

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SIYAH HAVUÇ ANTOSİYANİNLERİNİN BAZI MEYVE ÜRÜNLERİNDE
ISIL STABİLİTESİ

Ayşegül KIRCA

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2004

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Bekir CEMEROĞLU danışmanlığında, Ayşegöl KIRCA tarafından hazırlanan bu çalışma 31/ 05/ 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı' nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Bekir CEMEROĞLU	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Nevzat ARTIK	İmza	:
Üye	: Doç. Dr. Vural GÖKMEN	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Levent BAYINDIRLI	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ	İmza	:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Metin OLGUN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SIYAH HAVUÇ ANTOSİYANİNLERİNİN BAZI MEYVE ÜRÜNLERİNDE ISIL STABİLİTESİ

Ayşegül KIRCA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Bekir CEMEROĞLU

Bu çalışmada, 70°-90°C ve 4°-37°C aralığında, siyah havuç suyu ve konsantrelerinde antosiyaninlerin ısıl stabilitesi araştırılmıştır. Ayrıca, siyah havuç antosiyaninlerinin çeşitli meyve suları ve nektarları ile çilek marmelatlarında ısıl stabilitesi de incelenmiştir. Kinetik veriler, siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonunun incelenen tüm ortamlarda birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklık ve briks derecesi arttıkça, siyah havuç suyu ve konsantrelerinde antosiyaninlerin ısıl degradasyon hızlarının arttığı saptanmıştır. 70°-90°C aralığında, $t_{1/2}$ değerleri 10.8 °Briks için 16.7 ile 5.0 saat, 30 °Briks için 16.9 ile 4.5 saat, 45 °Briks için 14.8 ile 3.2 saat ve 64 °Briks için 14.4 ile 2.3 saat arasında sıralanmıştır. Diğer yandan, depolama süresince briks derecesi azaldıkça, antosiyaninlerin degradasyon hızlarının arttığı saptanmıştır. 30, 45 and 64 °Briks derecesindeki örnekler için $t_{1/2}$ değerleri sırasıyla, 4°C' de 71.7-4.1 hafta, 20°C' de 85.9-4.5 hafta ve 37°C' de 214.8-3.9 hafta arasında değişiklik göstermiştir. Aktivasyon enerji değerleri, 10.8-64 °Briks derecesindeki örnekler için, 70°-90°C aralığında 62.5 ile 95.1 kJ mol⁻¹, 4°-37°C aralığında ise 62.1 ile 86.2 kJ mol⁻¹ arasında sıralanmıştır.

Antosiyanin içermeyen fakat siyah havuç konsantresi eklenerek renklendirilmiş meyve suyu ve nektarlarında, antosiyaninlerin ısıl degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerlerinin 70°C' de 12.6 ile 16.7 saat, 80°C' de 7.2 ile 10.1 saat ve 90°C' de ise 3.9 ile 5.6 saat arasında değiştiği saptanmıştır. Siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl degradasyonunun portakal suyunda en yüksek düzeyde gerçekleştiği gözlenmiştir. Siyah havuç antosiyaninlerinin 20°C' deki degradasyon hızları ise en düşükten başlayarak yükseğe doğru "üzüm suyu, mandarin suyu, elma suyu, şeftali nektarı, limon suyu, kayısı nektarı, ananas nektarı, greyfruit suyu, portakal suyu" şeklinde sıralanmıştır. Meyve suyu ve nektarlarında aktivasyon enerjisi değerlerinin, 70°-90°C aralığında 42.1 ile 75.8 kJ mol⁻¹ ve 4°-37°C aralığında ise 65.9 ile 94.7 kJ mol⁻¹ arasında değiştiği saptanmıştır. Meyve suyunun doğal rengini geliştirmek ve bu rengin stabilitesini arttırmak amacıyla, doğal olarak antosiyanin içeren bazı meyve suyu (nar ve kan portakalı) ve nektarlarına (vişne) da siyah havuç konsantresi eklenmiştir. Kinetik veriler, antosiyanin içeren meyve suyu ve nektarlarına siyah havuç suyu konsantresi eklenmesinin, antosiyaninlerin stabilitesini arttırdığını göstermiştir.

Siyah havuç antosiyaninlerin ısıl degradasyonu üzerine pH ve askorbik asidin de etkisi incelenmiştir. Araştırma sonuçları, askorbik asidin siyah havuç antosiyaninlerinin parçalanması üzerine önemli bir etkisinin bulunmadığını, buna karşın pH değeri yükseldikçe antosiyaninlerin stabilitesinin azaldığını göstermektedir. Çilek marmelatlarında doğal rengin kısa sürede bozulması nedeniyle, siyah havuç antosiyaninlerinin bu marmelatlardaki stabilitesi depolama sıcaklıklarında (10°, 22° ve 37°C) incelenmiştir. Çilek marmelatlarına siyah havuç konsantresi eklenmesinin, ürün renginin uzun süre korunmasını sağlamada oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. Depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça, tüm örneklerin renklerindeki kırmızının payı (a^* değeri) azalmıştır. 37°C'de depolanan örneklerde, a^* değerindeki azalma antosiyanin konsantrasyonundaki azalma ile yüksek korelasyon göstermiştir. Depolanma süresince tüm örneklerin b^* değerlerinde de önemli bir artış belirlenmiştir. Diğer yandan, aydınlatma değerleri (L^* değeri) depolanma süresince neredeyse sabit kalmıştır.

2004, 109 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Antosiyanin, siyah havuç, meyve suyu, nektar, çilek marmeladı, ısıl stabilite

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THERMAL STABILITY OF BLACK CARROT ANTHOCYANINS IN SELECTED FRUIT PRODUCTS

Ayşegül KIRCA

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Bekir CEMEROĞLU

Thermal stabilities of anthocyanins in black carrot juice and concentrate were studied at 70°–90°C and 4°–37°C. Stability of black carrot anthocyanins was also studied in various fruit juices and nectars, and strawberry marmalades. Analysis of kinetic data suggested a first-order reaction for the degradation of black carrot anthocyanins in all food systems during both heating and storage. Thermal degradation rates of anthocyanins in black carrot juice and concentrate increased with increasing temperature and solid content. At 70°–90°C, $t_{1/2}$ values ranged from 16.7 to 5.0 at 10.8 °Brix, 16.9 to 4.5 h at 30 °Brix, 14.8 to 3.2 at 45 °Brix and 14.4 to 2.3 h at 64 °Brix. On the contrary, the degradation of anthocyanins progressed at a faster rate with decreasing solid content during storage. $t_{1/2}$ values varied among 71.7–4.1 weeks at 4°C, 85.9–4.5 weeks at 20°C and 214.8–3.9 weeks at 37°C for 30, 45 and 64 °Brix samples, respectively. At 10.8–64 °Brix, activation energies ranged from 62.5 to 95.1 kJ mol⁻¹ at 70°–90°C and 62.1 to 86.2 kJ mol⁻¹ at 4°–37°C.

$t_{1/2}$ values for thermal degradation of black carrot anthocyanins in various juices and nectars ranged from 12.6 to 16.7 h at 70°C, 7.2 to 10.1 h at 80°C and 3.9 to 5.6 h at 90°C. Thermal degradation of black carrot anthocyanins was the highest in orange juice. Degradation rate at 20°C was in descending order: grape juice, tangerine juice, apple juice, peach nectar, lemon juice, apricot nectar, pineapple nectar, grapefruit juice and orange juice. Activation energies for the degradation of black carrot anthocyanins in colored juices and nectars ranged from 42.1 to 75.8 kJ mol⁻¹ at 70°–90°C and 65.9 to 94.7 kJ mol⁻¹ at 4°–37°C. Anthocyanin containing juices (pomegranate and blood orange) and nectar (sour cherry) were also colored with black carrot juice concentrate to enhance juice color. Analysis of kinetic data suggested that adding black carrot juice concentrate to the anthocyanin containing juices enhanced the stability of anthocyanins.

Effects of pH and ascorbic acid on the thermal stability of black carrot anthocyanins were also determined. Results showed that ascorbic acid did not have a significant effect on the stability of anthocyanins, while the stability of anthocyanins decreased as the pH value increased. Stability of black carrot anthocyanins in strawberry marmalades was studied at 10°, 22° and 37°C. Results showed that addition of black carrot juice concentrate to the strawberry marmalades enhanced color stability. Redness (a^* values) of all the samples decreased with increasing storage temperature and time. Decrease in a^* value correlated well with the decrease in anthocyanin content of the samples stored at 37°C. Significant increase in b^* value was also observed during storage of all samples. However, lightness (L^* values) remained almost constant throughout storage period.

2004, 109 pages

Key Words : Anthocyanin, black carrot, fruit juice, nectar, strawberry marmalade, thermal stability

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri M¼d¼rl¼ė¼ tarafından 20020711065 no' lu proje kapsamında desteklenmiŐtir.

ÇalıŐmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini g¼rd¼ė¼m danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bekir Cemeroğlu' na, her ihtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen, sıklık sık bilgi ve tecr¼belerine baŐvurduėum Doç. Dr. Mehmet ¼zkan' a, çalıŐma boyunca ¼nemli katkılarda bulunan Tez İzleme Komitesinin değerli ¼yeleri Prof. Dr. Nevzat Artık ve Doç. Dr. Vural G¼kmen' e, araştırmada kullanılan siyah havuç ¼rneklerini ve durultma yardımcı maddelerini sağlayan ‘‘TARGID Meyve Suyu Firması’’ na, ilek ¼rneklerini sağlamada yardımcı olan ‘‘Karadeniz-Ereğlisi Tarım İlçe M¼d¼rl¼ė¼’’ ne, bana burs imkanı sağlayan T¼B¼TAK Bilim Adamı YetiŐtirme Grubu (BAYG)' na, çalıŐmalarım s¼resince yardım ve desteklerini g¼rd¼ė¼m dostlarıma ve her zaman yanımda olduğunu hissettiğim sevgili aileme teŐekk¼rlerimi sunarım.

AyŐeg¼l KIRCA

Ankara, Mayıs 2004

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	2
3. MATERYAL ve METOD	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Siyah havuç suyu ve konsantresi.....	35
3.1.2. Meyve suları.....	36
3.1.3. Meyve nektarları.....	37
3.1.4. Çilek marmeladı.....	38
3.2. Metod.....	38
3.2.1. Fiziksel analizler.....	38
3.2.1.1. Suda çözünür kurumadde tayini.....	38
3.2.1.2. pH değeri tayini.....	38
3.2.2. Kimyasal analizler.....	39
3.2.2.1. Titrasyon asitliği tayini.....	39
3.2.2.2. Toplam ve indirgen şeker tayini.....	39
3.2.2.3. Askorbik asit tayini.....	39
3.2.2.4. Antosiyanin tayini.....	39
3.3. Antosiyaninlerin Isıl Stabilitesi için Isıtma Deneyleri.....	40
3.4. Depolama Deneyleri.....	41
3.5. Renk Ölçümleri.....	41
3.6. Kinetik Katsayıların Hesaplanması.....	42
3.6.1. Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması.....	42
3.6.2. Aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanması.....	43
3.6.3. Yarılanma süresinin ($t_{1/2}$) hesaplanması.....	43

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	44
4.1. Materyalin Nitelikleri.....	44
4.1.1. Siyah havucun bazı fiziksel özellikleri.....	44
4.1.2. Siyah havuç suyunun bazı analitik özellikleri.....	44
4.1.3. Siyah havuç suyuna durultma uygulaması.....	45
4.1.4. Siyah havuç suyunun spektral özellikleri.....	48
4.2. Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Stabilitesi.....	48
4.2.1. Siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesi.....	48
4.2.1.1. Siyah havuç antosiyaninlerinin kendi doğal ortamında ısı stabilitesi.....	48
4.2.1.1.1. pH 4.3' de siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesi.....	49
4.2.1.1.2. pH 6.0' da siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesi.....	53
4.2.1.2. Siyah havuç antosiyaninlerinin çeşitli meyve sularında ısı stabilitesi.....	57
4.2.1.2.1. Antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesi.....	59
4.2.1.2.2. Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesi.....	64
4.2.1.2.3. Antosiyanin içeren doğal meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesi.....	67
4.2.1.3. Ortam pH derecesinin siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine etkisi.....	71
4.2.1.4. Bazı meyve sularında askorbik asidin siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine etkisi.....	73
4.2.2. Değişik ortamlarda siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi...	74
4.2.2.1. Siyah havuç antosiyaninlerinin kendi doğal ortamında depolanma stabilitesi.....	74
4.2.2.2. Siyah havuç antosiyaninlerinin çeşitli meyve sularında depolanma stabilitesi.....	78
4.2.2.2.1. Antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi.....	78
4.2.2.2.2. Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi.....	84
4.2.2.2.3. Antosiyanin içeren doğal meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi.....	87
4.2.2.3. Siyah havuç antosiyaninlerinin çilek marmelatlarında depolanma stabilitesi.....	90

5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	99
KAYNAKLAR.....	102
ÖZGEÇMİŞ.....	109

SİMGELER DİZİNİ

k	Reaksiyon hız sabiti
$t_{1/2}$	Yarılanma süresi
E_a	Aktivasyon enerjisi
dak	Dakika
Abs	Absorbans
λ_{max}	Maksimum absorbans dalga boyu
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Gıda boyalarının dünya genelinde pazar payları.....	4
Şekil 2.2.	Flavilium katyonu.....	13
Şekil 2.3.	Asillenmiş antosiyaninlerin stabilizasyon mekanizması (sandwich-type stacking).....	15
Şekil 2.4.	Antosiyaninlerin pH değişikliklerine bağlı olarak uğradığı yapısal dönüşümler.....	18
Şekil 2.5.	Antosiyanidin 3-glikozitin degradasyon mekanizması.....	20
Şekil 2.6.	Farklı antosiyanin ekstraktlarının renk tonu değerlerinin FD&C Red No.40 ile kıyaslanması.....	29
Şekil 4.1.	Siyah havuç suyunun spektral eğrisi.....	48
Şekil 4.2.	Siyah havuç suyunun (10.8 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri.....	49
Şekil 4.3.	Siyah havuç suyu konsantresinin (30 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri...	50
Şekil 4.4.	Siyah havuç suyu konsantresinin (45 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri...	52
Şekil 4.5.	Siyah havuç suyu konsantresinin (64 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri...	53
Şekil 4.6.	Siyah havuç suyunun (10.5 °Briks, pH 6.0) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri.....	54
Şekil 4.7.	Siyah havuç suyu konsantresinin (29.5 °Briks, pH 6.0) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri...	54
Şekil 4.8.	Siyah havuç suyu konsantresinin (42.8 °Briks, pH 6.0) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri...	56
Şekil 4.9.	Siyah havuç suyu konsantresinin (58.3 °Briks, pH 6.0) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri...	56
Şekil 4.10.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, elma suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri	60
Şekil 4.11.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, üzüm suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	61
Şekil 4.12.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, portakal suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	62
Şekil 4.13.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, greyfrut suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	63
Şekil 4.14.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, mandarin suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	63

Şekil 4.15.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, limon suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	64
Şekil 4.16.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, şeftali nektarında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	65
Şekil 4.17.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, kayısı nektarında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	66
Şekil 4.18.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, ananas nektarında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	66
Şekil 4.19.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, nar suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	68
Şekil 4.20.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, kan portakalı suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	68
Şekil 4.21.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, vişne nektarında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	69
Şekil 4.22.	Nar antosiyaninlerinin, farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	70
Şekil 4.23.	Vişne antosiyaninlerinin, farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri.....	71
Şekil 4.24.	Siyah havuç suyu konsantresinin (30 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri	75
Şekil 4.25.	Siyah havuç suyu konsantresinin (45 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri.....	77
Şekil 4.26.	Siyah havuç suyu konsantresinin (64 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri.....	77
Şekil 4.27.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, elma suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	79
Şekil 4.28.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, üzüm suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	82
Şekil 4.29.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, portakal suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri	82
Şekil 4.30.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, greyfruit suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	83
Şekil 4.31.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, mandarin suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	83
Şekil 4.32.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, limon suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	84

Şekil 4.33.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, şeftali nektarında farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	86
Şekil 4.34.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, kayısı nektarında farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	86
Şekil 4.35.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, ananas nektarında farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	87
Şekil 4.36.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, nar suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri	89
Şekil 4.37.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, vişne nektarında farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri	89
Şekil 4.38.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, Osmanlı çileğinden hazırlanan marmelatlarda, farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri	91
Şekil 4.39.	Siyah havuç antosiyaninlerinin, karışık çilek çeşidinden hazırlanan marmelatlarda, farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri.....	92
Şekil 4.40.	Osmanlı çileğinden hazırlanan kontrol örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri	94
Şekil 4.41.	Karışık çilek çeşidinden hazırlanan kontrol örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri.....	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	FDA ve Avrupa Birliği tarafından gıdalarda kullanılmasına izin verilen bazı sertifikalı boyalar	5
Çizelge 2.2.	Avrupa Birliği tarafından kullanımına izin verilen doğal kaynaklı boyalar	6
Çizelge 2.3.	FDA tarafından gıdalarda kullanılmasına izin verilen, sertifikaya tabi olmayan doğal renk maddeleri	7
Çizelge 2.4.	Bazı doğal ve sentetik boyaların bağıl absorpsiyon nitelikleri...	11
Çizelge 2.5.	Doğal olarak bulunan antosiyanidinler	14
Çizelge 2.6.	Bazı “asillenmiş antosiyanin” içeren yenilebilir ürünlerin pigment kompozisyonu	28
Çizelge 4.1.	Siyah havuçların ağırlık, çap ve uzunlukları.....	44
Çizelge 4.2.	Siyah havuç suyunun bazı genel analitik özellikleri.....	45
Çizelge 4.3.	Siyah havuç suyuna uygulanmış bazı depektinizasyon deneme sonuçları.....	46
Çizelge 4.4.	Siyah havuç suyuna (50 mL) uygulanmış bazı jelatin ve kizelsol deneme sonuçları.....	47
Çizelge 4.5	Siyah havuç suyuna (50 mL) uygulanmış bazı bentonit deneme sonuçları.....	47
Çizelge 4.6.	Farklı sıcaklıklarda ısıtılan siyah havuç suyu ve konsantrelerinde (pH 4.3) antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	51
Çizelge 4.7.	Farklı sıcaklıklarda ısıtılan siyah havuç suyu ve konsantrelerinde (pH 6.0) antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	55
Çizelge 4.8.	Deneylerde kullanılan antosiyanin içermeyen doğal meyve sularının bazı analitik özellikleri.....	58
Çizelge 4.9.	Deneylerde kullanılan antosiyanin içeren doğal meyve sularının bazı analitik özellikleri.....	58
Çizelge 4.10.	Deneylerde kullanılan nektarların bazı analitik özellikleri.....	58
Çizelge 4.11.	Antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine ilişkin kinetik parametreler.....	59
Çizelge 4.12.	Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine ilişkin kinetik parametreler..	65
Çizelge 4.13.	Antosiyanin içeren doğal meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine ilişkin kinetik parametreler	67

Çizelge 4.14.	Antosiyanin içeren meyve suyu ve nektarlarının kendi doğal antosiyaninlerinin ısıl stabilitesine ilişkin kinetik parametreler..	70
Çizelge 4.15.	Siyah havuç antosiyaninlerinin farklı pH derecelerindeki tampon çözeltilerde degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	72
Çizelge 4.16.	Askorbik asit eklenmiş (30 mg/100 mL) meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	74
Çizelge 4.17.	Farklı sıcaklıklarda depolanan siyah havuç suyu konsantrelerinde (pH 4.3) siyah havuç antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	76
Çizelge 4.18.	Farklı sıcaklıklarda depolanan, antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	80
Çizelge 4.19.	Farklı sıcaklıklarda depolanan antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	85
Çizelge 4.20.	Farklı sıcaklıklarda depolanan, antosiyanin içeren meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	88
Çizelge 4.21.	Farklı sıcaklıklarda depolanan, çilek marmelatlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.....	91
Çizelge 4.22.	Farklı sıcaklıklarda depolanan kontrol örneklerinde çilek antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler.	93
Çizelge 4.23.	Farklı sıcaklıklarda depolanan, siyah havuç suyu konsantresi eklenmiş çilek marmelatlarında renk değişimi.....	97
Çizelge 4.24.	Farklı sıcaklıklarda depolanan kontrol örneklerinde renk değişimi.....	98

1. GİRİŞ

Herhangi bir gıdanın tüketici üzerinde olumlu veya olumsuz yönde uyandırdığı ilk etki onun rengi ile, yani; görsel yolla gerçekleşmektedir. Sadece bu neden bile gıdalar için rengin ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

Gıdaların renginin önemi, sadece tüketiciyi etkilemekten kaynaklanmamaktadır. Nitekim, bir gıdanın rengi onun üretildiği hammaddenin nitelikleri, uygulanan üretim teknolojisi, depolanma koşul ve süresi gibi değişik faktörler hakkında da ipuçları verebilmektedir.

Diğer taraftan bazı renk maddelerinin, insan sağlığı için önemli bileşikler arasında yer alması, gıdaların renklerinin önem ve anlamını daha da artırmaktadır. Meyvelerin çoğunun ve bir kısım sebzelerin pembe-mor tondaki renkleri, antosiyanin olarak isimlendirilen bir grup bileşikten kaynaklanmaktadır. Son yıllardaki araştırmalar antosiyaninlerin de insan sağlığında çok önemli rolleri olduğunu ortaya koymuştur.

Antosiyaninlerin, çeşitli etkenlerle hızla parçalanabilmesi nedeniyle, bazı durumlarda meyve ürünlerine doğal kaynaklı, stabil nitelikte antosiyanin preparatları eklenmesi gereksinimi ortaya çıkabilmektedir. İşte bu çalışmada, siyah havuç suyu konsantresinin bu amacı hangi düzeyde karşılayabileceği araştırılmıştır.

Siyah havuç, fiyatının düşük olması, yüksek düzeyde antosiyanin içermesi, ve kolaylıkla havuç suyu konsantresine işlenebilmesi gibi nedenlerle, antosiyanin kaynağı olarak seçilmiştir. Bu yüzden elde edilen sonuçların uygulamaya önemli katkılar sağlayabileceği umulmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Gıdaların rengi, tüketiciyi etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Renk, gıdaların fark edilen ilk özelliği olduğundan, tüketiciler bir gıda ürününün kalitesini ilk olarak rengi ile değerlendirmektedirler. Bir gıdanın rengi aynı zamanda o gıdanın kokusu, flavoru ve tekstürü gibi özelliklerinin algılanmasında da etkili olmaktadır (Christensen 1983, Newsome 1986, Henry 1992, Giusti ve Wrolstad 2003).

Rengin, gıdaların karakteristik flavorunun algılanmasında etkili olduğu birçok araştırmacı tarafından ortaya konmuştur. Gıdalar, flavoruna uygun şekilde boyandığında, flavor genellikle doğru olarak algılanabilmekte; buna karşın flavorun renkle uyum sağlamadığı durumlarda flavorun doğru olarak algılanması daha az mümkün olmaktadır. Nitekim, Stillman (1993) farklı renklerle (kırmızı, turuncu ve sarı) boyadığı ahududu ve portakal aromalı içeceklerde, rengin her iki meyve aromasının algılanmasında da çok açık bir etkisinin olduğunu saptamıştır. Benzer şekilde, kırmızı, turuncu veya yeşil renge boyanan kiraz, portakal ve laym (lime, *Citrus aurantifolia*) aromalı içecek ve keklerde de, rengin flavorun doğru olarak algılanmasında etkili olduğu belirlenmiştir (DuBose *et al.* 1980). Yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise, farklı gıda boyaları uygulanmış şeftali, kivi, portakal ve çeşitli üzümü meyve aromalı içeceklerde rengin, flavor ve tatlılık düzeyi üzerine etkisi incelenmiştir (Bayarri *et al.* 2001). Araştırmada meyve aromalı içecekleri renklendirmek amacıyla koşinal (kırmızı), tartrazin (sarı) ve klorofillin (yeşil), tatlandırıcı olarak ise sakkaroz kullanılmıştır. Rengin, incelenen tüm içeceklerde ürünlerin tipik flavorunun yoğunluğunun algılanmasını etkilediği; portakal aromalı içekte ise tatlı tadın algılanma düzeyini arttırdığı saptanmıştır.

Renk, gıdaların tatlılık düzeyinin algılanmasında da etkili olmaktadır. Nitekim, Pangborn ve Hansen, farklı renk maddeleri uyguladıkları armut nektarlarında, yeşil renkli nektar örneklerinin diğer örneklere kıyasla daha az tatlı olarak algılandıklarını belirlemişlerdir (Bayarri *et al.* 2001' den alınmıştır). Çilek aromalı bir içeceğin tatlılık düzeyinin de, artan renk yoğunluğu ile birlikte % 2–12 arasında artış gösterdiği saptanmıştır (Henry 1992). Johnson ve Clydesdale (1982) ise, sakkaroz çözeltilerine değişen konsantrasyonlarda FD&C Red No:40 boyasının eklenmesiyle oluşan kırmızı rengin, tatlılığın algılanmasını önemli düzeyde arttırdığını belirlemişlerdir. Benzer

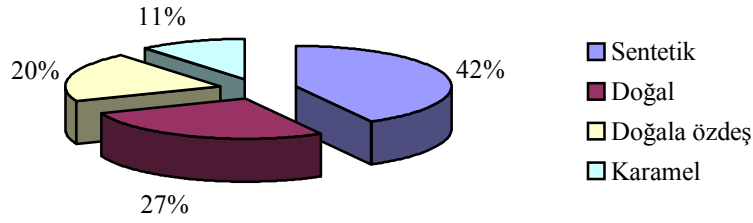
şekilde, farklı yoğunluklarda sarı renge boyanan laym ve limon aromalı içeceklerde, renk ve tatlılık düzeyi arasında açık etkileşimler olduğu saptanmıştır (Roth *et al.* 1988).

İşte bu nedenlerle, günümüzde birçok gıda sentetik ve son zamanlarda gittikçe yaygınlaştığı gibi doğal boyalarla boyanarak çekici hale getirilmeye çalışılmaktadır. Gıda boyalarının, gıdalara eklenme nedenlerinin başlıcaları aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır (Newsome 1986) :

1. Isıl işlem uygulaması sırasında (örneğin, meyvelerin konserveye işlenmesi) ya da daha sonraki depolanma süreçlerinde, gıdaların doğal renginin tahrip olması nedeniyle orijinal görünüşünün korunması amacıyla eklenebilir.
2. Mevsimin değişik zamanlarında elde edilen meyvelerde olduğu gibi, renk yoğunluğundaki farklılıklar nedeniyle bunlardan elde edilen ürünlerin renklerindeki tekdüzeliği sağlamak için eklenebilir
3. İçecek, sos ya da meyveli yoğurt gibi rengin, tüketiciye; ürünün flavorunu çağrıştırdığı gıdalarda, eğer ürünün rengi beklenilenden daha zayıf ise, rengin artırılması amacıyla eklenebilir.
4. Ürünün depolanması sırasında flavor ve ışığa duyarlı vitaminlerin korunmasına yardımcı olmak amacıyla eklenebilir.
5. Gıdalara daha çekici bir görünüş kazandırmak amacıyla eklenebilir.
6. Ürün identifikasyonu yani gıdanın tanınabilirliğini sağlamak veya; karakterini muhafaza etmesini sağlamak amacıyla eklenebilir.
7. Renk, gıdanın kalitesinin görünür işareti olduğu için, gıdanın kabul edilebilirliğini arttırmaya yardımcı olmak amacıyla eklenebilir.

Gıdaların çekici hale getirilmesi amacıyla boyanması fikri, çağdaş toplumun bir buluşu değildir. Gıdaların rengi ve flavorunu geliştirmek amacıyla, muhtemelen 3000 yıl önce de bu amaçla şifalı ot, baharat ve üzümsü meyveler şeklinde doğal ürünler kullanılmıştır (Newsome 1986; Henry 1992). Nitekim, M.Ö 400 yılında Mısırlıların şekerlemeleri boyamak ve şarabın rengini iyileştirmek amacıyla renk maddesi olarak doğal ekstraktlar kullandıkları aktarılmaktadır (Downham ve Collins 2000). Sir William Perkin tarafından 1856 yılında ilk sentetik boyanın (mauvine) keşfedilmesinin ardından, boya maddeleri endüstrisi hızla gelişmiştir (Henry 1992, Downham ve Collins 2000). Son

100 yıldır da, gıdalara sentetik boya maddeleri eklenmektedir. Doğal kaynaklı ürünlere kıyasla daha ucuz ve hazır şekilde elde edilebilir olmaları nedeniyle, sentetik boyaların kullanımı bu yüzyıl boyunca durmadan artmıştır. Kuşkusuz rengin bu yolla sağlanması sağlık için sakıncalıdır. Nitekim sentetik boyaların güvenilirliği geçmiş yıllarda çok fazla sorgulanmış ve bu durum, kullanımına izin verilen boyaların sayısında azalmaya neden olmuştur. Gerek yasal düzenlemeler gerekse de tüketicilerin gıdalarda sentetik boyaların kullanıldığının farkına varmaları sonucunda, doğal boyalara olan ilgi önemli düzeyde artmıştır (Giusti ve Wrolstad 2003). Sentetik boyalar, halen dünya gıda boya pazarının önemli bir kısmını oluştursa da (şekil 2.1.), tahmini % 5-10' luk yıllık büyüme hızı ile doğal kaynaklı gıda boyaları kullanımının, gittikçe büyük bir artış göstereceği belirtilmektedir (Downham ve Collins 2000).



Şekil 2.1. Gıda boyalarının dünya genelinde pazar payları (Downham ve Collins 2000)

Gıda boyaları; sentetik boyalar, doğala özdeş boyalar ve doğal boyalar olmak üzere genel olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır. Diğer yandan, sakkaroz, glukoz ve fruktoz gibi karbonhidratların kontrollü bir şekilde ısıtılması sonucu üretilen karamel renklendiricileri de, dünya gıda boyaları pazarının önemli bir kısmını (% 11) oluşturmaktadır (Downham ve Collins 2000).

Sentetik boyalar, doğada bulunmayan ve kimyasal sentez yoluyla üretilen boyalardır. FDA ve Avrupa Birliği tarafından gıdalarda renk maddesi olarak kullanılmasına izin verilen, sertifikasyona tabi bazı sentetik boyaların listesi çizelge 2.1' de verilmiştir. Bunlardan FD&C Red No.40 (allura red), Amerika' da en fazla kullanılan sertifikalı boyadır (Giusti ve Wrolstad 2003).

Çizelge 2.1. FDA ve Avrupa Birliği tarafından gıdalarda kullanılmasına izin verilen bazı sertifikalı boyalar (Downham ve Collins 2000)

Adı	Renk Tonu	FD&C #	E Kodu
Brilliant Blue	Türkuvaz mavi	74.101: FD&C Blue No.1	E 133
Indigotine	Deniz mavisi	74.102: FD&C Blue No.2	E 132
Fast Green	Deniz yeşili	74.203: FD&C Green No.3	izin verilmiyor
Erythrosine	Parlak pembe-kırmızı	74.303: FD&C Red No.3	E 127
Allura Red	Turuncu-kırmızı	74.340: FD&C Red No.40	E 129
Tatrazine	Limon sarısı	74.705: FD&C Yellow No.5	E 102
Sunset Yellow	Turuncu	74.706: FD&C Yellow No.6	E 110

Doğala özdeş boyalar da kimyasal sentez yoluyla üretilmektedir. Ancak bunların kimyasal yapısı doğada bulunan doğal boyalarla aynıdır, yani doğal kaynaklardan elde edilen pigment ve boyaların sentetik karşılıklarıdır (Newsome 1986). Yaygın olarak kullanılan doğala özdeş boyalar β -karoten (sarı-turuncu), β -apo-8'-karotenol (turuncu-kırmızı), kantaksantin (kırmızı) ve titanyum dioksittir (beyaz) (Askar 1993). İlk olarak 1954 yılında satışa sunulan β -karoten, gıda boyaları pazarının büyük bir kısmını (Avrupa pazarının % 40' ı, dünya pazarının ise % 17' si) oluşturmakta ve başlıca katı yağlar, içecekler, şekerlemeler ve fırıncılık ürünleri olmak üzere yaygın olarak kullanılmaktadır (Downham ve Collins 2000).

Doğal boyalar ise, doğada bulunan kaynaklardan, bilinen gıda hazırlama yöntemleriyle elde edilen organik boyalardır. Genel olarak, tüm dünyada doğal boyaların kullanımına izin verilmektedir. Avrupa Birliği tarafından gıdalarda kullanımına izin verilen doğal kaynaklı boyalar çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2' de verilmiş bulunan doğal kaynaklı boyalardan likopen (E160-d), flavoksantin (E161-a), kriptoksantin (E161-c), rubiksantin (E161-d), violaksantin (E161-e) ve rodoksantin (E161-f) ticari olarak bulunmamaktadır. Ayrıca, riboflavin (E101), β -apo-8'-karotenol ve kantaksantin (E161-g) ticari olarak sadece doğala özdeş formları mevcuttur. Diğer yandan, β -karoten (E160-a) doğal olarak bulunsa da, yaygın olarak doğala özdeş formu kullanılmaktadır (Henry 1992).

Çizelge 2.2. Avrupa Birliği tarafından kullanımına izin verilen doğal kaynaklı boyalar (Henry 1992)

No	Ad
E100	Kurkumin
E101	Riboflavin
E120	Koşinal/karminik asit/karmin
E140	Klorofil
E141	Klorofilin bakır kompleksleri ve klorofillinler
E150	Karamel
E153	Bitkisel karbon
E160	(a) α -, β -, γ -karoten (b) Annatto ekstraktları, biksin, norbiksin (c) Paprika (kırmızı biber) ekstraktı, kapsantin, kapsorubin (d) Likopen (e) β -apo-8'-karotenal (C30)
E161	(a) Flavoksantin (b) Lutein (c) Kriptoksantin (d) Rubiksantin (e) Violaksantin (f) Rodoksantin (g) Kantaksantin
E162	Pancar kökü kırmızısı, betanin
E163	Antosiyaninler

Doğal boyalar, gıdalarda kullanılmadan önce çeşitli araştırmalara maruz kalsalar da, sentetik boyalar gibi FDA tarafından sertifikasyon uygulamasına gerek görülmemektedir. Bu nedenle, bunların FD&C numaraları yoktur. Aynı şekilde, bunların sentetik karşılıkları da sertifikasyona tabi değildir (Newsome 1986). Diğer yandan, bunların uygulanabilecekleri gıdalar ve kullanılacak maksimum miktarlarının sınırlandırıldığı unutulmamalıdır. FDA tarafından gıdalarda renk maddesi olarak kullanılmasına izin verilen, sertifikasyona tabi olmayan doğal renk maddeleri ve bunların kullanılmasına ilişkin sınırlamalar çizelge 2.3' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. FDA tarafından gıdalarda kullanılmasına izin verilen, sertifikaya tabi olmayan doğal renk maddeleri (Code of Federal Regulations, 2003).

Renk maddesi	Uygulama sınırı
73.30: Annatto ekstraktı	—
73.35: Astaksantin	Sadece balık yeminde
73.40: Dehidre edilmiş pancar (pancar tozu)	—
73.50: Ultramarin mavi	Hayvan yemlerinde kullanılan tuzun renklendirilmesinde (max % 0.5)
73.75: Kantaksantin	30 mg/lb veya pt, 4.4 mg/kg (tavuk yemi)
73.85: Karamel	—
73.90: β -Apo-8'-karotenol	15 mg/lb veya pt
73.95: β -karoten	—
73.100: Koşinal ekstraktı (karmin)	—
73.140: Kızartılmış ve kısmen yağı uzaklaştırılmış, pişmiş çığit unu	—
73.160: Ferrous glukonat	Sadece olgun zeytinlerin renklendirilmesinde
73.165: Ferrous laktat	Sadece olgun zeytinlerin renklendirilmesinde
73.169: Üzüm ekstraktı	Sadece içecek dışındaki gıdalarda
73.170: Üzüm kabuğu ekstraktı (enocianina)	Gazlı ve gazsız içecekler, bira ve alkollü içeceklerde
73.185: Haematococcus algae	Sadece balık yeminde
73.200: Sentetik demir oksit	Sadece kedi ve köpek mamalarında
73.250: Meyve suyu	—
73.260: Sebze suyu	—
73.275: Kurutulmuş algae	Sadece tavuk yeminde
73.295: Tagetes (Aztec marigold) ekstraktı	Sadece tavuk yeminde
73.300: Havuç yağı	—
73.315: Mısır endospermi yağı	Sadece tavuk yeminde
73.340: Paprika	—
73.345: Paprika oleoresin	—
73.355: Phaffia mayası	Sadece balık yeminde
73.450: Riboflavin	—
73.500: Safran	—
73.575: Titanyum dioksit	max % 1
73.600: Turmerik	—
73.615: Turmerik oleoresin	—

Gıdalarda doğal boyaların kullanımına karar verilirken göz önünde bulundurulması gereken faktörler aşağıda sıralanmıştır (Henry 1992):

1. Arzu edilen renk tonu (genellikle bunu başarmak için iki veya daha fazla boya karıştırılarak kullanılmaktadır),
2. Gıda ürünün satılacağı ülkelerdeki yasal düzenlemeler,
3. Arzu edilen fiziksel form (sıvı haldeki doğal boyalar, genellikle toz haldekilerden daha pahalıdır),
4. Gıdanın kompozisyonu, özellikle sulu bir sistem olup olmadığı ya da önemli düzeyde sıvı veya katı yağ içerip içermediği (tanen ve proteinlerin varlığı, antosiyanin gibi bazı renk maddelerinin kullanımını sınırlamaktadır),
5. Proses koşulları, özellikle uygulanan sıcaklık ve süresi,
6. Gıdanın pH değeri (çoğu doğal boyaların renk tonu ve stabilitesi pH değerinden etkilenmektedir),
7. Ambalaj (ürüne ulaşacak oksijen ve ışık miktarını belirleyeceğinden, özellikle karotenoid gibi bazı renk maddelerini etkileyecektir),
8. Arzu edilen raf ömrü ve depolama koşulları.

Doğal gıda boyaları, çeşitli bileşiklerden oluşan oldukça geniş bir gruptur. Bu bileşiklerin herbiri farklı çözünürlük ve stabilite özelliklerine sahip olduğundan, gıdalara uygulama şekilleri de farklılık göstermektedir. Bu uygulama şekilleri ile ilişkili olarak, aşağıdaki faktörlere dikkat edilmesi gerekir (Henry 1992):

Çözünürlük: Doğal gıda boyalarından antosiyaninler ve betalainler suda çözünürler. Kurkumin, klorofil ve ksantofil ise yağda çözünürler. Bazı annatto-kurkumin karışımları ise hem su ve hem de yağda çözünmektedirler.

Fiziksel form: Doğal gıda boyaları sıvı, toz, macun ya da süspansiyon halde bulunabilirler. Süspansiyonları kullanırken (özellikle β -karoten ve annatto süspansiyonları), proses sırasında uygulanan sıcaklıktaki bir artış, süspansiyonun pigmentin çözülmesi için yeterlidir. Sıvı ve macun haldeki boyaların viskozitesi de sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık düştükçe, boyanın gıda ürününe disperse olması da güçleşir.

pH: Suda çözülebilir gıda boyaları, genellikle maksimum stabilitelerine yakın pH değerlerinde üretilmektedirler. Örneğin norbiksin içeren ekstraktlar alkali özellikte iken, antosiyanin içeren ekstraktlar asit özelliktedirler.

Mikrobiyel kalite: Yağda çözünen boyalar düşük nem içeriğine sahip olma eğilimindedirler ve bu nedenle mikrobiyel bozulmaya karşı duyarlı değildirler. Buna karşın, örneğin antosiyanin içeren ekstraktlarla ve pancar ekstraktları önemli düzeyde su ve şeker içerdiklerinden bozulmaya yatkındırlar ve bu nedenle mikrobiyel kaliteyi sağlamak için önlemler alınmalıdır.

Diğer bileşenler: β -karoten ve kurkumin gibi bazı yağda çözünen gıda boyaları içeren preparatlara gam maddeleri, stabilizatör ya da emülsifiyer katılması gerekmektedir. Bu bileşenlerin, gıda boyasının eklendiği gıda sistemiyle uygunluğu da önemlidir.

Gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan başlıca doğal gıda boyaları, antosiyaninler, betalainler, koşinal (karmin), annatto ve kurkumindir. Ayrıca klorofiller, karotenoidler, kırmızı biber ekstraktı (Oleoresin paprika), safran (krosetin) ve karamel de bu amaçla kullanılmaktadırlar (Henry 1992, Askar 1993).

Betalainler, betasiyaninler (kırmızı renkli) ve betaksantinler (sarı renkli) olmak üzere başlıca iki gruba ayrılmaktadırlar (Cemeroğlu vd 2001). Yapısal olarak betaksantinler, betalamaik asit ve çeşitli amino bileşiklerinin kondensasyon ürünleridir. Betasiyaninler ise bir siklo-dopa yapısı ile tanımlanmaktadır (Stintzing ve Carle 2004). Vulgaksantin I ve II, başlıca betaksantinlerdir (Henry 1992). Kırmızı pancarların (*Beta vulgaris ssp.*) rengi ise bir betasiyanin olan betaninden kaynaklanmaktadır (Askar 1993). Kırmızı pancar, ticari olarak betalain elde edilmesinde kullanılan tek üründür (Stintzing ve Carle 2004). Kırmızı pancar, doğal boya maddesi olarak mükemmel bir kaynaktır. Bazı çeşitleri 200 mg/100 g taze ağırlık bazında betanin içermektedir. Pancarlar, meyve suyu üretiminde uygulanan presleme yoluyla, ya da difüzyon tekniklerine benzer şekilde pancar suyuna işlendikten sonra, pancar suyu konsantresi elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen pancar suyu konsantresi, gıda endüstrisinde boya maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Henry 1992). Diğer yandan, *Amaranthus sp.* gibi Amarathaceae bitkilerinde bulunan betalainlerin de gıdaların boyanması amacıyla renk ve stabilite özellikleri incelenmiştir (Cai *et al.* 1998, Cai ve Corke 1999). *Amaranthus* pigmentlerinin (betasiyanin) içecek, jel ve dondurma gibi farklı gıda model sistemlerinde stabilitesini inceleyen Cai ve Corke (1999), betasiyaninin +4° ve +14°C' de 20 haftalık depolama boyunca ticari bir doğal gıda boyası olan kırmızı turp antosiyaninleri ile eşit düzeyde stabilite gösterdiğini saptamışlardır. Betanin oldukça

yoğun bir renk maddesidir ve çoğu sentetik boyadan daha güçlü bir renk yoğunluğuna sahiptir (çizelge 2.4). Bu nedenle, gıdalarda kullanılma miktarı oldukça düşüktür. Renkleri antosiyaninlere benzemekle birlikte, antosiyaninlerin aksine renkleri pH' ya bağlı olarak değişiklik göstermez. pH 3–7 aralığında renk tonu belirgin bir değişiklik göstermezken, en yüksek stabilite pH 4–5 değerlerinde sağlanmaktadır . Ancak, 2' nin altında ve 9' un üstündeki pH değerlerinde daha hızlı bir şekilde parçalanmaktadır (Henry 1992, Stintzing ve Carle 2004). Diğer yandan sıcaklık, betaninin gıda boyası olarak kullanılmasını etkileyen en önemli faktörlerden birisidir (Cai ve Corke 1999). Ayrıca oksijen, ışık, SO₂ ve metal iyonları (özellikle demir ve bakır) da betaninin stabilitesine etkilemektedirler. Betaninin gıda endüstrisinde, gıda boyası olarak kullanıldığı en önemli uygulama alanları süt ürünleri, özellikle dondurma ve aromalı yoğurtlar, şekerleme ürünleri ve toz haldeki ürünlerdir (Henry 1992).

Kırmızı renk pigmentleri arasında bilinen en iyi doğal gıda boyası olan koşinal (Murai ve Wilkins 1990), kurutulmuş dişi coccid böceğinden (*Dactylopius coccus costa*) ekstrakte edilmektedir (Henry 1992). Koşinal ekstraktında bulunan, başlıca renk maddesi olan karminik asit suda çözünebilir özelliktedir ve çözültideki renk tonu pH' ya bağlı olarak değişmektedir (Askar 1993). Asidik çözültülerde turuncu, alkali çözültülerde mor renklidir. Ortamın pH değeri 5' den 7' ye yükseldikçe de, kırmızıya doğru hızlı bir renk değişimi olmaktadır. Karminik asidin renk yoğunluğu nispeten düşük olduğu için (çizelge 2.4), boya maddesi olarak ticari uygulamaları sınırlıdır. Diğer yandan, karminik asitin alüminyum çelatı olan karmin, alkali çözültülerde çözülmemektedir ve rengi genel olarak pH' dan etkilenmemektedir. Renk yoğunluğu ise, karminik asitin nerdeyse iki katı kadardır. Gıda endüstrisinde boya maddesi olarak genellikle karminin alkali çözültisi kullanılmaktadır. Koşinal çok stabil bir renk maddesi olup; sıcaklık, ışık ve oksidasyona karşı oldukça dayanıklıdır. Nitekim, çeşitli doğal renk maddeleri arasında koşinalın, sıcaklık ve ışığa en dayanıklı pigment olduğu belirlenmiştir (Murai ve Wilkins 1990). Bu nedenle, koşinalın gıda endüstrisinde boya maddesi olarak pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Reçel ve marmelatlarda kırmızı rengin sağlanmasında, jelatinli tatlılarda, çeşitli un ve süt ürünlerinde, et ürünlerinde, özellikle sosislerde kullanılmaktadır (Henry 1992).

Çizelge 2.4. Bazı doğal ve sentetik boyaların bağıl absorpsiyon nitelikleri
(Henry 1992)

Boya maddesi	$E_{1cm}^{1\%}$	λ_{max} (nm)
Doğal		
Betanin	1120	535
Norbiksin	2870	482
Kurkumin	1607	420
Enosiyanın	500	520
Karminik asit	175	494
Sentetik		
Sunset yellow	551	480
Tartrazin	527	426
Amaranth	438	523

Annatto, tropik bir ağaç olan “*Bixa orella*” bitkisinin tohumlarının perikarbindan ekstrakte edilen doğal bir renk maddesidir. Biksin ve norbiksin olmak üzere başlıca iki tane ticari annatto ekstraktı bulunmaktadır (Askar 1993). Annatto tohumundaki başlıca renk bileşiği olan “biksin” (sarı-turuncu/sarı) yağda çözünür özelliktedir. Tohumda ayrıca düşük miktarlarda “trans-biksin” ve “cis-norbiksin” de bulunmaktadır. Biksinin alkali hidrolizi sonucunda, suda çözünür özellikteki cis ve trans norbiksin tuzları (sarı/turuncu-turuncu) oluşmaktadır (Henry 1992). Annatto, yaygın olarak süt ürünlerine uygulanmaktadır. Özellikle peynir üretiminde, norbiksin süt proteinlerine bağlanarak stabil bir renk oluşturmaktadır. Ayrıca un ve şekerleme sanayinde, et ve balık ürünlerinde, çeşitli içeceklerde ve toz karışımlarda da kullanılmaktadır (Henry 1992). Yakın zamanda yapılan bir araştırma, portakallı içecek gibi asitli içecek model sistemlerde, arzu edilen turuncu-sarı rengin sağlanması için, 22.4 g/L düzeyinde norbiksin içeren annatto boya formülasyonunun, kullanılabileceğini göstermiştir (Rao *et al.* 2002).

Kurkumin, turmerik bitkisinin (*Curcuma longa*) rizomlarında bulunan başlıca renk maddesidir. Yıllarca gıda ürünlerine hem renk hem de flavor vermek amacıyla kullanılmıştır. Turmerik ekstraktı, turmerik esansiyel yağı, turmerik olesini ve kurkumin olmak üzere başlıca 3 tipte elde edilmektedir. Turmerik esansiyel yağı, renk bileşiklerini içermezken; turmerik oleosini renk ve flavor bileşiklerini eş düzeyde içermektedirler. Kurkumin ise saf halde renk bileşiklerini içermektedirler. Kurkumin, asidik ortamda yeşil-limon sarısı tonunda renk vermektedir. Ortamın pH değeri yükseldikçe, yeşil renk tonu daha az belli olmaktadır. Diğer yandan, alkali ortamlarda

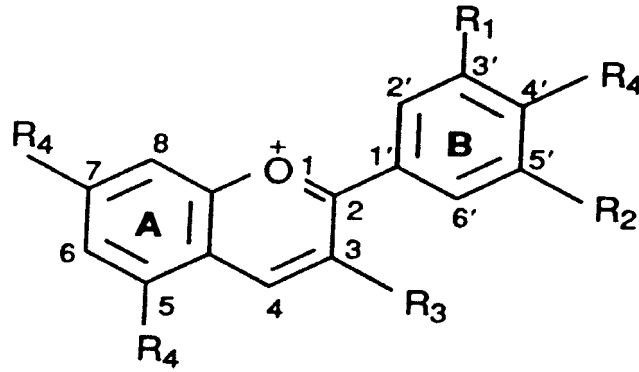
(pH > 9) renk turuncuya dönmektedir. Saf kurkumin (% 95), suda çözünmediğinden, gıda ürünlerinde boya maddesi olarak doğrudan kullanım için pek uygun değildir. Ancak gıdaya uygun bir solventte çözüldükten sonra ya da bir emülsifiyerle birlikte kullanılabilir. Isıya karşı oldukça stabil olan kurkumin, gıda endüstrisinde süt ürünleri, unlu mamüller, şekerlemeler ve dondurulmuş ürünlerde kullanılmaktadır (Henry 1992). Son zamanlarda yapılan bir araştırmada, annatto (turuncu), klorofillin (yeşil), koşinal (kırmızı) ve kurkumin (sarı) gibi farklı doğal renk maddelerinin gıda jellerindeki depolanma stabilitesi incelenmiş ve, kurkumin ve koşinalın jellerin boyanması amacıyla ticari olarak kullanılan sentetik boyaların yerine kullanılabilmesi gösterilmiştir (Calvo ve Salvador 2000).

Ticari doğal pigmentlerin başında ise antosiyaninler gelmektedir. Antosiyaninler, gıdaların parlak kırmızı rengini sağlayan, bilinen en iyi doğal gıda boyalarıdır ve birçok gıdanın boyanmasında sentetik boyalara karşı önemli bir alternatif olarak kabul edilmektedirler (Bridle ve Timberlake 1997, Giusti and Wrolstad 2003). Ayrıca suda çözünebilir özellikleri, antosiyaninlerin sulu gıda sistemlerine katılmalarını kolaylaştırmaktadır. Antosiyanin ekstraktlarının gıdalara yalnızca çekici renk özellikleri kazandırmadığı, aynı zamanda yüksek antiradikal kapasiteleri nedeniyle, eklendikleri gıdaların oksidatif stabiliteyi de arttırdığı belirlenmiştir (Espin *et al.* 2000). Antosiyaninler bilinen en iyi doğal gıda boyaları olmasına rağmen, saflaştırılmalarının zor olmaları ve kimyasal olarak stabil olmamaları nedeniyle bu amaçla yaygın olarak kullanılamamaktadırlar (Mazza ve Brouillard 1987).

Antosiyanin esaslı boya maddesi potansiyel kaynağı olarak, çok sayıda meyve ve sebze bulunmaktadır. Bu amaçla kullanılan başlıca antosiyanin kaynakları arasında siyah üzüm posası (Palamidis ve Markakis 1975), konkord üzümü (Calvi ve Francis 1978), tatlı patates (Bassa ve Francis 1987), kırmızı turp (Giusti ve Wrolstad 1996), kırmızı turp ve kırmızı patates (Rodriguez-Saona *et al.* 1999), kırmızı lahana (Shi *et al.* 1992b, Dyrby *et al.* 2001), kırmızı tatlı patates ve mor mısır (Cevallos-Casals ve Cisneros-Zevallos 2004), aronia (*Aronia melanocarpa*) (Plochanski ve Zbroszczyk 1992), çilek (Garzon ve Wrolstad 2002), elderberry (Inami *et al.* 1996), blueberry (Francis 1985) sayılabilir.

Antosiyaninler, meyve, sebze ve çiçeklerin kendilerine özgü pembe, kırmızı, viole, mavi ve mor tonlarındaki çeşitli renklerini veren, suda çözünebilir nitelikteki doğal renk maddeleridir (Cemeroğlu vd 2001). Antosiyaninler, doğada bitkiler aleminde bulunan en yaygın pigment gruplarından birisidir. Hemen hemen her meyvede daima az veya çok miktarda antosiyanin bulunmaktadır. Bazı tahıl ve baklagillerde, kök ve yumru sebzeler başta olmak üzere çeşitli sebzelerde de antosiyanin bulunmaktadır. Antosiyaninler bir grup bileşiğin adı olup, doğada 400' den fazla antosiyanin bulunduğu tahmin edilmektedir (Kong *et al.* 2003).

Kimyasal açıdan bakılınca antosiyaninler, 2-fenilbenzopirilium' un (flavilium katyonu) polihidroksi ve polimetoksi türevlerinin glikozitleridir. Şekil 2.2.' de flavilium katyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Flavilium katyonu (Mazza ve Miniati 1993).

R₁ ve **R₂**: H, OH veya OCH₃;

R₃: bir glikozil veya H;

R₄: OH veya bir glikozildir.

Antosiyaninler arasındaki farklar, moleküldeki hidroksil gruplarının sayısı, bu hidroksil gruplarının metilasyon derecesi, moleküle bağlanmış şekerlerin türü, sayısı ve bağlanma şekli ve bu şekerlere bağlanmış alifatik ve aromatik asitlerin yapı ve sayısı gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır. Bilinen, doğal antosiyanidinler (aglikonlar) çizelge 2.5.' de verilmiştir. Bunlardan bitkilerde en çok bulunanları; pelargonidin, siyanidin, peonidin, delfinidin, petunidin ve malvidindir (Mazza ve Brouillard 1987; Mazza ve Miniati 1993). Doğada en yaygın olarak bulunan bu altı antosiyanidin, bitkilerin yenilebilir kısımlarındaki dağılımı ise şu şekilde sıralanmaktadır; siyanidin (% 50),

pelargonidin (% 12), peonidin (% 12), delphinidin (% 12), petunidin (% 7) ve malvidin (% 7) (Kong *et al.* 2003).

Çizelge 2.5. Doğal olarak bulunan antosiyanidinler (Mazza ve Miniati 1993).

Antosiyanidin	Bağlı olan grup ve pozisyonu							Renk
	3	5	6	7	3'	4'	5'	
Apigeninidin	H	OH	H	OH	H	OH	H	Turuncu
Aurantininidin	OH	OH	OH	OH	H	OH	H	Turuncu
Kapensininidin	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OMe	Mavi-Kırmızı
Siyanidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Turuncu-Kırmızı
Delfinidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Mavi-Kırmızı
Europininidin	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OH	Mavi-Kırmızı
Hirsutidin	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	OMe	Mavi-Kırmızı
6-Hidroksisiyanidin	OH	OH	OH	OH	OH	H	H	Kırmızı
Luteolinidin	H	OH	H	OH	OH	OH	H	Turuncu
Malvidin	OH	OH	H	OH	OMe	OMe	OMe	Mavi-Kırmızı
5-Metilsiyanidin	OH	OMe	H	OH	OH	H	H	Turuncu-Kırmızı
Pelargonidin	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Turuncu
Peonidin	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	Turuncu-Kırmızı
Petunidin	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH	Mavi-Kırmızı
Pulçellidin	OH	OMe	H	OH	OH	OH	OH	Mavi-Kırmızı
Rosininidin	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	H	Kırmızı
Trisetininidin	H	OH	H	OH	OH	OH	OH	Kırmızı

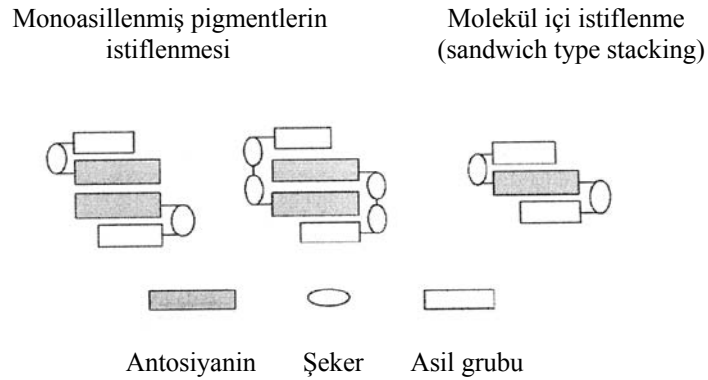
Antosiyanidinlere yaygın olarak bağlanan şekerler glukoz, galaktoz, ramnoz ve arabinozdur. Bu dört monosakkaritlerden oluşan di- ve trisakkaritler de bazı antosiyanidinlerle glikozit yapmaktadırlar. Antosiyanidin glikozitlerinin en yaygınları, 3-monozidler, 3-biozidler, 3,5-diglikozidler ve 3,7-diglikozidlerdir. Bunlardan 3-glikozitler, doğada 3,5-diglikozidlerden yaklaşık 2.5 kat daha fazla bulunmaktadır. Dolayısıyla, doğada en yaygın olarak bulunan antosiyanin; siyanidin 3-glikozittir (Kong *et al.* 2003). Birçok durumda şeker molekülü, p-kumarik, kafeik, ferulik, sinapik, gallik asit gibi aromatik asitlerle, veya p-hidroksibenzoik asitlerle ya da malonik, okzalik, malik, süksinik veya asetik asit gibi alifatik asitler tarafından asillenmektedir (Mazza ve Brouillard 1987, Mazza ve Miniati 1993). Bu asil grupları çoğunlukla C3 şeker bağına bağlanmıştır ve şekerin 6-OH ya da daha az sıklıkla 4-OH grubuyla esterleşmiştir. Diğer yandan daha kompleks asilasyon modelleri ve farklı şeker bağlantıları da söz konusu olabilmektedir (Giusti ve Wrolstad 2003).

Asilasyonun, antosiyaninlerin stabilitesi üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Nitekim aromatik asitlerle di- veya poli-asillenmiş flavilyum kationlarının, pH değeri 5' in üzerindeki ortamlarda bile renk kaybına uğramadığı ve

dolayısıyla asillenmemiş olanlardan daha yüksek stabilite gösterdiği saptanmıştır (Giusti ve Wrolstad 2003). Flavilium katyonunun stabilizasyonunu sağlayan 3 farklı mekanizma olduğu ileri sürülmektedir (Gakh *et al.* 1998). Bunlar;

1. Antosiyanidin çekirdeği veya antosiyanidin çekirdeği ile aromatik asil grupları arasında moleküler içi bir interaksiyonla gerçekleşen kendiliğinden birleşme (self-association)
2. Antosiyanidin çekirdeği ve molekülün kromoforik olmayan kısımları (aromatik asit) arasında bir interaksiyonla gerçekleşen molekül içi kopigmentasyon
3. İki veya daha fazla molekül arasında gerçekleşen moleküller arası kopigmentasyon

İki veya daha fazla asillenmiş grup içeren antosiyaninler için bir sandviç tipi istiflenme (sandwich-type stacking) kompleksi oluşumu söz konusudur (Giusti ve Wrolstad 2003). Buna göre, esnek sakkarit zincirleri, bağlayıcı olarak hareket ederek asil gruplarının pirilium halkası üzerinde katlanmasını sağlamaktadırlar. Hidrofobik asil gruplarının, flavilium çekirdeğine paralel olarak istiflenmesi (stacking) sonucunda, antosiyaninin hidrolize uğramasına karşı güçlü bir koruyucu etki sağlandığı ileri sürülmektedir (Giusti ve Wrolstad 2003, Stintzing ve Carle 2004). Şekil 2.3.' de "sandwich-type stacking" kompleksi oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Asillenmiş antosiyaninlerin stabilizasyon mekanizması (sandwich-type stacking) (Giusti ve Wrolstad 2003)

Glikozilasyon ve asilasyon modellerinin, meyve ve sebzelerin rengi üzerine etkili olduğu pek çok araştırmacı tarafından ortaya konmuştur. Nitekim, Giusti *et al.* (1999), antosiyaninlerin glikozilasyon ve asilasyon modellerindeki farklılıkların, spektral nitelikler ve renk özellikleri üzerine etkisi belirlemek amacıyla çilek, kırmızı turp ve patatesten izole ettikleri pelargonidin esaslı antosiyaninlerin, asitlendirilmiş metanol çözeltisindeki (pH 1) spektral ve renk özelliklerini saptamışlar ve kimyasal yapıdaki küçük farklılıkların bile, antosiyaninlerin spektral ve renk özelliklerini önemli düzeyde etkilediğini belirlemişlerdir.

Antosiyaninlerle kompleks oluşturarak, stabil ve daha yoğun renkli bileşik oluşturan maddelere “kopigment” denir. Bir kopigment çoğunlukla kendi başına rensizdir, fakat antosiyanin çözeltisine eklendiğinde, çözeltinin renk yoğunluğunu büyük oranda arttırmaktadır. Kopigment olarak davranan moleküller, flavonoidler, polifenoller, alkaloidler, aminoasitler, organik asitler ve hatta antosiyaninlerin bizzat kendileri gibi çok geniş bir bileşik grubunu içermektedir. Kopigmentasyon etkisi, antosiyaninin renkli formları ile kopigment arasında oluşan bir moleküler interaksiyon olarak gösterilmiştir. Bir kopigmentin başlıca rolü, flavilium katyonu ile rensiz karbonil psödobaz arasındaki hidrasyon reaksiyonunun miktarını kontrol etmektir. Kopigmentasyon etkisi, antosiyanin çeşit ve konsantrasyonu, kopigment çeşit ve konsantrasyonu, ortamın pH değeri ve sıcaklığı gibi pekçok faktöre göre değişiklik göstermektedir (Mazza ve Miniati 1993).

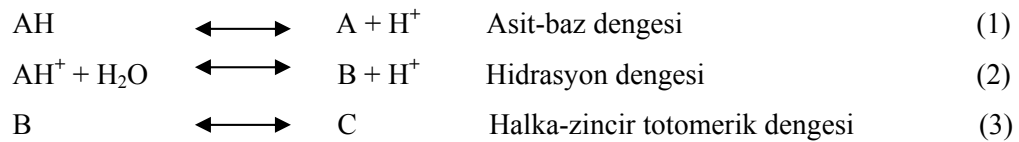
Mazza ve Brouillard (1990) sulu çözeltilerde, antosiyaninlerin klorojenik asitle kopigmentasyonu üzerine çalışmalar yaparak; antosiyanin konsantrasyonu, klorojenik asit konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve solvent gibi çeşitli faktörlerin kopigmentasyon üzerine etkilerini ortaya koymuşlardır. Siyanin çözeltisine, klorojenik asit eklenmesinin pH 2.7-5.7 arasında antosiyaninin rengini arttırdığını, maksimum renk artışının ise pH 3.6 değerinde gerçekleştiğini saptamışlardır. Sabit pH, sıcaklık ve klorojenik asit konsantrasyonunda, antosiyanin konsantrasyonundaki artış, renk yoğunluğunun artmasını sağlamıştır. Bu artışın düzeyi, antosiyaninin yapısı ve kopigment/pigment molar oranına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. pH, pigment ve kopigment konsantrasyonu, sıcaklık, iyonik kuvvet ve çözücü sabit tutulmak koşuluyla, kopigmentin etkisinin; antosiyaninin metoksilasyon ve glikozilasyon derecesiyle artış

gösterdiği saptanmıştır. Sıcaklığın yükseltilmesi, malvidin ve siyanidin çözeltilerinde, klorojenik asidin renk yoğunlaştırıcı etkisini belirgin bir şekilde azaltmıştır. Bu çözeltilerin sıcaklıklarını 30°, 40°, 50°, 60° ve 70°C' ye yükseltmek, absorbanslarını sırasıyla 2.308, 1.849, 1.469, 1.215 ve 1.047 (Abs/cm)' e düşürmüştür. İyonik kuvvetin artışı ise, klorojenik asidin antosiyaninlerin renk yoğunluğu üzerindeki etkisini önemsiz düzeyde azaltmıştır.

Hidroksil grupları, metoksil grupları, şekerler ve asillenmiş şekerler antosiyaninlerin renk yoğunluğu ve stabilitesi üzerine belirgin bir etkiye sahiptirler. Moleküldeki hidroksil grubu sayısı arttıkça, antosiyanidinin maksimum absorbans verdiği dalga boyu büyümekte ve ayrıca renk turuncudan maviye dönüşmektedir. Örneğin, % 0.01 HCl-MeOH çözeltisinde pelargonidinin λ_{max} değeri 520 nm (turuncu) düzeyindeyken, siyanidinin 535 nm (turuncu-kırmızı) ve delfinidinin 545 nm (mavi-kırmızı) düzeyindedir. Yani; moleküldeki hidroksil grubu sayısının artışı, rengi daha mavi, metoksil grubu sayısının artışı ise daha kırmızı yapmaktadır (Mazza ve Brouillard 1987, Mazza ve Miniati 1993).

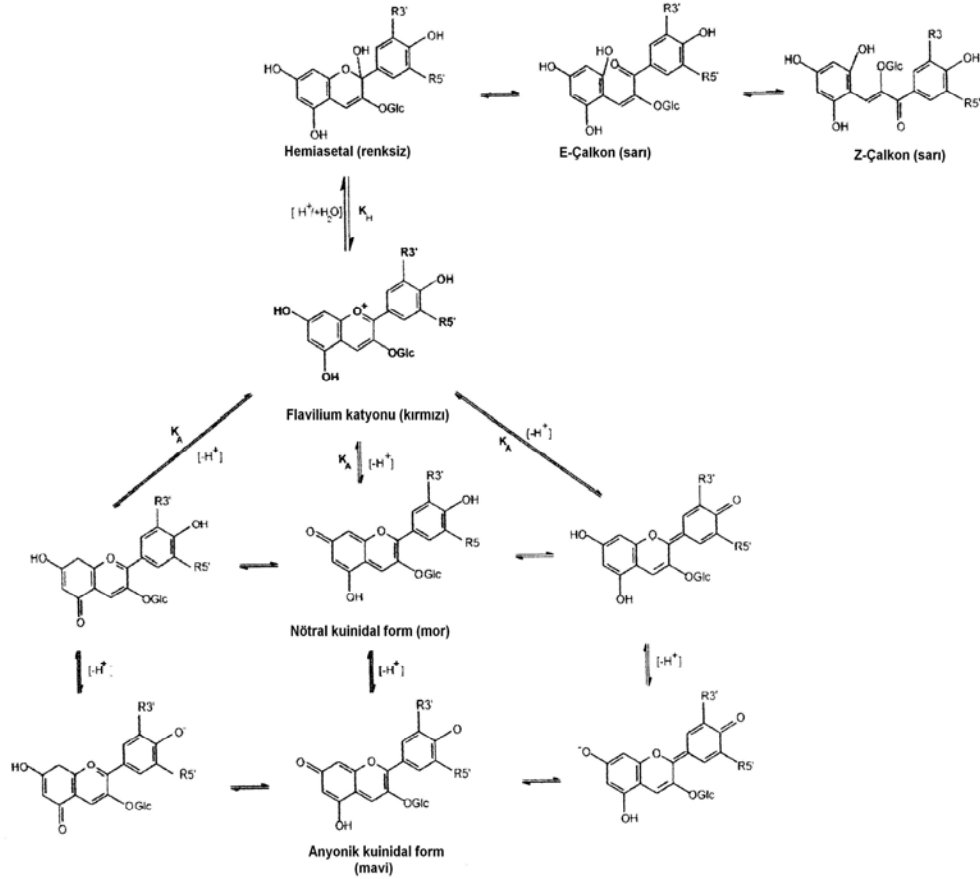
Antosiyaninlerin rengi üzerine etkili diğer bir faktör ortamın pH derecesidir. Nitekim antosiyaninlerin çoğu, sulu ortamlarda pH indikatörü gibi davranmaktadırlar. Buna göre düşük pH derecesinde kırmızı, yüksek pH derecesinde mavi-mor tonda renk göstermekte, ikisi arasında ise renksiz formda bulunmaktadır.

Sulu asidik çözeltilerde, antosiyanin 4 formda ve denge halinde bulunmaktadır. Bunlar kuinidal baz "A", flavilium katyonu "AH⁺", psödobaz ya da karbinol "B" ve çalkon "C" formudur. Bu dört farklı yapı pH değiştiğinde, aşağıda verilen (1), (2) ve (3) no' lu eşitliklere göre birbirlerine dönüşebilmektedirler (Mazza ve Miniati 1993):



Ortamın pH derecesi 2' nin altına düşünce, antosiyanin kırmızı renkli flavilium katyonu formunda bulunmaktadır. Buna karşın pH yükseldikçe, hızlı bir proton kaybı meydana gelerek kırmızı veya mavi renkli kuinidal formu oluşmaktadır. Flavilium katyonunun

hidrasyonu da renksiz psödobaz (karbinol) formunu vermektedir (Mazza ve Brouillard 1987). Antosiyaninlerin pH değişikliklerine bağlı olarak uğradığı yapısal dönüşümler şekil 2.4’ de gösterilmiştir.



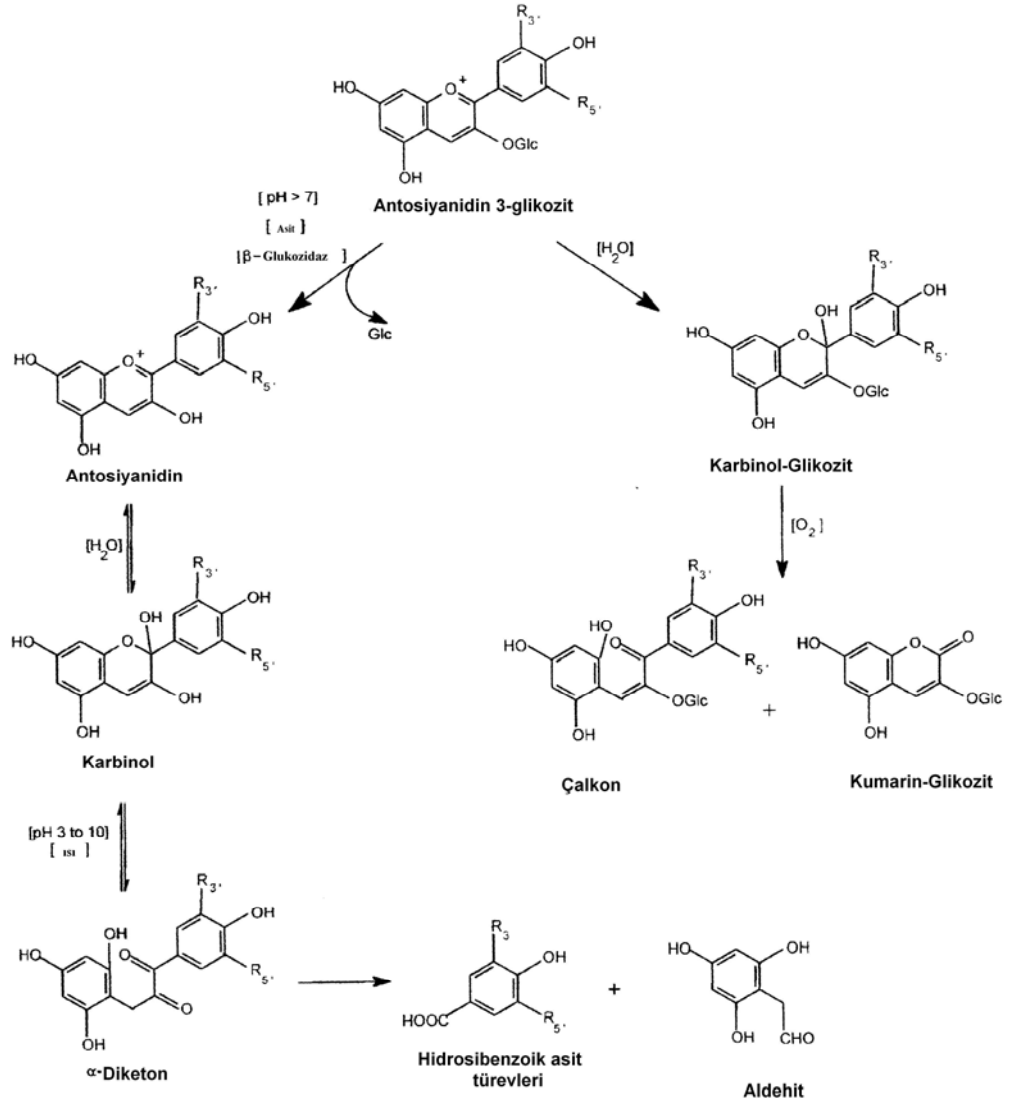
Şekil 2.4. Antosiyaninlerin pH değişikliklerine bağlı olarak uğradığı yapısal dönüşümler (Stintzing ve Carle 2004).

Brouillard (1982), bir antosiyanin çözeltisinin ısıtılmasıyla, dengenin çalkon formuna (C) doğru kaydığını ve bu durumda da renkli formlarda (AH^+ ve A) azalma meydana geldiğini belirlemiştir. Soğutma ve asitlendirmeye, kuinidal baz (A) ve karbinol (B) hızlı bir şekilde katyonik forma (AH^+) dönüşmektedir. Fakat çalkon formun (C) değişimi nispeten yavaş olmaktadır. Herşeye rağmen yukardaki eşitliklerde gösterilen reaksiyonlar geri dönüşümlüdür ve antosiyaninlerin renksiz formu, renkli katyonik ve kuinidal formlara dönüşebilmektedirler.

Ortam pH derecesinin antosiyaninlerin rengi üzerine etkisini araştıran Fossen *et al.* (1998), mor patatesten (petanin) ve pirinçten (siyanidin 3-O-β-D-glikopiranozit) izole ettikleri antosiyaninlerin 13 farklı pH aralığındaki (pH 1-9) renk stabilitesini incelemişler ve pH değeriindeki değişimin her iki antosiyaninin de renk yoğunluğunu etkilediğini belirlemişlerdir. pH' nın 1' den 5' e yükselmesi her iki antosiyaninin renk yoğunluğunda azalmaya neden olurken, 5' den 8.1' e yükselmesi ise renk yoğunluğunun tekrar artmasıyla sonuçlanmış, ve şaşırtıcı şekilde, pH 8.1 değeriinde petanin için maksimum renk yoğunluğuna ulaşıldığı saptanmıştır. Pirinçten izole edilen antosiyaninler ise, beklenildiği gibi pH 1' de maksimum renk yoğunluğuna ulaşmıştır.

Diğer taraftan, pH' nın pelargonidin esaslı, asillenmiş farklı antosiyanin moleküllerinin renk özellikleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla, pH dereceleri 1 ile 7 arasında değişen tampon çözeltilerine kırmızı turp ve kırmızı patates ekstraktları eklenmiş ve ekstraktların bu pH aralıklarında sergiledikleri renk tonu (hue angle) ve kroma değeri belirlenmiştir (Giusti ve Wrolstad 2003). Buna göre pH 1-2 aralığında, incelenen tüm ekstraktların benzer renk tonu ve kroma değeri sergilediği, buna karşın pH derecesi 3' e yükseldiğinde renk tonu değeriinin 40' dan 20' ye düştüğü saptanmıştır. pH derecesinin daha fazla artması ise, antosiyaninlerin kimyasal yapısına bağlı olarak renk tonu ve kroma değeriinin değişmesine neden olmuştur. Diğer yandan, kırmızı patates antosiyaninleri pH değişikliklerinden daha fazla etkilenmiş ve pH değeriindeki artışla beraber kroma değeriinde daha büyük bir azalma meydana gelmiştir. Sinamik asitlerle asillenmiş kırmızı turp antosiyaninlerinin ise pH' dan kaynaklanan renk değişikliklerine karşı daha dayanıklı olduğu saptanmıştır.

Birçok gıda bileşeninde gözlendiği gibi antosiyaninler çeşitli faktörlerin etkisiyle parçalanarak (şekil 2.5), kendilerine özgü renklerini kaybetmekte ve hatta bazen istenmeyen renkler oluşturmaktadırlar. Böylece gıda maddesi çekiciliğini dolayısı ile ticari değeriini önemli ölçüde kaybetmektedir. Antosiyaninlerin parçalanmasına neden olan en önemli faktör sıcaklık-süre ilişkili etkendir. Bu nedenle hangi süre ile olursa olsun uygulanan her ısıtma, antosiyaninlerde mutlaka parçalanmaya neden olmaktadır. Bu tahribat depolamada da sıcaklık-süre etkisiyle devam etmektedir.



Şekil 2.5. Antosiyanidin 3-glikozitin degradasyon mekanizması (Stintzing ve Carle 2004).

Bir gıda bileşeninin degradasyonuna ilişkin, reaksiyon derecesi ve buna ait kinetik değerler, degradasyonun gerçekleştiği ortama ve bu ortamda bulunan çeşitli bileşiklere bağlıdır. Nitekim, farklı gıda sistemlerinde likopenin kimyasal ve fiziksel stabilitesini inceleyen Ribeiro *et al.* (2003), likopen stabilitesinin gıda sistemine bağlı olduğunu saptamışlardır. Askorbik asit degradasyonunu inceleyen birçok araştırmacının ulaştığı sonuçlar da, bu durumu çarpıcı bir şekilde ortaya koymaktadır. Örneğin, askorbik asit degradasyonunu Laing *et al.* (1978) sıfıncı, Kirk *et al.* (1977) birinci ve Singh *et al.* (1976) ise ikinci derece kinetikle açıklamışlardır. Aynı durum antosiyaninler için de

geçerlidir. Nitekim antosiyaninlerin degradasyonu birçok araştırmacı tarafından birinci derece bir reaksiyon kinetiği ile açıklanırken, Mishkin ve Saguy (1982) nar antosiyaninlerin degradasyonunu sıfıncı derece reaksiyon kinetiği ile tanımlamışlardır. Sondheimer ve Kertesz (1952) ise, hidrojen peroksit bulunan ortamlarda bu maddenin miktarına bağılı olarak antosiyaninlerin degradasyonunun birinci ya da ikinci derece kinetiğe uyduğunu ileri sürmektedirler.

Vişne suyu ve konsantresinde antosiyaninlerin degradasyonunu inceleyen Cemerolu *et al.* (1994), 50–80°C’ lerde 8–48 saat ısıtma işlemi uyguladıkları örneklerde, antosiyanin degradasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiğini açıklamışlardır. Vişne suyu (15 °Briks) için degradasyon hız sabitleri 60°, 70° ve 80°C’ lerde sırasıyla 12.09, 28.30, ve 78.23 x 10⁻³ saat⁻¹, konsantrede (71 °Briks) ise; 43.18, 93.20 ve 223.71 x 10⁻³ saat⁻¹ olarak saptanmıştır. Aynı çalışmada, 15–71 °Briks değerlerinde aktivasyon enerjisinin de ortalama 73.0 kJ mol⁻¹ olduğu belirlenmiştir.

Model sistemlerde (pH 3.2), 85°, 90° ve 95°C’ lerde konkord üzümü antosiyaninlerinin degradasyonunu inceleyen Calvi ve Francis (1978) de, olayın birinci dereceden kinetiğe uyduğunu saptamışlardır. Diğer taraftan, ısıtma uygulanan üzüm sularının renklerinde gözlenen degradasyonun, 46°C’ den 120°C’ ye kadar logaritmik bir şekilde gerçekleştiği ve Q₁₀ değerinin 1.4 düzeyinde olduğu saptanmış ve ayrıca ısıl zararın indikatörü olarak kullanılan “Abs₅₂₀/ Abs₄₂₀” oranı 3.4’ün altına düştüğünde, meyve suyu renginin artık kabul edilemez hale geldiği belirlenmiştir (Flora 1976).

Tanchev (1972), ahududu antosiyaninlerinin ısıl degradasyonunu incelemiş ve olayın birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiğini belirlemiştir. 78°, 88°, 98° ve 108°C’ lerde hız sabitleri sırasıyla ortalama 2.6, 5.7, 13.3, 31.5 x 10⁻⁵ saniye⁻¹, aktivasyon enerjisi ise 97.1 kJ mol⁻¹ olarak saptanmıştır. Model sistemlerde ise, ahududu antosiyaninlerinin ısıl degradasyonunun aynı şekilde birinci derece kinetiğe uyduğu ve hız sabitlerinin 50°C’ de ortalama 0.078–0.127 gün⁻¹ olduğu saptanmıştır (Daravingas ve Cain 1968).

Tampon çözeltilerde (pH 2.5) siyanidin 3-rutinozid ve peonidin 3-rutinozidin ısıl degradasyonunu inceleyen Tanchev ve Joncheva (1973), 78°C’ de birinci derece hız sabitlerini; siyanidin 3-rutinozid için 1.4 x 10⁻⁵ saniye⁻¹ ve peonidin 3-rutinozid için ise

2.5×10^{-5} saniye⁻¹ olarak saptamışlardır. Farklı pH değerlerindeki model sistemlerde pelargonidin 3-soporozidin ısıl degradasyonunun incelendiği başka bir çalışmada ise: pH 3.5' de; 78°, 88°, 98° ve 108°C' lere birinci derece hız sabitleri sırasıyla, 3.0, 6.7, 15.5 ve 37.5×10^{-5} saniye⁻¹ olarak belirlenmiştir (Jontschewa ve Tantshev 1972).

Raynal ve Moutounet (1989), eriklerde hakim bir antosiyanin olan siyanidin 3-rutinozid içeren model sistemlerde (pH 4.25) çalışarak, 55°, 75° ve 95°C' lere bu antosiyaninin degradasyonunu incelemişlerdir. Bu sıcaklıklarda bir saatlik uygulama sonunda, toplam antosiyaninlerin yüzde olarak sırasıyla 12.5, 24.5 ve 40' ının parçalanmış olduğunu saptamışlardır.

Depolama sıcaklığı da, antosiyaninlerin degradasyonu üzerine son derece etkili diğer bir faktördür. Iversen (1999), 20°C' de, karanlık veya ışıklı ortamlarda depolanan frenk üzümü sularında antosiyanin degradasyonunu birinci derece reaksiyon kinetiğiyle açıklamış ve hız sabitlerini ışıkta ve karanlıkta sırasıyla 4.2 ve 3.2×10^{-3} gün⁻¹ olarak saptamıştır. Çilek suyu ve konsantresinin 25°C' de depolanması boyunca çilek antosiyaninlerinin degradasyonunu inceleyen Garzon ve Wrolstad (2002) da, olayın birinci dereceden kinetiğe uyduğunu saptamışlardır. Araştırmada, çilek konsantresinde antosiyaninlerin meyve suyuna kıyasla çok daha hızlı parçalandığı belirlenmiştir. Nitekim, antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değeri çilek suyunda 8 gün, konsantrede ise 3.5 gün olarak belirlenmiştir. Buna karşın, briks derecesi arttıkça vişne (Asafi ve Cemeroğlu 2000) ve kan portakalı antosiyaninlerinin (Kırca ve Cemeroğlu 2003) depolanma stabilitesinin arttığı saptanmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda depolanan örneklerde kısa sürede çok hızlı bir antosiyanin kaybı meydana gelirken, depolama sıcaklığı düştükçe antosiyaninlerin stabilitesi artmaktadır. Nitekim, kan portakalı sularının 15°, 25° ve 35°C' de depolanması boyunca, 10°C' lik sıcaklık artışının, antosiyaninin degradasyon hızını 2 kat arttırdığı saptanmıştır (Maccarone *et al.* 1985). Withy *et al.* (1993) da, kırmızı ahududu suyu konsantrelerinde antosiyanin kaybının depolama sıcaklığına bağlı olduğunu göstermişlerdir. 20°C' de 3 ay süreyle depolanan konsantrelerin antosiyanin içeriğinde % 80.4 kayıp olduğu saptanırken, -20°C' de depolamada kayıp oranı yalnızca % 3.1 düzeyinde kalmıştır. Antosiyanin açısından oldukça zengin bir meyve olan aronia (*Aronia melanocarpa*) suyunda, 20°C' de 1 yıllık depolama sonunda % 81 düzeyinde antosiyanin kaybı

olurken, +7°C’ de depolamada aynı süre sonunda kayıp oranı % 53 düzeyinde olmuştur (Plocharski ve Zbroszczyk 1992). Farklı sıcaklıklarda depolanan nar suyunda antosiyaninlerin degradasyonunu inceleyen Marti *et al.* (2001) ise, 25°C’ de 2 aylık depolama sonunda nar suyundaki antosiyaninlerin % 99’ unun parçalandığını, buna karşın 5°C’ de 5 aylık depolama sonunda antosiyanin içeriğinde % 80’ lik bir kayıp olduğunu saptamışlardır.

Genel olarak sıcaklık düştükçe antosiyaninlerin stabilitesi artmasına rağmen, yapılan bazı araştırmalar sonucunda dondurma veya dondurarak depolama sırasında da antosiyanin kaybının olduğu belirlenmiştir. Nitekim, Bing kirazlarının -23°C’ de 3 aylık depolanması sonunda toplam antosiyanin içeriğinin % 66’ sının, 6 ay sonunda ise % 87’ sinin parçalandığı saptanmıştır (Chaovanalikit ve Wrolstad 2004). Diğer yandan, aynı araştırmada -70°C’ de depolanan örneklerde, 6 ay sonunda antosiyaninlerin sadece % 12’ sinin parçalandığı belirlenmiştir. Dondurarak depolanan örneklerde gerçekleşen antosiyanin kaybının, meyvenin hem et hem de kabuk kısmında aktif halde bulunan enzimlerle, özellikle polifenoloksidazlarla ilişkili olduğu açıklanmıştır.

Diğer yandan ortam pH derecesinin, antosiyaninlerin degradasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ileri sürülmektedir. Nitekim gerek siyah ahududu suyunda ve gerekse siyanidin 3-diglikozit içeren model sistemlerde, pH derecesinin 4.15’ den 2.15’ e düşürülmesi sonucunda antosiyanin pigmentinin stabilitesinin arttığı belirlenmiştir (Daravingas ve Cain 1968). Benzer şekilde, Konkord üzümü antosiyaninlerinin model sistemlerde ısıl stabilitesinin ortam koşullarına bağlı olduğu, nitekim pH derecesinin 3.6’ dan 2.8’ e düşmesi sonucunda, glukoz içeren sistemlerde antosiyaninlerin degradasyonunun arttığı, buna karşın sakkaroz içeren sistemlerde azaldığı saptanmıştır (Calvi ve Francis 1978). Tanchev ve Joncheva (1973), kiraz ve eriklerden izole edilerek saflaştırılan siyanidin 3-rutinozit ve peonidin 3-rutinozitin, pH derecesi 2.5, 3.5 ve 4.5 olan tampon çözeltilerde ısıl stabilitesini incelemişler ve pH derecesi arttıkça antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin hız sabitlerinin arttığını saptamışlardır.

Fossen *et al.* (1998), 10° ve 23°C’ de depolama boyunca, mor patatesten (petanin) ve pirinçten (siyanidin 3-O-β-D-glikopiranozit) izole ettikleri antosiyaninlerin 13 farklı pH aralığındaki (pH 1–9) renk stabilitesini incelemişler ve ortam pH değerinin, antosiyaninlerin degradasyon hızı üzerine oldukça etkili olduğunu saptamışlardır.

Nitekim pH 1.0–1.3 aralığında, 10°C’ de 60 günlük depolama sonunda her iki antosiyaninin de yaklaşık % 90’ ı bozunmadan kalırken; petaninin pH 6’ da 8 gün, siyanidin 3-O-β-D-glikopiranozitin ise pH 7’ de 2 günlük depolanma sonunda tamamen parçalandığı belirlenmiştir. Diğer taraftan, 23°C’ de depolama boyunca benzer şekilde; en yüksek renk stabilitesi, düşük pH derecelerinde saptanmış, pH 4–9 aralığında ise antosiyaninlerin stabiliteeleri hızlı bir şekilde azalmıştır.

Askorbik asit bulunan ortamlarda antosiyaninlerin daha hızlı parçalandığı birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Nitekim 16–18°C’ lerde depolanan kan portakalı sularında, parlak kırmızı rengin, askorbik asidin hızlandırdığı reaksiyon sonucu gittikçe esmerleşip matlaştığı ve 4 ay sonunda rengin tamamen tahrip olduğu saptanmıştır (Maccarone *et al.* 1985). Model sistemlerde (pH 3.2), konkord üzümü antosiyaninlerinin stabilitesini inceleyen Calvi ve Francis (1978) ise, askorbik asit içeren tüm sistemlerde, antosiyaninlerin degradasyonunun daha hızlı gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

Askorbik asit, antosiyanin ve flavanol içeren model sistemlerde renkte meydana gelen değişiklikleri inceleyen Poei-Langston ve Wrolstad (1981), askorbik asidin renk bozunmasında çeşitli anahtar roller üstlendiğini saptamışlardır. Askorbik asit hem oksijen hem de azot bulunan ortamlarda antosiyanin kaybını hızlandırmış ve çözeltinin rengini açarak kırmızılık düzeyini azaltmıştır. Bunun yanında polimer pigment oluşumunu arttırarak, farklı mekanizmalarla esmerleşmeyi arttırmıştır. Adı geçen araştırmacılar, askorbik asidin antosiyaninler üzerindeki olumsuz etkisini iki farklı mekanizma ile açıklamışlardır. Birincisi, askorbik asidin doğrudan antosiyaninlerle kondense olmasıdır. İkincisi ise, askorbik asidin oksidasyonu ile oluşan hidrojen peroksitin antosiyaninlerin bozunmasına neden olmasıdır. Bu durum çok sayıda araştırmacı tarafından da ortaya konmuştur (Sondheimer ve Kertesz 1953, Markakis *et al.* 1957). Bu olayla bağlantılı olarak aseptik dolumda kullanılan laminant karton kutular ile aseptik dolum ünitelerinin sterilizasyonunda kullanılan hidrojen peroksitin vişne suyu antosiyaninlerinin bozunmasına neden olduğu belirlenmiştir (Özkan *et al.* 2000).

Diğer yandan Garcia-Viguera ve Bridle (1999), tampon çözeltilerde askorbik asit eşliğinde (330 mg/L) malvidin 3-glikozit ve malvidin 3,5-diglikozitin stabiliteelerini

incelemişlerdir. 20°C’ de yürütülen depolama deneylerinin ilk 9 gününde askorbik asit içeren örneklerde, incelenen her iki antosiyaninin degradasyonu daha hızlı gerçekleşirken, 10 günlük depolamadan sonra antosiyanin degradasyonunun askorbik asitten bağımsız olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Askorbik asidin nar suyu antosiyaninlerinin stabilitesi üzerine etkisinin incelendiği başka bir çalışmada (Marti *et al.* 2001) ise, nar suyuna askorbik asit eklenmesi (330 mg/L), 25°C’ de yürütülen depolama deneylerinin başlangıcında antosiyaninlerin degradasyon hızı üzerine önemli bir etkide bulunmamış, ancak depolamanın 23. gününden itibaren askorbik asit içeren örneklerde antosiyaninlerin degradasyon hızı artmıştır. Diğer yandan, 5°C’ de yürütülen depolama deneylerinde askorbik asidin, antosiyaninlerin degradasyonu üzerine etkisinin, 25°C’ de gerçekleşenden daha fazla olduğu saptanmıştır.

Çilek ve frenk üzümü şuruplarında renk stabilizasyonu üzerine çalışmalar yapan Skrede *et al.* (1992), antosiyanin/askorbik asit oranının, çilek şurubunda antosiyanin ve renk stabilitesi üzerine önemli bir faktör olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar, bu oranın yükselmesiyle antosiyanin ve renk stabilitesinin arttığını saptamışlardır. Bunun yanında, askorbik asitle zenginleştirilmiş çilek şurubu aynı oranda askorbik asit içeren frenk üzümü şurubunda, antosiyanin kayıp oranı ve esmer pigment oluşumu, askorbik asit eklenmiş çilek şurubundaki kadar fazla olmamıştır. Bu durum, iki şurubun toplam antosiyanin içeriklerindeki farklılıklardan kaynaklanmakta olduğu şeklinde açıklanmıştır. Araştırmacılar, çilek şurubuna askorbik asit eklenmesi sonucunda, 20°C’ de depolama sırasında antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerinin 27 günden 18 güne düştüğünü saptamışlardır.

Askorbik asidin antosiyaninlerin degradasyonu üzerine ortamdaki oksijenin de önemli bir etkisi vardır. Nitekim Starr ve Francis (1968), yaban mersini antosiyaninleri ile yaptıkları bir çalışmada, ayrı ayrı etki etmesi halinde antosiyaninlerin degradasyonunu hem oksijenin hem de askorbik asidin arttırdığını saptamışlardır. Oksijen ve askorbik asidin antosiyanin degradasyonu üzerine birlikte gösterdikleri etkinin, ayrı ayrı gösterdikleri etkilerin toplamından daha fazla olduğu belirlenmiştir. Markakis *et al.* (1957) model sistemlerde pelargonidin 3-glikozit ile yaptıkları çalışmada aynı sonuca ulaşmışlardır. Bunun yanında model sistemlerde siyanidin 3-diglikozit ile yapılan bir

çalışmada, ortamda oksijen yerine azot bulunduğunda antosiyanin stabilitesinin arttığı saptanmıştır (Daravingas ve Cain 1968).

Diğer taraftan ortamda bulunan bazı şekerlerin ve bunların parçalanma ürünlerinin de antosiyaninlerin degradasyonunu hızlandırdığı belirlenmiştir. Furfural ve HMF gibi şekerlerin parçalanma ürünleri, antosiyaninlerin degradasyonunda önemli etkiye sahiptirler (Debicki-Pospisil *et al.* 1983). Nitekim model sistemlerde (pH 3.25), farklı şekerlerin (glukoz, fruktoz, ksiloz, sakaroz) ve bunların parçalanma ürünlerinin siyanidin-3-diglikozitin bozunması üzerine etkisini inceleyen Daravingas ve Cain (1968), şekerlerin hepsinin, antosiyaninlerin degradasyonunu yaklaşık aynı oranda hızlandırdığını saptamışlardır. Aynı çalışmada şekerlerin parçalanma ürünleri olan furfural ve HMF'nin antosiyaninlerin degradasyonunu şekerlerden çok daha fazla hızlandırdığı sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde Markakis *et al.* (1957), model sistemlerde pelargonidin 3-glikozitin degradasyonunun HMF tarafından hızlandırıldığını saptamışlardır.

Model sistemlerde (pH 3.2) konkord üzümü antosiyaninlerinin degradasyonu üzerine farklı şekerlerin etkisini inceleyen Calvi ve Francis (1978), glukoz içeren sistemin degradasyon hızını ekilemediğini, buna karşın sakaroz içeren sistemde degradasyon hızının arttığını saptamışlardır. Kan portakalı ve çilek suyu gibi şeker ve askorbik asitçe zengin, asitli ortamlarda antosiyaninler ile askorbik asit ve şekerlerin parçalanma ürünleri (furfural ve HMF) arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda çeşitli polikondensasyon bileşikleri oluşmakta ve meyve sularının rengi kiremit kırmızı-kahverenge dönüşmekte olduğu ileri sürülmektedir (Krifi *et al.* 2000).

Meyve suları ve konsantratlarında, uygulanan proseslere bağlı olarak da antosiyanin kayıpları meydana gelmektedir. Örneğin meyve sularının durultulmalarında kullanılan birçok yardımcı maddenin, özellikle jelatinin, önemli miktarda antosiyanin kaybına neden olduğu bilinmektedir. Maccarone *et al.* (1985), durultma işlemi uygulanmamış veya pektolitik enzimle durultulmuş kan portakalı sularında antosiyanin bozunması bakımından fark gözlememişken ($t_{1/2} = 30$ gün), bentonit ile durultulmuş portakal sularında antosiyanin bozunmasının hızlandığını ($t_{1/2} = 20$ gün) saptamışlardır.

Meyve suyu üretiminde uygulanan pastörizasyon işlemi de, antosiyanin kaybının meydana geldiği önemli aşamalardan birisidir. Maccarone *et al.* (1985), pastörizasyonda mikrodalga uygulamasının antosiyaninleri daha iyi koruduğunu saptamışlardır. Forni *et al.* (1993), pastörizasyon işlemi boyunca vişnelerin antosiyanin içeriklerindeki değişiklikleri izlemişlerdir. Bu amaçla iki farklı pastörizasyon işlemi uygulanmıştır. Geleneksel olarak bilinen uygulamada, vişneler kavanozlara izotonik şurupla doldurulduktan sonra 85°C’ de 25 dakika ısıtılma tabii tutulmuştur. Diğer uygulamada ise vişneler 85°C’ deki izotonik şurup içine 3 dakika daldırılmıştır. Daldırılarak yapılan pastörizasyon sadece kabuk rengini etkilerken, geleneksel pastörizasyon daha uzun süreli ısı uygulaması yüzünden yüksek oranda antosiyanin bozunmasına neden olmuştur.

Ortamda bulunan bazı maddeler, antosiyaninlerin bozunmasını hızlandırdığı gibi bazı maddeler de antosiyaninleri stabilize edici etki göstermektedirler. Nitekim kan portakalı sularında rengin stabilizasyonu üzerinde çalışmalar yapan Maccarone *et al.* (1985), portakal suyuna glutathion (antioksidant olarak) ve tartarik asit eklenmesinin, rengin stabilitesini arttırdığını saptamışlardır. Aynı çalışmada meyve suyu renginde en yüksek stabilite, kopigment olarak davranan rutin ve kafeik asit varlığında gözlenmiştir. Aynı şekilde Shrikhande ve Francis (1974), flavanol (quersetin ve quersitrin) içeren sistemlerde, hem askorbik asidin hem de antosiyaninlerin korunduğunu saptamışlardır. Model sistemlerde (pH 4.25), siyanidin 3-rutinozidin bozunması üzerine klorojenik asit ve glutathionun etkisini inceleyen Raynal ve Moutounet (1989), klorojenik asit varlığında antosiyaninlerin hızla parçalandığını saptamışlardır. Antosiyanin-klorojenik asit karışımına glutathion eklendiğinde ise, klorojenik asidin 5–10 dakika içinde hızla parçalandığı ve antosiyanin bozunmasının engellendiği gözlenmiştir.

Antosiyaninler, gıdaların parlak kırmızı rengini sağlayan, bilinen en iyi doğal renk maddeleridir. Siyah üzüm ve yan ürünleri, yabanmersini ve pres keki, siyah “chokeberry”, “elderberry”, “Hibiscus calyces”, frenküzümü, mor mısır gibi yüksek düzeyde antosiyanin içeren meyveler, yıllarca antosiyanin esaslı boyaların kaynakları olarak kullanılmıştır (Giusti ve Wrolstad 2003). Tarihsel olarak en eski ve en çok kullanılan antosiyanin ekstraktı, siyah üzüm posasından elde edilen ve 1879 yılından beri İtalya’ da ticari olarak üretimi yapılan “antosiyanin” dir (Bridle ve Timberlake

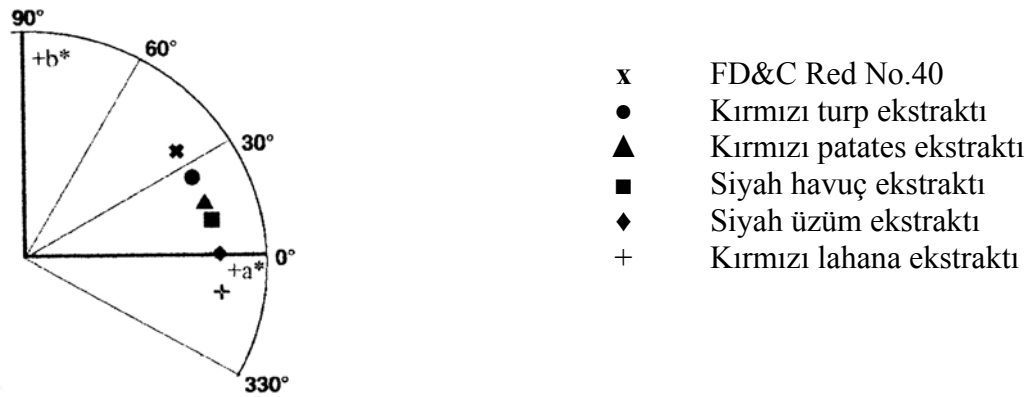
1997). Ancak bu kaynakların içerdikleri antosiyaninler, genel olarak hidrasyon ve pH değişikliklerine karşı düşük stabiliteye sahip mono ve di-glikozitlerden oluşmaktadır. Diğer yandan, daha önce değinildiği gibi, moleküler arası veya moleküler içi kopigmentasyon ve birleşme reaksiyonlarıyla antosiyanin moleküllerin asillenmesi, renk ve pigment stabilitesini arttırmaktadır. Arzu edilen renk ve stabilite özelliklerine sahip asillenmiş, yenilebilir antosiyanin kaynakları arasında ise başlıca kırmızı turp, kırmızı patates, kırmızı lahana ve siyah havuç gelmektedir. Asillenmiş antosiyanin içeren bazı yenilebilir kaynakların pigment kompozisyonları çizelge 2.6’da verilmiştir (Giusti and Wrolstad 2003).

Çizelge 2.6. Bazı “asillenmiş antosiyanin” içeren yenilebilir ürünlerin pigment kompozisyonu (Giusti and Wrolstad 2003)

Kaynak	Pigment çeşidi	Kompozisyon
Turp (<i>Raphanus sativus</i>)	Bir sinnamik ve bir alifatik asitle asillenmiş pelargonidin (pg) türevleri	<i>p</i> -kumarik asit, ferulik asit, <i>p</i> -kumarik asit ve malonik asit, ferulik asit ve malonik asit ile asillenmiş pg-3-soph-5-glu
Kırmızı patates (<i>S. tuberosum</i>)	Bir sinnamik asitle asillenmiş pelargonidin (pg) türevleri	pg-3-rut, pg-3-rut + <i>p</i> -kumarik asit, pg-3-rut-5-glu, pg-3-rut-5-glu + <i>p</i> -kumarik asit, pg-3-rut-5-glu + ferulik asit
Siyah havuç (<i>Daucus carota L.</i>)	Bir sinnamik asitle asillenmiş siyanidin-3-rutinosit-glikozit-galaktozit	cy-3-gal-xyl, cy-3-gal-xyl-glu, cy-3-gal-xyl-glu+ <i>p</i> -kumarik asit, cy-3-gal-xyl-glu+ ferulik asit, cy-3-gal-xyl-glu+ sinapik asit
Kırmızı lahana (<i>Brassica oleracea</i>)	Bir veya iki sinnamik asitle asillenmiş siyanidin-3-diglikozit-5-glikozit	Mono-asillenmiş, cy-3-diglu-5-glu + sinapik asit, hidroksisinnamik asitlerle di-asillenmiş, cy-3-diglu-5-glu+sinapik ve ferulik asit, cy-3-diglu-5-glu + 2 sinapik sit
Siyah üzüm (<i>Vitis labrusca</i>)	<i>p</i> -kumarik asitle asillenmiş veya asillenmemiş, beş farklı aglikonun karışımı	Antosiyanin glikozitleri, <i>p</i> -kumarik asit ile asillenmiş, <i>p</i> -kumarik asit ile asillenmiş di-glikozitler

Diğer taraftan, FD&C Red No.40 (allura red), gıdalara kırmızı renk kazandırmak amacıyla Amerika’ da en fazla kullanılan sertifikalı boyadır (Giusti ve Wrolstad 2003). Dolayısıyla, onun yerine kullanılacak doğal kaynaklı bir boyaya önemli bir ihtiyaç bulunmaktadır. Bu amaçla Rodriguez-Saona *et al.* (1999), 0.1 M sitrik asit içeren model meyve suyu sistemlerinde (pH 3) çeşitli doğal kaynaklı pigmentlerin renk özelliklerini

inceleyerek, FD&C Red No.40 ile kıyaslamışlardır. Araştırmada, kırmızı turp ve kırmızı patatesten elde edilen pelargonidin esaslı ekstraktların, FD&C Red No.40' ın arzu edilen turuncu-kırmızı renk tonuna en yakın renk değerini sağladığı saptanmıştır (şekil 2.6). Diğer yandan mono-asillenmiş siyanidin türevleri içeren siyah havuç ekstraktı daha kırmızımsı bir renk tonu sergilerken; farklı antosiyanidinlerin mono-asillenmiş türevlerini içeren siyah üzüm ve, mono ve di-asillenmiş siyanidin türevleri içeren kırmızı lahana ekstraktları ise mora yakın bir renk tonu sağlamıştır.



Şekil 2.6. Farklı antosiyanin ekstraktlarının renk tonu değerlerinin FD&C Red No.40 ile kıyaslanması (Giusti and Wrolstad 2003)

Siyah havuç, yüksek düzeydeki antosiyanin içeriğiyle, gıdaların boyanması için iyi bir kaynaktır (Stintzing and Carle 2004). Gıda pH derecelerinde rengin stabil kalmasını sağlayan yüksek orandaki mono-asillenmiş antosiyanin içeriğinin yanında (Stintzing *et al.* 2002), kolayca okside oldukları bilinen, antosiyanin dışındaki fenolik madde içeriğinin de düşük olması ve diğer havuç türlerine zıt olan duyuşal özellikleri (Alasalvar *et al.* 2001), siyah havuçların gıda boyası kaynağı olarak kullanılmasını teşvik etmektedir. Ayrıca siyah havuç antosiyaninleri eklendiği gıdalara parlak bir renk, iyi bir tat ve yüksek düzeyde bir stabilite kazandırmaktadırlar (Stintzing and Carle 2004).

Siyah havuçların 984 mg kg⁻¹ taze ağırlık (Lazcano *et al.* 2001) düzeyinde antosiyanin içerdiği ileri sürülmekle birlikte, bu miktarın 1750 mg kg⁻¹ taze ağırlığa kadar

çıkabildiği belirtilmektedir (Mazza ve Miniati 1993). Siyah havuçtaki antosiyaninler ilk defa 1976 yılında Harborne tarafından izole edilerek, siyanidin 3-(2^G-ksilozilgalaktozit), daha yaygın adıyla siyanidin 3-latirozit, siyanidin 3-ksilozilglikozilgalaktozit ve siyanidin 3-feruloil ksilozilglikozilgalaktozit olmak üzere üç antosiyanin pigmenti tanımlanmıştır (Mazza ve Miniati 1993' den alınmıştır). Harborne *et al.* (1983) tarafından yapılan diğer bir araştırmada ise, siyah havucun temel antosiyaninin siyanidin 3-sinapilksilozilglikozilgalaktozit olduğu saptanmıştır. Glassgen *et al.* (1992) siyah havuçlarda 6 adet siyanidin türevi saptamışlar ve bunlardan siyanidin 3-sinapilksilozilglikozilgalaktozit' in siyah havuçtaki temel antosiyanin olduğunu belirlemişlerdir. Narayan ve Venkataraman (2000) ise, siyah havuçtan elde ettikleri antosiyaninlerin % 90' ının siyanidin 3-latirozit ve % 10' unun ise siyanidin 3-β-D-glikopiranozit' ten oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Diğer taraftan, siyah havuçlarda şimdiye kadar varlığı saptanmış siyanidin türevlerine ek olarak, ilk defa 6 adet peonidin ve pelargonidin glikozitleri saptanmıştır (Kammerer *et al.* 2003). Bunlar; peonidin 3-ksilozilglikozilgalaktozit, peonidin 3-ksilozilgalaktozit ve peonidin triglikozitin feruloil ve p-kumaroil türevleri ile pelargonidin 3-ksilozilgalaktozit ve feruloil türevidir.

Son zamanlarda yapılan araştırmalar, asillenmiş antosiyaninlerin, gıda sistemlerinde kullanılan sentetik boyalara karşı ümit verici alternatifler olduğunu göstermiştir. Nitekim Giusti ve Wrolstad (1996), Maraschino kirazları ve şurubunun boyanması amacıyla FD&C Red No.40' a alternatif olarak kırmızı turp antosiyaninlerini kullanmışlardır. Yapılan renk ölçümleri, kırmızı turp antosiyaninlerinin kirazlara, FD&C Red No.40 ile yakın değerlerde bir kırmızı renk tonu verdiğini göstermiştir. Araştırmada ayrıca, 25°C' de 1 yıllık depolanma boyunca antosiyaninlerin stabilitesi de incelenmiştir. 600 ve 1200 mg/L konsantrasyonunda kırmızı turp antosiyaninleri ile boyanan şuruplarda antosiyanin degradasyonuna ilişkin t_{1/2} değerleri sırasıyla 29 ve 33 hafta olarak belirlenmiştir.

Rodriguez-Saona *et al.* (1999) tarafından, kırmızı turp ve kırmızı patates antosiyaninlerinin meyve suyu model sistemlerindeki stabilitesi incelenmiştir. Araştırmada, model sistemlerin boyanması amacıyla kimyasal olarak saflaştırılmış antosiyanin ekstraktları ile bizzat kırmızı turp ve patates suyu konsantreleri kullanılmıştır. 2° ve 25°C' lerde 65 haftalık depolama boyunca, kırmızı turp

antosiyeninlerin patates antosiyeninlerinden daha yüksek stabilite gösterdiği saptanmıştır. Nitekim, 25°C’ de depolama boyunca $t_{1/2}$ değerleri kırmızı turp antosiyeninleri için 16–24 hafta, patates antosiyeninleri için ise 10–11 hafta olarak belirlenmiştir. Ayrıca, antosiyenin ekstraktları ile boyanan sistemlerin renk stabilitesinin, konsantre ile boyanan sistemlerden daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Model sistemde yapılan başka bir çalışmada da, tatlı patates antosiyeninlerinin oda sıcaklığında 1 yıl boyunca depolama stabilitesi araştırılmıştır (Bassa ve Francis 1987). Araştırmada ayrıca, “blackberry” den ekstrakte edilen siyanidin 3-glikozit ile enosiyenin ekstraktının da stabilitesi incelenmiştir. Depolama boyunca tatlı patates antosiyeninlerinin en yüksek, enosiyenin ekstraktının da en düşük stabiliteyi gösterdiği saptanmıştır.

Kırmızı lahana ekstraktındaki antosiyeninlerin tampon çözeltilerde ve gazsız içecek model sistemlerde, 25°, 40°, 60° ve 80°C’ lerdeki ısıl stabilitesini inceleyen Dyrby *et al.* (2001), ulaştığı sonuçları frenküzümü, siyah üzüm ve “elderberry” ekstraktlarındaki antosiyeninlerin stabiliteleleri ile kıyaslamışlardır. İncelenen ortamlarda antosiyeninlerin degradasyonu birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiş ve antosiyeninlerin stabiliteleleri içecek model sistemlerde kırmızı lahana > frenküzümü > siyah üzüm > “elderberry” şeklinde sıralanmıştır. 80°C’ deki hız sabitleri, tampon çözeltilerde sırasıyla: 9×10^{-3} , 4.3×10^{-2} , 1.5×10^{-2} ve 9.0×10^{-2} saat⁻¹, içecek model sistemlerde ise; 3.6×10^{-3} , 8.7×10^{-2} , 3.2×10^{-1} , 1.8×10^{-1} saat⁻¹ olarak belirlenmiştir. Hız sabitlerin, içecek model sistemlerde yaklaşık iki kat fazla olması ortamda bulunan şeker ve askorbik asidin antosiyeninler üzerindeki yıkıcı etkisiyle açıklanmıştır. Araştırmada saptanmış olan, antosiyeninlerin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjisi değerleri ise 50–89 kJ mol⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir.

Kırmızı lahana ekstraktının ısıl stabilitesinin incelendiği başka bir çalışmada ise, 95°C’ de 60 dakikalık ısıl uygulama sonunda kırmızı lahananın orjinal renginin % 81’ ini koruduğu belirlenmiştir. (Murai ve Wilkins 1990). Aynı çalışmada, uygulanan aynı sıcaklık ve süre sonunda koşinalin, renginin % 100’ ünü koruduğu, buna karşın siyah üzüm ve pancar suyunun ise sırasıyla ancak % 47 ve % 5’ ini koruyabildiği saptanmıştır. Diğer yandan kırmızı lahana, konkord üzümü, telgraf çiçeği (*Tradescantia pallida*) ve Ajuga yaprakları antosiyeninlerinin tampon çözeltilerde stabilitesini

inceleyen Baublis *et al.* (1994) ise, telgraf çiçeği antosiyaninlerin en yüksek stabiliteyi gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu durum araştırmacılar tarafından, telgraf çiçeği antosiyaninlerinin yüksek derecede asilasyona uğramış olması ile açıklanmıştır.

Shi *et al.* (1992a), telgraf çiçeği (*Tradescantia pallida*) yapraklarından ekstrakte ettikleri antosiyaninlerin, farklı pH derecelerinde (3.5, 4.5 ve 5.5) hazırlanan model içecek sistemlerde stabilitesini incelemişler ve aynı koşullarda enosiyanin ve “blackberry” antosiyaninleri ile kıyaslamışlardır. İncelenen ortamlarda telgraf çiçeği antosiyaninlerinin, özellikle yüksek pH derecelerinde enosiyanin ve “blackberry” antosiyaninlerinden çok daha stabil olduğu saptanmıştır. Shi *et al.* (1992b) tarafından yapılan başka bir çalışmada da, farklı model sistemlerde 55°C’ de ve floresan ışık altında telgraf çiçeği ve kırmızı lahana antosiyaninlerinin stabilitesi incelenmiştir. Şeker içermeyen içecek model sistemlerinde, kırmızı lahana antosiyaninlerinin telgraf çiçeği antosiyaninlerinden yaklaşık 29 kat daha hızlı parçalandığı saptanmıştır. Protein içeren model sistemlerde ise, 24 saat içinde kırmızı lahana antosiyaninlerinin nerdeyse tamamı parçalanmıştır.

Diğer taraftan, kırmızı tatlı patates ve mor mısır ekstraktlarının farklı pH, sıcaklık ve ışık yoğunluklarındaki stabiliteyi incelenerek, sentetik renk maddeleri FD&C Red No.40 ve FD&C Red No.3 ile ticari siyah havuç ve siyah üzüm ekstraktları ile kıyaslanmıştır (Cevallos-Casals ve Cisneros-Zevallos 2004). Araştırmada, asillenmiş antosiyaninler açısından zengin olan kırmızı patates ve siyah havuç antosiyaninlerinin, asillenmemiş antosiyanin içeriğine sahip olan mor mısır ve siyah üzümlerden daha yüksek stabilite gösterdiği saptanmıştır. Nitekim, 98°C’ de antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerleri siyah havuç, tatlı kırmızı patates, siyah üzüm ve mor mısır için sırasıyla 4.6, 4.6, 2.4 ve 2.0 saat olarak belirlenmiştir.

Bazı Avrupa ülkelerinde reçel, jel ve şarapların renklendirilmesi amacıyla, yüksek antosiyanin içeriğiyle potansiyel bir renk maddesi olan “elderberry” ekstraktı kullanılmaktadır (Inami *et al.* 1996). “Elderberry” ekstraktı, özellikle çilek reçellerinin renginin zenginleştirilmesi ve çilek antosiyaninlerinin esmerleşmesinden kaynaklanan rengin maskelenmesi amacıyla İspanya’ da yaygın olarak kullanılmaktadır Zafrilla *et al.* (1998) ise, çilek reçeli rengini stabilize etmek amacıyla “elderberry” ekstraktına alternatif olarak nar suyu kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Antosiyaninler, pH' dan kaynaklanan renk dönüşümlerine uğramaları nedeniyle, genel olarak asitli gıdalara (pH<3) uygulanmaktadırlar. Bununla birlikte, Giusti ve Wrolstad (2003), pH değeri 4.2-4.5 olan yoğurt ve ekşi krema gibi süt ürünlerinde, kırmızı turp, kırmızı lahana, siyah havuç ve siyah üzüm gibi asillenmiş antosiyanin içeren ekstraktların, boya maddesi olarak kullanılabilme olasılığını incelemişler ve, kırmızı turp ve siyah havuç ekstraktlarının tek başına ya da kombine halde uygulandığında (5 mg monomerik antosiyanin / 100 g örnek) süt ürünlerinde arzu edilen kırmızı renk tonunu sağladığını belirlemişlerdir. Siyah havuç ekstraktı ile boyanan örneklerin renk yoğunluğunun kırmızı turp ekstraktı ile boyananlardan daha yüksek olduğu; kırmızı lahana ekstraktının ise örneklere çekici bir mor renk kazandırdığı saptanmıştır. Bu ürünlerin raf ömürlerinin soğukta depolama koşullarında yalnızca birkaç hafta ile sınırlı olduğu düşünülürse, bu koşullarda pigmentlerin stabilite açısından da sorun yaratmayacağı anlaşılmaktadır.

Antosiyaninler, günlük diyetle yüksek düzeydeki alımıyla beslenme açısından da büyük ilgi çekmektedirler. Nitekim 1971 yılında, Amerika Birleşik Devletlerinde gıdalarla alınan günlük ortalama antosiyanin miktarı 180 mg/gün (kışın) ve 215 mg/gün (yazın) olarak belirlenmiş olduğu bildirilmektedir (Bridle ve Timberlake 1997). Antosiyaninlerin gıdalara çekicilik kazandırma özellikleri yanında, sağlık açısından da yararlı bileşikler olduğu ve farmakolojik özellikleri nedeniyle çeşitli hastalıklarda tedavi etme amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Son yıllardaki çalışmalarla, antosiyaninlerin çeşitli kan dolaşımı bozukluklarında, bazı göz hastalıklarında tedavi edici niteliği bulunduğu ortaya konmuştur (Kong *et al.* 2003). Özellikle siyanidin glikozitlerinin, antimutajenik ve antikanserojenik aktivite, gastrite karşı koruyucu etki ve oksidatif stresin azaltılması gibi çeşitli biyolojik özellikleri vardır (Galvano *et al.* 2004). Bu yüzden, antosiyanin içeren birçok farmasotik ürünlerin piyasaya sunulmaya başlandığı bilinmektedir.

Son yıllarda yapılan birçok araştırmada da, antosiyaninlerin antioksidatif etkilerinin bulunduğu saptanmıştır (Tsuda *et al.* 1994, Wang *et al.* 1997, Kalt *et al.* 2000). Nitekim, siyanidin ve siyanidin 3-glikozitin çeşitli sistemlerde antioksidatif aktivite gösterdiği, hatta bazı sistemlerde α -tokoferolden daha fazla antioksidatif etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Tsuda *et al.* 1994). Yine siyanidin, delfinidin, pelargonidin, malvidin ve

peonidinin çeşitli türevlerinden oluşan 14 farklı antosiyaninin antioksidant kapasitesinin incelendiği bir araştırmada, siyanidin 3-glikozitin en yüksek antioksidatif aktive gösterdiği ve bu aktivitenin bir E vitamini analogu olan Troloksa göre 3.5 kat yüksek olduğu saptanmıştır (Wang *et al.* 1997). Diğer yandan, incelenen bileşikler arasında en düşük antioksidatif aktivite gösteren pelargonidin 3,5-diglikozitin bile, Troloksla eşit düzeyde bir aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Proteggente *et al.* (2002) ise çilek, kırmızı erik ve ahududu ekstraktlarının antioksidant kapasitelerini incelemişler ve ekstraktların yüksek antioksidant aktivitelerini, yüksek düzeydeki antosiyanin içerikleri ile açıklamışlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Araştırmada, pigment kaynağı olarak siyah havuç ve bundan elde edilen siyah havuç suyu ve konsantresi kullanılmıştır. Siyah havuç antosiyaninlerinin stabilite düzeylerinin incelendiği ortam olarak ise; çeşitli meyve suları (elma, beyaz üzüm, nar, portakal, kan portakalı, greyfurt, mandarin ve limon) ve nektarları (vişne, şeftali, kayısı ve ananas) ile çilek marmeladı gibi meyve ürünleri kullanılmıştır.

3.1.1. Siyah havuç suyu ve konsantresi

Siyah havuçlar, bu ürünün yoğun olarak yetiştirildiği Ereğli-Konya' dan, "TARGID Meyve Suyu Firması" (Mersin) kanalıyla temin edilmiştir. Siyah havuçlar Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi "Meyve Suyu Pilot İşletmesinde" havuç suyuna işlenmiştir. Bu amaçla etkin bir şekilde yıkanan havuçlar meyve değirmeninde parçalanarak, paketli preste (Bucher-Guyer, Niederweningen, Switzerland) preslenmiş ve siyah havuç suyu elde edilmiştir. Elde edilen siyah havuç suyu önce, tülbenkten süzülerek kaba tortularından ayrılmıştır. Daha sonra sitrik asit çözeltisi (% 20' lik) eklenerek havuç suyunun pH' sı 4.3' e ayarlanmış ve bunu izleyerek depektinizasyon işlemi yapılmıştır. Bu amaçla havuç suyuna 3 mL/L ticari pektolitik enzim preparatından "Panzym P5" (Begerow, Langenlonsheim, Germany) eklenerek 50°C' de 2 saat bekletildikten sonra +4°C' de bir gece bırakılmış ve bu süre sonunda kaba filtrasyona tabi tutulmuştur. Bu şekilde depektinizasyon uygulanmış ve filtre edilmiş siyah havuç suyu, laboratuvar tipi döner evaporatörde 64 °Briks derecesine kadar konsantre edilmiştir. Elde edilen siyah havuç suyu konsantresi, dijital bir refraktometre (Atago, Rx-7000 α Automatic Digital Refractometer, Tokyo, Japan) yardımıyla ve damıtık su eklenerek 30 ve 45 °Briks derecelerine geri seyreltilmiş ve bu konsantrelerde siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl ve depolama stabiliteleri incelenmiştir. Ayrıca, aşağıda detaylı olarak anlatıldığı gibi meyve suyu, nektarı ya da çilek marmeladı gibi değişik meyve ürünlerine siyah havuç suyu konsantresi (64 °Briks) eklenerek, siyah havuç antosiyaninlerin bu ortamlardaki ısıl ve depolama stabiliteleri de incelenmiştir.

Diğer yandan, ortamın pH düzeyinin siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla havuç suyu ve konsantrelerinin pH' sı NaOH

çözültisi eklenerek 4.3' den 6.0' a ayarlanmıştır. Ancak NaOH eklenmesi sonucunda konsantrelerin briks değerleri sırasıyla 29.5, 42.8 ve 58.3 °Brikse düşmüş olduğundan deneyler bu konsantrasyondaki konsantrelerle yürütülmüştür. Diğer taraftan, farklı pH derecelerinde hazırlanan sitrat-fosfat tampon çözültilerine siyah havuç suyu konsantresi (64 °Briks) eklenerek ısı stabilite deneyleri yapılmış ve böylece ortam bileşiminin etkisi dışlanarak sadece pH' nın etkisinin belirlenmesine çalışılmıştır.

3.1.2. Meyve suları

Deneyleerde kullanılan meyve sularının bazıları, meyve suyu pilot işletmesinde, turunçgil suları ve nar suyu ise laboratuvarında üretilmiş olup, bunlara aşağıda kısaca değinilmiştir.

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü' nden temin edilen elmalar yıkama ve ayıklama işlemlerinden sonra meyve değirmeninde parçalanarak, yukarıda belirtilen paketli preste preslenmiş ve elma suyu elde edilmiştir. Elde edilen elma suyuna 2 mL/L ticari pektolitik enzim preparatından "Pectinex 3XL" (Novo Nordisk, Dittigen, Switzerland) eklenerek 50°C' de 1 saat süreyle depektinize edilmiştir. Depektinize edilen elma suyuna durultma yardımcı maddeleri olarak jelatin (% 5' lik, 3 mL/L), kizelsol (% 15' lik, 5 mL/L) ve bentonit (% 5' lik, 7 mL/L) eklenmiş ve aynı sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra filtre edilmiştir.

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü' nden temin edilen beyaz üzümler de aynı şekilde yıkama, ayıklama ve parçalama işlemlerinden sonra paketli preste preslenmiş ve üzüm suyu elde edilmiştir. Elde edilen üzüm suyuna 0.5 mL/L pektolitik enzim "Pectinex 3XL" eklenerek 50°C' de 1 saat depektinize edilmiştir. Daha sonra depektinize edilen üzüm suyuna jelatin (% 5' lik, 12 mL/L), kizelsol (% 15' lik, 0.5 mL/L) ve bentonit (% 5' lik, 10 mL/L) eklenerek aynı sıcaklıkta 1 saat bekletilmiş ve ardından filtre edilmiştir.

Pazardan temin edilen narlar, danelerine ayıklandıktan sonra preslenerek nar suyu elde edilmiştir. Elde edilen nar suyuna durultma amacıyla jelatin (% 0.5' lik, 50 mL/L) eklenerek +4°C' de bir gece bekletilmiş ve bu süre sonunda kaba filtrasyona tabi

tutulmuştur. Nar sularında pektik bileşik sorunu olmadığından (Cemeroğlu 1977), bunlara depektinizasyon uygulanmaya gerek duyulmamıştır.

Portakal, kan portakalı, greyfruit, mandarin ve limonlar pazardan temin edilmiştir. Meyvelerin laboratuarda preslenmesiyle elde edilen meyve suları, öncelikle tülbentten süzülerek kaba tortularından ayrılmıştır. Meyve sularına 2 mL/L pektolitik enzim "Pectinex 3XL" eklenerek 50°C' de 1.5 saat bekletildikten sonra bentonit (% 5' lik, 6 mL/L) ve kizelsol (% 15' lik, 5 mL/L) eklenmiş ve aynı sıcaklıkta 30 dakika daha bekletilmiştir. Bu süre sonunda meyve suları kaba filtrasyona tabi tutulmuştur. İkinci aşama olarak ise, meyve suları 6010 x g' de 9 dakika santrifüj edilmiş ve süre sonunda tekrar filtre edilmiştir.

Görüldüğü gibi turunçgil suları olabildiğince berraklaştırılarak deneylerde kullanılmıştır. Tortu unsurlarının antosiyaninlerin stabilitesi üzerine herhangi bir etkisinin olmayacağı düşünüldüğünden, bu şekilde elde edilen berrak meyve sularında antosiyanin tayininin çok duyarlı bir şekilde sağlanabilmesi gerçeğinden yararlanılmış bulunmaktadır. Nektarlarda da, daha sonra açıklandığı gibi aynı amaçla aynı yol izlenmiştir.

Durultma ve filtrasyon işlemlerinden sonra meyve suları, yürütülecek deneylere kadar dondurulmuş olarak -20°C' de muhafaza edilmiştir. Isıtma ve depolama deneylerinden önce örnekler, yaklaşık 30°C' deki su banyosunda tutularak çözülmüşlerdir. Meyve sularına 1.5 g/100 mL oranında siyah havuç suyu konsantresi (64 °Briks) eklenerek, siyah havuç antosiyaninlerinin farklı meyve sularındaki ısıl ve depolama stabilitesi incelenmiştir.

3.1.3. Meyve nektarları

Araştırmada kullanılan vişne, şeftali ve kayısı nektarları yukarıda değinilen aynı kurumun "Meyve Suyu Pilot İşletmesi" nden hazır olarak sağlanmıştır. Ananas nektarı ise doğrudan piyasadan temin edilmiştir. Stabilite deneyleri için vişne nektarına hiçbir işlem uygulamadan siyah havuç konsantresi eklenirken, şeftali, kayısı ve ananas nektarları berrak hale getirildikten sonra siyah havuç konsantresi ile boyanmıştır. Bu amaçla, meyve nektarlarına 2 mL/L pektolitik enzim eklenerek önce 50°C' de 2 saat, sonra +4°C' de bir gece bekletilmişler ve bu süre sonunda kaba filtrasyona tabi

tutulmuşlardır. Bu şekilde oldukça berrak hale getirilen nektarlar deneylere kadar dondurulmuş olarak -20°C ' de muhafaza edilmiştir. Isıtma ve depolama deneyleri için örnekler, yaklaşık 30°C ' deki su banyosunda tutularak çözüldükten sonra nektarlara 1.5 g/100 mL siyah havuç suyu konsantresi (64 °Briks) eklenmiş ve siyah havuç antosiyaninlerinin belirtilen meyve nektarlarındaki ısıl ve depolama stabilitesi incelenmiştir.

3.1.4. Çilek marmeladı

Marmelat yapılması amacıyla Ereğli' den (Karadeniz) temin edilen, özellikle açık renkli fakat yoğun aromalı bir çeşit olan “Osmanlı çileği” ile yine aynı bölgeden temin edilen ancak daha koyu renkli, karışık bir çilek çeşidi kullanılmıştır. Çilekler yıkanıp, ayıklandıktan sonra blenderde homojen hale getirilmiştir. Daha sonra gerekli miktar şeker eklenmiş ve istenilen briks derecesine (68 °Briks) ulaşıncaya kadar pişirilmiştir. Depolama deneyleri için, kontrol örnekleri ayrıldıktan sonra geri kalan marmelatlar, havuç konsantresi eklenerek boyanmış ve kavanozlara sıcak dolum yapılmıştır. Marmelatların boyanması amacıyla, 64 °Briks derecesindeki siyah havuç suyu konsantresinden, Osmanlı çileğinden yapılmış marmelat için 8 g/kg, karışık çeşitten yapılmış marmelat için ise 5 g/kg kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Fiziksel analizler

3.2.1.1. Suda çözünen kurumadde tayini

Dijital bir refraktometre (Atago, Rx-7000 α Automatic Digital Refractometer, Tokyo, Japan) kullanılarak saptanmıştır.

3.2.1.2. pH değeri tayini

pH değeri potansiyometrik olarak pH-metre (Inolab pH Level 1, WTW, Weilheim, Germany) ile saptanmıştır.

3.2.2. Kimyasal analizler

3.2.2.1. Titrasyon asitliği tayini

Titrasyon asitliği, pH ile izlenerek yürütülen titrasyonla saptanmış ve bu amaçla IFJU Nr: 3' de (1968) nerilen işlemler uygulanmıştır. Titrasyon asitliği, tüm örneklerde susuz sitrik asit cinsinden g/100 mL olarak hesaplanmıştır.

3.2.2.2. Toplam ve indirgen şeker tayini

İndirgen şekerlerin, fehling zltisinde bulunan bakır-2 oksidi, suda znmeyen bakır-1 okside indirgemesi ilkesine dayalı, Lane-Eynon yöntemine göre yapılmıştır (Anonymous 1970).

3.2.2.3. Askorbik asit tayini

Askorbik asit tayini 2.6-diklorofenolindofenol-ksilen ekstraksiyon metoduna göre spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Anonymous 1951).

3.2.2.4. Antosiyanin tayini

Antosiyanin içeriği, Fuleki ve Francis (1968) tarafından geliştirilmiş bulunan pH-differansiyel metoduna göre saptanmıştır. Absorbans okumaları siyah havuç antosiyaninlerinin maksimum absorbans verdiği dalga boyunda, düşük düzeyde bulunan bulanıklığın belirlenmesi için ise; 700 nm' de yapılmıştır (Wrolstad 1976). Siyah havuç suyu ve konsantrelerinde antosiyaninlerin 530 nm' de maksimum absorbans verdiği saptanmıştır. Siyah havuç suyu konsantresi eklenmiş meyve suyu ve nektarlarında antosiyaninlerin maksimum absorbans verdiği dalga boyları ise 523 ile 530 nm arasında değişiklik göstermiştir. Diğer yandan bu değer, siyah havuç suyu konsantresi ile boyanmış ilek marmeladlarında 524 ve 520 nm olarak belirlenmiştir. Spektrofotometrik lmler, ThermoSpectronic Helios- α model spektrofotometre (ThermoSpectronic, Cambridge, England) kullanılarak yapılmıştır. Antosiyanin miktarı bütün örneklerde, siyanidin 3-glikozit cinsinden (Alasalvar *et al.* 2004) (MW = 445.2 molar absorbans, $\epsilon = 29\ 600$) 3.1. no' lu eşitliğe göre hesaplanmıştır (Wrolstad 1976).

$$\text{Antosiyanin, mg/L} = \frac{\Delta A}{\epsilon \cdot L} 10^3 (\text{MW}) (\text{SF}) \quad (3.1.)$$

Burada;

- ΔA : Absorbans farkı (Uygulanan yönteme göre pH 1.0 ve pH 4.5 değerlerinde ölçülen absorbans farkı),
 ϵ : Molar absorbans,
 L : Absorbans lm küvetinin tabaka kalınlığı, cm,
 MW : Molekül ağırlığı,
 SF : Seyreltme faktörü.

3.3. Antosiyaninlerin Isıl Stabilitesi İçin Isıtma Deneyleri

Siyah havuç suyu, konsantreleri ve konsantre eklenerek boyanmış meyve suyu ve nektarları 70°, 80° ve 90°C' lerde, farklı sürelerle ısıtılmış ve bu örneklerde ısıtma süresince meydana gelen antosiyanin kaybı izlenmiştir. Bu amaçla, örnekler ağzı kapaklı cam tüplere konularak istenilen sıcaklığa ayarlanmış su banyosu (Memmert, Schwabach, Germany) içerisine yerleştirilmiştir. Tp içerisindeki örneğin sıcaklığı termometre ile izlenerek istenilen sıcaklığa eriştiği an, sıfır süresi olarak kabul edilmiş ve bundan sonra eşit zaman aralıklarıyla örnek alınmıştır. Alınan rnekler derhal buzlu su banyosunda soğutulmuştur. Antosiyaninlerin parçalanmasını hızlandırıcı etkisi bulunan askorbik asidin, siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesi üzerine etkilerini incelemek amacıyla elma, üzüm ve nar suyu ile vişne, şeftali ve kayısı nektarlarına 30 mg/100 mL askorbik asit (Merck, Darmstad, Germany) eklenerek 70°, 80° ve 90°C' lerde, yukarıda anlatıldığı şekilde ısıtma deneyleri yürütülmüştür. Isıtma deneyleri tamamlandıktan sonra, oda sıcaklığına getirilen örneklerin antosiyanin miktarları pH-differansiyel yöntemiyle saptanmıştır.

Ayrıca pH'nın siyah havuç antosiyaninlerin ısıl stabilitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, farklı pH' larda (2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0) hazırlanan sitrat-fosfat tampon çözeltilerine, meyve suyu ve nektarlarıyla yürütülen deneylerdeki gibi aynı miktarda (1.5 g/100 mL) siyah havuç konsantresi eklenmiş ve yukarıda anlatıldığı şekilde 70°, 80° ve 90°C' lerde ısıtma deneyleri yapılmıştır.

3.4. Depolama Deneyleri

Siyah havuç antosiyaninlerinin hem kendi doğal ortamında, yani siyah havuç suyu konsantrelerinde (30, 45 ve 64 °Briks konsantrelerde) hem de çeşitli meyve suları ve nektarlarındaki depolama stabilitesi, 4°, 20° ve 37°C' lerde belirlenmiştir. Siyah havuç antosiyaninlerinin ilek marmelatlarındaki depolama stabilitesi ise 10°, 22° ve 37°C' lerde belirlenmiştir. 4°, 10°, 20° ve 22°C' deki depolama deneyleri Sanyo MIR 153 Model soğutmalı inkübatörde (Sanyo, Gunma, Japan) yapılırken, 37°C' deki deneyler için Memmert BE 400 model inkübatör (Memmert, Schwabach, Germany) kullanılmıştır. Depolama süresince, uygulanan sıcaklığa bağlı olarak farklı aralıklarla alınan örneklerde antosiyanin kaybı belirlenmiştir. Depolama süresi, uygulanan sıcaklığa bağlı olarak konsantrelerde 50 gün (37°C) ile 7 ay (4°C), meyve suyu ve nektarlarında 20 gün (37°C) ile 6 ay (4°C) ve ilek marmelatlarında ise 3 ay (37°C) ile 7 ay (10°C) arasında değişmiştir. Siyah havuç antosiyaninlerinin ilek marmelatlarındaki stabilitesi, depolama süresince antosiyanin kaybının izlenmesiyle belirlendiği gibi, periyodik olarak alınan marmelat örneklerinde aşağıda verilen yöntemle renk ölçümleri de yapılmıştır.

Depolama boyunca meydana gelebilecek mikrobiyel gelişmenin önlenmesi amacıyla depolanacak örneklere pastörizasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu amaçla ağzı kapaklı cam tüpler içine konulan konsantre örnekleri (10 g) 95°C' deki su banyosunda yaklaşık 10 dakika pastörize edilmiştir. Diğer yandan siyah havuç konsantresi eklenen meyve suları ve nektarları cam şişelere doldurulduktan sonra (50 mL), şişeler azot gazı altında kapatılmış ve 85°C' de 15 dakika pastörize edilmiştir. Pastörizasyon işlemleri sonunda örnekler hızla soğutulmuş ve sıcaklıkları depolama deneylerinin yürütüleceği sıcaklıklara geldikten sonra inkübatörlere yerleştirilmiştir.

3.5. Renk Ölçümleri

Bu amaçla, Minolta CR-300 Reflektans kolorimetresi (Minolta, Osaka, Japan) kullanılmış ve renk ölçümünde CIE L*a*b* sistemi kullanılarak L*, a* ve b* değerleri belirlenmiştir. Kolorimetre, her kullanımdan önce beyaz seramik plakaya (L = 97.26, a = + 0.13, b = + 1.71) karşı standardize edilmiştir. Ölçümlerde 8 mm çapında ölçüm

alanına sahip renk ölçüm başlığından yararlanılmış ve ışık kaynağı olarak CIE tarafından belirlenen C ışıtıcısı (Illuminant C) kullanılmıştır.

3.6. Kinetik Katsayıların Hesaplanması

Bu çalışmada, siyah havuç antosiyaninlerin kendi doğal ortamında ve çeşitli meyve ürünlerinde farklı sıcaklıklarda ısıtma ve depolama sırasındaki degradasyon kinetiği incelenmeye çalışılmıştır. İncelenen tüm koşullarda degradasyon reaksiyonlarının birinci derece kinetiğe uygun olarak geliştikleri belirlenmiştir. Bu nedenle birinci derece kinetiğe uygun reaksiyonu tanımlayan ve 3.2. no' lu differansiyel eşitliğin integrali alınarak elde edilen 3.3. no' lu eşitlik kullanılmıştır (Arabshahi ve Lund 1985).

$$- \frac{dC}{dt} = k \times C \quad (3.2.)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \times t \quad (3.3.)$$

Burada;

- C_0 : İncelenen bileşenin başlangıç konsantrasyonu
- C : İncelenen bileşenin t süre sonundaki konsantrasyonu
- k : Reaksiyon hız sabiti
- t : Süre

3.6.1. Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması

Uygulanan her bir sıcaklık için antosiyanin kaybına ilişkin değerlerin “y” eksenine, sürelerin “x” eksenine yerleştirilmesiyle, yarı logaritmik ölçekli bir grafikte doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Bu eğriye lineer regresyon analizi uygulanarak eğrinin denklemi hesaplanmış ve elde edilen denklemin eğim değeri kullanılarak, 3.4. no' lu eşitliğe göre reaksiyon hız sabiti (k) hesaplanmıştır (Labuza 1984):

$$k = (\text{eğim}) \times 2.303 \quad (3.4.)$$

3.6.2. Aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığı, 3.5. no' lu Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanmasıyla belirlenmiştir (Labuza ve Riboh 1982).

$$k = k_0 \times \exp^{-E_a/RT} \quad (3.5.)$$

Hesaplamalarda 3.5. no' lu eşitliğin, 3.6. no' lu eşitlikte gösterilen formu kullanılmıştır :

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (3.6.)$$

Burada;

- k : Hız sabiti
- k_0 : Frekans faktörü
- E_a : Aktivasyon enerjisi (cal mol⁻¹ veya J mol⁻¹)
- R : Gaz sabiti (1.987 cal mol⁻¹ K⁻¹ veya 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)
- T : Sıcaklık (K)

Bu amaçla, incelenmekte olan reaksiyona ilişkin hız sabitlerinin (k) doğal logaritmaları (ln k) aritmetik ölçekli bir grafiğin “y” eksenine ve sıcaklık değerlerinin (Kelvin) resiprokali (1/T) aynı grafiğin “x” eksenine işlenerek, doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Arrhenius grafiği denilen bu eğriye regresyon analizi uygulanmış ve elde edilen denklemin eğimi ile gaz sabiti çarpılarak, aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

3.6.3. Yarılanma süresinin ($t_{1/2}$) hesaplanması

Bu değer, incelenen bileşiğin ya da kalite kriterinin % 50' sinin kaybolması için gerekli süre olup birinci derece kinetiğe uygun reaksiyonlar için 3.7. no' lu eşitliğe göre hesaplanmıştır (Labuza 1984):

$$t_{1/2} = -\ln(0.5) \times k^{-1} \quad (3.7.)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Materyalin Nitelikleri

4.1.1. Siyah havucun bazı fiziksel özellikleri

Siyah havuçlardan rastgele 2 kg (18 adet) örnek seçilerek, havuçların tek tek ağırlıkları, çap ve boyları ölçülmüştür (çizelge 4.1.). Çap ölçümleri, havuçların orta ve alt kısmı olmak üzere iki farklı yerinden kumpas (Tajima, Dial-15, Japan) kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Siyah havuçların ağırlık, çap ve uzunlukları

Örnek No	Ağırlık (g)	Boy (mm)	Çap (mm)	
			Orta kısım	Üst kısım
1	80.42	185	33.5	22.6
2	96.63	214	32.9	23.5
3	62.76	223	28.2	18.4
4	66.97	207	26.2	21.4
5	114.69	240	32.9	24.4
6	165.50	275	41.2	28.1
7	75.76	206	27.9	22.0
8	147.60	248	41.7	27.6
9	187.93	276	48.5	31.1
10	185.39	275	41.2	29.0
11	74.97	220	28.5	20.5
12	98.89	216	35.2	24.3
13	69.80	250	32.3	21.2
14	205.35	285	44.8	33.2
15	87.05	200	31.4	22.2
16	113.61	195	38.5	26.8
17	105.40	300	32.1	20.5
18	68.09	172	29.1	22.3
Maksimum	205.35	300	48.5	33.2
Minimum	62.76	172	26.2	18.4
Ortalama	111.49	233	33.1	24.4

4.1.2. Siyah havuç suyunun bazı analitik özellikleri

Preslenerek elde edilen ve henüz durultulmamış olan yani doğal haldeki siyah havuç suyunda çizelge 4.2.' de belirtilen analizler yapılarak, bazı genel bileşim özellikleri belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Siyah havuç suyunun bazı analitik özellikleri

Analitik özellikler	Miktar
Briks	10.75
Titrasyon asitliği ^a (g/100 mL)	0.112
pH	6.02
İndirgen şeker (g/L)	15.54
Toplam şeker (g/L)	49.53
Sakaroza (g/L)	33.99
Askorbik asit (mg/100 mL)	26.40

^a: susuz sitrik asit cinsinden

Çizelge 4.2’ de verildiği gibi, siyah havuç suyunda 26.40 mg/100 mL düzeyinde askorbik asit bulunduğu saptanmıştır. Havuçların ortalama 4 mg/100 g (Favell 1998) ile 6–10 mg/100 g (Cemeroğlu vd 2001) düzeyinde askorbik asit içerdiği düşünülürse, siyah havuçların antosiyaninlerce çok zengin olmasına ek olarak, askorbik asit açısından da önemli bir kaynak olduğu görülmektedir.

4.1.3. Siyah havuç suyuna durultma uygulaması

İlk aşamada, paketli preste preslenerek elde edilen bulanık havuç suyu, hem kendi doğal pH’ ında (6.0) ve hem de sitrik asit eklenerek pH 4.3’ e ayarlandıktan sonra depektinizasyon denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla, tarafımızdan (A) ve (B) harfleriyle kodlanmış olan iki ayrı firma ürünü iki farklı pektolitik enzim preparatından yararlanılmıştır. Depektinizasyon denemeleri için havuç sularına, farklı miktarlarda enzim eklendikten sonra 50°C’ de 2 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra örnekler kaba filtrasyona tabi tutulmuş ve turbidimetrede NTU (Nephelometric Turbidity Unit) değerleri belirlenmiştir. Depektinizasyon ile ilişkili olarak yürütülmüş çok sayıda denemelerden bazılarının sonuçları, çizelge 4.3’ de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Siyah havuç suyuna uygulanmış bazı depektinizasyon deneme sonuçları

pH	Pektolitik Enzim	Dozaj (mL / 100 mL)	NTU
6.0	–	–	> 2000
4.3	–	–	> 2000
6.0	A	0.3	1630
	B	0.3	1162
4.3	A	0.1	5.36 – 5.40
		0.2	2.75 – 2.78
		0.3	3.92 – 3.98
4.3	B	0.1	2.39 – 2.42
		0.2	2.00 – 2.03
		0.3	1.26 – 1.30

Çizelge 4.3’ de verilen deney sonuçlarında görüldüğü gibi, siyah havuç suyunun pH’ sı 4.3’ e ayarlandıktan sonra yapılan depektinizasyon denemelerinde, kendi doğal pH’ sında elde edilene göre daha yeterli sonuçlar alınmıştır. Burada bir kısım sonuçların verildiği depektinizasyon denemelerinden alınan sonuca göre, siyah havuç suyunun pH’ sı 4.3’ e ayarlandıktan sonra 100 mL’ ye 0.3 mL (B) ile kodlanmış enzim preparatı uygulamasıyla en düşük NTU değerine, yani; maksimum berraklığa ulaşıldığı saptanmıştır.

İkinci aşamada ise, depektinize edilen havuç suyunda jelatin, kizelsol ve bentonit için uygun dozajı saptama deneyleri yapılmıştır. Jelatin ve kizelsol denemelerinden bazılarına ait sonuçlar çizelge 4.4’ de verilmiştir. Bu denemelerden alınan sonuçlara göre, siyah havuç suyuna, depektinize edildikten sonra 50 mL’ ye 1.5 mL jelatin (% 0.5’ lik) ve 1 ml kizelsol (% 15’ lik) uygulamasıyla en düşük NTU değerine yani maksimum berraklığa ulaşıldığı saptanmıştır.

Çizelge 4.4 Siyah havuç suyuna (50 mL) uygulanmış bazı jelatin ve kizelsol deneme sonuçları

Jelatin (% 0.5)	Kizelsol (% 15)	NTU
0.5 mL	0.1 mL	0.954 – 0.970
	0.5 mL	0.845 – 0.860
	1.0 mL	1.135 – 1.150
	1.5 mL	2.270 – 2.300
1.0 mL	0.1 mL	1.645 – 1.690
	0.5 mL	0.742 – 0.760
	1.0 mL	0.760 – 0.780
	1.5 mL	1.075 – 1.110
1.5 mL	0.5 mL	0.745 – 0.780
	1.0 mL	0.655 – 0.695
	1.5 mL	0.862 – 0.895
	2.0 mL	1.455 – 1.480
2.0 mL	1.0 mL	0.750 – 0.785
	1.5 mL	1.020 – 1.060
	2.0 mL	1.074 – 1.120
	2.5 mL	1.115 – 1.180

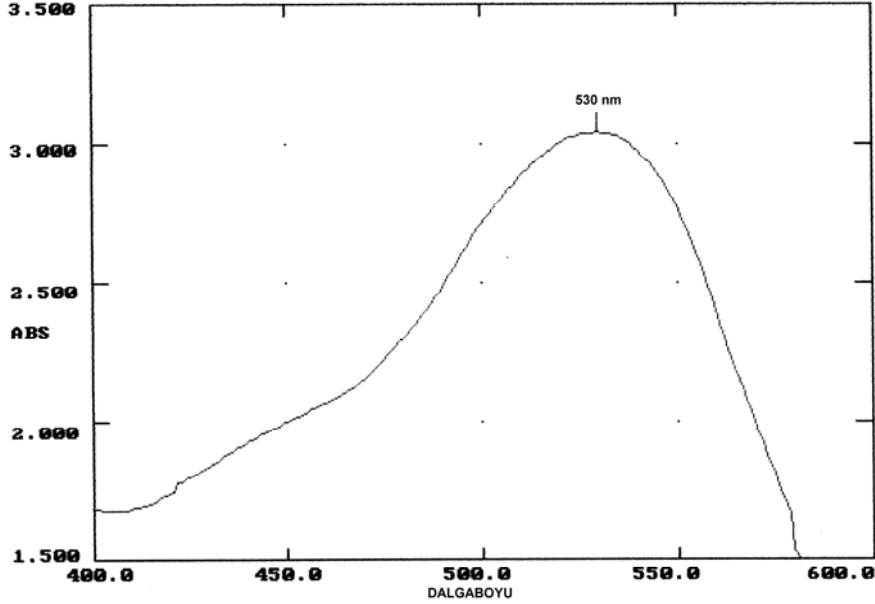
Siyah havuç suyunun durultulması amacıyla optimum jelatin ve kizelsol dozajı belirlendikten sonra, bentonit için dozaj deneyleri yapılmıştır. Daha önce belirlenen dozajlarda jelatin ve kizelsol (1.5 mL jelatin ve 1 ml kizelsol) uygulanmış havuç suyunda, uygulanmış bentonit denemelerinden bazılarında ait sonuçlar, çizelge 4.5’ de verilmiştir. Bu denemelerden alınan sonuçlara göre, uygulanan bentonit dozajlarının siyah havuç suyunun NTU değerini bir miktar arttırdığı yani bulanıklığa neden olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.5. Siyah havuç suyuna (50 mL) uygulanmış bazı bentonit deneme sonuçları

Bentonit (% 0.5)	NTU
0.5 mL	1.140 – 1.165
1.0 mL	1.064 – 1.081
1.5 mL	1.172 – 1.195
2.0 mL	1.660 – 1.698
2.5 mL	1.615 – 1.643
3.0 mL	1.110 – 1.130

4.1.4. Siyah havuç suyunun spektral zellikleri

Depektinize edilerek berrak hale getirilen siyah havuç suyunun spektral niteliğini yansıtan eğri Şekil 4.1.' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Siyah havuç suyunun spektral eğrisi
(λ_{max} : 530 Abs: 3.044)

4.2. Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Stabilitesi

4.2.1. Siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesi

Siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesi, hem havuç suyunda ve farklı briks derecesine getirilmiş konsantrelerde kendi doğal ortamında ve hem de farklı ortamlar olarak çeşitli meyve suları ve nektarlarında belirlenmiştir. Ayrıca sadece pH derecesinin etkisini belirlemek amacıyla, farklı pH derecelerinde hazırlanan sitrat-fosfat tampon ozeltlerinde de ısıl stabilite deneyleri yapılmıştır.

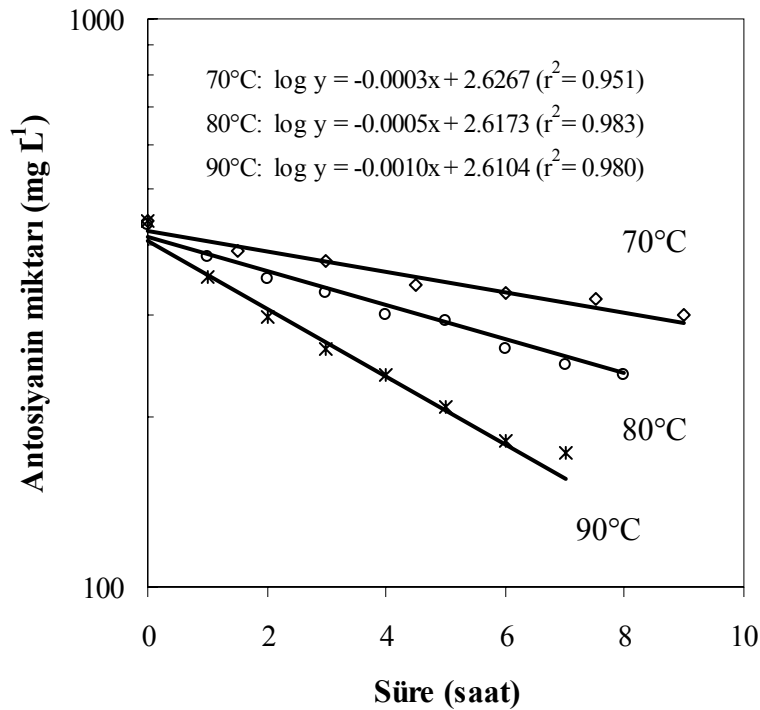
4.2.1.1 Siyah havuç antosiyaninlerinin kendi doğal ortamında ısıl stabilitesi

Siyah havuç antosiyaninlerinin, kendi doğal ortamındaki ısıl stabilitesi 10.8 ˚Briks derecesindeki havuç suyu (pH 4.3) ile 30, 45 ve 64 ˚Briks derecelerindeki konsantrelerde (pH 4.3) 70˚, 80˚ ve 90˚C' lerde belirlenmiştir. Ayrıca siyah havuç

antosiyeninlerin ısı stabilitesi üzerine kendi doğal pH' sının etkisini belirlemek amacıyla, pH' sı 6.0 olan havuç suyu ve farklı briks derecesindeki konsantrelerde de (29.5, 42.8 ve 58.3 °Briks) 70°, 80° ve 90°C' lerde aynı deneyler yapılmıştır.

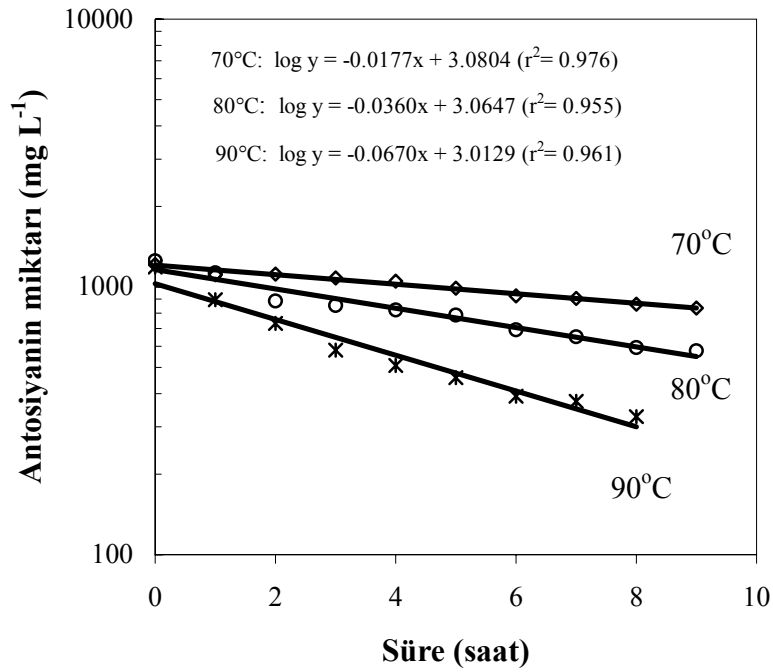
4.2.1.1.1. pH 4.3' de siyah havuç antosiyeninlerinin ısı stabilitesi

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi uygulanan herbir sıcaklık için antosiyenin kaybına ilişkin değerlerin “y” eksenine, sürelerin “x” eksenine yerleştirilmesiyle, yarı logaritmik ölçekli bir grafikte doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Bu durum, siyah havuç antosiyeninlerinin ısı degradasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Antosiyeninlerin degradasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu daha önce birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir (Culpepper ve Caldwell 1927, Daravingas ve Cain 1968, Tanchev 1972, Tanchev ve Joncheva 1973, Calvi ve Francis 1978, Cemeroğlu *et al.* 1994, Dyrby *et al.* 2001, Garzon ve Wrolstad 2002).



Şekil 4.2. Siyah havuç suyunun (10.8 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyeninlerin kayıp düzeyleri

Siyah havuç suyu ile 30, 45 ve 64 °Briks derecesindeki havuç suyu konsantrelerinin 70°, 80° ve 90°C’ de ısıtılması sonucunda antosiyaninlerin parçalanmasına ilişkin kinetik katsayılar izelge 4.6’ da gösterilmiştir. Kinetik değerler incelenince, beklenildiği gibi sıcaklık yükseldikçe tüm briks değerlerinde antosiyaninlerin degradasyon hızlarının arttığı görülmektedir.



şekil 4.3. Siyah havuç suyu konsantresinin (30 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri

Siyah havuç suyunda antosiyaninlerin ısıl degradasyonuna ilişkin birinci derece hız sabitleri 70°, 80° ve 90°C’ lerde sırasıyla 0.691 , 1.152 ve $2.303 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Briks dereceleri 30, 45 ve 64 olan havuç suyu konsantrelerinde antosiyaninlerin ısıl degradasyonuna ilişkin birinci derece hız sabitleri ise 70°–90°C’ lerde sırasıyla 0.683 – 2.567×10^{-3} , 0.783 – 3.567×10^{-3} ve 0.800 – $4.983 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Literatürde siyah havuç antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin herhangi bir veriye rastlanmamıştır. Diğer yandan, Cemeroğlu *et al.* (1994) vişne suyunda antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin birinci derece hız sabitlerini 70° ve 80°C’ lerde sırasıyla 0.47 ve $1.30 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$; 45 ve 71 °Briks derecesindeki vişne suyu

konsantrelerinde ise sırasıyla $0.93\text{--}2.20 \times 10^{-3}$ ve $1.55\text{--}3.73 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak saptamışlardır. Kan portakalı suyunda ise, antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin birinci derece hız sabitleri $70^{\circ}\text{--}90^{\circ}\text{C}$ ' lerde sırasıyla 1.84, 3.22 ve $7.60 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$; 45 ve 69° Briks derecesindeki kan portakalı suyu konsantrelerinde sırasıyla $3.45\text{--}17.50 \times 10^{-3}$ ve $5.76\text{--}32.24 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Kırca ve Cemeroğlu 2003). Bu değerlerle kıyaslanınca, siyah havuç antosiyaninlerin yüksek sıcaklıklarda vişne ve özellikle kan portakalı antosiyaninlerinden oldukça stabil olduğu anlaşılmaktadır.

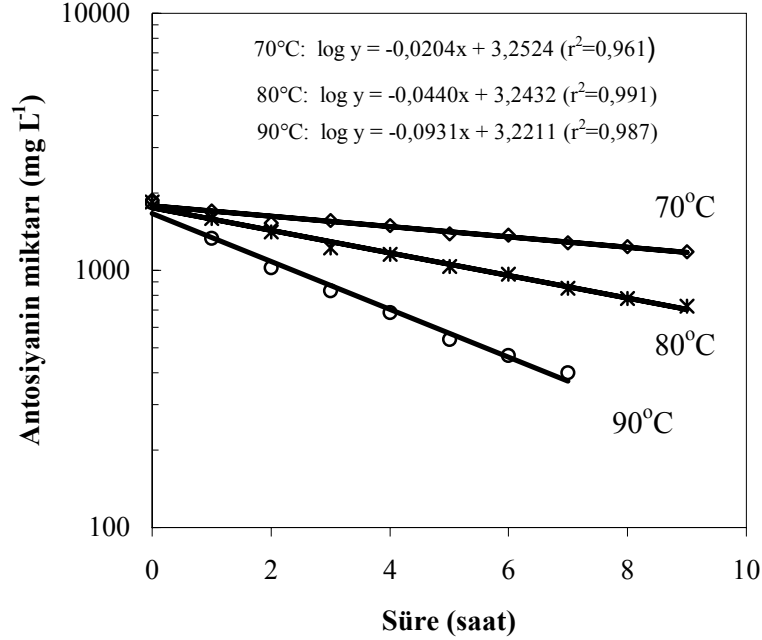
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan siyah havuç suyu ve konsantrelerinde (pH 4.3) antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (dak^{-1})	$t_{1/2}$ (saat)	E_a (kJ mol^{-1})
10.8 °Briks			
70	0.691 (0.951)*	16.7	62.5 (0.990)
80	1.152 (0.983)	10.0	
90	2.303 (0.980)	5.0	
30 °Briks			
70	0.683 (0.976)	16.9	68.8 (0.999)
80	1.383 (0.955)	8.4	
90	2.567 (0.961)	4.5	
45 °Briks			
70	0.783 (0.961)	14.8	78.8 (0.999)
80	1.683 (0.991)	6.9	
90	3.567 (0.987)	3.2	
64 °Briks			
70	0.800 (0.995)	14.4	95.1 (0.997)
80	2.217 (0.994)	5.2	
90	4.983 (0.995)	2.3	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

Çizelge 4.6' da görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe, antosiyaninlerin degradasyon hızları tüm briks değerlerinde artmıştır. 70° , 80° ve 90°C ' lerde, yarılanma süreleri ($t_{1/2}$) 10.8 °Briks derecesindeki havuç suyunda 16.7–5.0 saat iken, 30 °Briks derecesindeki konsantrelerde 16.9–4.5 saat, 45 °Briks' de 14.8–3.2 saat ve 64 °Briks' de ise 14.4–2.3 saat arasında değişmiştir. Bu durum briks derecesi arttıkça siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesinin azaldığını göstermektedir. Benzer sonuçlar vişne

(Cemeroğlu *et al.* 1994) ve kan portakalı antosiyaninleri (Kırca ve Cemeroğlu 2003) için de saptanmıştır.

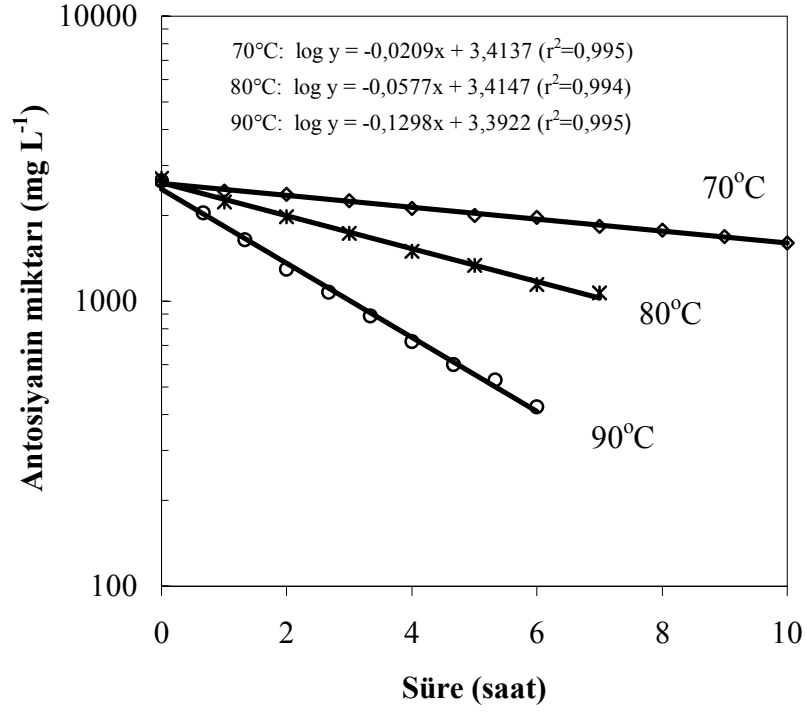


Şekil 4.4. Siyah havuç suyu konsantresinin (45 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri

Siyah havuç suyu suyu ve konsantrelerinde, antosiyaninlerin termal degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerji değerleri (E_a); 10.8, 30, 45 ve 64 °Briks örneklerde sırasıyla 62.5, 68.8, 78.8 ve 95.1 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, aktivasyon enerjisinin briks derecesine bağlı olarak değiştiğini ve briks derecesi arttıkça, sıcaklık artışının reaksiyon hızını daha fazla etkilediğini göstermektedir.

Siyah havuç suyu konsantrelerinde saptanan aktivasyon enerjisi değerleri, Cemeroğlu *et al.* (1994) tarafından vişne suyu ile 45 ve 71 °Briks vişne suyu konsantreleri için saptanan aktivasyon enerjisi değerleri (68.5-75.9-80.1 kJ mol⁻¹) ile Kırca ve Cemeroğlu (2003) tarafından kan portakalı suyu ile 45 ve 69 °Briks kan portakalı suyu konsantreleri için saptanan değerlere (73.6-84.5-89.5 kJ mol⁻¹) yakındır. Ancak, Tanchev (1972) ahududu antosiyaninlerinin termal degradasyonu (97.1 kJ.mol⁻¹) ve; Tanchev ve Joncheva (1973) siyanidin-3 rutinosit ve peonidin-3 rutinosidin termal

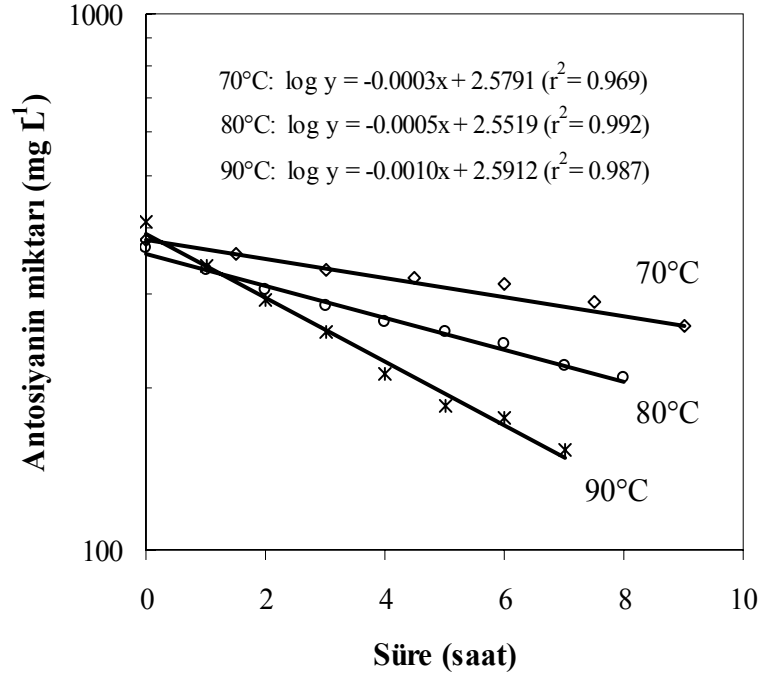
degradasyonu ($99.2-117.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) için daha yüksek aktivasyon enerjisi değerleri belirlemişlerdir. Diğer taraftan, antosiyanin gibi suda çözünür pigmentlerin degradasyonu için aktivasyon enerjisinin genel olarak $62.8-125.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ civarında olduğu ileri sürülmektedir (Nielsen *et al.* 1993).



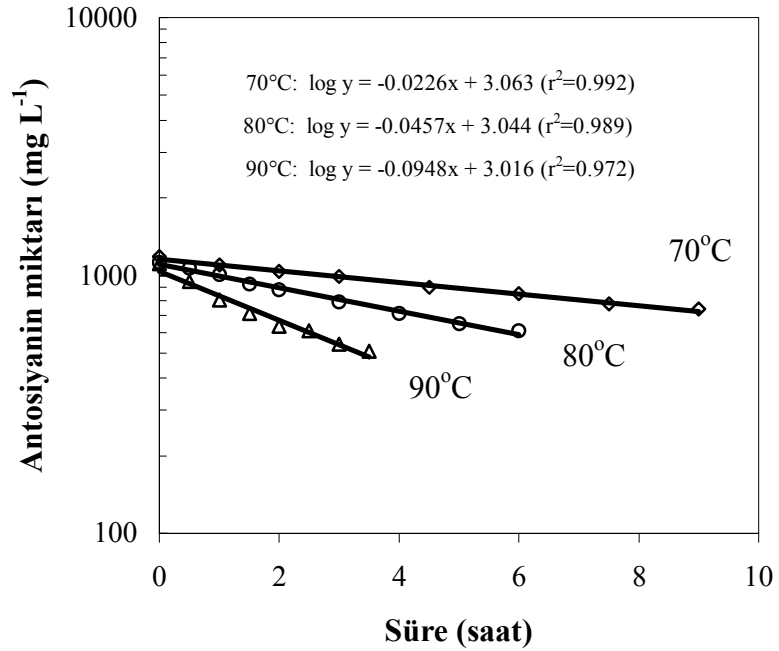
Şekil 4.5. Siyah havuç suyu konsantresinin (64 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri

4.2.1.1.2. pH 6.0' da siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesi

Şekil 4.6' da görüldüğü gibi, pH 6.0' da da siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl degradasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu saptanmıştır. Havuç suyu ile 29.5, 42.8 ve 58.3 °Briks derecesindeki havuç konsantrelerinin 70°, 80° ve 90°C' de ısıtılması sonucunda antosiyaninlerin parçalanmasına ilişkin kinetik katsayılar çizelge 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Siyah havuç suyunun (10.5 °Briks, pH 6.0) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri



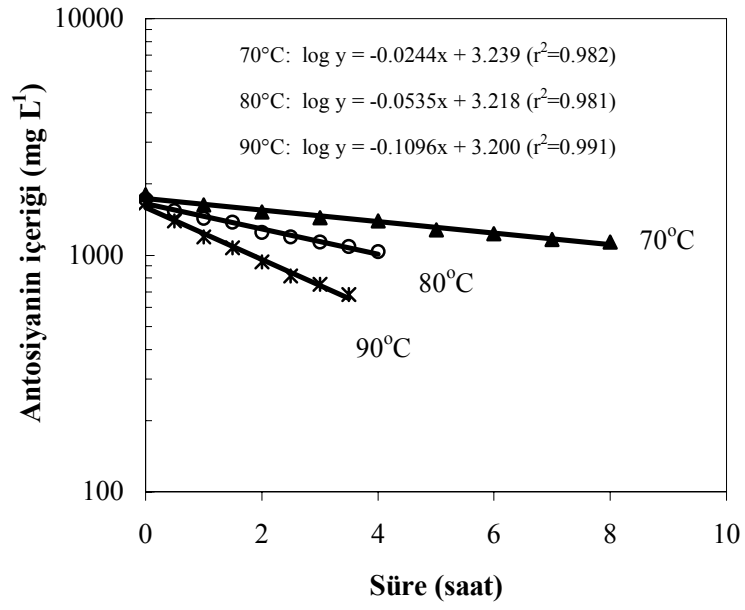
Şekil 4.7. Siyah havuç suyu konsantresinin (29.5 °Briks, pH 6.0) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri

Çizelge 4.7’ de verilen kinetik değerler çizelge 4.6’ da verilmiş değerlerle birlikte incelenince, pH’ nın 4.3’ den 6.0’ a yükselmesinin, siyah havuç antosiyaninlerin degradasyon hızını sadece sınırlı düzeyde hızlandırdığı görülmektedir. Örneğin 70°, 80° ve 90°C’ lerde, yarılanma süreleri ($t_{1/2}$) 30 °Briks konsantrede (pH 4.3) sırasıyla; 16.9, 8.4 ve 4.5 saat olduğu halde, konsantrenin pH derecesi 6.0’ a yükselince (29.5 °Briks) yarılanma süreleri 13.3, 6.6 ve 3.2 saate düşmektedir. 45 ve 64 °Briks konsantrelerde de pH’ nın, aynı yönde etkili olduğu görülmektedir.

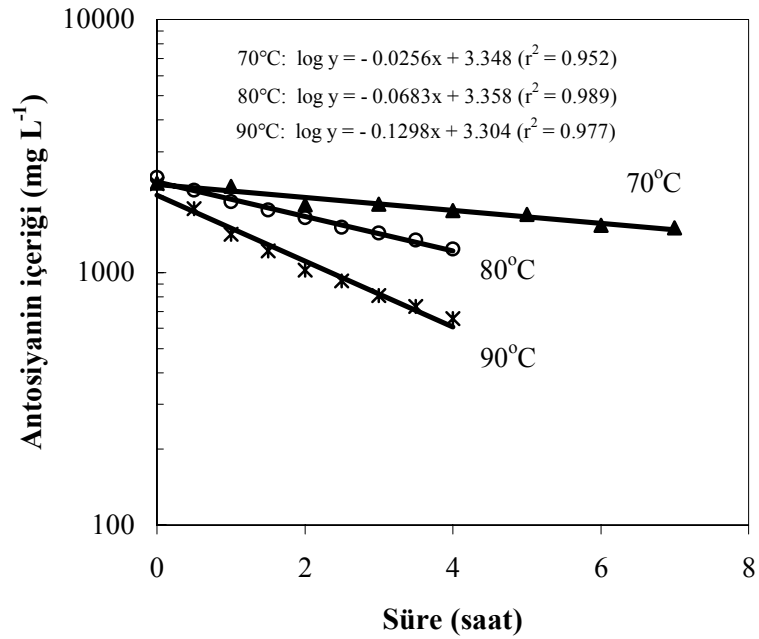
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan siyah havuç suyu ve konsantrelerinde (pH 6.0) antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (dak^{-1})	$t_{1/2}$ (saat)	E_a (kJ mol^{-1})
10.5 °Briks			
70	0.691 (0.969)*	16.7	
80	1.152 (0.992)	10.0	62.5 (0.990)
90	2.303 (0.987)	5.0	
29.5 °Briks			
70	0.867 (0.992)	13.3	
80	1.750 (0.989)	6.6	74.5 (0.999)
90	3.633 (0.972)	3.2	
42.8 °Briks			
70	0.933 (0.982)	12.4	
80	2.050 (0.981)	5.6	78.2 (0.999)
90	4.200 (0.991)	2.8	
58.3 °Briks			
70	0.983 (0.952)	11.8	
80	2.617 (0.989)	4.4	84.5 (0.989)
90	4.983 (0.977)	2.3	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).



Şekil 4.8. Siyah havuç suyu konsantresinin (42.8 °Briks, pH 6.0) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri



Şekil 4.9. Siyah havuç suyu konsantresinin (58.3 °Briks, pH 6.0) farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri

Siyah havuç suyu konsantrelerinde (pH 6.0), antosiyaninlerin termal degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerji değerleri (E_a); 29.5, 42.8 ve 58.3 °Briks örneklerde sırasıyla 74.5, 78.2 ve 84.5 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, pH derecesi 4.3 olan siyah havuç suyu konsantreleri için saptanan E_a değerleri ile kıyaslandığında, pH değişimi ile siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin E_a değerleri arasında bir ilişki saptanmamıştır.

4.2.1.2 Siyah havuç antosiyaninlerinin çeşitli meyve sularında ısıl stabilitesi

Meyve suyu sektörü son yıllarda gittikçe büyümektedir. Artık geleneksel meyveler dışındaki ürünlerin kullanımıyla ve yeni formülasyonların uygulanmasıyla çeşitli meyve suyu karışımları ya da meyveli içeceklerin üretilmesi yönünde bir eğilim oluşmaya başlamıştır. Nitekim Spayd *et al.* (1984) elma ve armut sularını, siyah üzüm, kiraz, kırmızı ve siyah ahududu, gibi antosiyanin açısından zengin meyve suları ile karıştırarak daha çekici bir ürün haline getirme yollarını araştırmışlardır. Benzer şekilde Nani *et al.* (1993) elma suyu ile yine antosiyanin açısından oldukça zengin çeşitli zms meyve (siyah frenk üzümü, yaban mersini, ahududu, böğürtlen, kırmızı frenk üzümü) sularını karıştırarak yoğun renkli, yeni ve farklı içecekler hazırlamışlardır. Plochazski ve Zbroszczyk (1992) ise Aronia meyvelerinin (*Aronia melanocarpa, Elliot*) bazı gıdaları antosiyaninlerce zenginleştirmede iyi bir kaynak olduğunu bildirmektedirler.

Siyah havuç antosiyaninleri, tarafımızdan meyve sularının renklendirilmesi için iyi bir alternatif olarak düşünüldüğünden, siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesi, kendi doğal ortamı dışında ayrıca, antosiyanin içermeyen ve antosiyanin içeren doğal meyve suları veya nektarlarında da incelenmiştir. Bu amaçla antosiyanin içermeyen doğal meyve suyu olarak, elma suyu, beyaz üzüm suyu, portakal suyu, greyfruit suyu, mandarin suyu ve limon suyu olmak üzere 6 farklı meyve suyunda çalışılmıştır. Antosiyanin içeren meyve suyu olarak ise; nar suyu ve kan portakalı suyu gibi 2 farklı materyal seçilmiştir. Antosiyanin içeren nektar olarak sadece vişne nektarı kullanılırken, antosiyanin içermeyen nektar olarak şeftali, kayısı ve ananas nektarları kullanılmıştır. Deneyleerde materyal olarak kullanılmış bulunan bu doğal meyve suyu ve nektarlarının bazı analitik nitelikleri izelge 4.8–4.10' da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Deneylerde kullanılan antosiyanin içermeyen doğal meyve sularının bazı analitik özellikleri

Analitik özellikler	Elma suyu	Üzüm suyu	Portakal suyu	Greyfruit suyu	Mandarin suyu	Limon suyu
Briks	18.68	26.17	12.07	9.94	11.11	9.41
pH	3.88	3.58	3.38	3.02	3.31	2.52
Titrasyon asitliği ^a (g/100 mL)	0.462	0.527	1.272	1.973	1.184	6.601
Askorbik asit (mg/100 mL)	2.23	1.85	55.37	35.63	21.89	48.47
Antosiyanin ^b (mg/L)	35.49	41.14	40.08	33.92	38.96	29.93

^a, susuz sitrik asit cinsinden

^b, siyanidin 3-glikozit cinsinden

Çizelge 4.9. Deneylerde kullanılan antosiyanin içeren doğal meyve sularının bazı analitik özellikleri

Analitik özellikler	Nar suyu	Kan portakalı suyu
Briks	17.11	11.49
pH	3.38	3.34
Titrasyon asitliği ^a (g/100 mL)	0.476	1.367
Askorbik asit (mg/100 mL)	28.74	57.74
Antosiyanin ^b (mg/L)	278.75	111.23

^a, susuz sitrik asit cinsinden

^b, siyanidin 3-glikozit cinsinden

Çizelge 4.10. Deneylerde kullanılan nektarların bazı analitik özellikleri

Analitik özellikler	Vişne nektarı	Şeftali nektarı	Kayısı nektarı	Ananas nektarı
Briks	14.66	14.83	15.05	12.20
pH	3.25	3.54	3.68	3.71
Titrasyon asitliği ^a (g/100 mL)	0.905	0.541	0.582	0.458
Askorbik asit (mg/100 mL)	1.85	1.52	1.03	1.94
Antosiyanin ^b (mg/L)	86.53	37.68	39.71	41.06

^a, susuz sitrik asit cinsinden

^b, siyanidin 3-glikozit cinsinden

4.2.1.2.1. Antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesi

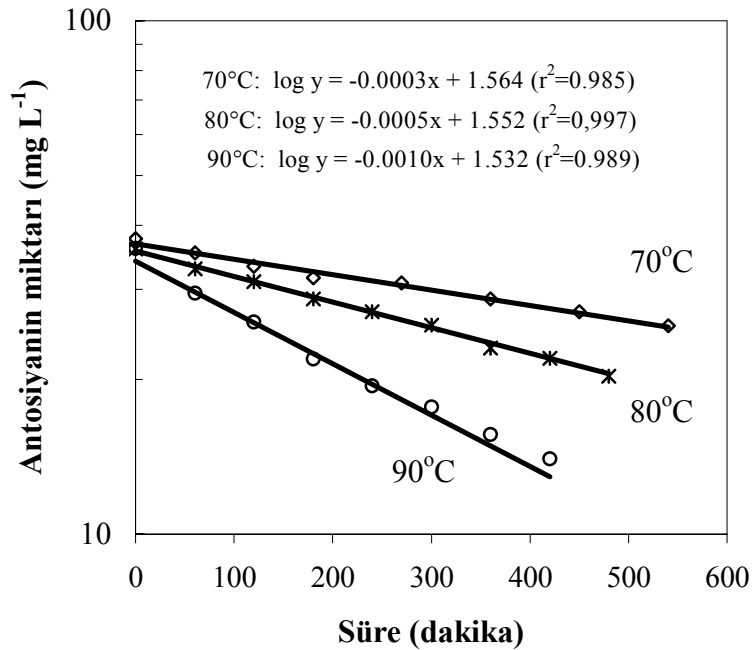
Siyah havuç antosiyaninlerinin doğal meyve suları ve nektarlarında ısıl degradasyonu birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleşmiştir. Antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitelerine ilişkin kinetik parametreler, çizelge 4.11' de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitelerine ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (saat)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Elma Suyu			
70	0.691 (0.985)*	16.7	
80	1.152 (0,997)	10.0	62.2 (0.989)
90	2.303 (0.989)	5.0	
Üzüm Suyu			
70	0.691 (0.987)	16.7	
80	1.382 (0,996)	8.4	75.8 (0.998)
90	2.994 (0.997)	3.9	
Portakal Suyu			
70	0.921 (0.996)	12.5	
80	1.612 (0,997)	7.2	61.0 (0.998)
90	2.994 (0.983)	3.9	
Greyfruit Suyu			
70	0.691 (0.999)	16.7	
80	1.612 (0,999)	7.2	71.9 (0.988)
90	2.764 (0.984)	4.2	
Mandarin Suyu			
70	0.921 (0.997)	12.5	
80	1.612 (0,997)	7.2	56.9 (1)
90	2.764 (0.983)	4.2	
Limon Suyu			
70	0.921 (0.988)	12.5	
80	1.612 (0,984)	7.2	42.1 (0.961)
90	2.073 (0.935)	5.6	

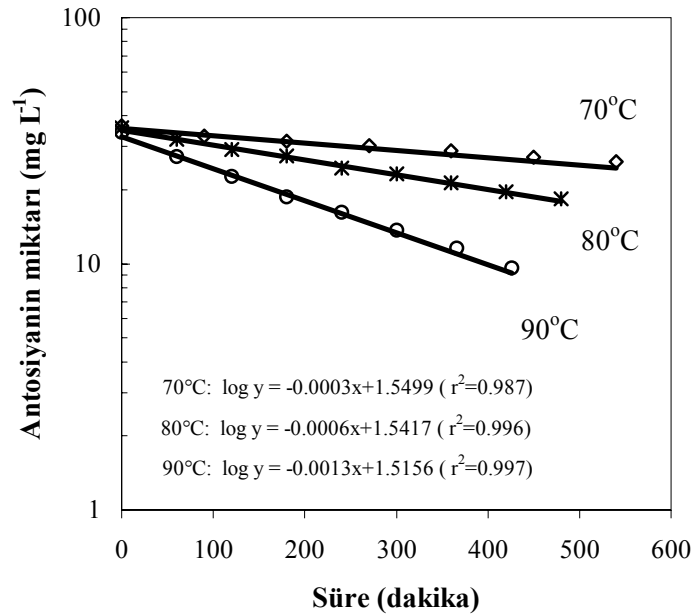
*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

Çizelge 4.11’ de verilen kinetik değerler incelenince, siyah havuç antosiyaninlerinin yüksek sıcaklıklara karşı elma ve üzüm suyunda, diğer meyve sularına kıyasla biraz daha stabil olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum elma ve üzüm suyunun askorbik asit içeriğinin, diğer meyve sularına oranla çok daha düşük oluşuyla (çizelge 4.8) açıklanabilir. Bilindiği gibi, askorbik asit, antosiyaninlerin parçalanmasını hızlandıran en önemli bileşiklerden birisidir. Nitekim, siyah havuç antosiyaninleri, incelenen meyve suları içinde en düşük stabiliteyi, en yüksek askorbik asit içeriğine sahip olan portakal suyunda göstermiştir. Diğer yandan kan portakalı, kendi doğal antosiyaninlerinin gerek proses gerekse depolanma aşamasında kısa sürede parçalanması (Maccarone *et al.* 1985, Kırca ve Cemeroğlu 2003) nedeniyle endüstride meyve suyuna yaygın olarak işlenmemektedir. Nitekim kan portakalı antosiyaninlerinin ısıl stabilitesinin incelediği bir çalışmada, 70°, 80° ve 90°C’ lerde $t_{1/2}$ değerleri sırasıyla 6.3, 3.6 ve 1.5 saat olarak saptanmıştır (Kırca ve Cemeroğlu 2003). Bu değerler, aynı sıcaklıklarda siyah havuç antosiyaninlerinin portakal suyundaki degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerleri (12.5, 7.2 ve 3.9 saat) ile kıyaslandığında, siyah havuç antosiyaninlerinin portakal suyunda yüksek sıcaklıklarda oldukça stabil olduğunu göstermektedir.



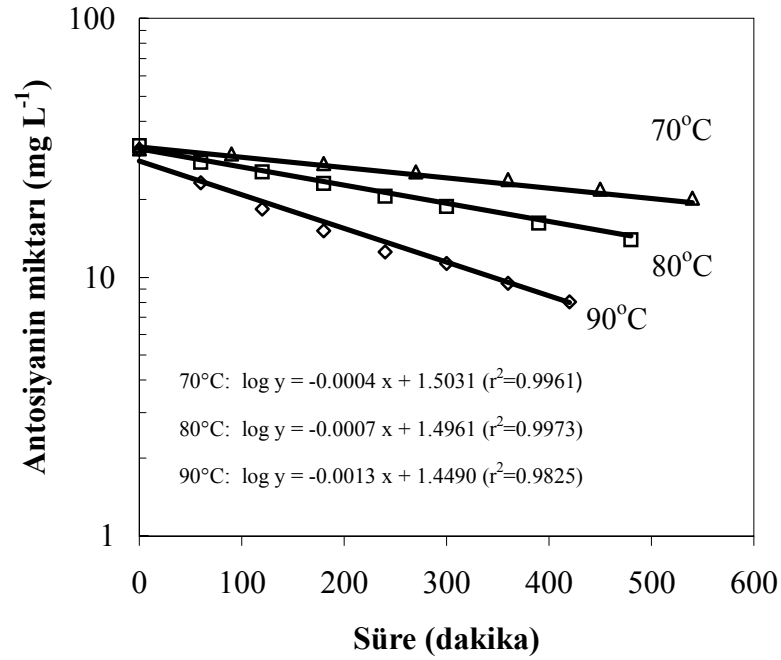
Şekil 4.10. Siyah havuç antosiyaninlerinin, elma suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri

Model sistemlerde (pH 3.0) çeşitli antosiyaninlerin ısıl stabiliteilerinin incelendiği bir araştırmada, 80°C’ de antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin birinci derece hız sabitleri kırmızı lahana, frenk üzümü, siyah üzüm ve elderberry antosiyaninleri için sırasıyla $0.06 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$, $1.45 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$, $5.33 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ ve $3 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak saptanmıştır (Dyrby *et al.* 2001). Bu değerler, doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninleri için 80°C’ de saptanan hız sabitleri ($1.382\text{--}1.612 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$) ile kıyaslandığında, siyah havuç antosiyaninlerinin siyah üzüm ve “elderberry” antosiyaninlerinden oldukça stabil olduğu, buna karşın kırmızı lahana antosiyaninlerinin ısıl stabilitesinin siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesinden çok daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Model sistemlerde (pH 3.2), 85°, 90° ve 95°C’ lerde konkord üzümü antosiyaninlerinin degradasyonunu inceleyen Calvi ve Francis (1978), glukoz ve sakkoroz içeren sistemlerde 90°C’de hız sabitlerini sırasıyla 3.7 ve $4.8 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$, kontrol ortamında ise $3.6 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak saptamışlardır. Bu değerler, tarafımızdan 90°C’ de saptanan değerlerden ($2.073\text{--}2.994 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$) daha düşüktür. Bu durum siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesinin, konkord üzümü antosiyaninlerinden daha yüksek olduğunu göstermektedir.

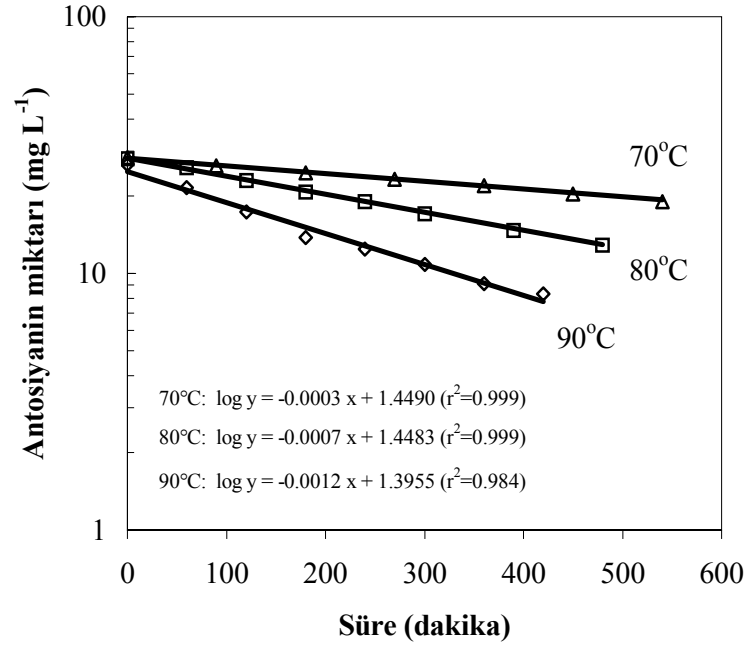


Şekil 4.11. Siyah havuç antosiyaninlerinin, üzüm suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri

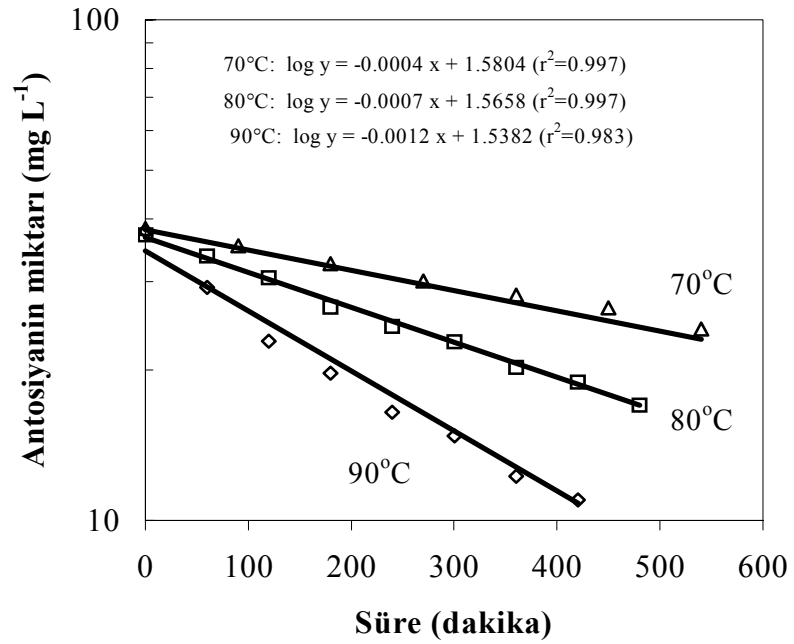
Antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında, siyah havuç antosiyaninlerin ısıl degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri; elma suyunda 62.2, üzüm suyunda 75.8, portakal suyunda 61.0, greyfrut suyunda 71.9, mandarin suyunda 56.9 ve limon suyunda 42.1 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, model sistemlerde (pH 3.0) 25–80°C’ de frenk üzümü, siyah üzüm ve elderberry antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri; sırasıyla 50, 77 ve 56 kJ mol⁻¹ olarak saptanmış (Dyrby *et al.* 2001) olması bulgularımızla uyum göstermektedir.



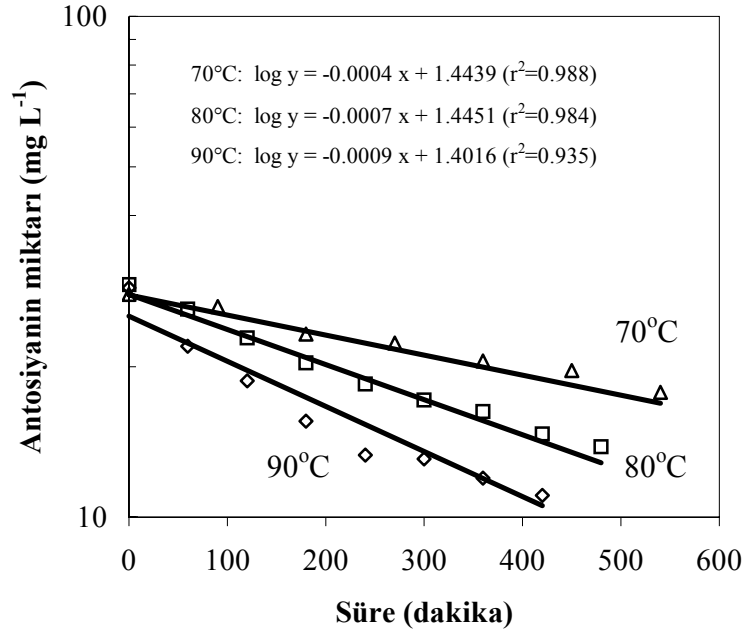
Şekil 4.12. Siyah havuç antosiyaninlerinin, portakal suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.13. Siyah havuç antosiyeninlerinin, greyfruit suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.14. Siyah havuç antosiyeninlerinin, mandarin suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.15. Siyah havuç antosiyaninlerinin, limon suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri

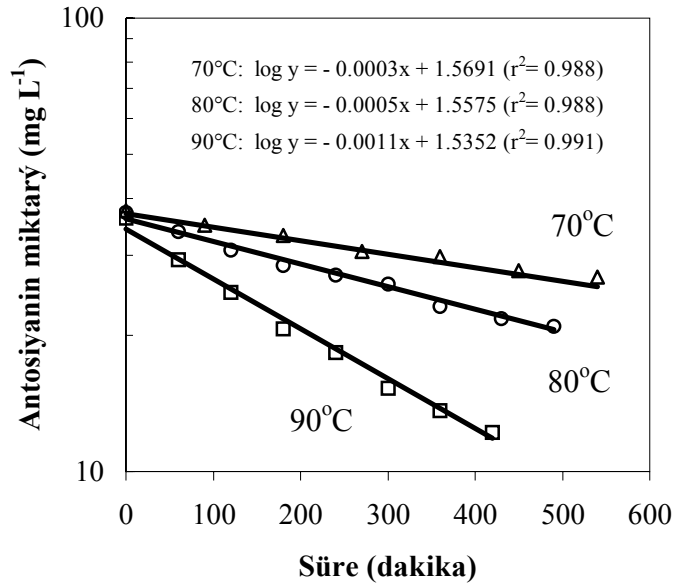
4.2.1.2.2. Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesi

Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında, siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesine ilişkin kinetik parametreler çizelge 4.12’ de verilmiştir. Çizelgede verilen kinetik değerler incelendiğinde, siyah havuç antosiyaninlerinin şeftali ve kayısı nektarlarında, incelenen tüm sıcaklıklarda eşit düzeyde stabilite gösterdiği anlaşılmaktadır. Bilindiği gibi, kinetik değerler degradasyonun gerçekleştiği ortama ve bu ortamda bulunan çeşitli bileşiklere bağlıdır. Kayısı ve şeftali nektarlarının genel bileşim özelliklerinin birbirinden çok fazla farklılık göstermediği (çizelge 4.10) göz önüne alındığında, bu sonucun şaşırtıcı olmadığı açıktır. Diğer yandan, siyah havuç antosiyaninlerinin, ananas nektarındaki ısıl stabilitesine ilişkin kinetik değerler de pek farklılık göstermemektedir.

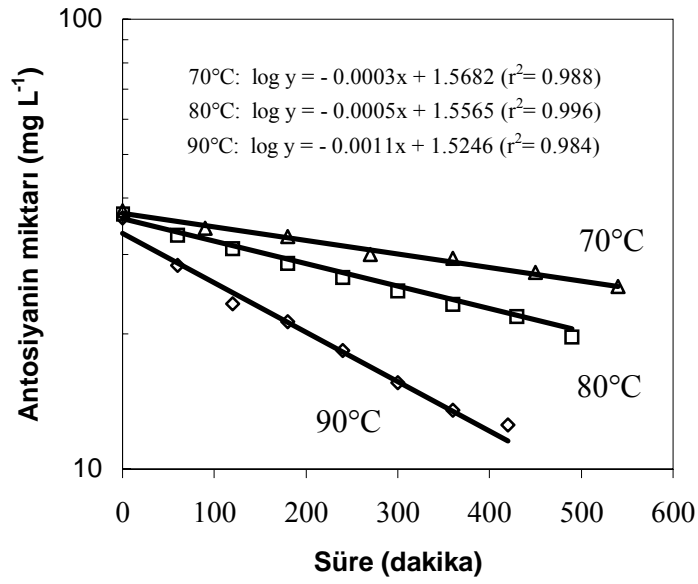
Çizelge 4.12. Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (saat)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Şeftali nektarı			
70	0.691 (0.988)	16.7	67.1 (0.981)
80	1.152 (0.988)	10.0	
90	2.533 (0.991)	4.6	
Kayısı nektarı			
70	0.691 (0.988)	16.7	67.1 (0.981)
80	1.152 (0.996)	10.0	
90	2.533 (0.984)	4.6	
Ananas nektarı			
70	0.691 (0.994)	16.7	62.4 (0.995)
80	1.382 (0.988)	8.4	
90	2.303 (0.987)	5.0	

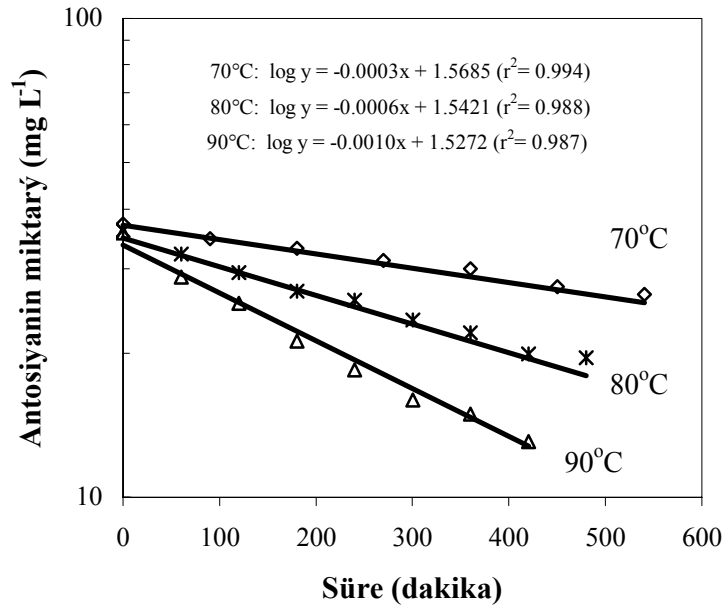
*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).



Şekil 4.16. Siyah havuç antosiyaninlerinin, şeftali nektarında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.17. Siyah havuç antosiyaninlerinin, kayısı nektarında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.18. Siyah havuç antosiyaninlerinin, ananas nektarında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri

Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında, siyah havuç antosiyaninlerin termal degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri; şeftali ve kayısı nektarında 67.1, ananas nektarında ise 62.4 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

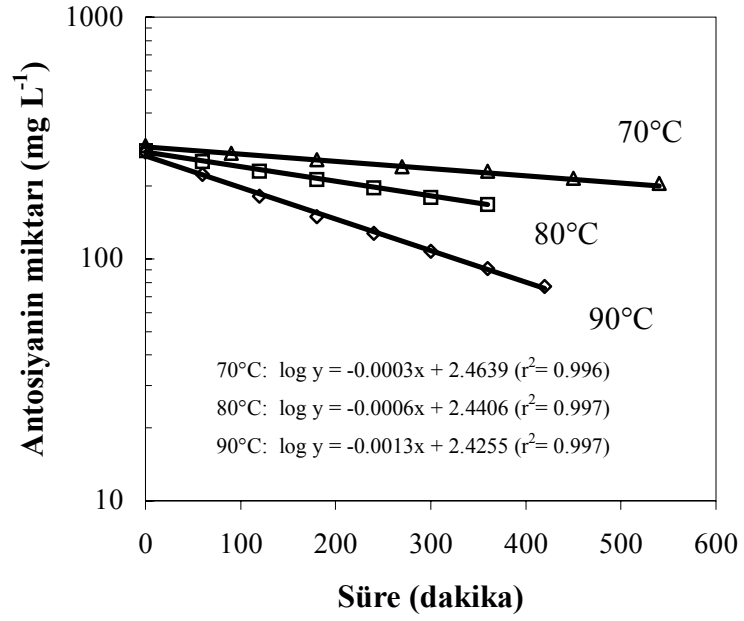
4.2.1.2.3. Antosiyanin içeren doğal meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesi

Antosiyanin içeren doğal meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine ilişkin kinetik parametreler çizelge 4.13' de verilmiştir. Çizelgede verilen kinetik değerlere göre, siyah havuç antosiyaninleri en yüksek stabiliteyi vişne nektarında göstermekte, onu sırasıyla nar suyu ve kan portakalı suyu izlemektedir. Ancak bu durumun siyah havuç antosiyaninlerinden çok, bu meyve suları ve nektarlarının kendi doğal antosiyaninlerinden kaynaklandığı düşünüldüğünden, doğal nar suyu ve vişne nektarında 70°, 80° ve 90°C' lerde kendi antosiyaninlerinin ısı stabilitesi incelenmiştir. Bu deneylere ilişkin sonuçlar çizelge 4.14' de verilmiştir.

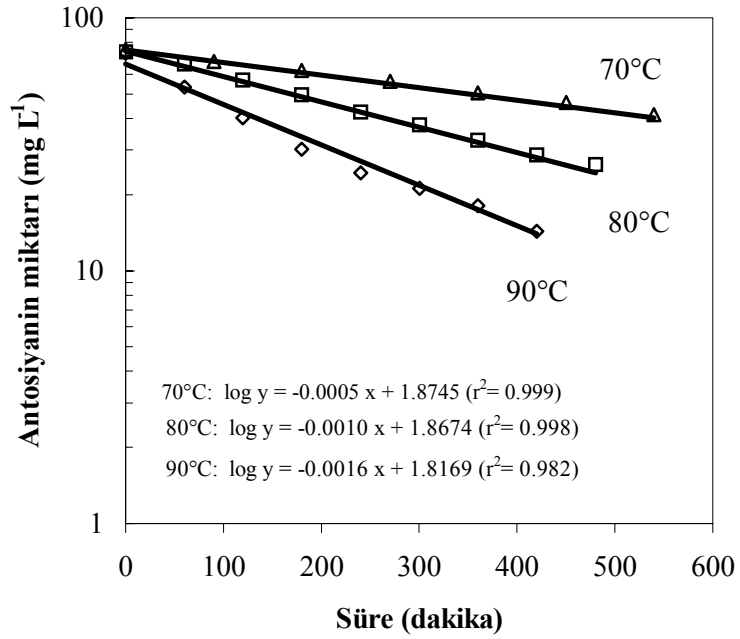
Çizelge 4.13. Antosiyanin içeren doğal meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (dak ⁻¹)	t _{1/2} (saat)	E _a (kJ mol ⁻¹)
Nar Suyu			
70	0.691 (0.996)*	16.7	
80	1.382 (0.997)	8.4	75.8 (0.998)
90	2.994 (0.997)	3.9	
Kan portakalı suyu			
70	1.152 (0.999)	7.6	
80	2.303 (0.998)	5.0	60.3 (0.991)
90	3.685 (0.982)	3.1	
Vişne nektarı			
70	0.461 (0.979)	25.1	
80	0.921 (0.992)	12.5	71.7 (0.999)
90	1.842 (0.997)	6.3	

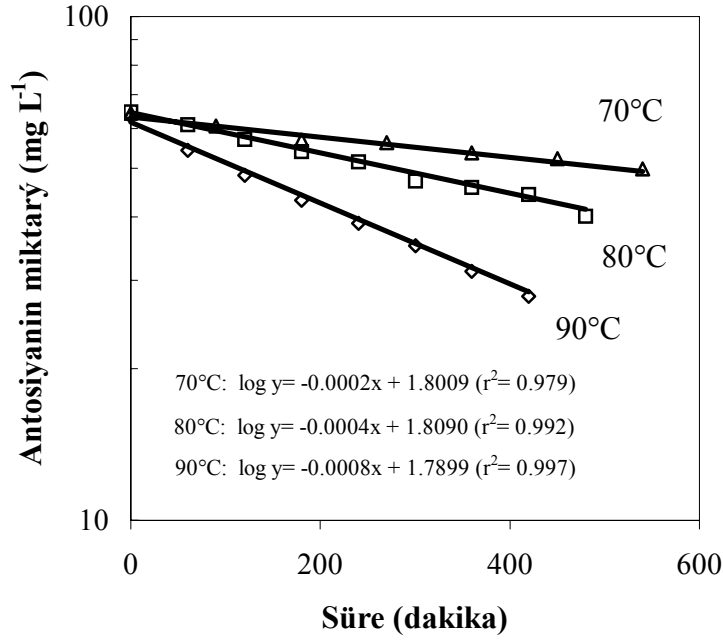
*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R²).



Şekil 4.19. Siyah havuç antosiyeninlerinin, nar suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.20. Siyah havuç antosiyeninlerinin, kan portakalı suyunda farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.21. Siyah havuç antosiyaninlerinin, vişne nektarında farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri

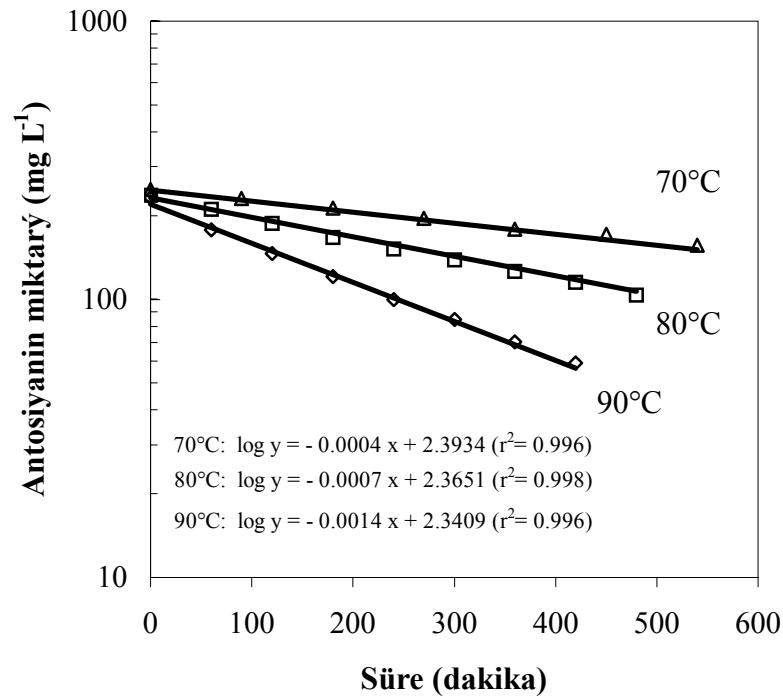
Doğal nar suyunda kendi antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin hız sabitleri 70°, 80° ve 90°C' lerde sırasıyla 0.921, 1.612 ve 3.224 x10⁻³ dak⁻¹ olarak saptanmıştır (çizelge 4.14). Siyah havuç suyu konsantresi eklenmiş nar suyunda antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin hız sabitleri ise aynı sıcaklıklarda sırasıyla 0.691, 1.382 ve 2.994 x 10⁻³ dak⁻¹ olarak saptanmıştır (çizelge 4.13). Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, nar suyuna siyah havuç suyu konsantresi eklenmesi, antosiyaninlerin stabilitesini bir miktar arttırmıştır. Bunun anlamı ise, siyah havuç antosiyaninlerinin nar suyu antosiyaninlerine göre daha stabil olduğudur. Diğer yandan doğal vişne nektarında kendi antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin hız sabitleri ile siyah havuç suyu konsantresi eklenmiş vişne nektarında saptanan hız sabitleri kıyaslandığında, antosiyaninlerinin stabilitesi bakımından önemli bir fark bulunmadığı anlaşılmaktadır. Daha önce yapılan bir çalışmada da kan portakalı suyunda kendi doğal antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin hız sabitleri 70°, 80° ve 90°C' lerde sırasıyla 1.84, 3.22 ve 7.60 x10⁻³ dak⁻¹ olarak saptanmıştır (Kırca ve Cemeroğlu 2003). Tarafımızdan bulunan sonuçlarla kıyaslandığında (çizelge 4.13), kan portakalı suyuna siyah havuç konsantresi eklenmesi,

kan portakalı suyunun doğal antosiyaninlerinin hızla degradasyona uğraması sonucu oluşan olumsuzluğu ortadan kaldırmaktadır.

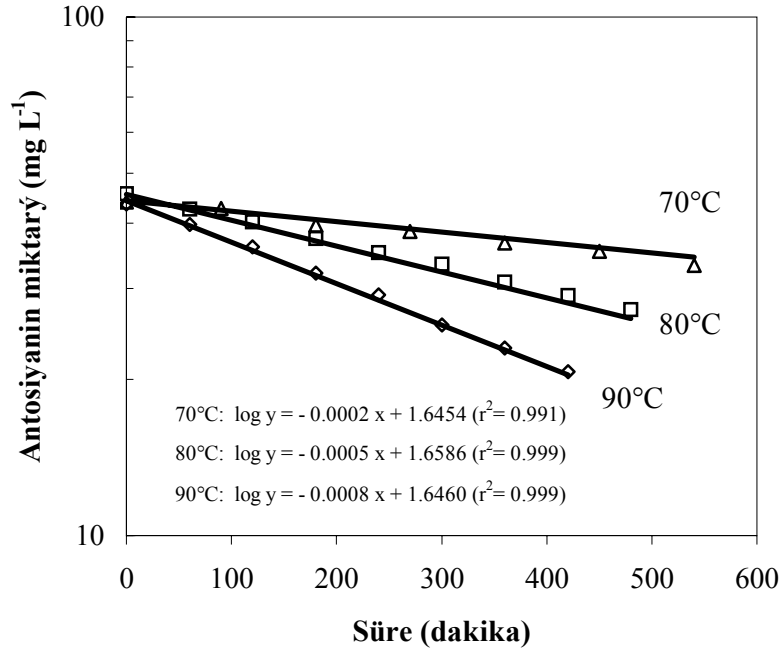
Çizelge 4.14. Antosiyanin içeren meyve suyu ve nektarlarının kendi doğal antosiyaninlerinin ısı stabilitesine ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ (saat)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Nar Suyu			
70	0.921(0.996)*	12.5	64.8 (0.994)
80	1.612 (0,998)	7.2	
90	3.224 (0.996)	3.6	
Vişne nektarı			
70	0.461 (0.991)	25.1	71.9 (0.972)
80	1.152 (0,999)	10.0	
90	1.842 (0.999)	6.3	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).



Şekil 4.22. Nar antosiyaninlerinin, farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.23. Vişne antosiyeninlerinin, farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kayıp düzeyleri

4.2.1.3 Ortam pH derecesinin siyah havuç antosiyeninlerinin ısıl stabilitesine etkisi

Ortam pH derecesinin, antosiyeninlerin degradasyon kinetiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ileri sürülmektedir (Daravingas ve Cain 1968; Tanchev ve Joncheva 1973). Bu nedenle, siyah havuç antosiyeninlerin ısıl stabilitesi üzerine sadece pH' nın etkisini belirlemek amacıyla farklı pH derecelerinde (2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ve 7.0) hazırlanan sitrat-fosfat tampon çözeltilerine, siyah havuç suyu konsantresi (1.5 g/100 mL) eklenmiş ve 70°, 80° ve 90°C' lerde antosiyeninlerin ısıl stabilitesi incelenmiştir.

Siyah havuç antosiyeninlerinin, incelenen tampon çözeltilerde ısıl degradasyonu birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleşmiştir. Elde edilen kinetik değerler çizelge 4.15' de gösterilmiştir. Bu verilere göre, pH 2.5–4.0 aralığında siyah havuç antosiyeninlerinin stabilitesinde önemli bir farklılık bulunmadığı, buna karşın pH derecesi yükseldikçe antosiyeninlerin stabilitesinin azaldığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.15. Siyah havuç antosiyaninlerinin farklı pH derecelerindeki tampon çözeltilerde degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

pH	Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (dak ⁻¹)	t _{1/2} (saat)	E _a (kJ mol ⁻¹)
2.5	70	0.461 (0.931)*	25.1	78.1 (0.996)
	80	0.921 (0.994)	12.5	
	90	2.073 (0.975)	5.6	
3.0	70	0.461 (0.984)	25.1	72.4 (0.862)
	80	1.152 (0.978)	10.0	
	90	1.842 (0.979)	6.3	
4.0	70	0.461 (0.961)	25.1	72.4 (0.862)
	80	1.152 (0.991)	10.0	
	90	1.842 (0.986)	6.3	
5.0	70	0.691 (0.989)	16.7	56.8 (0.997)
	80	1.152 (0.995)	10.0	
	90	2.073 (0.995)	5.6	
6.0	70	0.921 (0.943)	12.5	42.0 (0.999)
	80	1.382 (0.981)	8.4	
	90	2.073 (0.989)	5.6	
7.0	70	0.921 (0.961)	12.5	47.4 (0.993)
	80	1.382 (0.990)	8.4	
	90	2.303 (0.998)	5.0	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R²).

Tanchev ve Joncheva (1973), pH derecesi 2.5, 3.5 ve 4.5 olan sitrat tamponlarda, kiraz ve eriklerden izole edilerek saflaştırılan siyanidin 3-rutinozit ve peonidin 3-rutinozitin, ısıl stabilitesini incelemişler ve pH derecesi arttıkça antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin hız sabitlerinin arttığını saptamışlardır. Nitekim pH derecesi 2.5, 3.5 ve 4.5' de, siyanidin 3-rutinozit için t_{1/2} değerleri 78°C' de sırasıyla 13.3, 7.4 ve 6.8 saat, 88°C de ise 4.8, 2.5 ve 2.7 saat olarak saptanmıştır. Peonidin 3-rutinozit için ise t_{1/2} değerleri 78°C' de 7.6, 7.3 ve 6.7 saat, 88°C de 3.3, 3.1 ve 2.4 saat olarak belirlenmiştir. Tarafımızdan saptanmış t_{1/2} değerleri, bu sonuçlarla paralellik göstermektedir. Benzer şekilde, siyah ahududu suyunda ve siyanidin 3-diglikozit içeren model sistemlerde, pH derecesinin 4.15' den 2.15' e düşmesi sonucunda antosiyanin stabilitesinin arttığı belirlenmiştir (Daravingas ve Cain 1968). Konkord üzümü antosiyaninlerinin model sistemlerde ısıl stabilitesinin incelendiği bir çalışmada da, pH derecesinin 3.6' dan 2.8'

e düşmesi sonucunda, glukoz içeren sistemlerde antosiyaninlerin degradasyonunun arttığı, buna karşın sakkaroz içeren sistemlerde degradasyonun azaldığı saptanmıştır (Calvi ve Francis 1978). Bütün bunlar pH derecesinin diğer faktörlerle birlikte karmaşık bir etki gösterdiğini ortaya koymaktadır.

4.2.1.4 Bazı meyve sularında askorbik asidin siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesine etkisi

Bilindiği gibi askorbik asit, antosiyaninlerin parçalanmasını hızlandıran en önemli bileşiklerden birisidir. Askorbik asit bulunan ortamlarda antosiyaninlerin daha hızlı parçalandığı pekçok araştırmacı tarafından ortaya konmuştur (Markakis *et al.* 1957, Starr ve Francis 1968, Poesi-Langston ve Wrolstad 1981, Maccarone *et al.* 1985). Bu nedenle askorbik asidin, siyah havuç antosiyaninlerin stabilitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla elma, üzüm ve nar suyu ile vişne, şeftali ve kayısı nektarlarına 30 mg/100 mL düzeyinde askorbik asit eklenerek 70°, 80° ve 90°C' de ısıtma deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, çizelge 4.16' da gösterilmiştir. Bu verilere göre, askorbik asidin siyah havuç antosiyaninlerinin parçalanması üzerine uygulanan deney koşullarında önemli bir etkisinin bulunmadığı anlaşılmaktadır. Daha önce yapılan bir çalışmada da, kan portakalı suyuna 50 ve 100 mg /100 mL düzeyinde askorbik asit eklenmesinin, yüksek sıcaklıklarda antosiyaninlerin degradasyonu üzerine önemli bir etkide bulunmadığı saptanmıştır (Kırca 2001).

Diğer yandan, model sistemlerde (pH 3.2), konkord üzümü antosiyaninlerinin stabilitesini inceleyen Calvi ve Francis (1978) de, askorbik asit içeren tüm sistemlerde antosiyaninlerin degradasyonunun daha hızlı gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Skrede *et al.* (1992), ise çilek şurubuna askorbik asit eklenmesi sonucunda, 20°C' de depolama sırasında antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerinin 27 günden 18 güne düştüğünü saptamışlardır.

Çizelge 4.16. Askorbik asit eklenmiş (30 mg/100 mL) meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

Örnek	Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (dak ⁻¹)	t _{1/2} (saat)	E _a (kJ mol ⁻¹)
Elma suyu	70	0.461 (0.990)*	25.1	83.5 (0.964)
	80	1.382 (0.994)	8.4	
	90	2.303 (0.989)	5.0	
Üzüm suyu	70	0.691 (0.982)	16.7	71.7 (0.999)
	80	1.382 (0.995)	8.4	
	90	2.764 (0.989)	4.2	
Nar suyu	70	0.691 (0.998)	16.7	79.8 (0.998)
	80	1.612 (0.994)	7.2	
	90	3.224 (0.996)	3.6	
Vişne nektarı	70	0.461 (0.998)	25.1	77.7 (0.996)
	80	0.921 (0.992)	12.5	
	90	2.073 (0.996)	5.6	
Şeftali nektarı	70	0.461 (0.987)	25.1	83.5 (0.964)
	80	1.382 (0.994)	8.4	
	90	2.303 (0.982)	5.0	
Kayısı nektarı	70	0.691 (0.985)	16.7	67.1 (0.981)
	80	1.152 (0.995)	10.0	
	90	2.533 (0.994)	4.6	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R²).

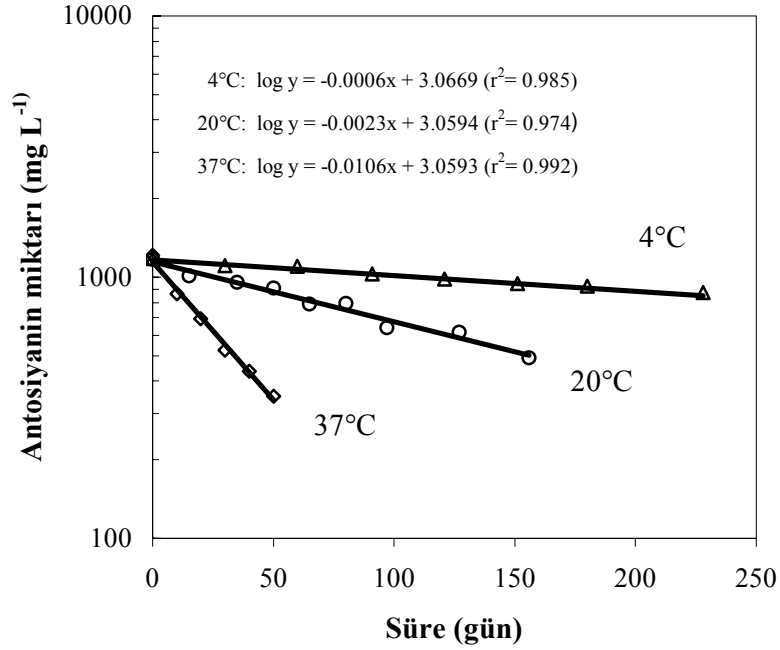
4.2.2. Değişik ortamlarda siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi

Siyah havuç antosiyaninlerinin depolama stabilitesi hem farklı briks derecesine getirilmiş konsantrelerde kendi doğal ortamında ve hem de çeşitli meyve suları ve nektarları ile çilek marmeladlarında belirlenmiştir.

4.2.2.1 Siyah havuç antosiyaninlerinin kendi doğal ortamında depolanma stabilitesi

Siyah havuç antosiyaninlerinin kendi doğal ortamındaki depolanma stabilitesi 30, 45 ve 64 °Briks derecelerindeki konsantrelerde 4°, 20° ve 37°C' lere belirlenmiştir. Havuç suyu konsantrelerinin 4°, 20° ve 37°C' de depolanma süresi boyunca, antosiyaninlerinin

degradasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır. Elde edilen verilerden reaksiyon hız sabiti, yarılanma süresi ve aktivasyon enerjisi gibi kinetik katsayılar hesaplanmış ve bu değerler çizelge 4.17’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. Siyah havuç suyu konsantresinin (30 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri

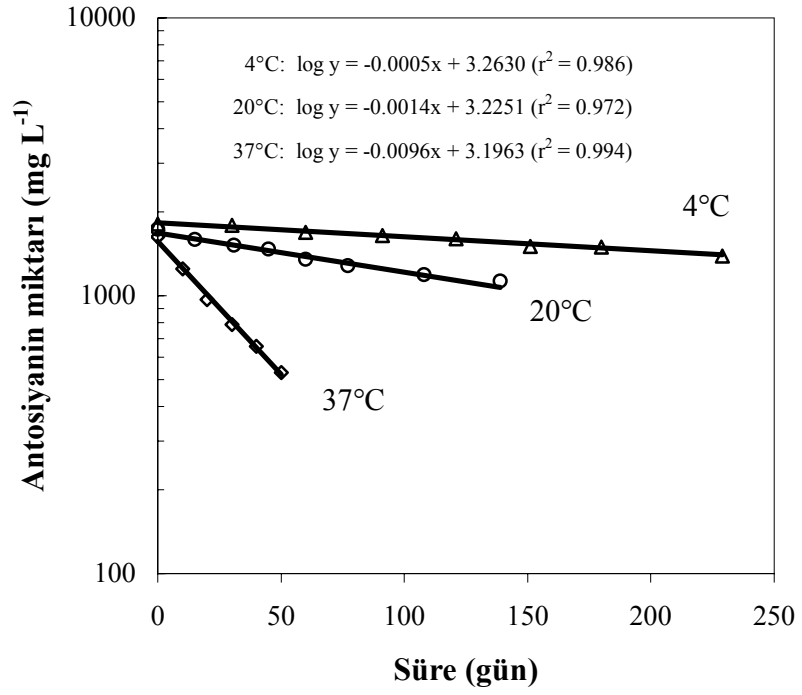
Çizelge 4.17’ de verilmiş bulunan kinetik değerler incelenince, beklenildiği gibi depolama sıcaklığı yükseldikçe antosiyaninlerin degradasyon hızlarının tüm briks değerlerinde arttığı görülmektedir. Örneğin 30 °Briks’ lik konsantrede 4°C’ deki hız sabiti $1.382 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$ olduğu halde, depolama sıcaklığı 20°C’ ye yükselince $5.297 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$, 37°C’ ye yükselince ise $24.412 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$ düzeyine yükselmiştir. Withy *et al.* (1993) da , kırmızı ahududu suyu konsantrelerinde antosiyanin kaybının depolama sıcaklığına bağlı olduğunu göstermişlerdir. Nitekim, 20°C’ de 3 ay süreyle depolanan konsantrelerin antosiyanin içeriğinde % 80.4 kayıp olduğu saptanırken, – 20°C’ de depolamada kayıp oranı yalnızca % 3.1 düzeyinde kalmıştır.

Çizelge 4.17. Farklı sıcaklıklarda depolanan siyah havuç suyu konsantrelerinde (pH 4.3) siyah havuç antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

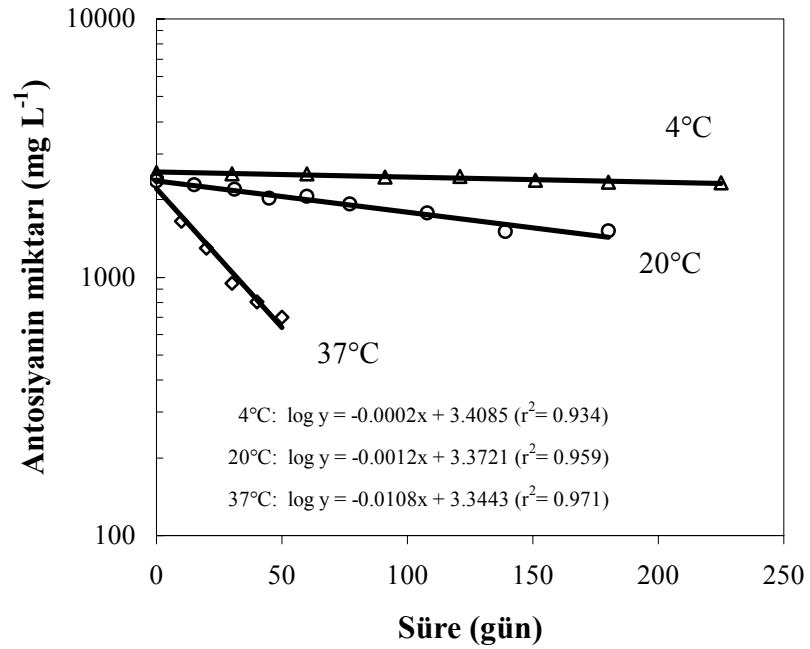
Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (gün ⁻¹)	$t_{1/2}$ (hafta)	E_a (kJ mol ⁻¹)
30 °Briks			
4	1.382 (0.985)*	71.7	62.1 (0.997)
20	5.297 (0.974)	18.7	
37	24.412 (0.992)	4.1	
45 °Briks			
4	1.152 (0.986)	86.0	63.7 (0.965)
20	3.224 (0.972)	30.7	
37	22.109 (0.994)	4.5	
64 °Briks			
4	0.461 (0.934)	214.8	86.2 (0.995)
20	2.764 (0.959)	35.8	
37	24.872 (0.971)	4.0	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

45 ve 64 °Briks derecesindeki havuç suyu konsantrelerinde antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin birinci derece hız sabitleri 4°, 20° ve 37°C' lerde sırasıyla 1.152–22.109 ve 0.461–24.872 x 10⁻³ gün⁻¹ olarak saptanmıştır. 45 ve 70 °Briks derecesindeki nar suyu konsantrelerinde antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin birinci derece hız sabitleri 5°, 20°C ve 37°C' lerde sırasıyla 10.978–113.768 x 10⁻³ ve 8.860–155.453 x 10⁻³ gün⁻¹ olarak saptanmıştır (Asafi ve Cemeroğlu 2000). Aynı briks derecesindeki vişne suyu konsantrelerinde ise hız sabitleri 5°–37°C' lerde sırasıyla 5.827–124.592 x 10⁻³ ve 4.164–111.926 x 10⁻³ gün⁻¹ olarak belirlenmiştir (Asafi ve Cemeroğlu 2000). Diğer yandan Kırca ve Cemeroğlu (2003) 45 ve 64 °Briks derecesindeki kan portakalı antosiyaninleri için hız sabitlerini aynı sıcaklıklarda sırasıyla 12.44–326.11 x 10⁻³ ve 5.99–221.55 x 10⁻³ gün⁻¹ olarak saptamışlardır. Bu değerlerle kıyaslanınca, siyah havuç antosiyaninlerinin, yüksek sıcaklıklarda; vişne, nar ve kan portakalı antosiyaninlerine göre oldukça stabil olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.25. Siyah havuç suyu konsantresinin (45 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri



Şekil 4.26. Siyah havuç suyu konsantresinin (64 °Briks, pH 4.3) farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri

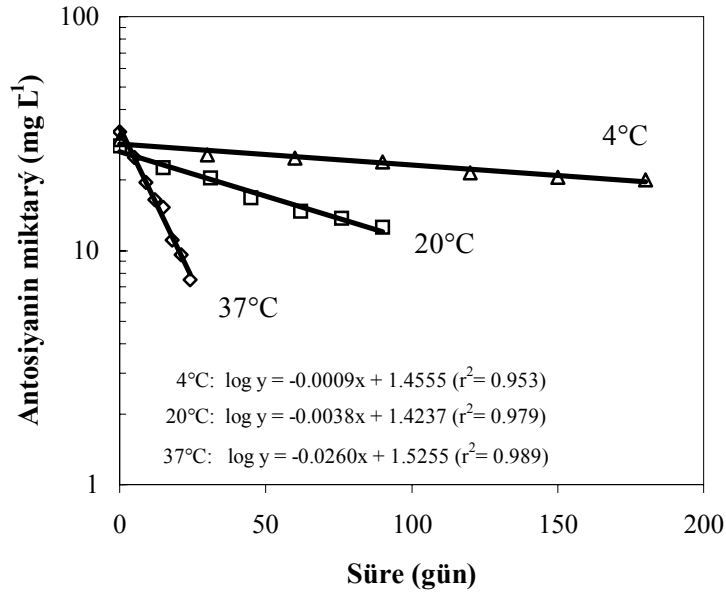
Isıtma deneylerinde elde edilmiş sonuçların aksine briks derecesi arttıkça siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesinin arttığı saptanmıştır. Örneğin 4°C’ de, k değeri 30 °Briks derecesindeki konsantrede $1.382 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$ iken , 45 °Briks’ de $1.152 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$, e ve 64 °Briks’ de ise $0.461 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$, e kadar düşmüştür. Benzer sonuçlar vişne (Asafi ve Cemeroğlu 2000) ve kan portakalı antosiyaninleri (Kırca ve Cemeroğlu 2003) için de saptanmıştır. Diğer yandan, çilek suyu (8 °Briks) ve konsantresinde (65 °Briks) pelargonidin esaslı antosiyaninlerin 25°C’ deki depolanma stabilitesinin incelendiği bir araştırmada, çilek konsantresinde antosiyaninlerin meyve suyuna kıyasla çok daha hızlı parçalandığı saptanmıştır (Garzon ve Wrolstad 2002).

Farklı sıcaklıklarda depolanan siyah havuç suyu konsantrelerinde, antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri (E_a); 30, 45 ve 64 °Briks örneklerde sırasıyla 62.1, 63.7 ve 86.2 kJ mol⁻¹ olarak saptanmıştır. 30 ve 45 °Briks konsantrelerde antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjilerinde çözünür kurumadde farklılığı açısından önemli bir değişiklik gözlenmezken, 64 °Briks konsantrede sıcaklık artışının reaksiyon hızını daha fazla etkilediği anlaşılmaktadır. Siyah havuç suyu konsantrelerinde saptanan bu aktivasyon enerjisi değerleri, Cemeroğlu *et al.* (1994) tarafından 45 ve 71 °Briks vişne suyu konsantreleri için aynı depolama sıcaklıklarında saptanan aktivasyon enerjisi değerleri (65.2–75.4 kJ mol⁻¹) ile Kırca ve Cemeroğlu (2003) tarafından 45 ve 69 °Briks kan portakalı suyu konsantreleri için saptanan değerlere (73.2-80.9 kJ mol⁻¹) yakındır. Benzer şekilde, 45 ve 70 °Briks nar suyu konsantreleri için aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 60.7 ve 61.9 kJ mol⁻¹ olarak belirlenmiştir (Asafi ve Cemeroğlu 2000).

4.2.2.2 Siyah havuç antosiyaninlerinin çeşitli meyve sularında depolanma stabilitesi

4.2.2.2.1. Antosiyanin içermeyen bazı doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi

Şekil 4.27’ de görüldüğü gibi, siyah havuç konsantresi eklenmiş doğal elma sularının 4°, 20° ve 37°C’ de depolanma süresi boyunca antosiyaninlerin degradasyonu birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir. Antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında, siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler çizelge 4.18’ de verilmiştir.



Şekil 4.27. Siyah havuç antosiyeninlerinin, elma suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri

Çizelge 4.18’ de verilen kinetik değerlerden de anlaşıldığı gibi, depolama sıcaklığı antosiyeninlerin degradasyonu üzerine son derece etkili bir faktördür. Nitekim 37°C’ de depolanan meyve sularında kısa sürede çok hızlı bir antosiyenin kaybı meydana gelirken, +4°C’ de depolanan örneklerde antosiyeninlerin degradasyonu oldukça yavaş gerçekleşmiştir. Örneğin +4°C’ de depolanan elma suyunda siyah havuç antosiyeninlerinin degradasyonuna ilişkin hız sabiti $2.073 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$ iken, depolama sıcaklığı 37°C’ ye yükseldiğinde bu değer $59.878 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$ düzeyine yükselmiştir. İncelenen diğer meyve sularında da sıcaklığın aynı yönde etkili olduğu görülmektedir. Antosiyenin kaybının depolama sıcaklığına bağlı olduğu daha önce pekçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir. Nitekim antosiyenin açısından oldukça zengin bir meyve olan aronia suyunda, 20°C’ de 1 yıllık depolama sonunda % 81 düzeyinde antosiyenin kaybı olurken, +7°C’ de depolamada aynı süre sonunda kayıp oranı % 53 düzeyinde olmuştur (Plochanski ve Zbroszczyk 1992). Farklı sıcaklıklarda depolanan nar suyunda antosiyeninlerin degradasyonunu inceleyen Marti *et al.* (2001) ise , 25°C’ de 2 aylık depolama sonunda nar suyundaki antosiyeninlerin % 99’ unun parçalandığını, buna karşın 5°C’ de 5 aylık depolama sonunda antosiyenin içeriğinde % 80’ lik bir kayıp olduğunu saptamışlardır.

Çizelge 4.18. Farklı sıcaklıklarda depolanan, antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

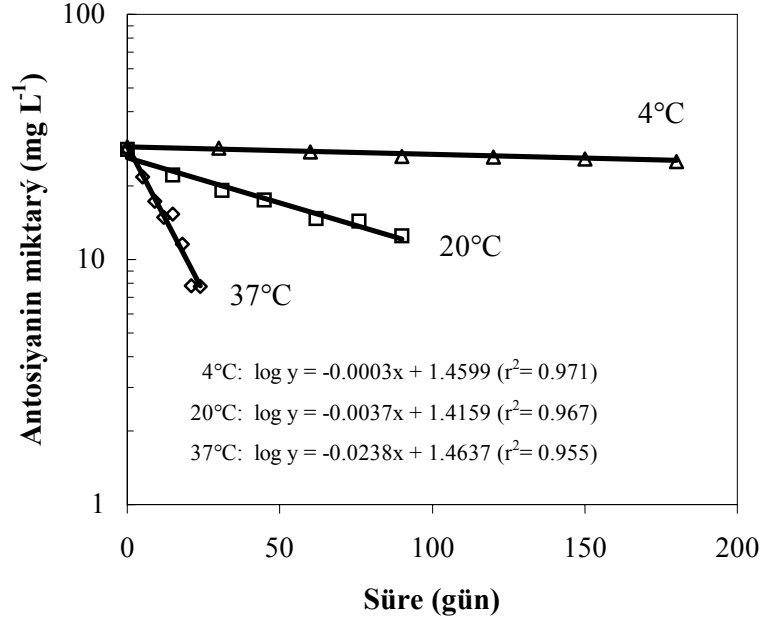
Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (gün ⁻¹)	$t_{1/2}$ (hafta)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Elma Suyu			
4	2.073 (0.953)*	47.8	
20	8.751 (0.979)	11.3	72.7 (0.991)
37	59.878 (0.989)	1.7	
Üzüm Suyu			
4	0.691 (0.971)	143.3	
20	8.521 (0.967)	11.6	94.7 (0.995)
37	54.811 (0.955)	1.8	
Portakal Suyu			
4	2.303 (0.967)	43.0	
20	13.818 (0.947)	7.2	74.4 (0.999)
37	71.623 (0.959)	1.4	
Greyfruit Suyu			
4	1.842 (0.998)	53.8	
20	10.594 (0.921)	9.4	68.8 (0.998)
37	44.218 (0.875)	2.2	
Mandarin Suyu			
4	1.382 (0.949)	71.7	
20	8.521 (0.964)	11.6	75.4 (0.999)
37	45.139 (0.959)	2.2	
Limon Suyu			
4	2.073 (0.869)	47.8	
20	9.903 (0.872)	10.0	65.9 (1)
37	43.527 (0.782)	2.3	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

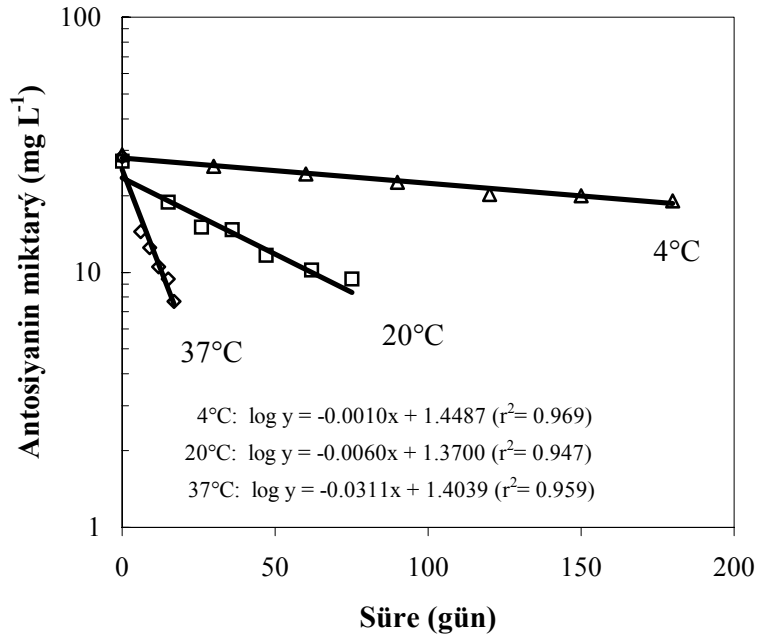
Antosiyanin içermeyen meyve sularında, siyah havuç antosiyaninlerinin 20°C' deki degradasyon hızları "portakal suyu > greyfruit suyu > limon suyu > elma suyu > üzüm suyu = mandarin suyu" şeklinde sıralanmıştır. Genel olarak bir değerlendirme yapmak gerekirse, siyah havuç antosiyaninleri incelenen tüm depolama sıcaklıklarında en düşük stabiliteyi portakal suyunda göstermiştir (çizelge 4.18). Benzer şekilde, % 50 oranında vişne suyu içeren çeşitli meyve sularının 20°C' de depolanması sırasında da,

vişne antosiyaninlerinin saf vişne suyundakine göre portakal suyunda daha az stabil olduğu, buna karşın elma suyunda daha stabil olduğu saptanmıştır (Asafî 1995). Askorbik asit bulunan ortamlarda antosiyaninlerin daha hızlı parçalandığı birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Nitekim 16-18°C' lerde depolanan kan portakalı sularında, parlak kırmızı rengin; askorbik asitin hızlandırdığı reaksiyon sonucu gittikçe esmerleşip matlaştığı ve 4 ay sonunda rengin tamamen tahrip olduğu saptanmıştır (Maccarone *et al.* 1985).

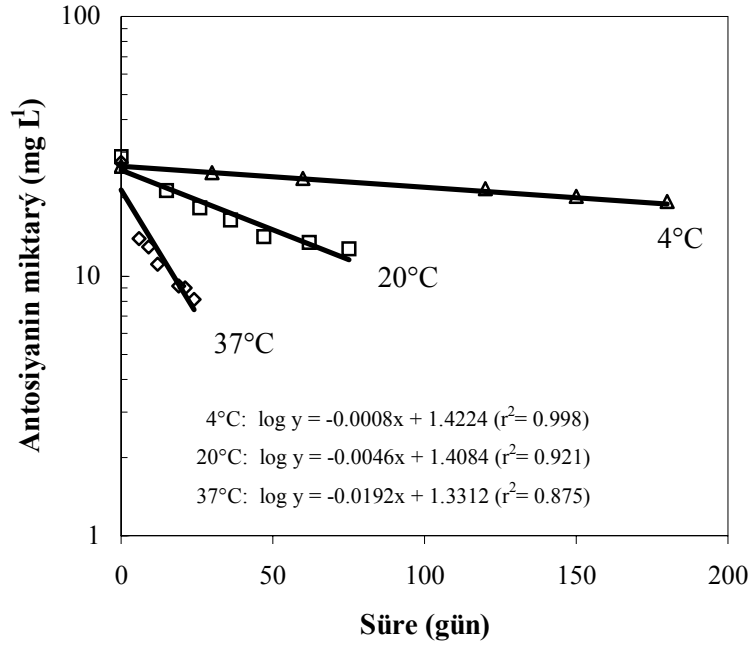
İncelenen meyve sularında, siyah havuç antosiyaninlerinin 20°C' de degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerleri 7.2 – 11.6 hafta arasında değişiklik göstermektedir. Kırmızı turp ve kırmızı patates suyu konsantreleri ile boyanan model sistemlerde antosiyaninlerin stabilitesini inceleyen Rodriguez-Saona *et al.* (1999), kırmızı turp ve kırmızı etli patates antosiyaninlerinin 25°C' de degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerlerini sırasıyla 16 ve 10 hafta olarak saptamışlardır. Diğer yandan Giusti ve Wroldstad (1999), 60 ve 120 mg/100 mL düzeyinde kırmızı turp antosiyanin ekstraktı ile boyadıkları şurupların, 20°C' de depolanması sırasında antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin yarılanma sürelerini sırasıyla 29 ve 33 hafta olarak belirlemişlerdir. Iversen (1999) ise, 20°C' de, karanlık veya ışıklı ortamlarda depolanan frenk üzümü sularında antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerlerini sırasıyla 23.6 ve 30.9 hafta olarak saptamıştır. Bu sonuçlara göre, siyah havuç antosiyaninleri kendi doğal ortamında depolanma sürecinde, meyve sularında olduğundan genellikle daha stabil bulunduğu ifade edilebilir.



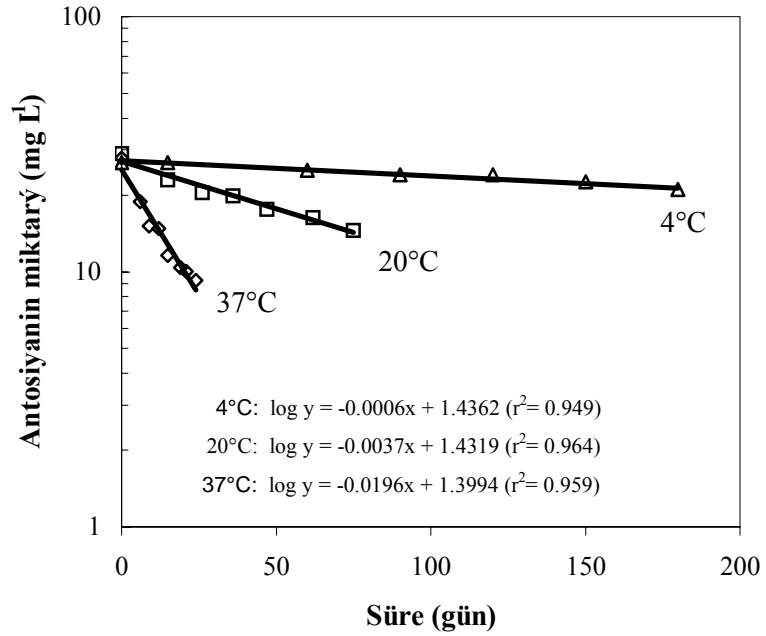
Şekil 4.28. Siyah havuç antosiyaninlerinin, üzüm suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri



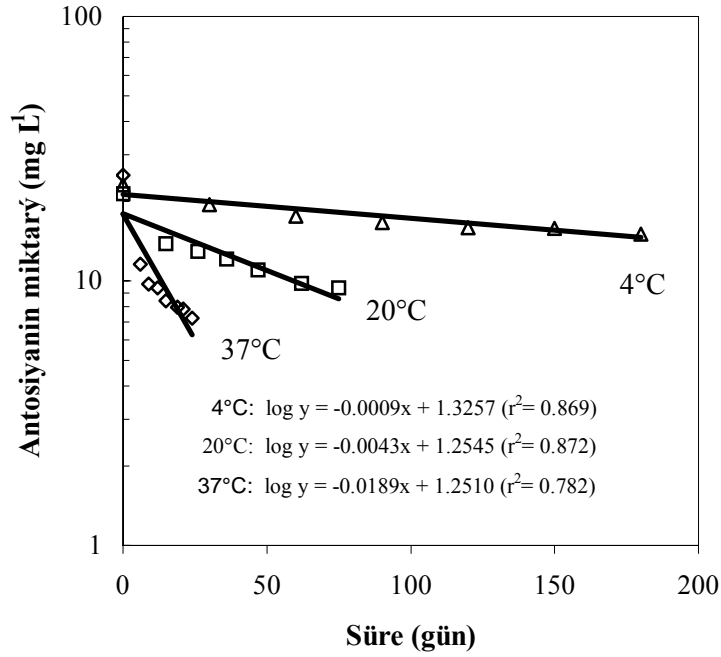
Şekil 4.29. Siyah havuç antosiyaninlerinin, portakal suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.30. Siyah havuç antosiyaninlerinin, greyfruit suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.31. Siyah havuç antosiyaninlerinin, mandarin suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.32. Siyah havuç antosiyaninlerinin, limon suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri

Farklı sıcaklıklarda depolanan antosiyanin içermeyen doğal meyve sularında, siyah havuç antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri (E_a); elma suyunda 72.7, üzüm suyunda 94.7, portakal suyunda 74.4, greyfruit suyunda 68.8, mandarin suyunda 74.4 ve limon suyunda 65.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Üzüm suyunda saptanan aktivasyon enerjisinin diğerlerinden daha yüksek oluşu dikkate alınınca, sıcaklık artışının üzüm suyunda antosiyaninlerin parçalanmasını diğerlerine kıyasla daha hızlandırdığı anlaşılmaktadır.

4.2.2.2.2. Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi

Farklı depolama sıcaklıklarında, şeftali ve kayısı nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonu açısından önemli bir fark belirlenmemiştir (çizelge 4.19). Diğer yandan, ananas nektarında siyah havuç antosiyaninlerin biraz daha hızlı parçalandığı saptanmıştır. Özellikle 37°C' de depolamada, şeftali ve kayısı nektarlarında $t_{1/2}$ değerleri sırasıyla 2.0 ve 1.6 hafta olarak saptanırken, ananas nektarında bu değer 1.0 hafta olarak saptanmıştır. Genel bir değerlendirme yapmak

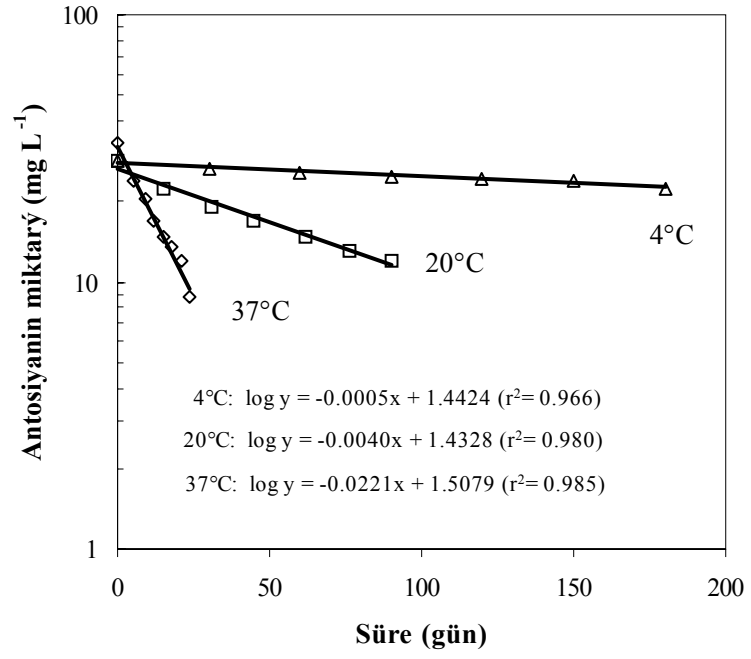
gerekirse, siyah havuç antosiyaninleri incelenen tüm meyve suyu ve nektarları arasında, 37°C’ de depolama boyunca en hızlı ananas nektarında parçalanmıştır.

Çizelge 4.19. Farklı sıcaklıklarda depolanan antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

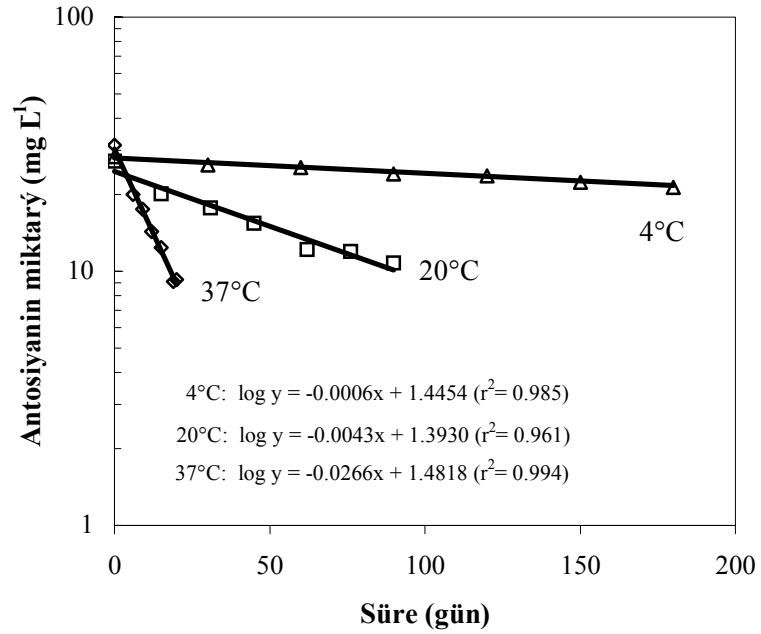
Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (gün ⁻¹)	$t_{1/2}$ (hafta)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Şeftali nektarı			
4	1.152 (0.966)*	86.0	
20	9.212 (0.980)	10.8	82.0 (0.998)
37	50.896 (0.985)	2.0	
Kayısı nektarı			
4	1.382 (0.985)	71.7	
20	9.903 (0.961)	10.0	82.0 (0.999)
37	61.260 (0.994)	1.6	
Ananas nektarı			
4	1.842 (0.975)	53.8	
20	10.594 (0.958)	9.4	86.7 (0.992)
37	102.023 (0.996)	1.0	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

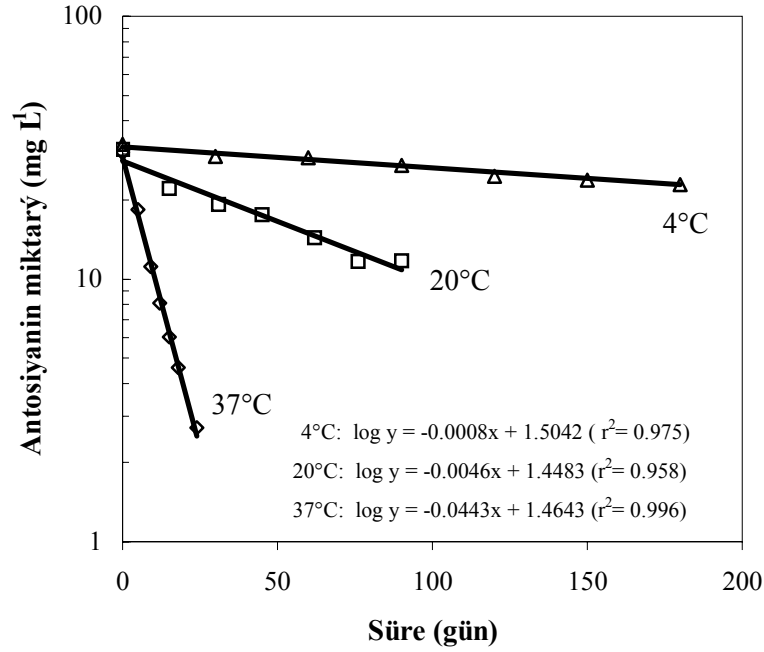
Diğer taraftan, farklı sıcaklıklarda depolanan antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında, siyah havuç antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri, şeftali ve kayısı nektarında yaklaşık aynı düzeyde (82 kJ mol⁻¹) hesaplanmıştır. Bu durum sıcaklık derecesindeki değişimin bu iki farklı ortamda reaksiyon hızına yaklaşık aynı düzeyde etki ettiğini göstermektedir. Ananas nektarında ise E_a değeri biraz daha yüksek (86.7 kJ mol⁻¹) düzeyde bulunmuştur.



Şekil 4.33. Siyah havuç antosiyaninlerinin, şeftali nektarında farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.34. Siyah havuç antosiyaninlerinin, kayısı nektarında farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri



Şekil 4.35. Siyah havuç antosiyaninlerinin, ananas nektarında farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri

4.2.2.2.3. Antosiyanin içeren doğal meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi

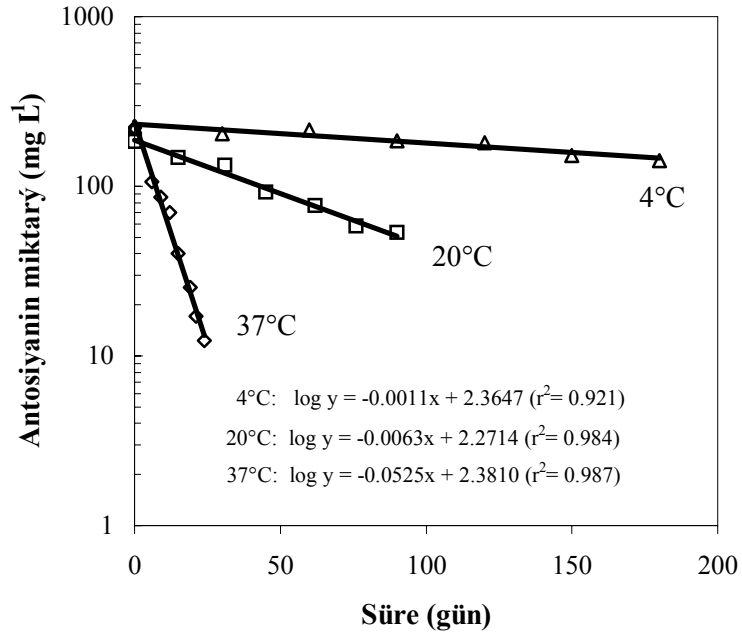
Farklı sıcaklıklarda depolanan nar suyu ve vişne nektarında, siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler çizelge 4.20’ de verilmiştir. Çizelgede verilen kinetik değerlere göre, siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi vişne nektarında nar suyuna kıyasla daha yüksektir. Ancak bu durum siyah havuç antosiyaninlerinden çok, nar suyu ve vişne nektarının kendi doğal antosiyaninlerinden kaynaklanmaktadır. Nitekim nar ve vişne suyunda kendi antosiyaninlerinin depolanma stabilitesini inceleyen Asafl ve Cemeroglu (2000), hız sabitlerini 5°, 20° ve 37°C’ lerde sırasıyla nar antosiyaninleri için 12.4, 35.2 ve 184 x 10⁻³ gün⁻¹, vişne antosiyaninleri için 3.6, 17.7 ve 94.4 x 10⁻³ gün⁻¹ olarak saptamışlardır. Diğer taraftan, bu değerler tarafımızdan bulunan sonuçlarla kıyaslandığında (çizelge 4.20), nar suyu ve vişne nektarına siyah havuç konsantresi eklenmesinin antosiyaninlerin stabilitesini arttırdığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.20. Farklı sıcaklıklarda depolanan, antosiyanin içeren meyve suyu ve nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

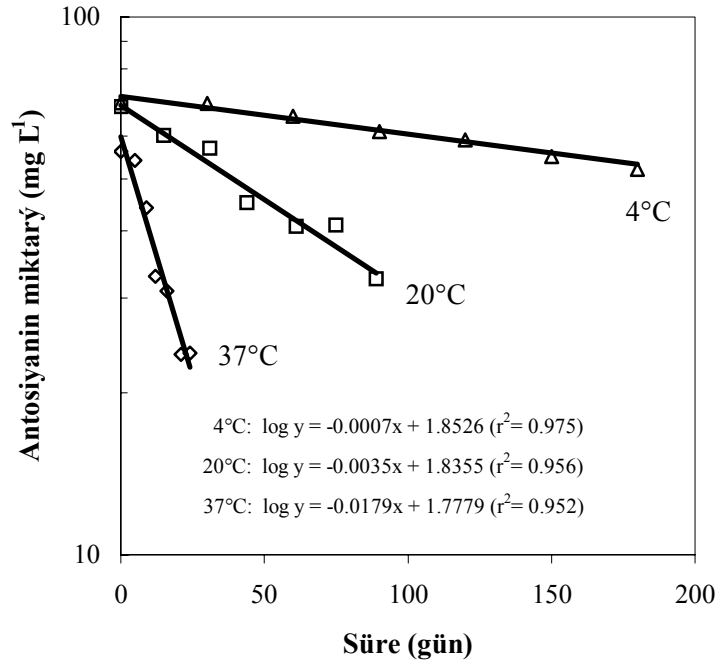
Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (gün ⁻¹)	$t_{1/2}$ (hafta)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Nar suyu			
4	2.533 (0.921)*	39.1	
20	14.509 (0.984)	6.8	83.5 (0.995)
37	120.908 (0.987)	0.8	
Vişne nektarı			
4	1.612 (0.975)	61.4	
20	8.061 (0.956)	12.3	70.1 (0.999)
37	41.224 (0.952)	2.4	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

Garzon ve Wrolstad (2002), çilek suyu ve konsantresini pelargonidin esaslı antosiyaninlerce (pelargonidin 3-glikozit, pelargonidin 3-soporozyd ve pelargonidin 3-soporozyd 5-glikozit) zenginleştirmenin, 25°C' de depolama boyunca antosiyaninlerin stabilitesini arttırdığını saptamışlardır. Nitekim pelargonidin türevleri ile zenginleştirilen örneklerde antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerleri, çilek suyunda 8 günden 12 güne, çilek suyu konsantresinde ise 3.5 günden 5 güne yükselmiştir. Skrede *et al.* (1992) ise, çilek antosiyaninleri ile zenginleştirilen çilek şuruplarında antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerlerinin 27 günden 66 güne çıkmış olduğunu saptamışlardır.



Şekil 4.36. Siyah havuç antosiyeninlerinin, nar suyunda farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri

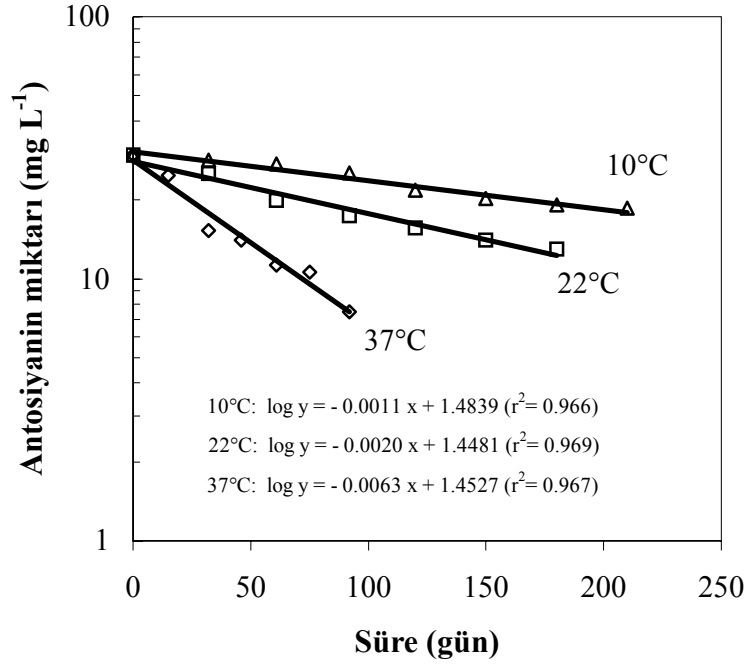


Şekil 4.37. Siyah havuç antosiyeninlerinin, vişne nektarında farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri

4.2.2.3 Siyah havuç antosiyaninlerinin ilek marmelatlarında depolanma stabilitesi

Ülkemizde, Karadeniz Ereğlisi' nde yetiştirilen yoğun aromalı, ancak açık renkli ileklerden üretilen reçel ve marmelatların rengi, antosiyanin pigmentlerinin parçalanması sonucunda kısa sürede açılarak, ürünlerin ticari değeri kaybolmaktadır. Siyah havuç antosiyaninleri, ilek marmelatlarının renklendirilmesi için tarafımızdan iyi bir alternatif olarak düşünüldüğünden, marmelat üretiminde ve de depolanmasında siyah havuç antosiyaninlerinin depolanma stabilitesi de incelenmiştir. Bu amaçla, yukarıda değinildiği gibi özellikle açık renkli fakat yoğun aromalı bir çeşit olan Osmanlı ileği ile, daha koyu renkli fakat zayıf aromalı, aynı yöreden sağlanan karışık bir ilek çeşidi kullanılmıştır.

Şekil 4.38 ve 4.39' da görüldüğü gibi, siyah havuç konsantresi eklenmiş ilek marmelatlarının 10°, 22° ve 37°C' de depolanma süresi boyunca siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonu birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir. ilek marmelatlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler çizelge 4.21' de verilmiştir. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi, depolama sıcaklığı; diğer deney sonuçlarında görüldüğü gibi antosiyaninlerin degradasyonu üzerine son derece etkili bir faktördür. Nitekim 37°C' de depolanan marmelatlarda kısa sürede çok hızlı bir antosiyanin kaybı meydana gelirken, 10°C' de depolanan örneklerde antosiyaninlerin degradasyonu oldukça yavaş gerçekleşmiştir. Örneğin 10°C' de depolanan, Osmanlı çeşidinden hazırlanan ilek marmelatında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin hız sabiti $2.533 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$ iken, depolama sıcaklığı 37°C' ye yükseldiğinde bu değer $14.509 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$ düzeyine çıkmıştır. Karışık çeşit ileklerden hazırlanan ilek marmelatlarında da sıcaklığın aynı yönde etkili olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, farklı sıcaklıklarda depolanan ilek reçellerinde antosiyaninlerin degradasyonunu inceleyen Garcia-Viguera *et al.* (1999), 37°C' de depolama boyunca örneklerin antosiyanin içeriğinde çok hızlı bir azalma olduğunu, 20°C' de ise antosiyaninlerin degradasyonunun çok daha yavaş gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Nitekim, ilek reçellerinde 20°C' de 5 aylık depolama sonunda toplam antosiyanin içeriğinde % 93.3–96.3'lük bir kayıp olduğu, buna karşın 37°C' de yalnızca 33 günlük depolama sonunda antosiyanin içeriğinde % 91.4–95.5' lik bir kayıp olduğu saptanmıştır.



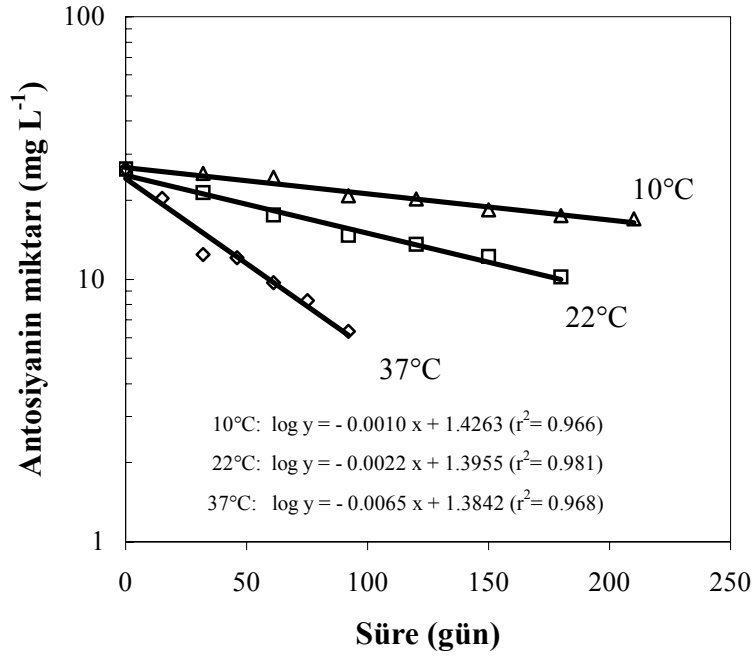
Şekil 4.38. Siyah havuç antosiyaninlerinin, Osmanlı çileğinden hazırlanan marmelatlarda, farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri

Çizelge 4.21. Farklı sıcaklıklarda depolanan, çilek marmelatlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (gün ⁻¹)	$t_{1/2}$ (hafta)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Osmanlı çeşidi			
10	2.533 (0.966)*	39.1	47.4 (0.980)
22	4.606 (0.969)	21.5	
37	14.509 (0.967)	6.8	
Karışık çeşit			
10	2.303 (0.966)	42.9	50.7 (0.997)
22	5.067 (0.981)	19.5	
37	14.969 (0.968)	6.6	

*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

İncelenen tüm depolama sıcaklıklarında, Osmanlı çeşidi ve karışık çeşit çileklerden hazırlanan marmelatlarda siyah havuç antosiyaninlerinin stabilitelerinin yaklaşık aynı düzeyde olduğu saptanmıştır (çizelge 4.21). Garcia-Viguera *et al.* (1999) da, 3 farklı çilek çeşidinden (Chandler, Tudla ve Oso Grande) hazırlanan çilek reçellerinin, 20°, 30° ve 37°C’ lerde depolanması boyunca çeşitler arasında antosiyaninlerin degradasyon kinetikleri bakımından bir fark saptamamışlardır.



Şekil 4.39. Siyah havuç antosiyaninlerinin, karışık çilek çeşidinden hazırlanan marmelatlarda, farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu kayıp düzeyleri

Diğer yandan, kontrol örneklerinde çileğin kendi doğal antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler çizelge 4.22’ de verilmiştir. Ancak, 37°C’ de depolanan örneklerde antosiyaninlerin degradasyonu o kadar hızlı gerçekleşmiştir ki, çilek antosiyaninlerinin bu sıcaklıkta degradasyonuna ilişkin kinetik değerler hesaplanamamıştır. Ayrıca, aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için iki farklı sıcaklık derecesinde elde edilen veriler yeterli olmadığından, kontrol örneklerinde antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjisi de hesaplanamamıştır.

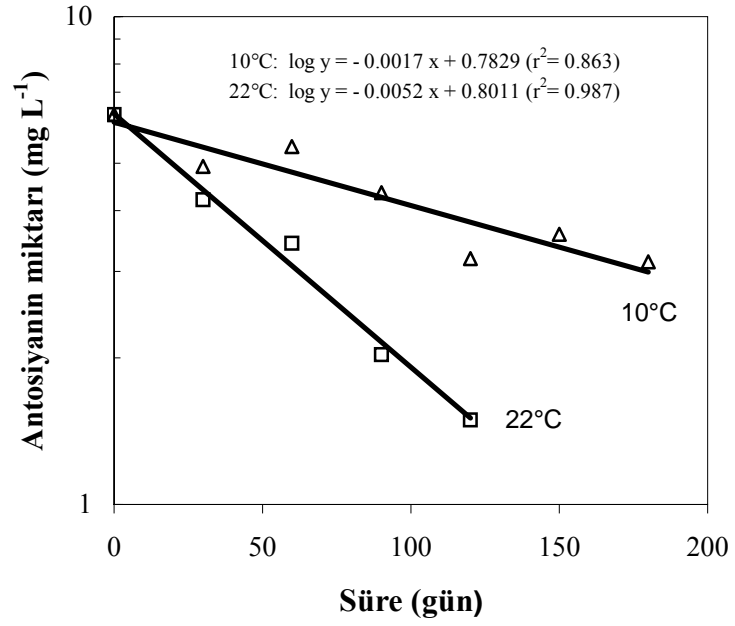
Çizelge 4.22. Farklı sıcaklıklarda depolanan kontrol örneklerinde çilek antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	$-k \times 10^3$ (gün ⁻¹)	$t_{1/2}$ (hafta)
Osmanlı çeşidi		
10	3.915 (0.863)*	25.3
22	11.976 (0.987)	8.3
Karışık çeşit		
10	3.224 (0.995)	30.7
22	7.830 (0.988)	12.6

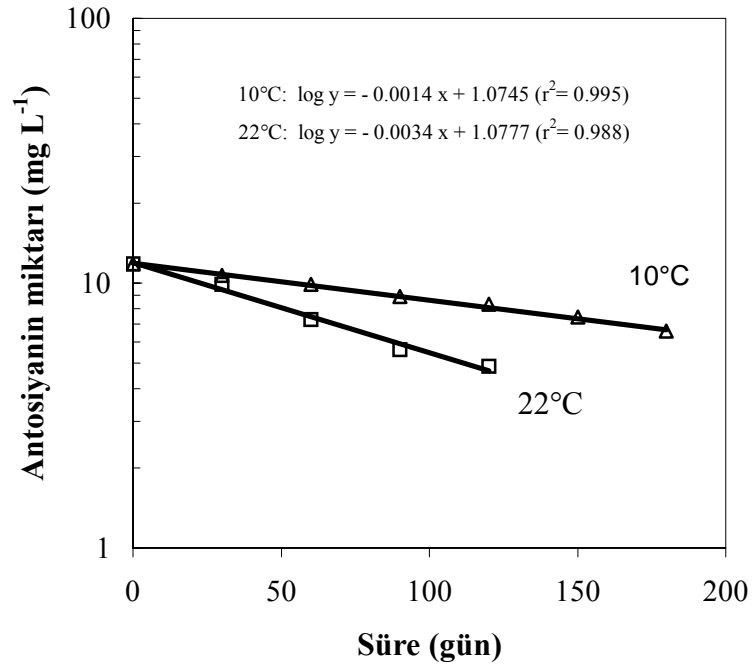
*Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

Kontrol örneklerinin 10° ve 22°C’ de depolanması boyunca antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerleri sırasıyla 25.3–30.7 ve 8.3–12.6 hafta olarak saptanmıştır (çizelge 4.22). Bu değerler, siyah havuç konsantresi eklenmiş marmelatlar da antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerleri (çizelge 4.21) ile kıyaslandığında, siyah havuç konsantresi eklenmesinin ürün rengini ne kadar uzun süre koruyabildiği açıkça görülmektedir. Bunun anlamı ise, siyah havuç antosiyaninlerinin çilek antosiyaninlerine göre daha stabil olduğudur.

Genel olarak bir değerlendirme yapmak gerekirse, siyah havuç antosiyaninlerinin 37°C’ de degradasyonuna ilişkin hız sabitleri kendi doğal ortamında yani 30, 45 ve 64 °Briks derecesindeki havuç konsantrelerinde $22.109\text{--}24.872 \times 10^{-3}$ gün⁻¹, incelenen meyve sularında $43.527\text{--}71.623 \times 10^{-3}$ gün⁻¹, meyve nektarlarında $50.896\text{--}102.023 \times 10^{-3}$ gün⁻¹ ve çilek marmelatlarında $14.509\text{--}14.969 \times 10^{-3}$ gün⁻¹ olarak saptanmıştır. Bu sonuçlara göre, siyah havuç antosiyaninlerinin çilek marmelatlarında depolanma sürecinde, kendi doğal ortamı ve meyve suları ile nektarlarında olduğundan genellikle daha stabil bulunduğu ifade edilebilir.



Şekil 4.40. Osmanlı çileğinden hazırlanan kontrol örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri



Şekil 4.41. Karışık çilek çeşidinden hazırlanan kontrol örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antosiyaninlerin kayıp düzeyleri

Siyah havuç antosiyaninlerinin ilek marmelatlarındaki stabilitesi, depolama suresince antosiyanin kaybının izlenmesiyle belirlendiği gibi, periyodik olarak alınan marmelat örneklerinde renk ölçümleri de yapılmıştır. Bu renk ölçüm değerleri, insan gözünün algıladığı renk kavramıyla paralellik gösteren değerlerdir. Renk ölçümlerine ilişkin sonuçlar izelge 4.23' de verilmiştir. Bu değerlere göre, her üç sıcaklıkta depolanma sonunda da ilek marmelatlarının renklerindeki kırmızının payı azalmıŐ (a* değeri düşmüş), buna karşın sarının payı yükselmiştir (b* değeri artmıştır). Nitekim siyah havuç konsantresi eklenmiş Osmanlı ve karışık çeşitten hazırlanan ilek marmelatlarının a* değerleri 37°C' de 5 aylık depolama sonunda sırasıyla % 51.1 ve % 56.4, 22°C' de 6 aylık depolama sonunda % 24.2 ve % 26.1 ve 10°C' de 7 aylık depolama sonunda ise % 3.6 ve % 4.0 oranında azalmaktadır. Buna karşın b* değerleri 37°C' de 5 aylık depolama sonunda sırasıyla % 46.2 ve % 36.5, 22°C' de 6 aylık depolama sonunda % 19.9 ve % 22.2 ve 10°C' de 7 aylık depolama sonunda ise % 1.2 ve % 10.1 oranında artmaktadır (izelge 4.23).

Farklı sıcaklıklarda depolanma sonunda ilek marmelatlarının renk değerleri (a* ve b* değerleri), başlangıç değerlerine göre önemli düzeyde deĐiŐmekle birlikte, elde edilen verilerin herhangi bir modele uymaması nedeniyle bunlara ilişkin tepkime kinetiği belirlenememiŐtir. Diğer yandan, 37°C' de depolanan Osmanlı eŐidi ve karışık çeşit ileklerden hazırlanan marmelatlarda a* değerindeki azalma, antosiyanin konsantrasyonundaki azalma ile yüksel korelasyon ($r = 0.876$ ve $r = 0.921$) göstermiştir. Tristimulus reflektans kolorimetreleri ile yapılan renk ölçüm değerleri ile gıdalardaki başta renk bozulmaları olmak üzere birçok kalite kriteri arasında iliŐki olduğu bilinen bir gerçektir (Little 1976). Yapılan birçok araştırmada, L*a*b renk ölçüm değerleri ile o gıdadaki pigment konsantrasyonları arasında iliŐki gösterilmiştir. Nitekim, siyah frenküzümü Şuruplarında renk stabilitesini inceleyen Skrede (1985), 20°C' de depolanma boyunca örneklerin antosiyanin içeriği ile, Hunter a* değerlerindeki azalmanın birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiğini saptamıştır. Araştırmada Hunter a* değerlerindeki azalmaya ilişkin $t_{1/2}$ değerlerinin antosiyaninlerinin degradasyonuna ilişkin $t_{1/2}$ değerlerinden çok daha yüksel olduğu belirlenmiştir. Ahududu zerine yapılan bir çalışmada da, antosiyanin miktarı ile CIE h* ($r = 0.72$) ve a*/b* ($r = 0.73$) değerleri arasında korelasyon bulunmuştur (Moore 1997).

Çilek marmelatlarının L* (aydınlık değeri) değerlerinde ise depolanma süresince belirgin bir değişim saptanmamıştır. Benzer şekilde, Garzon ve Wrolstad (2002) çilek suyu ve konsantrelerinin 25°C’ de depolanması boyunca Hunter L* değerinde önemli bir değişim olmadığını belirlemişlerdir. Diğer yandan pek çok araştırmacı Hunter L* değerinin çeşitli meyve ve meyve ürünlerinde esmerleşme indeksi olarak kullanıldığını göstermişlerdir. Nitekim L* değerinde azalma, kırmızı biberlerde (Ramakrishnan ve Francis 1973), çekirdeksiz kuru üzümde (Aguilera *et al.* 1987), ananas konsantrelerinde (Fontana *et al.* 1993), greyfrut suyunda (Lee ve Nagy 1988) ve elma, şeftali ve erik pulpu konsantrelerinde (Lozano ve Ibarz 1997) esmer renkli pigment konsantrasyonundaki artışla yüksek korelasyon göstermiştir.

Kontrol örneklerinde de depolama boyunca a* değerleri azalmakta, buna karşın b* değerleri artmaktadır (çizelge 4.24). Ancak, kontrol örneklerinin a* değerlerindeki azalma oranının, siyah havuç konsantresi eklenmiş örneklerden çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Nitekim siyah havuç konsantresi eklenmiş Osmanlı çeşidinden hazırlanan çilek marmelatının a* değeri 37°C’ de 5 aylık depolama sonunda % 51.1 oranında azalırken, kontrol örneğinde aynı sıcaklıkta yalnızca 2 aylık depolama sonucunda % 60.2’ lik bir azalma meydana gelmiştir. Diğer yandan, Osmanlı çeşidinden hazırlanan kontrol örneklerinin a* değerlerindeki azalma oranı, karışık çeşitten hazırlanan örneklere göre çok daha fazladır. Örneğin 37°C’ de depolanan Osmanlı çeşidinden hazırlanan kontrol örneğinin a* değeri 60 gün sonunda % 60.2 oranında azalırken, karışık çeşitten hazırlanan örneğin a* değerinde aynı süre sonunda % 33.4 oranında azalma gerçekleşmiştir. Bu durumun her iki çilek çeşidindeki antosiyanin kompozisyonunun farklılığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.23. Farklı sıcaklıklarda depolanan, siyah havuç suyu konsantresi eklenmiş çilek marmelatlarında renk değişimi

Süre (gün)	37°C			22°C			10°C		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Osmanlı çeşidi									
0	20.03	5,01	1.71	20.03	5.01	1.71	20.03	5.01	1.71
15	20.47	4,78	2.16	—	—	—	—	—	—
30	19.98	4,14	1.94	19.66	5.38	1.59	19.68	5.86	1.67
45	20.20	4,28	2.02	—	—	—	—	—	—
60	20.41	4,41	2.57	20.13	5.31	2.01	20.14	5.65	1.81
75	20.26	4,14	2.29	—	—	—	—	—	—
90	20.22	3,38	2.48	20.49	5.22	2.32	20.79	6.18	2.62
120	19.68	2,56	2.30	20.13	4.93	2.00	20.18	5.80	1.97
150	19.94	2,45	2.50	20.12	4.67	2.00	20.96	5.72	2.64
180	—	—	—	20.29	3.80	2.05	20.12	5.35	1.76
210	—	—	—	—	—	—	20.13	4.83	1.73
% Değişim	-0.5	-51.1	+46.2	+1.3	-24.2	+19.9	+0.5	-3.6	+1.2
Karışık çeşit									
0	19.68	5.02	1.89	19.68	5.02	1.89	19.68	5.02	1.89
15	19.64	3.79	1.74	—	—	—	—	—	—
30	19.77	3.54	2.22	20.18	4.69	2.24	19.86	4.73	1.94
45	20.41	3.81	2.86	—	—	—	—	—	—
60	19.95	3.55	2.34	20.17	4.50	2.29	19.64	4.25	1.88
75	19.79	3.10	2.05	—	—	—	—	—	—
90	19.94	2.86	2.32	19.90	4.44	2.12	20.23	5.31	2.36
120	19.79	2.42	2.45	20.03	4.17	2.31	20.46	4.76	2.46
150	19.67	2.19	2.58	19.81	3.88	2.12	20.21	4.49	2.21
180	—	—	—	19.97	3.71	2.31	19.77	3.95	1.77
210	—	—	—	—	—	—	19.95	4.82	2.08
% Değişim	-0.1	-56.4	+36.5	+1.5	-26.1	+22.2	+1.4	-4.0	+10.1

Çizelge 4.24. Farklı sıcaklıklarda depolanan kontrol örneklerinde renk değişimi

Süre (gün)	37°C			22°C			10°C		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Osmanlı çeşidi									
0	23.38	4.25	3.32	23.38	4.25	3.32	23.38	4.25	3.32
15	23.51	3.10	4.06	—	—	—	—	—	—
30	22.58	2.06	3.72	23.47	3.45	3.74	23.81	4.13	4.04
45	21.69	1.87	3.41	—	—	—	—	—	—
60	21.39	1.69	3.47	22.49	2.43	3.03	23.39	3.93	3.51
90	—	—	—	23.49	2.87	4.16	23.06	3.32	3.23
120	—	—	—	23.09	2.49	4.22	22.55	3.08	3.31
150	—	—	—	—	—	—	22.69	2.77	2.96
180	—	—	—	—	—	—	23.39	2.55	3.93
% Değişim	-8.5	-60.2	+4.5	-1.2	-41.4	+27.1	+0.04	-40.0	+18.4
Karışık çeşit									
0	21.40	4.22	2.85	21.40	4.22	2.85	21.40	4.22	2.85
15	21.50	3.54	3.40	—	—	—	—	—	—
30	21.52	2.91	3.67	21.57	4.28	3.20	21.41	4.39	2.96
45	21.26	2.58	3.64	—	—	—	—	—	—
60	21.93	2.81	4.27	21.51	3.71	3.35	21.75	4.61	3.32
90	—	—	—	21.65	3.97	3.57	21.73	4.53	3.38
120	—	—	—	21.59	3.28	3.70	21.65	3.99	3.32
150	—	—	—	—	—	—	21.23	3.41	2.91
180	—	—	—	—	—	—	21.88	3.72	3.35
% Değişim	+2.5	-33.4	+49.8	+0.9	-22.3	+29.8	+2.2	-11.8	+34.0

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Araştırmada ulaşılmış bulunan başlıca sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetle sunulmuştur.

1. Siyah havuç suyu, sitrik asit eklenerek pH 4.3' e ayarlandıktan sonra, depektinize edilerek yeterli berraklıkta havuç suyu elde edilmiştir. Ancak, depektinize edilmiş havuç suyunun jelatin ve kizelsol kullanılarak daha ileri düzeyde durultulabileceği belirlenmiştir. Ancak, durultma işleminin daha ayrıntılı bir şekilde araştırılması ve özellikle sonradan bulanma gibi sorunların incelenmesi yararlı ve gerekli görülmektedir.

2. Siyah havuç antosiyaninlerinin, hem kendi doğal ortamında (havuç suyu ve farklı briks derecelerindeki konsantrelerde) hem de farklı ortamlarda (meyve suları, nektarlar ve çilek marmelatında) degradasyonunun beklendiği gibi ve literatürdeki verilere uygun olarak birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır.

3. Beklenildiği gibi, ısıtma ve depolamada uygulanan sıcaklık yükseldikçe antosiyaninlerin degradasyon hızlarının arttığı saptanmıştır. Yüksek sıcaklıkta ısıtmada briks derecesi arttıkça siyah havuç antosiyaninlerinin ısıl stabilitesinin azaldığı gözlenirken, depolama deneylerinde briks derecesi arttıkça stabilitenin arttığı saptanmıştır.

4. Siyah havuç suyu suyu ve konsantrelerinde, antosiyaninlerin ısıl degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjisinin briks derecesine bağlı olarak değiştiği ve briks derecesi arttıkça, sıcaklık artışının reaksiyon hızını daha fazla etkilediği saptanmıştır. Diğer yandan, depolanma deneylerinde 30 ve 45 °Briks konsantrelerde antosiyaninlerin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjilerinde çözünür kurumadde farklılığından kaynaklanan önemli bir değişiklik gözlenmezken, 64 °Briks konsantrede sıcaklık artışının reaksiyon hızını daha fazla etkilediği belirlenmiştir.

5. Farklı briks derecesindeki siyah havuç suyu konsantrelerinde, pH' nın 4.3' den 6.0' a yükselmesinin, siyah havuç antosiyaninlerin ısıl degradasyon hızını sadece sınırlı düzeyde hızlandırdığı saptanmıştır. Diğer yandan, incelenen tampon çözeltilerde, pH 2.5–4.0 aralığında siyah havuç antosiyaninlerinin stabilitesinde önemli bir farklılık

bulunmadığı, buna karşın pH derecesi yükseldikçe antosiyaninlerin stabilitesinin azaldığı anlaşılmaktadır.

6. Askorbik asitin siyah havuç antosiyaninlerinin parçalanması üzerine uygulanan deney koşullarında önemli bir etkisinin bulunmadığı saptanmıştır. Askorbik asitin, antosiyaninlerin parçalanması üzerine etkili olduğu birçok araştırmacı tarafından ortaya konmuşsa da, bu etkinin bazı faktörlerle farklı şekillerde gelişebildiği de birçok araştırmacı tarafından belirlenmiş bulunmaktadır.

7. Antosiyanin içermeyen meyve sularında, siyah havuç antosiyaninlerinin yüksek sıcaklıklara karşı elma ve üzüm suyunda, diğer meyve sularına kıyasla biraz daha stabil olduğu, buna karşın portakal suyunda en düşük stabiliteyi gösterdiği belirlenmiştir. Buna rağmen, siyah havuç antosiyaninlerinin portakal suyunda, kan portakalı antosiyaninlerine kıyasla yüksek sıcaklıklarda oldukça stabil olduğu saptanmıştır.

8. Antosiyanin içermeyen meyve sularında, siyah havuç antosiyaninlerinin 20°C' deki degradasyon hızları "portakal suyu > greyfruit suyu > limon suyu > elma suyu > üzüm suyu = mandarin suyu" şeklinde sıralanmıştır. Genel olarak bir değerlendirme yapmak gerekirse, siyah havuç antosiyaninleri incelenen tüm depolama sıcaklıklarında en düşük stabiliteyi portakal suyunda göstermiştir.

9. Antosiyanin içermeyen meyve nektarlarında ise, siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesine ilişkin kinetik değerlerin pek farklılık göstermediği belirlenmiştir. Benzer şekilde, depolama sıcaklıklarında da, şeftali ve kayısı nektarlarında siyah havuç antosiyaninlerinin degradasyonu açısından önemli bir fark belirlenmemiştir. Diğer yandan, ananas nektarında siyah havuç antosiyaninlerin biraz daha hızlı parçalandığı saptanmıştır.

10. Yüksek sıcaklıklarda siyah havuç antosiyaninlerinin nar suyu antosiyaninlerine göre daha stabil olduğu ve nar suyuna siyah havuç suyu konsantresi eklenmesinin, antosiyaninlerin stabilitesini bir miktar arttırdığı gözlenmiştir. Diğer yandan, vişne ve siyah havuç antosiyaninlerinin ısı stabilitesi bakımından önemli bir fark saptanmamıştır. Kan portakalı suyuna siyah havuç konsantresi eklenmesinin ise, kan portakalı suyunun doğal antosiyaninlerinin hızla degradasyona uğraması sonucu oluşan

olumsuzluğu ortadan kaldırdığı belirlenmiştir. Depolama sıcaklıklarında ise, nar suyu ve vişne nektarına siyah havuç konsantresi eklenmesinin antosiyaninlerin depolanma stabilitesini arttırdığı saptanmıştır.

11. Siyah havuç antosiyaninlerinin, ilek antosiyaninlerine göre çok daha stabil olduğu saptanmıştır. ilek marmelatlarına siyah havuç konsantresi eklenmesinin, ürün renginin uzun süre korunmasını sağlamada oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan, incelenen tüm depolama sıcaklıklıklarında, Osmanlı eşidi ve karışık çeşit ileklerden hazırlanan marmelatlarda siyah havuç antosiyaninlerinin stabilitelerinin yaklaşık aynı düzeyde olduğu saptanmıştır.

12. Siyah havuç antosiyaninlerinin ilek marmelatlarında depolanma sürecinde, kendi doğal ortamı ve meyve suları ile nektarlarında olduğundan genellikle daha stabil bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır.

13. ilek marmelatlarının farklı sıcaklıklarda (10°, 22° ve 37°C) depolanma süresince, renklerdeki kırmızının payı azalmış (a* değerini düşmüş), buna karşın sarının payı yükselmiştir (b* değerini artmıştır). L* (aydınlık değerini) değerlerinde ise depolanma süresince belirgin bir değişim saptanmamıştır. Ancak, kontrol örneklerinin a* değerindeki azalma oranının siyah havuç konsantresi eklenmiş örneklerden çok daha yüksek olduğu saptanmıştır.

14. 37°C' de depolanan Osmanlı eşidi ve karışık çeşit ileklerden hazırlanan marmelatlarda a* değerindeki azalma, antosiyanin konsantrasyonundaki azalma ile yüksek korelasyon ($r = 0.876$ ve $r = 0.921$) göstermiştir.

15. Sonuç olarak, sıcaklık ve pH değişikliklerine karşı oldukça stabil olan siyah havuç suyu ve özellikle konsantresinin, yoğun bir boya preparatı niteliğinde bulunduğu ve ekstraksiyon veya saflaştırma gibi başka işlemlere gereksinim görülmeden çeşitli meyve ürünlerinde doğrudan boya olarak kullanılmak üzere yüksek bir potansiyele sahip olduğu kanısına varılmış bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aguilera, J.M., Oppermann, K. and Sanchez, F. 1987. Kinetic of browning of Sultana grapes. *J. Food Sci.* 52; 990-993, 1025.
- Alasalvar, C., Grigor, J.M., Zhang, D., Quantick, P.C. and Shahidi, F. 2001. Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins and sensory quality of different colored carrot varieties. *J. Agric. Food Chem.* 49; 1410-1416.
- Alasalvar, C., Al-Farsi, M., Quantick, P.C., Shahidi, F. and Wiktorowicz, R. 2004. Effect of chill storage and modified atmosphere packaging (MAP) on antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, phenolics and sensory quality of ready-to-eat shredded orange and purple carrots. *Food Chem.* (Basımda)
- Anonymous. 1951. *Methods of Vitamin Assay*. The Association of Vitamin Chemists. Inc. Interscience Publishers. Inc. p:301 New York.
- Anonymous. 1970. *Official Methods of Analysis*. 11th edition., AOAC, Arlington, VA.
- Arabshahi, A. and Lund, D.B. 1985. Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. *J. Food Protect. Eng.* 7; 239-251.
- Asafı, N. 1995. Meyve sularında antosiyaninlerin degradasyonu üzerine araştırmalar. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi-Basılmamış).
- Asafı, N. ve Cemeroglu, B. 2000. Vişne ve nar suyu, ve konsantratlarında antosiyaninlerin degradasyonu. *Gıda* 25; 407-411.
- Askar, A. 1993. Natural colors for the food industry-an overview. *Fruit Processing*. 3; 400-403.
- Bassa, I.A. and Francis, F.J. 1987. Stability of anthocyanins from sweet potatoes in a model beverage. *J. Food Sci.* 52; 1753-1754.
- Baublis, A., Spomer, A. and Berber-Jimenez, M.D. 1994. Anthocyanin pigments: comparison of extract stability. *J. Food Sci.* 59; 1219-1221, 1233.
- Bayarri, S., Calvo, C., Costell, E. and Duran, L. 2001. Influence of color on perception of sweetness and fruit flavor of fruit drinks. *Food Sci. Technol. Int.* 7; 399-404.
- Bridle, P. and Timberlake, C.F. 1997. Anthocyanins as natural food colours—selected aspects. *Food Chem.* 58; 103-109.
- Brouillard, R. 1982. Chemical structure of anthocyanins. In *Anthocyanins as Food Colors*, P. Markakis (Ed.) p.1, Academic Press, New York.
- Cai, Y., Sun, M. and Corke, H. 1998. Colorant properties and stability of Amaranthus betacyanin pigments. *J. Agric. Food Chem.* 46; 4491-4495.
- Calvi, J.P. and Francis, F.J. 1978. Stability of Concord grape (*V. Labrusca*) anthocyanins in model systems. *J. Food Sci.* 43; 1448-1456.
- Cai, Y. and Corke, H. 1999. Amaranthus betacyanin pigments applied in model food systems. *J. Food Sci.* 64; 869-873.

- Calvi, J.P. and Francis, F.J. 1978. Stability of Concord grape (*V. Labrusca*) anthocyanins in model systems. *J. Food Sci.* 43; 1448-1456.
- Calvo, C. and Salvador, A. 2000. Comparative study of the colorants monascus and cochineal used in the preparation of gels made with various gelling agents. *Food Hydrocolloid.*16; 523-526.
- Cemeroğlu, B. 1977. Nar suyu üretim teknolojisi üzerinde araştırmalar. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları: 664. A.Ü.Basımevi-Ankara. 71 s.
- Cemeroğlu, B., Velioğlu, S. and Işık, S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. *J. Food Sci.* 59; 1216-1217.
- Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A. ve Özkan, M. 2001. *Meyve ve Sebzelerin Bileşimi Soğukta Depolanmaları*, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 24, Ankara. 328 s.
- Cevallos-Casals, B.A. and Cisneros-Zevallos, L. 2004. Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants. *Food Chem.* 86; 69-77.
- Chaovanalikit, A. and Wrolstad, R.E. 2004. Total anthocyanins and total phenolics of fresh and processed cherries and their antioxidant properties. *J. Food Sci.* 69; 67-72.
- Christensen, C.M. 1983. Effects of color on aroma, flavor and texture judgements of foods. *J. Food Sci.* 48; 787-790.
- Code of Federal Regulations. 2003. Listing of color additives exempt from certification. 21 CFR 73. Office of the Federal Register, U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- Culpepper, C.W. and Caldwell, J.S. 1927. The behavior of the anthocyanin pigments in canning. *J. Agri. Res.* 35; 107-132
- Daravingas, G. and Cain, R.F. 1968. Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model systems. *J. Food Sci.* 33; 138-142.
- Debicki-Pospisil, J., Lovric, T. and Trinajstić, N. 1983. Anthocyanin degradation in the presence of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *J. Food Sci.* 48; 411-416.
- Downham, A. and Collins, P. 2000. Colouring our foods in the last and next millennium. *Int. J. Food Sci. Technol.* 35; 5-22.
- DuBose, C.N., Cardello, A.V., and Maller, O. 1980. Effects of colorants and flavorants on identification, perceived flavor intensity and hedonic quality of fruit flavored beverages and cake. *J. Food Sci.* 45; 1393-1399.
- Dyrby, M., Westergaard, N. and Stapelfeldt, H. 2001. Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. *Food Chem.* 72; 431-437.
- Espin, J.C., Soler-Rivas, C., Wichers, H.J. and Garcia-Viguera, C. 2000. Anthocyanin-based natural colorants: a new source of antiradical activity for foodstuff. *J. Agric. Food Chem.* 48; 1588-1592.

- Favell, D.J. 1998. A comparison of the vitamin C content of fresh and frozen vegetables. *Food Chem.* 62; 59-64.
- Flora, L.F. 1976. Time-temperature influence on muscadine grape juice quality. *J. Food Sci.* 41; 1312-1315.
- Fontana, A.J., Howard, L., Criddle, R.S., Hansen, L.D. and Wilhelmson, E. 1993. Kinetics of deterioration of pineapple concentrate. *J. Food Sci.* 58; 1411-1417.
- Forni, E., Polesello, A. and Torreggiani, D. 1993. Changes in anthocyanins in cherries (*Prunus avium*) during osmodehydration, pasteurization and storage. *Food Chem.* 48; 295-299.
- Fossen, T., Cabrita, L. and Andersen, O.M. 1998. Colour and stability of pure anthocyanins influenced by pH including the alkaline region. *Food Chem.* 63; 435-440.
- Francis, F.J. 1985. Blueberries as a colorant ingredient in food products. *J. Food Sci.* 50; 754-756.
- Fuleki, T. and Francis, F.J. 1968. Quantative methods for anthocyanins 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. *J. Food Sci.* 33; 72-77.
- Gakh, E.G., Dougall, D.K. and Baker, D.C. 1998. Proton nuclear magnetic resonance studies of monoacylated anthocyanins from the wild carrot: Part 1. Inter- and intra-molecular interactions in solution. *Phytochem. Analysis.* 9; 28-34.
- Galvano, F., Fauci, L.L., Lazzarino, G., Fogliano, V., Ritieni, A., Ciappellano, S., Battistini, N.C., Tavazzi, B. and Galvano, G. 2004. Cyanidins: metabolism and biological properties. *J. Nutr. Biochem.* 15; 2-11.
- Garcia-Viguera, C., Zafrilla, P., Romero, F., Abellan, P., Artes, F. and Tomas-Barberan, F.A. 1999. Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. *J. Food Sci.* 64; 243-247.
- Garcia-Viguera, C. and Bridle, P. 1999. Influence of structure on colour stability of anthocyanins and flavylum salts with ascorbic acid. *Food Chem.* 64; 21-26.
- Garzon, G.A. and Wrolstad, R.E. 2002. Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *J. Food Sci.* 67; 1288-1299.
- Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. 1996. Radish anthocyanin extract as a natural red colorant for Maraschino cherries. *J. Food Sci.* 61; 688-694.
- Giusti, M.M., Rodriguez-Saona, L.E. and Wrolstad, R.E. 1999. Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non-acylated pelargonidin-based anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.* 47; 4631-4637.
- Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. 2003. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochem. Eng. J.* 14; 217-225.

- Glassgen, W.E., Wray, V., Strack, D., Metzger, J.W. and Seitz, H.U. 1992. Anthocyanins from cell suspension cultures of *Daucus carota*. *Phytochem.* 31; 1593-1601.
- Harborne, J.B., Mayer, A.M. and Bar-Nun, N. 1983. Identification of the major anthocyanin of carrot cells in tissue cultures as cyanidin 3-sinapoyxylosylglucosylgalactoside. *Z Naturforsch.* 38; 1055-1056.
- Henry, B.S. 1992. Natural food colours. In *Natural Food Colorants*, G.A.F. Hendry and J.D. Houghton (Eds.), Blackie and Son Ltd., pp: 39-78, New York.
- IFJU. Nr: 3 1968. Analysen. Internationale Fruchtsaft Union Juris Verlag, Zurich.
- Inami, O., Tamura, I., Kikuzaki, H. and Nakatani, N. 1996. Stability of anthocyanins of *Sambucus canadensis* and *Sambucus nigra*. *J. Agric. Food Chem.* 44; 3090-3096.
- Iversen, C.K. 1999. Black currant nectar: Effect of processing and storage on anthocyanin and ascorbic acid content. *J. Food Sci.* 64; 37-41.
- Johnson, J. and Clydesdale, F.M. 1982. Perceived sweetness and redness in colored sucrose solutions. *J. Food Sci.* 47; 747-752.
- Jontschewa, N. und Tantshev, ST. 1972. Kinetik des thermischen Abbaues von Pelargonidin 3-sophorozid. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 150(1); 31-34.
- Kalt, W., McDonald, J.E. and Donner, H. 2000. Anthocyanins, phenolics and antioxidant capacity of processed lowbush blueberry products. *J Food Sci.* 65; 390-393.
- Kammerer, D., Carle, R. and Schieber, A. 2003. Detection of peonidin and pelargonidin glycosides in black carrots (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17; 2407-2412.
- Kırca, A. 2001. Kan portakalı antosiyaninlerinin termal degradasyonu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. (Yüksek Lisans Tezi-Basılmamış).
- Kırca, A. and Cemeroglu, B. 2003. Thermal degradation of blood orange anthocyanins. *Food Chem.* 81; 583-587.
- Kirk, J., Dennison, D., Kokoczka, P. and Heldman, D. 1977. Degradation of ascorbic acid in a dehydrated food system. *J. Food Sci.* 42; 1274-1279.
- Kong, J-M., Chia, L-S., Goh, N-K., Chia, T-F. and Brouillard, R. 2003. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochem.* 64; 923-933.
- Krifi, B., Chouteau, F., Boudrant, J. and Metche, M. 2000. Degradation of anthocyanins from blood orange juices. *Int. J. Food Sci. Technol.* 35; 275-283.
- Labuza, T.P. 1984. Application of chemical kinetics to deterioration of foods. *J. Chem. Educ.* 61; 348-358.
- Labuza, T.P. and Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrients losses in foods. *Food Technol.* 36(10); 66-74.

- Laing, B.M., Schleuter, D.L. and Labuza, T.P. 1978. Degradation kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity. *J. Food Sci.* 43; 1440-1443.
- Lazcano, C.A., Yoo, K.S. and Pike, L.M. 2001. A method for measuring anthocyanins after removing carotenes in purple colored carrots. *Sci. Hortic.* 90; 312-324.
- Lee, H.S. and Nagy, S. 1988. Quality changes and nonenzymatic browning intermediates in grapefruit juice during storage. *J. Food Sci.* 53; 168-180.
- Little, A.C. 1976. Physical measurements as predictors of visual appearance. *Food Technol.* 30; 74-82.
- Lozano, J.E. and Ibarz, A. 1997. Colour changes in concentrated fruit pulp during heating of high temperatures. *J. Food Eng.* 31; 365-373.
- Maccarone, E., Maccarone, A. and Rapisarda, P. 1985. Stabilization of anthocyanins of blood orange fruit juice. *J. Food Sci.* 50; 901-904.
- Markakis, P., Livingstone, G.E. and Fellers, C.R. 1957. Quantative aspects of strawberry pigment degradation. *Food Res.* 22; 117-130.
- Marti, N., Perez-Vicente, A. and Garcia-Viguera, C. 2001. Influence of storage temperature and ascorbic acid addition on pomegranate juice. *J. Sci. Food Agric.* 82; 217-221.
- Mazza, G. and Brouillard, R. 1987. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chem.* 25; 207-225.
- Mazza, G. and Brouillard, R. 1990. The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueous solutions. *Phytochem.* 29(4); 1097-1102.
- Mazza, G. and Miniati, E. 1993. Anthocyanins in fruits, vegetables and grains. CRC Press Inc. p: 362, Boca Raton, Florida.
- Mishkin, M. and Saguy, I. 1982. Thermal stability of pomegranate juice. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 175; 410-412.
- Moore, P.P. 1997. Estimation of anthocyanin concentration from color meter measurements of red raspberry fruit. *HortSci.* 32; 135.
- Murai, K. and Wilkins, D. 1990. Natural red color derived from red cabbage. *Food Technol.* 44; 131.
- Nani, R., Di Cesare L.F., Rizzolo, A. and Picariello, M. 1993. New drinks based on clear juices- Part 2: Blends of apple juice and berry juices. *Fruit Processing.* 6; 219-222.
- Narayan, M.S. and Venkataraman, L.V. 2000. Characteriisation of anthocyanins derived from carrot (*Daucus carota*) cell culture. *Food Chem.* 70; 361-363.
- Newsome, R.L. 1986. Food Colors. *Food Technol.* 40; 49-56.
- Nielsen, S.S., Marcy, J.E. and Sadler, G.D. 1993. Chemistry of aseptically processed foods. In *Principles of Aseptic Processing and Packaging*, J.V. Chambers and P.E. Nelson (Eds.), 2nd ed., Food Processors Institute, 257 p., Washington, DC.

- Özkan, M., Yemenicioğlu, A., Çıtak, B. and Cemeroğlu, B. 2000. Effect of hydrogen peroxide on sour cherry anthocyanins. *J. Food Quality*. 23; 421-428.
- Palamidis, N. and Markakis, P. 1975. Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. *J. Food Sci.* 40; 1047-1049.
- Plocharski, W. and Zbroszczyk, J. 1992. Aronia fruit (*Aronia melanocarpa, elliot*) as a natural source for anthocyanin colorants. *Fruit Processing*. 2; 85-89.
- Poei-Langston, M.S. and Wrolstad, R.E. 1981. Color degradation in an ascorbic acid-anthocyanin- flavonol model system. *J. Food Sci.* 46; 1218-1222, 1326.
- Proteggente, A.R., Pannala, A.S., Paganga, G., Buren, L.V., Wagner, E., Wiseman, S. Van de Put, F., Dacombe, C. and Rice-Evans, C. 2002. The antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. *Free Radicals Res.* 36; 217-233.
- Ramakrishnan, T.V. and Francis, F.J. 1973. Color and carotenoid changes in heated paprika. *J. Food Sci.* 38; 25-28.
- Rao, P.G.P., Satyanarayana, A. and Rao, D.G. 2002. Effect of storage on the stability of water soluble annatto dye formulation in a simulated orange-RTS beverage model system. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* 35; 617-621.
- Raynal, J. and Moutounet, M. 1989. Intervention of phenolic compounds in plum technology. 2. Mechanisms of anthocyanin degradation. *J. Agric. Food Chem.* 37;1051-1053.
- Ribeiro, H.S., Ax, K. and Schubert, H. 2003. Stability of lycopene emulsions in food systems. *J. Food Sci.* 68; 2730-2734.
- Rodriguez-Saona, L.E., Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. 1999. Color and pigment stability of red radish and red-fleshed potato anthocyanins in juice model systems. *J. Food Sci.* 64; 451-456.
- Roth, H.A., Radle, L.J., Gifford, S.R. and Clydesdale, F.M. 1988. Psychophysical relationships between perceived sweetness and color in lemon- and lime-flavored drinks. *J. Food Sci.* 53; 1116-1119, 1162.
- Shi, Z., Lin, M. and Francis, F.J. 1992a. Stability of anthocyanins from *Tradescantia pallida*. *J. Food Sci.* 57; 758-760, 770.
- Shi, Z., Francis, F.J. and Daun, H. 1992b. Quantitative comparison of the stability of anthocyanins from *Brassica oleracea* and *Tradescantia pallida* in non-sugar drink model and protein model systems. *J. Food Sci.* 57; 768-770.
- Shrikhande, A.J. and Francis, F.J. 1974. Effect of flavonols on ascorbic acid and anthocyanin stability in model systems. *J. Food Sci.* 39; 904-906.
- Singh, R.P., Heldman, D.R. and Kirk, J.R. 1976. Kinetics of quality degradation: ascorbic acid oxidation in infant formula during storage. *J. Food Sci.* 41; 304-308.
- Skrede, G. 1985. Color quality of blackcurrant syrups during storage evaluated by Hunter L',a',b' values. *J. Food Sci.* 50; 514-517, 525.

- Skrede, G., Wrolstad, R.E., Lea, P. and Enersen, G. 1992. Color stability of strawberry and blackcurrant syrups. *J. Food Sci.* 57; 172-177.
- Sondheimer, E. and Kertesz, Z.I. 1952. The kinetics of the oxidation of strawberry anthocyanin by hydrogen peroxide. *Food Res.* 17; 288-298.
- Sondheimer, E. and Kertesz, Z.I. 1953. Participation of ascorbic acid in the destruction of anthocyanin in strawberry juice and model systems. *Food Res.* 18; 475-479.
- Spayd, S.E., Nagel, C.W., Hayrynen, L.D. and Drake, S.R. 1984. Color stability of apple and pear juices blended with fruit juices containing anthocyanins. *J. Food Sci.* 49; 411-414.
- Starr, M.S. and Francis, F.J. 1968. Oxygen and ascorbic acid effect on the relative stability of four anthocyanin pigment in cranberry juice. *Food Technol.* 22(10); 1293-1295.
- Stillman, J.A. 1993. Color influences flavor identification in fruit-flavored beverages. *J. Food Sci.* 58; 810-812.
- Stintzing, F.C and Carle, R. 2004. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. *Trends Food Sci. Technol.* 15; 19-38.
- Stintzing, F.C., Stintzing, A.S., Carle, R., Frei, B. and Wrolstad, R.E. 2002. Color and antioxidant properties of cyanidin-based anthocyanin pigments. *J. Agric. Food Chem.* 50; 6172-6181.
- Tanchev, S.S. 1972. Kinetics of the thermal degradation of anthocyanins of the raspberry. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 150(1); 28-30.
- Tanchev, S.S. and Joncheva, N. 1973. Kinetics of the thermal degradation of cyanidin-3-rutinoside and peonidin-3-rutinoside. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 153; 37-41.
- Tsuda, T., Ohshima, K., Kawakishi, S. and Osawa, T. 1994. Antioxidative pigments isolated from the seeds of *phaseolus vulgaris* L. *J. Agric. Food Chem.* 42; 248-251.
- Wang, H., Cao, G. and Prior, R.L. 1997. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.* 45; 304-309.
- Withy, L.M., Nguyen, T.T., Wrolstad, R.E. and Heatherbell, D.A. 1993. Storage changes in anthocyanin content of red raspberry juice concentrate. *J. Food Sci.* 58; 190-192.
- Wrolstad, R.E. 1976. Color and pigment analyses in fruit products. Station Bulletin 624, Agric. Exp. Stn., Oregon State University, Corvallis.
- Zafrilla, P., Valero, A. and Garcia-Viguera, C. 1998. Stabilization of strawberry jam colour with natural colourants. *Food Sci. Technol. Int.* 4; 99-105.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Edirne’ de doğdu. 1995 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’ nden 1999 yılında mezun oldu. 2000 yılında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü’ nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2001 yılında, “Kan portakalı antosiyaninlerinin termal degradasyonu” konusunda hazırladığı tez ile yüksek lisans öğrenimini tamamladı ve aynı bölümde doktora öğrenimine başladı. Halen Prof. Dr. Bekir Cemeroğlu’ nun danışmanlığında doktora çalışmasını sürdürmektedir.