Von Humboldt Vakfı'na ve fenolik madde standartlarını karşılıksız sağlayan Bucher Guyer KG firmasına teşekkür borç bilinmektedir.

KAYNAKLAR

- BINNIG, R. 1992. Light colour-stable cloudy apple juices. *Confructa Studien*, 36 (3-4):92-100.
- BRUCHMANN, E.E. 1976. *Angewandte Biochemie*. Verlag Eugen Ulmer, s. 1-255, Stuttgart.
- CLIFF, M., DEVER, M.C., GAYTON, R. 1991. Juice extraction process and apple cultivar influences on juice properties. *J. Food Sci.*, 56(6): 1614-1627.
- DIETRICH, H., WUCHERPFENNIG, K., MAIER, G. 1990. Lassen sich apfelsäfte mit polyphenoloxidase gegen nachtrübungen stabilisieren?. *Flüss Obst.*, 57(2):69-73.
- DONER, L.W., BECARD, G., IRWIN, P.L. 1993. Binding of flavonoids by polyvinylpyrrolidone. *J. Agric. Food Chem.*, 41(5): 753-757.
- EKŞİ, A. 1988. Meyve Suyu Durultma Tekniği. Gıda Teknolojisi Derneği Yayını, s. 1-127, Ankara.
- EKŞİ, A. 1989. Gıdalarda Kimyasal bileşim değişimleri ve kontrolü. Birinci Uluslararası Gıda sempozyumu, s.89-96, Uludağ Üniv. Ziraat Fakültesi Yayını, Bursa.
- ESKİN, N.A.M., HENDERSON, H.M., TOWNSEND, R.J. 1976. *Biochemie der Lebensmittel*. Hüthig verlag, s. 1-230, Heidelberg.
- HEATHERBELL, D.A. 1984. Fruit juice clarification and fining. *Confructa studien*, 28(3): 192-197.
- JOHNSON, G., DONELLEY, B.Y., JOHNSON, D.K. 1969. Proanthocyanidins as related to apple juice processing and storage. *Food Technol.* 23(10):82-86.
- JOSLYN, M.A., GOLDSTEIN, J.L. 1964. Astringency of fruits and fruit products in relation to phenolic content. *Advances in Food Research*, Vol:13, s.179-209. Academic Press. New York.
- LEA, A.G.H. 1984. Farb und Gerbstoffe in englischen mostapfeln. *Flüss Obst.* 51(8): 356-361.
- LEA, A.G.H., TIMBERLAKE, C.F. 1974. The phenolics of ciders : Procyanidins. *J. Sci. Food Agric.*, 25(12): 1537-1545.

Çizelge 4. Elma Suyu Konsantrisinde Depolama Sırasındaki Fenolik Madde Kaybı

Fenolik madde	Kayıp Oranı (%)		
	0. ay	3. ay	10.ay
Klorojenik asit	0.0	1.7	14.2
Epikateşin	0.0	19.1	55.5
p-Kumarik asit	0.0	45.9	61.0
Floretin glikozit	0.0	-	5.9
Floridzin	0.0	7.6	20.4

- LEA, A.G.H., TIMBERLAKE, C.F. 1978. The phenolics of ciders: Effect of processing conditions. *J. Sci. Food Agric.*, 29(5):484-492.
- MAIER, G., MAYER, P., DIETRICH, H, WUCHERPFENNIG, K. 1990. Polyphenol oxidasen und ihre anwendung bei der stabilisierung von fruchtsaefen. *Flüss Obst.*, 57(4): 230-239.
- MATHEW, A.G., PARPIA, H.A.B. 1971. Food browning as a polyphenol reaction. *Advances in Food Research*, Vol:19, s.75-132. Academic Press. New York.
- MAZZA, G., VELİOĞLU, Y.S. 1992. Anthocyanins and other phenolic compounds in fruits of red-flesh apples. *Food Chem.*, 43(2):113-117.
- PATKAI, G., TÖRÖK, S. 1991. Die chemische zusammensetzung gepresster und extrahierter apfelsaefte. *Flüss Obst.*, 58(9):477-482.
- PILNIK, W., DE VOS, L. 1970. Production of apple juice by enzymic pulp treatment. *Flüss Obst.*, 37(10): 430-432.
- RITTER, G., MAIER, G., SCHÖPPLEIN, E., DIETRICH, H. 1992. The application of polyphenoloxidase in the processing of apple juice. *JIEP 92. XVI. Conference of the Group Polyphenols*, s. 1-4. Lisboa.
- SCHOLS, H.A., INT VELD, P.H., VAN DEELEN, W., VORAGEN, A.G.J. 1991. The effect of the manufacturing method on the characteristics of apple juice. *ZLUF*, 192: 142-148.
- SPANOS, G.A., WROLSTAD, R.E. 1990. Influence of variety, maturity, processing and storage on the phenolic composition of pear juice. *J. Agric. Food Chem.*, 38(3): 817-824.