

VİŞNE SUYU VE KONSANTRATLARINDA RENK VE BULANIKLIK STABİLİTESİ ÜZERİNE SICAKLIĞIN ETKİSİ

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE COLOR AND TURBIDITY STABILITY OF SOUR CHERRY JUICE AND CONCENTRATE

Sedat Velioglu

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü - ANKARA

ÖZET: Bu araştırma, vişne suyu ve konsantralarının üretiminde çeşitli aşamalarda farklı amaçlarla uygulanan ısıtma işlemlerinin kalite kriterleri arasında yer alan renk yoğunluğu, polimerik renk ve bulanıklık düzeyi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla yürütülmüştür.

Ulaşılan bulgular, vişne suyu ve konsantratu üretiminde, pastörizasyon ve evaporasyon gibi işlemlerin özenle seçilmesinin, ısı uygulanmış ürünlerin hızla soğutulmasının ve depolanmanın düşük derecede yapılmasının renk ve berraklık üzerinde son derece olumlu etkiler sağlayacağını ortaya koymaktadır.

SUMMARY: This study was conducted to evaluate the effects of heat, which is applied during various processing steps, on color density, polymeric color and turbidity of sour cherry juice and concentrate.

The results showed that processing steps such as pasteurization and evaporation should be carried out under mild temperature conditions. The warm products has to be cooled immediately after they are produced and then stored cold conditions.

GİRİŞ

Antosiyanin pigmentleri meyve, sebze ve çiçeklere kırmızıdan mor-maviye kadar değişen renklerini veren pigmentlerdir. Antosiyaninler flavonoidler adı verilen grupta yer almaktadırlar ve yapıları $C_6C_3C_6$ karbon iskeleti karakterindedir. Antosiyanin pigmentleri bilinen en iyi doğal gıda boyalarıdır. Ancak kullanımları henüz yaygın değildir. Bunun nedenleri ise şu şekilde sıralanabilir: (MAZZA ve BROUILLARD, 1987; RIBOH, 1977).

- Kimyasal olarak yeterince stabil değildirler,
- Saflaştırılmaları zordur,
- Ticari preparat olarak piyasada yeteri kadar mevcut değildir,
- Renklendirme güçleri sentetik boyalara oranla yaklaşık olarak 100 kez daha azdır,
- Gıda işleme sırasında oluşan reaksiyonlardan etkilenirler.

Yukarıda da belirtildiği gibi antosiyanin pigmentlerinin en önemli olumsuzluklarının başında stabil olmamaları gelmektedir. Pigment stabilitesini etkileyen başlıca faktörler ise; Kimyasal yapıları, enzimler, sıcaklık, ışık, pH, oksijen, askorbik asit, şekerler ve şekerlerin bozunma ürünleri, metaller, kondenzasyon ve kükürtdioksittir (TIMBERLAKE,1981;MARKAKIS,1982; STRACK ve WRAY, 1989).

Diğer taraftan vişne suyu ve konsantresi bazı yıllar Türkiye'nin meyve suyu dışsattımında yer alan önemli ürünlerden birisidir. Bu üründe renk kalitesi tüketici beğenisini büyük ölçüde etkilemektedir (ERBAŞ ve CEMEROĞLU, 1992).

Antosiyanin içeren ürünlere pigment degradasyonunun düzeyi; pigment miktarı, renk yoğunluğu, polimerik renk ve bulanıklık düzeylerinin ölçülmesiyle ortaya konmaktadır. Bilindiği gibi antosiyanin pigmentleri, kükürtdioksit varlığında rengini kaybetmektedir (GOODMAN ve MARKAKIS, 1965). Dolayısıyla, kükürtdioksitle muamele edilen örneklerde ölçülen renk, tamamen polimerize olmuş antosiyaninlerden kaynaklanmaktadır.

Antosiyanin pigmentlerinin bozunması üzerinde en etkili faktörlerden birisi sıcaklıktır. Örneğin çilek pigmentlerinin yarı ömrü $38^{\circ}C$ 'de 10 gün, $0^{\circ}C$ 'de ise 11 ay'dır (MESCHTER, 1953). Gene doğada yaygın olarak bulunan bir antosiyanin olan siyanidin 3-rutinozitin 0,01 M sitrat puffer (pH 2,8) içerisinde, oda sıcaklığındaki raf ömrü 65 gündür (MAZZA ve BROUILLARD, 1987).

Antosiyanin pigmentlerinin bozunması üzerinde şekerlerin hızlandırıcı etkisinin olduğu bilinmektedir. Oksijenin ve şekerlerin bozunma ürünlerinden olan furfural ve hidrosimetilfurfuralın varlığı bu etkiyi daha da arttırmaktadır (MACKINNEY ve ark.,1955; TINSLEY ve BOCIAN, 1960).

Bu araştırmada farklı sıcaklıkların ve farklı çözünür kuru madde düzeylerinin, vişne suları ve konsantrlerinde pigment bozunması üzerine etkileri incelenmiştir. Araştırmada bozunma düzeyinin belirlenmesinde polimerik renk oluşumu, renk yoğunluğunun düzeyi ve bulanıklık düzeyi kriter olarak alınmıştır.

MATERYAL VE METOD

Materyal

Araştırmada Asya meyve suyu fabrikasından temin edilen 1993 yılı ürünü 71 Briks düzeyinde kurumadde içeren vişne konsantresi kullanılmıştır. Bu konsantrenin bir kısmı doğrudan denemelerde kullanılırken, bir kısmı damıtık su ile 45° ve 15° briksle sulandırılarak kullanılmıştır.

Bu şekilde hazırlanan vişne suları ve konsantreleri, ağzı kapaklı tüplere konmuş ve 50, 60, 70 ve 80 °C'lerde ısıya arzedilmiştir.

50 ve 60 °C'lerde ısı uygulanan örnekler 8, 16, 24, 32, 40 ve 48 saat süreyle;

70 °C'de ısı uygulanan örnekler 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 ve 24 saat süreyle;

80 °C'de ısı uygulanan örnekler 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 saat süreyle su banyosunda tutulmuştur.

Bu sürelerin sonunda su banyosundan çıkarılan örnekler derhal musluk suyu altında soğutulmuş ve analiz anına kadar -30 °C'deki derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Metod

Tüm analizler 15° briks bazına dayandırılmıştır. Bu amaçla analiz öncesinde 15 brikslik örnekler doğrudan, 45 ve 71 brikslik örnekler ise damıtık su ile 15 briksle seyreltikten sonra analiz yapılmıştır.

Renk Yoğunluğu (RY) Tayini: 1/10 oranında seyreltilen 3 mL örnek üzerine 7 mL saf etil alkol (% 1 HCl içeren) eklenip, 550 nm'de absorbens ölçülmüştür. Bulunan değer seyreltme faktörü ile çarpılarak renk yoğunluğu hesaplanmıştır (WROLSTAD,1976).

Polimerik (PR) Renk Tayini: 1/10 oranında seyreltilen 5 mL örnek üzerine 10 mL saf etil alkol ve 1.5 mL % 10'lük potasyummetabisülfid çözeltisi eklenip, süzölmüş ve 420, 530 ve 700 nm'lerde absorbens okunmuştur. Absorbans okumaları;

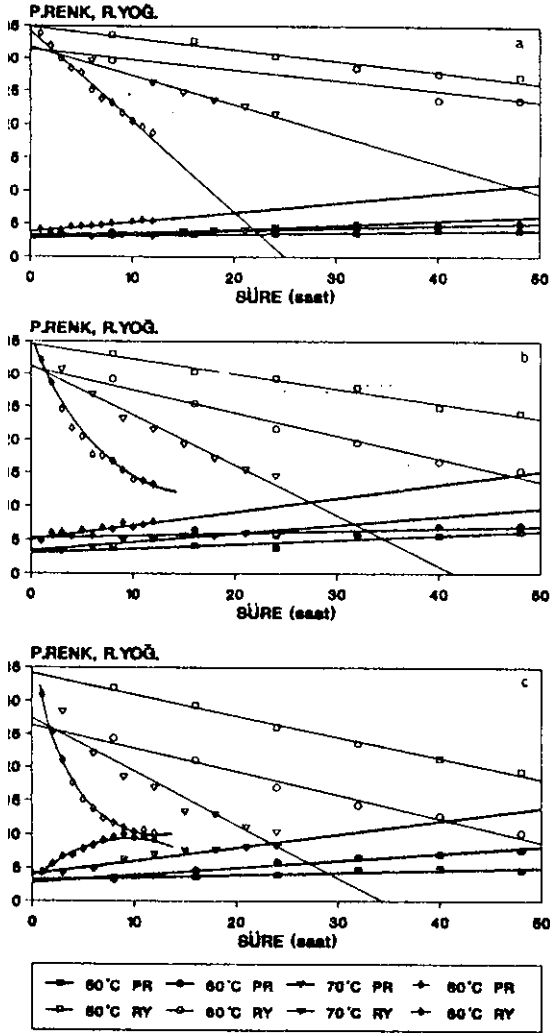
$PR = [(A_{530} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})]$. Seyreltme faktörü eşitliğine göre değerlendirilerek polimerik renk hesaplanmıştır (WROLSTAD, 1976).

Bulanıklık Tayini: Ölçümlerde Hach Ratio XR türbidimetresi (Hach Chemical Co., Box 389, Loveland, CO 80537, USA) kullanılarak bulanıklık düzeyi NTU (Nephelometric Turbidity Unit) cinsinden belirlenmiştir.

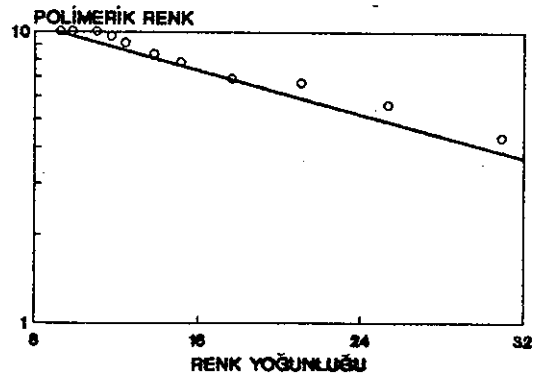
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Farklı sıcaklık derecelerinde ısıya arzedilmiş vişne suyu (15°Bx) ve konsantrlerinde (45 ve 71 °Bx) renk yoğunluğu ve polimerik renkteki değişimler Şekil 1-a, 1-b ve 1-c'de gösterilmiştir.

Araştırmanın metod kısmında değinildiği gibi renk yoğunluğu, doğrudan doğruya örneklerin, pH=1'de absorpsiyon maksimum dalga boyundaki absorbens değerlerini gösterdiğine göre, monomerik antosiyanin kaybına bağlı olarak bu değerlerin düşmesi gerekmektedir. Nitekim Şekil 1-a, 1-b ve 1-c'de görüldüğü gibi briks dereceleri farklı her üç örnekte de sıcaklık derecesinin yükselmesiyle renk yoğunluğunun azalmakta olduğu saptanmıştır. Isıtma süre ve sıcaklığının yükselmesi ile renk yoğunluğunun azalışı arasında doğrusal bir ilişki olduğu, söz konusu şekillerdeki eğrilerden anlaşılmaktadır. Bu ise, vişne suyu ve konsantratlarında antosiyaninlerin 50, 60, 70 °C'lerde ve termal degradasyonunun sıfırncı dereceden bir reaksiyona uygun olarak geliştiğini göstermektedir. Meyve suları ve diğer meyve ürünlerinde antosiyaninlerin termal degradasyonunun reaksiyonunu inceleyen bir çok araştırmacı, bunun birinci dereceden veya sıfırncı dereceden bir reaksiyon olarak tanımlamışlardır (SONDHEIMER ve KERTEZS, 1952;



Şekil 1: Farklı sıcaklık derecelerinde ısıya arzedilen vişne sularında renk yoğunluğu ve polimerik renkteki değişimler (a: 15°; b:45°, c: 71° Briks)



Şekil 2: Renk yoğunluğunun fonksiyonu olarak polimerik renk

MARKAKIS ve ark., 1957; DRAVINGAS ve CAIN 1968; MISHKIN ve SAGUY, 1982). CEMEROĞLU ve ark.(1994) vişne suları ve konsantratlarında antosiyaninlerin degradasyonunu, antosiyanin miktarının pH differansiyel yöntemiyle saptanmasıyla inceleyerek reaksiyonun birinci dereceden bir kinetiğe uyduğu sonucuna varmışlar ve ancak reaksiyonun sıfırıncı dereceden reaksiyondan çok farklı olmayacağı yönünde bir görüş belirtmişlerdir. Şekil 1-a, 1-b ve 1-c'de verilmiş eğrilerden 80 °C'deki renk yoğunluğunun değişmesine ait olanlar incelenince, özellikle 45 ve 71° Briks'lik konsantrasyonlarda, reaksiyonun sıfırıncı dereceden ziyade birinci dereceden bir reaksiyon niteliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Buna karşın 15° brikslik örneklerde 80 °C'de pigment degradasyonunun sıfırıncı dereceden bir reaksiyon ile tanımlanabileceği görülmektedir. Buna göre, vişne suyu ve konsantratlarında antosiyanin degradasyon kinetiğinin, sıcaklık ve briks derecesine bağlı olarak değişebildiği sonucuna varılmıştır.

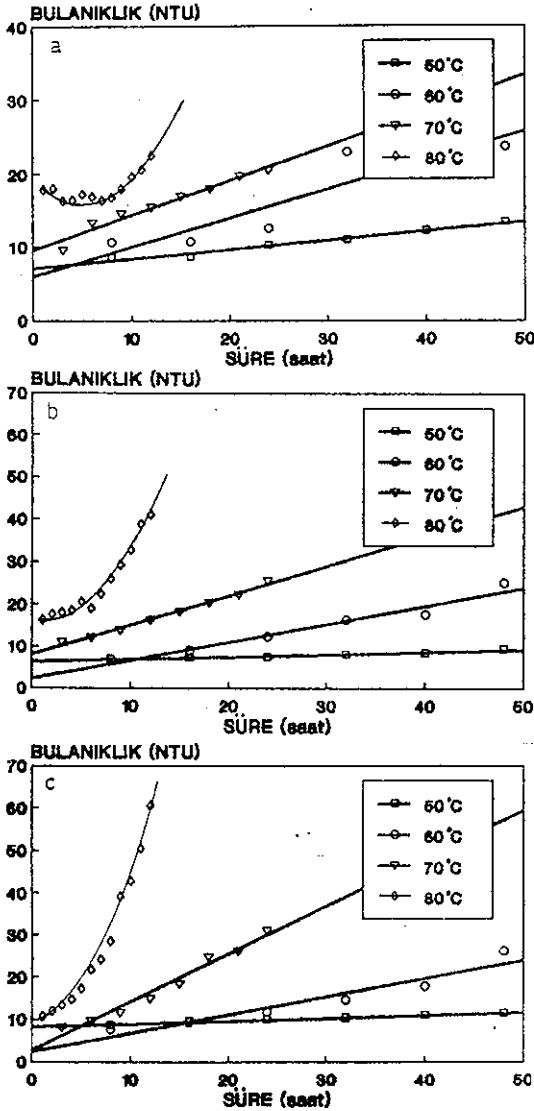
Şekil 1-a, 1-b ve 1-c birlikte değerlendirilince, örneklerdeki çözünür kuru madde miktarının artışı ile aynı sıcaklık derecesindeki antosiyanin kaybının arttığı görülmektedir. Ayrıca 15 briks derecesindeki vişne suyunda 50 °C'de renk yoğunluğundaki değişmeyi tanımlayan eğrinin denklemi: $y = 34,94 - 0,17821 x$ iken, 71 briks derecesindeki konsantratta 50 °C'de renk yoğunluğundaki değişmeyi tanımlayan eğrinin denklemi ise: $y = 34,18 - 0,32071 x$ dir.

Buna göre 71 briks derecesindeki konsantrata ait eğrinin eğiminin daha yüksek olması, antosiyanin kaybının briks derecesinin artışına bağlı olarak arttığını göstermektedir.

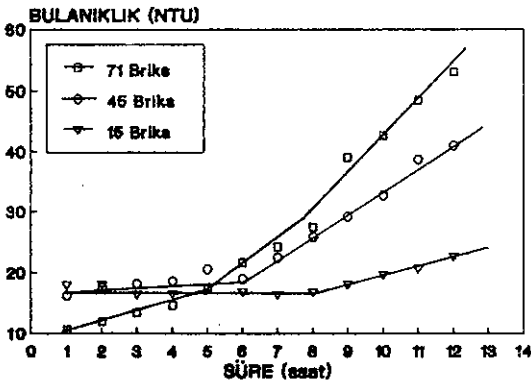
Diğer taraftan, renk yoğunluğunun azalışına yani antosiyanin degradasyonuna paralel olarak polimerik renkte bir artış olduğu Şekil 1-a, 1-b ve 1-c'de verilmiş eğrilerden görülmektedir. Bu bulgular SPAYD ve ark.(1984) tarafından ulaşılmış sonuçlarla paralellik göstermektedir. Renk yoğunluğu ile polimerik renk arasındaki bu ilişkinin logaritmik bir seyir takip ettiği 80 °C'de 71° brikslik konsantratla yapılan deneylere ait Şekil 2'deki eğriden anlaşılmaktadır.

Bir çok araştırmacının belirttiği gibi antosiyaninlerin degradasyonuna bağlı olarak meyve sularında bir bulanma ve tortu oluşumu görülmektedir (JOHNSON ve ark., 1968; SPAYD ve ark., 1984). Bu nedenle örneklerin farklı sıcaklıklarda ısıya arzedilmesi sonucunda bulanıklık düzeyleri ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 3-a, 3-b ve 3-c' de gösterilmiştir.

Şekillerde verilen eğrilerden görüldüğü gibi, ısıtmada uygulanan sıcaklık derecesi yükseldikçe örneklerin bulanıklık düzeyi artmaktadır. Bu eğilim briks dereceleri farklı tüm örneklerde aynı şekilde



Şekil 3: Farklı sıcaklık derecelerinde ısıya arz edilen örneklerde bulanıklık düzeyindeki değişimler (a:15°; b:45°; c:71° Briks)



Şekil 4: 80 °C'de ısıtılmış örneklerde bulanıklık düzeyindeki artışlar

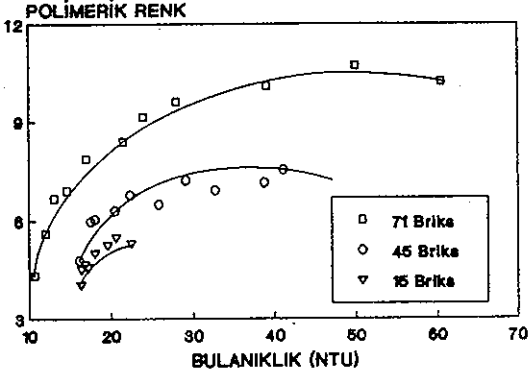
gelişmektedir. Isıtma süresi ile bulanıklık düzeyi arasındaki ilişki bütün örneklerde genellikle linear bir şekilde gelişmektedir. Ancak 80°C'de ısıya arz edilen örneklerde bu linear ilişki şekil değiştirmektedir. Bu durumu göstermek üzere örnek olarak 80 °C'de ısıya arz edilen örneklere ilişkin olarak hazırlanan grafik Şekil 4'te verilmiştir. Bu grafikte verilmiş eğrilerde görüldüğü gibi, bulanıklık oluşumunda başlangıçta bir gecikme görülmektedir. Bir bakıma reaksiyon iki, hatta üç (71° briks) farklı hızda gelişmektedir. Başlangıçta reaksiyondaki gecikme olayı, bir çok araştırmacı tarafından, çeşitli reaksiyonlarda gözlenmiş bulunmaktadır. SAGUY ve ark. (1978) bu olayla, greyfruit sularının ısıya arz edilmesi sırasında oluşan esmerleşme reaksiyonunda karşılaşmışlardır. Bu araştırmacılar başlangıçta reaksiyonun yavaş geliştiği süreyi "lag period", ve bunu izleyen süreyi ise "post lag period" olarak isimlendirmişler ve her iki dönemdeki reaksiyonu farklı eşitliklerle tanımlamışlardır.

Bu bulgulara göre antosiyaninlerin parçalanması ile bulanma arasında yakın bir ilişki bulunmaktadır. Ancak hemen belirtmek gerekir ki berrak meyve suları ve konsantratlarında oluşan bulanma ve tortulanmaların bunun dışında çok değişik nedenleri vardır (EKŞİ, 1988). Bulanıklıkla polimerik renk arasındaki ilişki daha belirgin olup SPAYD ve ark. (1984) tarafından ulaşılan sonuçla paralellik göstermektedir. Polimerik rengin fonksiyonu olarak bulanıklık düzeyi Şekil 5'te gösterilmiştir.

Diğer taraftan Çizelge 1'de polimerik renk, renk yoğunluğu ve bulanıklık değerlerindeki değişimler, ısıtmada uygulanan sıcaklık derecesi ile örneğin briks derecesine göre toplu halde gösterilmiştir.

Vişne suları ve konsantratlarında 50°-80 °C arasındaki sıcaklıkların saptanmış olan bu etkileri dikkate alınınca aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır.

Vişne suyu ne kadar berrak olarak üretilmiş olursa olsun, konsantrata işleme veya pastörizasyon sırasında antosiyaninlerin degradasyonuna bağlı olarak az veya çok, fakat daima bir bulanma ortaya çıkmakta, antosiyanin miktarı azalırken polimerik pigmentler artmaktadır. Bunun sonucunda ürün rengi başlangıçtaki kırmızı-viyole tonunu kaybederken, koyu ve doğal olmayan nitelikte bir renk oluşmaktadır. Belirlenen bu etkiler sıcaklık ve süreye bağlı olarak artmaktadır. Sıcaklık ve sürenin bu olumsuz etkileri briks derecesinin yükselmesi ile daha da artmaktadır. Buna göre, vişne konsantratlarının üretiminde yüksek sıcaklık uygulayan evaporatörlerin olumsuzluklara neden olabileceği açıkça görülmektedir. Ayrıca konsantrat üretimi sonunda, sıcak konsantratın hızla soğutulmasının büyük önem taşıdığı anlaşılmaktadır. Bunun gibi vişne suyu konsantratı üretiminde tercihan 45° briks düzeyinde kalınması ve elde edilen bu yarı konsantratın dondurularak depolanması bir yöntem olarak benimsenebilir. Özellikle portakal sularında



Şekil 5: 80 °C'de ısıtılmış örneklerde polimerik rengin fonksiyonu olarak Bulanıklık düzeyindeki değişimler

yaygın olarak yapılan bu uygulama ile renk ve berraklık açısından daha üstün niteliklerde vişne suyu konsantratu üretilebileceği açıklıkla görülmektedir. Vişne sularının tüketim için ambalajlanmasında öncelikle aseptik dolum tekniğinin benimsenmesinin yararlı olduğu, eğer sıcak dolum yapılacaksa, dolum sonrasında hızlı soğutulmasının gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- CEMEROĞLU, B., S. VELİOĞLU, S.İŞİK, 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. J. Food Sci. (Yayında)
- DRAVINGAS, G., R.F. CAIN, 1968. Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model systems. J. Food Sci. 33: 138-142.
- EKŞİ, A., 1988. Meyve Suyu Durultma Tekniği. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No: 9. 127 s.
- ERBAŞ, S. and B. CEMEROĞLU, 1992. Erzeugung und Verarbeitung von Sauerkirschen in der Türkei. Flüss. Obst. 59: 170-175.
- GOODMAN, L.P., P. MARKAKIS, 1965. Sulphur dioxide inhibition of anthocyanin degradation by phenolase. J. Food Sci. 30: 135-137.
- JOHNSON, G., J.D. BRENDAN, D.K. JOHNSON, 1968. The chemical nature and precursors of clarified apple juice sediment. J. Food Sci. 33: 254-257.
- MACKINNEY, G.A., LUKTON, C.O., CHICHESTER, 1955. Strawberry preserves by a low temperature process. Food Tech. 9: 324-326.
- MARKAKIS, P., G.E. LIVINGSTONE, C.R. FELLERS, 1957. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. Food Res. 22: 117-130.
- MARKAKIS, P. 1982. Stability of anthocyanins in foods. Ch. 6. In Anthocyanins as Food Colors, Markakis, P. (Ed.), p.163. Academic Press. New York.
- MAZZA, G., R. BROUILLARD, 1987. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. Food Chem. 25: 207-225.
- MESCHTER, E.L. 1953. Effects of carbohydrates and other factors on strawberry products. J. Agric. Food Chem. 1: 574-579.
- MISHKIN, M., I. SAGUY, 1982. Thermal stability of pomegranate juice. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 175: 410-412.
- RIBOH, M., 1977. Natural Colors: What works, what doesn't. Food Eng. (May): 66-70.
- SAGUY, I., I.J. KOPELMAN, S. MIZRAHI, 1978. Extent of nonenzymatic browning in grapefruit juice during thermal and concentration process: Kinetics and prediction. J. Food Process. Preserv. 2:175-184.
- SONDHEIMER, E., Z.I. KERTESZ, 1952. The kinetics of the oxidation of strawberry anthocyanin by hydrogen peroxide. Food Res. 17:288-298.
- SPAYD, S.E., C.W. NAGEL, L.D. HAYRYNEN, S.R. DRAKE, 1984. Color stability of apple and pear juices blended with fruit juices containing anthocyanins. J. Food Sci. 49: 411-414.
- STRACK, D., W. WRAY, 1989. Anthocyanins. Ch. 9. In Methods in Plant Biochemistry; Vol 1: Plant Phenolics; Harborne, J.B.(Ed.), p.324. Academic Press: New York.
- TIMBERLAKE, C. F., 1981. Anthocyanins in Fruits and Vegetables. Ch.12. In Recent Advances in the Biochemistry of Fruits and Vegetables; Friend J. and Rhodes, M.J.C. (Ed.), p.221. Academic Press. New York,
- TINSLEY, I.J., A.H. BOCIAN, 1960. Some effects of sugars on the breakdown of pelargonidin 3-glucoside in model systems at 90 °C. Food Res. 25: 161-173.
- WROLSTAD, R.E., 1976. Color and pigment analysis in fruit products. Oregon Agr. Exp. Sta. Bull. No: 624, p.17. Oregon.

Çizelge 1. Uygulanan Sıcaklık ve Briks Derecesine Bağlı Olarak Polimerik Renk (PR), Renk Yoğunluğu (RY) ve Bulanıklık Değerlerindeki Değişimler

ÖZELLİK	SICAKLIK (°C)	ÇÖZÜNÜR KURU MADDE		
		15 Bx	45 Bx	71 Bx
PR (abs ₅₅₀ /mL)	50	4	7	5
	60	5	8	8
	70	6	9,5	14
	80	11	15	32
RY (abs ₅₃₀ /mL)	50	33	32	30
	60	29,5	27	22,5
	70	25	22	18
	80	17,5	10,5	6
Bulanıklık (NTU)	50	14	9	11
	60	26	24	24
	70	33,5	43,5	59,5
	80	34	>70	>70

Not:

- (1) Polimerik renk (PR) ve bulanıklık (NTU) değerleri 50 saat sonundaki değerlerdir. 70 ve 80 °C'lerdeki değerler hazırlanan grafiklerin trendinden yaklaşık olarak belirlenmiştir.
- (2) Renk yoğunluğuna (RY) ilişkin değerler 12 saat sonundaki değerlerdir.
- (3) Rakamlar yuvarlatılmıştır.