



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKEŞ BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BİBER SALÇASININ ENDÜSTRİYEL ÜRETİMİNDE
BİYOAKTİF BİLEŞENLER VE ANTİOKSİDAN KAPASİTE
ÜZERİNDEKİ DEĞİŞİMLERİN SAPTANMASI

ZOZAN FİDAN
YÜKSEK LİSANS

ADANA 2022



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKEŞ BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BİBER SALÇASININ ENDÜSTRİYEL ÜRETİMİNDE
BİYOAKTİF BİLEŞENLER VE ANTİOKSİDAN KAPASİTE
ÜZERİNDEKİ DEĞİŞİMLERİN SAPTANMASI

ZOZAN FİDAN
YÜKSEK LİSANS

DANIŞMAN
Prof. Dr. Haşim KELEBEK

ADANA 2022





Bu tezde yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik davranışa uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bu kuralların ve davranışların gerektirdiği şekilde bu çalışmaya özgün olmayan tüm bilgiler için atıf verdiğimi ve kaynak gösterdiğimi beyan ederim.

[İmza]

Zozan FİDAN

ÖZET

BİBER SALÇASININ ENDÜSTRİYEL ÜRETİMİNDE BİYOAKTİF BİLEŞENLER VE ANTİOKSİDAN KAPASİTE ÜZERİNDEKİ DEĞİŞİMLERİN SAPTANMASI

Zozan FİDAN

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

Şubat 2022, 100 sayfa

Bu çalışmada geleneksel biber salçasının teknolojik olarak üretim aşamaları ele alınmıştır. Bu amaçla, *Solanaceae* familyasının *Capsicum* cinsine ait, Hatay'ın Bohşin yöresinde yoğun olarak yetişmekte olan “kapyra” tipi kırmızıbiberin (*Capsicum annuum* L.) kırmızıbiber salçasına endüstriyel olarak işlenmesi sırasında biyoaktif özelliklerinde ve antioksidan kapasite üzerinde meydana gelen değişimleri araştırılmıştır. Çalışma kapsamında endüstriyel yöntemle üretilen salçanın, üretimi sırasında 4 farklı aşamadan (parçalama, ön ısıtma, evaporasyon sonrası, son ürün olmak üzere), örnekler alınarak bazı fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özellikler incelenmiştir. Kırmızıbiber salçasında toplam 21 adet fenolik bileşik tanımlanmış ve en baskın bileşiğin luteolin O-(apiosilmalonil)glukozit olduğu belirlenmiştir. Antioksidan kapasite DPPH ve ABTS olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Her iki yöntemde de işlem aşamalarına bağlı olarak toplam fenolik bileşik miktarındaki azalmaya benzer bir azalma saptanmıştır. Sakkaroz, glikoz ve fruktoz olmak üzere 3 adet şeker bileşiği belirlenmiş, parçalama aşamasında fruktozun ve sonraki aşamalarda ise glikozun baskın olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, kırmızıbiberin salçaya işlenmesi sırasında biyoaktif özelliklerde ve antioksidan aktivitede istatistiksel açıdan önemli ($p<0,05$) değişimler meydana gelmiştir. Fenolik bileşiklerdeki en önemli azalış evaporasyon aşamasında saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kırmızıbiber (*Capsicum annuum* L.), kırmızıbiber salçası, fenolik bileşikler, antioksidan kapasite, LC-DAD-ESI-MS/MS

ABSTRACT

DETECTION OF CHANGES ON BIOACTIVE COMPONENTS AND ANTIOXIDANT CAPACITY IN INDUSTRIAL PRODUCTION OF PEPPER PASTE

Zozan FİDAN

M.Sc., Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

February 2022, 100 pages

In this study, the stages of technological production of traditional pepper paste were investigated. For this purpose, the changes in the bioactive properties and antioxidant capacity of the “capia” type red pepper (*Capsicum annuum L.*) belonging to the *Capsicum* genus of the *Solanaceae* family, intensively grown in the Bohşin region of Hatay were investigated during the industrial processing of the red pepper paste. Within the scope of the study, some physical, chemical and bioactive properties were examined during the industrial production of pepper paste by taking samples from 4 different stages; (crushing, preheating, post evaporation and the final product). A total of 21 phenolic compounds were identified in red pepper paste and the most dominant compound was determined to be luteolin O-(apio malonyl)glucoside. DPPH and ABTS methods were used to determine the antioxidant capacity. In both methods, the decrease in antioxidant capacity was found similarly to the decrease in the total phenolic compounds. Three sugar compounds, namely sucrose, glucose and fructose were determined. Fructose was the dominant compound in the crushing stage and glucose in the subsequent stages. As a result, statistically significant ($p<0.05$) changes occurred in bioactive properties and antioxidant activity during the processing of red pepper into red pepper paste. The most significant decrease in phenolic compounds was detected during the evaporation phase.

Keywords: Red pepper (*Capsicum annuum L.*), red pepper paste, phenolic compounds, antioxidant capacity, LC-DAD-ESI-MS/MS

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin boyunca, gerek çalışma konumun belirlenmesinde gerekse çalışmamın sürdürülmesinde, danışmanlığımı üstlenerek değerli fikirleri ile bana yol gösteren, beni yönlendiren, manevi desteğini benden esirgemeyen bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Haşim KELEBEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez jürisinde yer alarak tezimi değerlendiren sayın Prof. Dr. Serkan SELLİ ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Kemal ŞEN hocalarıma bilgi ve görüşleri için teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Nurten CENGİZ, doktora öğrencileri Türkan UZLAŞIR, Özge AKSAY ve Hatice Kübra ŞAŞMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam için gerekli olan kırmızıbiberlerin teminini sağlayarak yardımlarını esirgemeyen Güteryüz Salça Fabrikası yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca her zaman yanımda olan, manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili Melahat KARAALP, Muhammed İbrahim ZAKİR, İlyas HASAN, Sunay BAYDUR ve Aysun ALTINYÜZÜK arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak her daim yanımda olup bana güç veren, maddi ve manevi yardımları ile bana destek olan kıymetli annem ve babam başta olmak üzere canım aileme minnetarlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLOLAR LİSTESİ	x
KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1.Kırmızı biberin bileşimi.....	3
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Kırmızıbiberde Bulunan Önemli Biyoaktif Bileşenler	8
2.1.1.Askorbik Asit.....	8
2.1.2.Fenolik Bileşikler	12
2.1.3. Karotenoidler	16
2.1.4. Kapsaisinoidler	29
2.1.5. Antioksidan Aktivite.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM	39
3.1. Materyal.....	39
3.1.1. Hammadde	39
3.2. Kimyasallar.....	40
3.3. Yöntem	40
3.3.1. Kırmızıbiber Salçasının Endüstriyel Üretimi	40
3.3.2. Örneklerin Genel Bileşim Analizleri	41
3.3.3. Renk Ölçümü	42
3.3.4. Suda Çözünür Kuru Madde (SÇKM) Miktarı	42
3.3.5. Kuru Madde Tayini	43
3.3.6. Tuz Tayini.....	43
3.3.7. Şeker Tayini.....	43
3.3.8. Organik Asit Tayini	44
3.3.9.Karotenoid analizi.....	44

3.3.10. Fenolik Bileşiklerin Analizi.....	45
3.3.11. HMF Miktarı.....	47
3.3.12. Toplam Fenolik Madde Analizi.....	48
3.3.13. Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi	49
3.4. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	52
4.1. İşlem Aşamalarının Fizikokimyasal Özellikler Üzerine Etkisi	52
4.1.1. pH ve Titrasyon Asitliğindeki Değişimler.....	52
4.1.2. Renk Parametrelerindeki Değişimler.....	56
4.1.3. Suda Çözünür Kuru Maddedeki Değişimler	59
4.1.4. Tuz İçeriğindeki Değişimler	60
4.1.5. HMF İçeriğindeki Değişimler	61
4.1.6. Şeker İçeriğindeki Değişimler	63
4.1.6. Toplam Karotenoid İçeriğindeki Değişimler.....	64
4.2. Salçaya İşleme Aşamalarındaki Toplam Fenolik Madde İçeriğindeki Değişimler	66
4.3. Antioksidan Aktivitedeki Değişimler	67
4.4. Organik Asitlerdeki Değişimler.....	69
4.5. Fenolik Bileşik Kompozisyonundaki Değişimler.....	71
5. SONUÇLAR	76
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	<i>C.annuum L.</i> 'nin meyvesi.	4
Şekil 2.1.	Askorbik asit ve dehidroaskorbik asitin kimyasal yapısı	8
Şekil 2.2.	Fenolik asitlerin(a) hidrosibenzoik asit; (b) hidrosisinamik asit yapıları.....	13
Şekil 2.3.	Flavonoidlerin sınıflandırılması ve yapıları.	14
Şekil 2.4.	Kapsantin(a) ve kabsorubinin(b) kimyasal yapısı	18
Şekil 2.5.	β -karoten(a), kriptoksantin(b) ve zeaksantin(c) kimyasal yapısı	19
Şekil 2.6.	β –karotenin A vitamini dönüşümü.	20
Şekil 2.7.	Kapsaisin ve dihidrokapsaisinin kimyasal yapısı	31
Şekil 3.1.	Kırmızıbiber	39
Şekil 3.2.	Kırmızıbiber salçası.....	39
Şekil 3.3.	Geleneksel olarak üretilen kırmızıbiber salçasının endüstriyel olarak üretiminde uygulanan işlem basamakları	41
Şekil 3.4.	Renk analizinde kullanılan cihaz.....	42
Şekil 3.5.	Briks analizinde kullanılan refraktometre cihazı.....	43
Şekil 3.6.	Karoten analizinde kullanılan örnekler	45
Şekil 3.7.	Analizlerde kullanılan spektrofotometre cihazı	45
Şekil 3.8.	Analizlerde kullanılan HPLC cihazı.....	49
Şekil 3.9.	HMF yöntemiyle elde edilen kalibrasyon eğrisi	50
Şekil 3.10.	Toplam fenolik madde analizinde ölçüm yapılan örnekler	50
Şekil 3.11.	Toplam fenolik madde yönteminde galik asit ile elde edilen kalibrasyon eğrisi.	51
Şekil 3.12.	DPPH yöntemlerinde ölçüm yapılan örnekler.....	51
Şekil 3.13.	DPPH yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	52
Şekil 3.14.	ABTS yönteminde ölçüm yapılan örnekler	52
Şekil 3.15.	ABTS yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	53

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. 100 g taze kırmızı biberin bileşimi	3
Tablo 1.2. 2015-2019 yılları arasında ülkemizdeki biber üretim miktarları (ton)	4
Tablo 2.1. Bazı meyve ve sebzelerin askorbik asit içeriği	10
Tablo 4.1. Türk Gıda Kodeksi 2020/19 tebliğine göre biber salçasında aranan ürünün özellikleri	52
Tablo 4.2. Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarının genel bileşimleri	54
Tablo 4.3. Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarının antioksidan kapasiteleri	68
Tablo 4.4. Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarının organik asit içeriği (g/kg)	69
Tablo 4.5. Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarının fenolik bileşimleri(mg/kg).....	73

KISALTMALAR

ABTS	: 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)
DAD	: Diyot Array Detektör
DPPH	: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
FRAP	: Ferrik iyon indirgeme antioksidan parametresi
G	: Gram
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC-DAD-ESI-MS/MS	: Triple Quadrupole kütle spektroskopili yüksek performanslı sıvı kromatografisi
RID	: Refraktif İndeks Detektörü (Kırma İndisi Detektörü)
Trolox	: (+/-) 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-kroman-2-karboksilik asit
TEAC	: Troloks Eşdeğerliği Antioksidan Kapasite Yöntemi
HMF	: 5-hidroksimetil furfural
TA	: Titrasyon asitliği
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
%	: Yüzde
SÇKM	: Suda Çözünür Kurumadde
° Bx	: Briks
°C	: Santigrat derece
Gallik asit	: 3,4,5-trihidroksi benzoik asit
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
IC ₅₀	: %50 İnhibisyon konsantrasyonu
TFM	: Toplam Fenolik Madde
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
µM	: Mikromolar
K.M	: Kuru Maddede
L*a*b	: Parlaklık, Kırmızı-Yeşil, Sarı-Mavi Renk Değerleri

1. GİRİŞ

Kapya biberi (*Capsicum annuum L. var kapyia*), *Solanacea* familyasının *Capsicum* cinsine ait bir sebze türüdür. Sahip olduğu ekonomik değerin yansıra içerdđđ A, C, E vitaminleri, mineral maddeler, polifenoller ve karoten yönünden zengin olması, taşıdđđ antioksidan özellikler sayesinde insan beslenmesine olumlu katkılar sağlamaktadır. Uzun kronik şekilli, etli, kırmızı ve tatlı bir yapıda olan kapyia biberler taze, kurutularak, salçalık ya da konserve olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sos, çorba, turşu ve pizzalarda renk ve aroma vermek amacıyla da kapyia biberler sıklıkla kullanılmaktadır. Kendilerine özgü renk, keskinlik, tat ve/veya aromaları nedeniyle beslenmede yaygın olarak kullanılmaktadır (Blanco-Rios ve ark., 2017;Karaağaç, 2009;Özdikmenli ve Zorba, 2015; Sharma ve ark., 2015).

Kırmızıbiber, içerdđđ askorbik asit, fenolik bileşikler ve karotenoidler gibi biyoaktif bileşenler bakımından zengin kaynaklardır. C ve E vitamini, fenolik bileşikler (özellikle flavanoidler) içeren kırmızı biber önemli doğal antioksidan kaynağıdır(Materska ve Perucka, 2005). Bunlar, A vitamini ve beta-karoten içeriđđ bakımından da oldukça zengindir (Tunde-Akintunde 2011). Kırmızıbiberin doğal antioksidan bileşiklerinin miktarına, antioksidan ve A vitamini aktivitesine mevsim, iklim, toprak özellikleri, güneşlenme durumu, hasat zamanı, olgunlaşma durumu, tür ve çeşit özelliđđ gibi birçok faktör etki etmektedir.Önemli bir antioksidan kaynağı olan kırmızıbiber, eski çağlardan beri gıdalara renk kazandırmak ya da onları daha çekici hale getirmek için kullanılmaktadır. Bu özellikler β-karoten, kapsantin, kapsorubin ve kriptoksantin gibi karotenoidlerden kaynaklanmaktadır (Sim ve Sil, 2008).

Üretilen kırmızıbiberlerin çoğu salçaya işlenmektedir. Salça üretim aşamalarında kullanılan teknolojiler veya sonrasındaki depolama süreci ürün bileşiminde önemli değışikliklere neden olmakta ve kaliteyi önemli ölçüde etkilemektedir. Biber salçasının endüstriyel üretimi yıkama, ayıklama, parçalama, ön ısıtma, evaporasyon, son ürün ve depolama aşamalarından oluşmaktadır. Bu uygulamalar mikroorganizmaları ve enzimleri inaktive etmekte, nem içeriđđini azaltmakta ve aynı zamanda da ürünü konsantre hale getirmektedir. Isıl işlem sırasında ürünün görüntüsü, bileşimi, besleyici değeri, askorbik asit ve şeker, fenolik bileşik miktarı, antioksidan kapasitesi, organik asit miktarı ve renk özelliklerinde önemli bazı değışimler meydana gelmektedir. Bu yüzden de salça üretim aşamalarında uygulanan gıda

işleme yöntemi sağlık üzerine etkili bileşiklerin ya da kalite parametrelerinin korunmasını gerekli kılmaktadır (Kadalk ve ark., 2001; Çapanoğlu ve ark. 2008).

Fenolik bileşikler sahip oldukları antioksidan özellikleri sayesinde oksidasyonun önlenmesinde ve biber salçasının biyoaktif özellikleri üzerinde önemli katkı sağlarlar. Biberlerin fenolik bileşik miktarları ve kompozisyonları hasat öncesi ve sonrası uygulanan işlemlere bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Biberlerde bulunan başlıca fenolik bileşiklerin vanilik, kafeik, ferulik, p-kumarik ve p-hidroksibenzoik asitler olduğu bildirilmiştir (Mudric ve ark., 2017). Kırmızıbiber karotenoidler açısından zengin olmakla birlikte olgun kırmızıbiber meyvelerinin rengi, farklı karotenoidlerin olgunlaşması ve birikmesiyle üretilmektedir (Xiao ve ark.,2017). Organik asitlerin azotlu bileşenlerle ve şekerlerle reaksiyona girerek esmerleşmeye neden oldukları bilinmektedir ve organik asit miktarı üretim yöntemlerine göre değişiklik gösterir. Biberlerdeki başlıca organik asitler sitrik, malik, süksinik asittir. Bunlara ek olarak asetik ve laktik asitler de düşük konsantrasyonlarda bildirilmiştir (Luning ve ark., 1995). Askorbik asit yapısal değişikliğe uğrayarak işleme ve depolama sırasında önemli kayba uğramaktadır. Biberlerin olgunlaşmasına bağlı olarak askorbik asit miktarında artış olmaktadır (Howard ve ark., 2000; Marin ve ark., 2004; Keçeli, 2008).Kırmızıbiber yüksek miktarda fruktoz ve glikoz, az miktarda ise sukroz içermektedir. Biberde bulunan şeker miktarındaki azalma ısıl işlem sebebi ile enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır (Bignardi ve ark., 2016).HMF, yüksek sıcaklıklarda Maillard reaksiyonu sırasında indirgen şekerler ve aminoasitler arasında enzimatik olmayan bir reaksiyon ile oluşmaktadır (Wang ve ark., 2011). Kırmızıbiber salçasına uygulanan ısıl işlem sırasında gerçekleşen Maillard reaksiyonu salçanın besin içeriği, rengi, dokusu ve lezzeti üzerinde etkili olmaktadır ve salça renginin kırmızıdan kahverengiye dönüşmesine Maillard reaksiyonu neden olmaktadır (Yuan ve ark., 2016).

Salçadaki önemli kalite kriterlerinden biri de renktir (Ordenez-Santos ve ark., 2008). Biberin salçaya işlenmesi sırasında uygulanan ısıl işlemler ve salçanın depolanması, ürünün rengini etkileyen pek çok farklı reaksiyona neden olmaktadır. Bunların içinde en önemlileri pigment karotenoid ve klorofil degradasyonu ve esmerleşme reaksiyonlarıdır (Apuhan, 2012). Renk; ısıtma işlem süresine bağlı olarak değişmektedir. Salçada kalitenin önemli bir göstergesi olan renk parametreleri üretim ve depolama süresindeki reaksiyonlara bağlı olarak önemli ölçüde

değişmektedir. L* değeri parlaklığın ve aynı zamanda enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının da bir göstergesidir. a* değeri kırmızı b* değeri ise sarıyı temsil etmektedir (Mahieddine ve ark., 2011). Biber salçasının rengi, tüketiciler üzerinde ürün kabulü için kritik bir parametre olarak kabul edilmektedir (Leon ve ark., 2006).

1.1.Kırmızıbiberin bileşimi

Biber, dünyanın farklı ülkelerinde açıkta veya örtü altında yetiştiriciliği yapılan, tüketici, üretici ve gıda işleme endüstrisi açısından pek çok öneme sahip olan bir kültür bitkisidir (Duman ve ark.,2002). Dünyanın sıcak ve ılıman iklimlerinde yetişmekte olan bu tek veya çok yıllık odunsu bitkiler, Solanaceae familyasının Capsicum cinsine aittir (Yalçın, 2008).

Tropik Amerika, biberin anavatanı olarak bilinmektedir. Kuzey ve Güney Amerika ülkelerinden olan Meksika, Şili ve Peru'da 2000 yılından beri biber üretimi gerçekleşmektedir. Amerika'nın keşfine kadar diğer kıtalarda bilinmeyen biber, yakıcı ufak biberler şeklinde Kristof Kolomb tarafından Avrupa'ya getirilerek popülerlik kazanmıştır. Biber İspanya'da 1493'te, İngiltere'de 1548'te, Orta Avrupa'da 1585'te tanınmaya başlamıştır. Portekizliler tarafından 17. yüzyılda Güneydoğu Asya'ya götürülen biber, 16. yüzyılda Osmanlı İmparatorluğu döneminde ilk defa İstanbul'a getirilmiş ve buradan diğer bölgelerimize yayılmıştır (Duman ve ark., 2002).

Taze kırmızıbiber yapısında başta askorbik asit olmak üzere bazı vitaminler, karotenoidler, yağ ve mineraller ile birlikte bazıaromatik bileşikler taşımakta ve bu bileşikler Tablo 1.1' de gösterilmektedir (Akgül,1993).

Tablo 1.1.100 g taze kırmızıbiberin bileşimi (Beis,1990)

İçerik	Miktar	İçerik	Miktar
Protein	2 g	Su	86.9 g
Yağ	0.8 g	Lif	1.7 g
Karbonhidrat	9.5 g	Demir	0.9 mg
β -karoten	4.77 mg	Fosfor	47 mg
Tiamin	0.09 mg	Kalsiyum	11 mg
Riboflavin	0.12 mg	Potasyum	3.74 mg
Niasin	0.4 mg	Askorbik asit	86 mg

Akgül'e (1993), göre kırmızıbiber içerdiği birçok kimyasal bileşik nedeniyle insan beslenmesi ve sağlığı bakımından önem taşımaktadır.



Şekil 1.1. *C.annuum L.*'nin meyvesi.

Taze veya işlenmiş halde renklendirici, salça, paprika (baharat) ve oleoresin olarak et ürünleri ve çorbalar olmak üzere, fırın ürünleri, baharat karışımları, çeşni, sos, şekerleme, alkolsüz içecek, dondurma, çiklet ve turşularda özellikle kırmızıbiberin (*Capsicum annuum L.* türü) olgun meyveleri kullanılmaktadır (Yalçın, 2008). Kuvvetli renge, acılığa, esansiyel ve besleyici birçok ögeye (provitamin A, vitamin C, E, B1, B2, B3)sahip olan biber, kozmetik ve farmakoloji endüstrisinde ve ayrıca kendine özgü aromatik yapısıyla da dünyada geniş bir kitleye yayılmıştır (Duman ve ark., 2004).

Ülke olarak dünyada 3.sırada yer almamıza karşın, işlenmiş biber ticaretinde ülkemiz %3 gibiçok az bir paya sahiptir. Son zamanlarda ise tarımda kullanılan alet ve ekipmanın artması, teknolojinin oldukça ilerlemesi, kırmızıbiber salçası tüketiminin daha da yaygın hale gelmesi ve de ihracata olan talebin de artmasına bağlı olarak ülkemizde salçalık biber üretimi artmaya başlamıştır (Duman ve ark., 2002).

Tablo 1.2. 2015-2019 yılları arasında ülkemizdeki biber üretim miktarları (ton) (TÜİK, 2021)

Yıllar	Salçalık Biber	Dolmalık Biber	Kırmızı Biber
2015	879.775	393.109	919.004
2016	957.003	418.435	967.466
2017	1.107.713	420.904	945.361
2018	1.128.060	397.175	930.349
2019	1.234.423	371.918	902.203

Türkiye İstatistik Kurumunun bitkisel üretim verilerine göre, ülkemizde üretilen yaş biber üretimi incelendiğinde üretim miktarlarının 2015 yılından 2019 yılına kadar 5 yıllık süre zarfında dolmalık biber üretimi %1,5, sivri biber üretimi %2,5 oranında artarken salçalık biber üretimi %35,9 oranında artarak bu artışın yaklaşık olarak 300.000 ton olduğu belirtilmiştir (Tablo 1.2).

Kırmızıbiber (*Capsicum annum*), karotenoidler, kapsaisinoidler, fenolikler (flavonoidler), C vitamini, E vitamini ve yağ asitleri gibi sağlığını geliştirici birçok özelliklere sahip olan çeşitli biyoaktif bileşikler içermektedir (Taiti ve ark., 2019). Biberler, dünya çapında önemli çeşnilerdir (Toontom ve ark. 2012). Bunlar C vitamini, A vitamini ve beta-karoten içeriği bakımından önemli kaynaklardır (Tunde-Akintunde 2011). Ayrıca antikanser, antimikrobiyal ve enerji metabolizmasını hızlandırma aktiviteleri bakımından birçok fonksiyonel, besleyici ve fizyolojik öneme sahiptirler (Cao ve ark. 2015).

Geçmişten günümüze kadar biberin sinir, mide ve salgı bezlerini uyardığı, idrar söktürme gibi birçok faydasının olduğu kanısına varılarak halk hekimliğinde kullanılmaktadır (Topak ve ark., 2008). Bunların yanında, sindirimi kolaylaştırdığı, romatizma, mafsalları ve diş ağrılarını azalttığı, krampları giderdiği, kolera ve gut hastalıkları gibi birçok hastalığa karşı pozitif etki ettiği, kanser riskini azalttığı, terlemeyi artırdığı, öksürük ve boğaz ağrılarını giderdiği ve sinir hastalıkları için de doğal yatıştırıcı olduğu söylenmektedir (Zimmer ve ark., 2012). Ayrıca lipid metabolizması (yağ absorpsiyonu, lipid ve kolesterol) üzerindeki etkisi, sindirimi hızlandırıcı etkisi, safra taşı, diyabetik nöropati ve inflamatuvar hastalıklar üzerinde de kırmızıbiberin faydalı etkiler taşıdığı belirtilmiştir (Sim ve Sil, 2008).

Kırmızıbiber Türkiye'nin ihraç ürünlerinden biridir ve çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Uzun yıllar biber, taze, kurutulmuş, pul, toz ve son yıllarda ise isota işlenerek tüketilmek ile kalmayıp kozmetik ve farmakoloji alanında da kullanılmaktadır (Duman ve ark., 2004). Taze biberlerise çoğunlukla biber salçası ya da közlenmiş biber üretiminde kullanılmaktadır (Kuşçu, 2002).

Salça üretiminde çözünür kuru madde içeriği yüksek ve tam olgunluğa erişmiş parlak kırmızıbiberler tercih edilmektedir (Koca ve Erdoğan, 2011). Salçanın endüstriyel üretiminde kırmızıbiberler ayıklanıp yıkanır ve parçalama işleminden önce ya da sonra ısıtılır (85-100 °C), ve daha sonra palperden geçirilerek pulp haline getirilir. Daha sonra ise pulp evaporatörlerde koyulaştırılır (Baysal ve ark., 1990). Salça üretiminde elde edilen ürünün daha basit şekilde tüketilebilir hale getirilmesi ve tüketim zamanına kadar uzun süre bozulmadan muhafaza edilmesi amaçlanmaktadır (Megep, 2011).

Biber salçası üretim tekniğinin geliştirilmesi için elde edilen salçanın kalitesi üzerine yapılmış bir çalışmada, salça üretiminde önerilen üretim safhalarında yeşil kısımların, tohum yuvasının ayıklanması, biberlerin palpere girmeden önce ön ısıtmaya maruz bırakılması, buharlaştırma

hızı yüksek evaporatör kullanımı gibi birçok uygulamaların yüksek konsantrasyona sahip ürünlerde daha iyi sonuç verdiği fakat pH yönünden salçanın dayanıklı hale gelmesi için sterilizasyon işleminin uygulanması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır (Başaran, 1979).

Biber Salçası, 2020/19 No'lu Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre Tebliğine göre “Taze, olgun, sağlam, kırmızı renkli, acı veya tatlı biberlerin iyice yıkanıp ezildikten sonra ısıtılarak usulüne göre kabuk, çekirdek, lif gibi maddelerinden ayrılarak ya da ayrılmaksızın elde edilen biber pulpunun ilave tuz hariç briksi en az %18 oluncaya kadar koyulaştırılan ve fiziksel yollarla dayanıklı hale getirilen ürün” olarak tanımlanmıştır (Megep, 2020).

Kırmızıbiber salçası, ülkemizin daha çok Gaziantep, Adana, Şanlıurfa gibi Güney ve Güneydoğu kesimlerinde uzun bir süre geleneksel yöntemlerle evlerde üretilmiş, son yıllarda ise modern yöntemlerle üretim yapılarak birçok bölgemize yayılmış ve hızla büyüyen bir sektör haline gelmeye başlamıştır (Okur, 2011).

Salça; hem tek başına biber salçası, domates salçası hem de domates-biber şeklinde karışık salça olarak tüketilmektedir. İnsanların damak zevki ve yetiştiği bölgeye göre tüketim alışkanları değişkenlik göstermektedir. Örnek olarak salça tüketim alışkanlıklarının araştırıldığı bir çalışma ele alındığında, Adana'da genel olarak insanların %85,5' inin yemeklerinde biber salçası kullandığı tespit edilmiştir. Biber salçası tüketen ailelerin %62'lik kısmının biber salçasını evde kendilerinin ürettiği ve %31,2' lik kısmının ise piyasadan satın aldıkları ortaya çıkmıştır (Gül ve ark., 2005). Biber salçası tüketim alışkanlıklarının incelendiği farklı bir çalışmada ise Tokat ilinde yaşayanların ailelerin %99,25'inin domates salçası ve %41,85'inin ise biber salçası tükettiği ifade edilmiştir (Büyükbay ve ark., 2009).

Kırmızıbiber salçası domates salçası için bir alternatif olarak görülmemekte, aksine domates salçasının verdiği özelliklere ek olarak yemeklere, pizzalara, çorbalara ve başka pek çok ürüne kırmızıbibere özgü renk, tat ve aroma kazandırarak domates salçasını tamamlamak amacıyla kullanılmaktadır. Kırmızıbiberde kaliteyi en çok etkileyen teknolojik faktörler; kırmızıbiberde aşırı olgunlaşma, kuruma(zaman ve sıcaklık), öğütme (tip, sıcaklık ve incelik) ve saklama koşullarıdır. Tüketiciler tarafından gıdaların kalitesinin değerlendirilmesinde ise dikkat edilen temel hususlar görünüş, renk, tat ve aromadır. Bu kalite kriterleri arasında biyoaktif bileşenlerin önemli bir yeri bulunmaktadır. Biyoaktif bileşenler: gıdalarda doğal şekilde bulunan ya da işletme sırasında açığa çıkan diyetle alınmaları elzem olmayan, biyolojik aktiviteleri sayesinde gerek çeşitli kronik hastalıkların gerekse kanser

tiplerinin önlenmesinde etkileri olan, gıdalardaki başlıca besin öğelerinin dışındaki ikincil metabolitlerdir. Biyoaktif bileşenler yapılarına göre karotenoidler, fenolik bileşikler, glikosinolatlar, lignanlar, organosülfür bileşikleri ve bitki sterolleri gibi bazı alt gruplara ayrılmaktadır. Kırmızıbiberde bulunan önemli biyoaktif bileşenler ise; askorbik asit, fenolik bileşikler, karotenoidler ve kapsaisinoidlerdir (Biacs ve ark., 1992; Daood ve ark., 1996).

Biber salçası geleneksel bir ürün olmasının yanında içerdiği fonksiyonel özellikleri ve aromatik potansiyeli dolayısıyla son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu nedenle geleneksel olarak üretilen salçanın teknolojik olarak üretilerek daha güvenli hale getirilmesi amaçlanmaktadır. Literatürde biber salçası üzerine yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bu çalışma kırmızıbiberden endüstriyel olarak salça üretim aşamalarından alınan örneklerdeki biyoaktif bileşikler ve antioksidan aktivitedeki değişimleri incelemek amacıyla ele alınmıştır. Kırmızıbiber salçası üretim aşamalarından olan parçalama, ön ısıtma, evaporasyon sonrası ve final ürün olmak üzere 4 farklı üretim aşamalarından örnekler alınmıştır. Alınan örneklerde bileşiklerin miktar ve dağılımının nasıl değiştiği ortaya konularak salçadaki biyoaktif bileşikler ve antioksidan kapasite özellikleri incelenmiştir. Salçaların fenolik bileşik, karotenoid, organik asit ve HMF analizleri LC-DAD-ESI-MS/MS cihazıyla; şeker ise LC-DAD-RID cihazı ile belirlenmiştir. Öte yandan, salçaların renk bileşimleri, renk ölçer kullanılarak ve antioksidan potansiyelleri DPPH ve ABTS metotları kullanılarak ayrıntılı şekilde incelenmiştir.

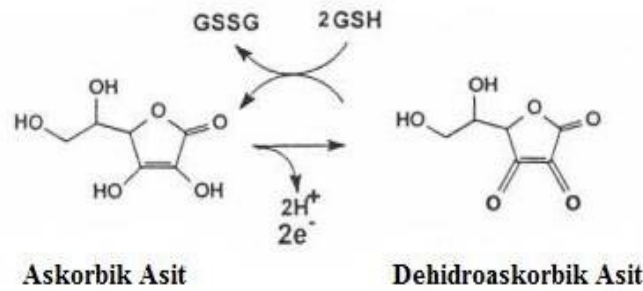
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kırmızıbiberde Bulunan Önemli Biyoaktif Bileşenler

Kırmızıbiberin yapısında önemli düzeylerde fenolik bileşik, karotenoid, kapsaisin ve askorbik asit gibi biyoaktif bileşikler bulunmaktadır. Bu bileşiklerinin miktarına ise; mevsim, iklim, toprak özellikleri, güneşlenme durumu, hasat zamanı, olgunlaşma durumu, tür ve çeşit özelliği gibi birçok faktör etki etmektedir (Cemeroğlu ve ark.,2010).

2.1.1.Askorbik Asit

İlk kez 1747’de keşfedilen C vitamini suda çözünebilir bir antioksidandır (Nojavan ve ark., 2008). L-askorbik asit, dehidro L-askorbik asit veya L-askorbik asit tuzlarının tanımlanması C vitamini terimi ile ifade edilmektedir. Gıdalarda yer alan C vitamininin büyük bir kısmı L-askorbik asit (% 80-90)’ ten meydana gelmektedir (Ameye ve Chee, 2006). L-askorbik asit basit bir şekilde dehidroaskorbik asite dönüşmektedir (Cemeroğlu ve ark., 2001).



Şekil 2.1. Askorbik asit ve dehidroaskorbik asitin kimyasal yapısı (Hacışevki, 2009)

L-askorbik asit, L-dehidro askorbik asite iki elektron oksidasyonu veya hidrojen dioksidasyonu sonucunda dönüşür. Askorbik asit bozunma tepkimelerinin bazı bölümlerine karşı son derece hassastır. Sıcaklığın şiddeti ve süresi, tuz ve şeker konsantrasyonu, pH, oksijen, enzim, metal katalizörler, askorbik asit konsantrasyonu ve askorbik asitin dehidroaskorbik asite oranı gibi bazı faktörler bozunma mekanizmasında etkin rol oynarlar. İlk başta askorbik asit oksijenin varlığında dehidroaskorbik asite dönüşmektedir. Askorbik asit oksidasyonu pH 4’te en yüksek seviyede iken, pH 2’de azalma göstermektedir. Suda çözünebilir bir antioksidan olan askorbik asit, haşlama ve kesme gibi üretim basamaklarında kayba uğramaktadır. Askorbik asit yönünden zengin olan gıdalarda vitamin kayıpları çokça

enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları sırasında olmaktadır. Askorbik asitteki en büyük kayıplar genelde ısıtma işlemi sonucu olmaktadır. Fakat dondurarak muhafaza işleminde de kayıpların olduğu görülmüştür (Saldamlı ve Sağlam, 2007).

Cilt ve bağ dokularının önemli bir etkeni olan kolajenin oluşumu için C vitamini oldukça gereklidir. Soğuk algınlığı, nezle, grip gibi ateşli hastalıklara karşı direnci artırır ve aynı zamanda fenolik maddelerle birlikte kanamaların önlenmesinde etkili rol oynar. Askorbik asit diğer antioksidan vitaminlerle birlikte (A ve E vitamini), kanser riskini önlemede de etkilidir. Kırmızıbiberde bulunan askorbik asit ve karotenoidler sahip oldukları antioksidan özellikleri sayesinde, bazı tip kanserleri, kardiyovasküler hastalıkları, arteriyosklerozisi ve yaşlanmayı önleyici etki göstermektedir (Kuşçu, 2002). Askorbik asit eksikliğinde kılcal damar çeperlerinin zayıf bir yapı kazanması, diş etlerinin kolaylıkla kanaması, eklem hastalıklarının görülmesi normaldir (Keleş ve Kökosmanlı, 1996; Lee ve Kader, 2000).

Doğal bir antioksidan olan askorbik asit, serbest radikallerle özellikle peroksit radikalleriyle veya moleküler oksijenle reaksiyona girmesi sonucu oldukça yüksek antioksidan aktivite göstermektedir (Kuşçu, 2002).

Taze tatlı biberler yüksek askorbik asit içermektedir ve 100 g'ı günlük tavsiye edilen miktarın (60 mg/gün) tamamını karşılamaktadır (Deepa ve ark., 2006). Diğer meyve ya da sebzelerle karşılaştırıldığında ise biberin önemli bir askorbik asit kaynağı olduğu daha iyi görülmektedir (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Bazı meyve ve sebzelerin askorbik asit içeriği (Lee ve Kader,2000;Naidu, 2003;Marfil ve ark.,2008;Leong ve Oey,2012)

Sebze-Meyve	Miktar (mg/kg)
Kırmızı Biber	1510
Kırmızı Dolma Biber	9400*
Yeşil Biber	1290
Domates	100-205
Kuşburnu	2500-8000
Brokoli	800-900
Lahana	300-700
Ispanak	350-620
Maydanoz	2000-3000
Turp	250
Patlıcan	150-200
Soğan	100-150
Kişniş	900
Karalahana	927
Karnabahar	500-700
Brüksel lahanası	1000-1200
Semizotu	2000-3000
Portakal	300-750
Limon	400-504
Mandalina	340
Greyfurt	213

*kuru madde

Çeşit, yetiştirme şartları, iklim koşulları, olgunlaşma durumu, hasat zamanı ya da genotip gibi pek çok etkene bağlı olarak biberdeki askorbik asit içeriği değişkenlik göstermektedir. Bazı yerli ve yabancı türdeki biberlerin ihracata, salça üretimine uygunluğu ve de bölgeye adaptasyonu üzerine yapılan bir araştırmaya göre, kırmızıbiberlerde toplam kuru madde % 6.81-13.08, suda çözünür kuru madde % 6.9-8.3, kül % 5.51-9.97, pH 4.2-5.28, indirgen şeker % 28.41-59.57 ve askorbik asit 1062-1232 g/100g olarak tespit edilmiştir. Serada yetiştirilmiş biberlerin tarlada yetişen biberlere göre daha az askorbik asit içerdiği belirtilmektedir (Bağcı, 1974).

Gıdaların işlenmesi veya depolanması sırasında kolayca parçalanabilen bir vitamin olan askorbik asitin parçalanma hızına depolama sıcaklığı, süresi, ışık ve oksijene maruz kalma gibi pek çok faktör etkileyerek bu hızı arttırmaktadır (Keleş ve Kökosmanlı, 1996). Askorbik asit miktarını belirlemek için yapılan bir çalışmada, kırmızıbiber salçasında askorbik asit miktarı 320 mg/100 g, dondurulmuş biber salçasında ise 229 mg/100 g olarak tespit edilmiştir (Yurdagel ve ark.,1990).

Biber salçası üretim aşamalarından palper öncesi farklı haşlama yöntem ve sürelerinin mayşe kalitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, kırmızıbiberlerin askorbik asit içeriği 146 mg/100 g olarak bulunmuştur. Suda haşlama ya da 5, 8 veya 11 dakika buharda haşlama sırasında askorbik asitte sırayla % 45.20, 17.81, 25.34 ve 37.84 kayıplar meydana gelmiştir. Suda haşlama sırasında askorbik asit miktarının önemli kısmının suya geçmesi sebebiyle en çok kayıp bu esnada gerçekleşmiştir. Buharda haşlamanın suda haşlamaya göre renk üzerinde daha az kayıp meydana getirdiği tespit edilmiştir (Baysal ve ark.,1990).

Dondurularak muhafaza edilen tatlı ve acı kırmızıbiberlerin askorbik asit, karotenoidler ve kapsaisin içerikleri üzerine ön işlemlerin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, farklı sürelerde mikrodalga ısıtma veya farklı sıcaklık ve sürelerde suyla haşlama şeklinde 12 farklı ön işlem uygulanan örnekler 10 ay süresince -20°C'de muhafaza edilmiştir (Orak, 1999). Yapılan çalışma sonucunda askorbik asit miktarında su ile haşlamada azalma meydana geldiği, mikrodalga ısıtma ile artış gözlemlendiği ortaya çıkmıştır. Mikrodalga ile askorbik asitin stabilitesinin arttığı görülmüş, depolama sırasında ise azalmıştır. Mikrodalga uygulanan biberlerde askorbik asit kaybının haşlanmadan veya suda haşlanarak depolanan biberlere göre daha az kayıp olduğu ortaya çıkmıştır. En fazla kayıplar su ile haşlama işleminde meydana gelmiştir. Haşlanma işlemi yapılmadan 10 ay süreyle dondurularak depolanan tatlı kırmızıbiberlerin askorbik asit içerikleri 178.25 mg/100 g'dan 44.67 mg/100 g'a (% 74.94 kayıp); acı kırmızıbiberlerin askorbik asit içerikleri ise 210.20 mg/100g'dan 85.15 mg/100 g'a (% 59.49 kayıp) düştüğü görülmüştür. Bu çalışmada aynı zamanda mikrodalga ile ısıtmanın karotenoidler üzerine pozitif etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Haşlanmamış olan tatlı biberlerde 252 mg/kg olan toplam karotenoid içeriği, 180 saniye mikrodalga ısıtmayla % 4.76 oranında artarak 264 mg/kg'a yükseldiği görülmüştür. Su ile yapılan haşlama işlemlerinin hemen hepsinde kayıplar meydana gelmiştir. Bunun da sebebi olarak artan sıcaklık ve süre ile karotenoid içeriğinde azalma olduğu bildirilmiştir. Yalnızca, 10 ay dondurularak depolanan biberlerin karotenoid içeriğindeki kayıp tatlı kırmızıbiberde % 15.08 iken, acı biberde % 10.80 olarak tespit edilmiştir. Acı kırmızıbiberin yapısında bulunan kapsaisin maddesi sayesinde antioksidan etki göstererek rengini korumasını sağladığı ve karotenoid bileşiklerinde daha az kayıp meydana geldiği ortaya çıkmıştır (Orak, 1999).

Yapılan başka bir çalışmada ise iki yıl süre ile tatlı kırmızıbiber (*C. annuum* L. türü) çeşitlerinde askorbid asit içeriği araştırılmıştır. 1.yıl 48.23- 192.63 mg/100g; 2.yıl ise 75.26- 175.46 mg/100 g olarak bulunmuştur. Araştırmacılar sadece bir çeşit hariç diğer tüm çeşitlerin

günlük tavsiye edilen C vitamini içeriğini karşıladığını tespit etmişlerdir. Askorbik asit içeriğindeki değişimin, sıcaklık dalgalanmaları, çeşit ve de örnekleme gibi birçok faktöre bağlı olduğu öne sürülmektedir (Deepa ve ark., 2006).

Askorbik asit üzerine abiyotik stresin etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada da, C. annuum L. türüne ait paprika biberde askorbik asit miktarı olgunlaşmamış ve tam olgunlaşma aşamalarında sırası ile 167-197 mg/100g ve 259- 283 mg/100g olarak bildirilmiştir (Lerma ve ark.,2011).

2.1.2.Fenolik Bileşikler

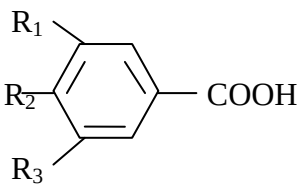
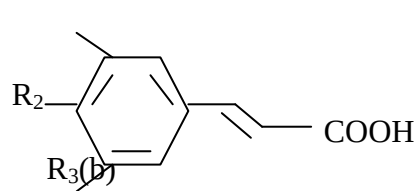
Fenolik bileşikler bitkiler tarafından sentezlenen ikincil metabolitlerdir. Bu bileşikler gece ve gündüz sıcaklık farklılıkları, rüzgar, UV radyasyon, enfeksiyon gibi stres ortamlarına karşı bitkiler tarafından üretilmektedir. Bu bileşikler basit fenoller, fenolik asitler (benzoik ve sinamik asit türevleri), kumarinler, flavanoidler, stilbenler, hidrolize ve kondense taninler, lignanlar ve ligninleri oluştururlar.Bitki dokusu ya da hücrelerde homojen olarak bulunmayan fenolik bileşikler, suda eriyenler vakuollerde, suda erimeyenler ise hücre duvarında bulunmaktadır (Naczka ve Shahidi, 2004).

İkincil metabolitlerin içerisinde önemli bir yere sahip olan fenolik bileşikler, bitkilerde biyotik ve abiyotik stres koşullarına adaptasyon sonucu sentezlenmekte ve aromatik halkalarında bir ya da daha fazla hidroksil grubuna sahiptirler. Basit fenolik maddeler ve polifenoller olarak iki gruba ayrılmaktadırlar (Materska ve Perucka, 2005).

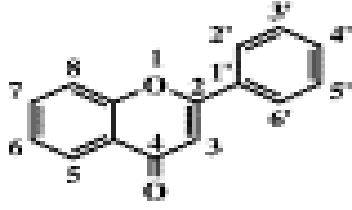
Bir ya da daha fazla hidroksil grubu içeren ve aromatik halkaya sahip olan fenolik bileşikler, taninler gibi yüksek polimerize moleküllerden, fenolik asit gibi basit moleküllere kadar değişen bileşikler içermektedir (Şekil 2.2 ve 2.3).Bitki fenolikleri arasında en yaygın bulunan grup flavanoidlerdir (Hvattum, 2002; Nizamlioğlu ve Nas, 2010).

Fenolik bileşiklerden özellikle de son zamanlarda flavonoidlere karşı ilgi giderek artmaktadır. Çünkü bu bileşikler anti-inflamatuar, antialerjik ve antibakteriyel gibi birçok biyolojik etkiye sahiptirler.Ayrıca flavonoidler antioksidan özelliktedir ve serbest radikal giderici, metallerle şelat yapabilme özelliklerine sahiptirler. Bazı epidemiyolojik çalışmalara göre, flavonoid tüketiminin artması ile kardiyovasküler hastalıklar ya da bazı kanser tiplerini önlemede etkili olduğunu bildirmişlerdir (Hvattum, 2002).

Bitkiler aleminde çok yaygın olan fenolik bileşikler, meyve veya sebzede bulunmaktadır ve meyveler sebzelere göre daha çok fenolik bileşik içermektedir. Bu bileşiklerin önemli bir kısmı meyve ya da sebzelerin lezzetinin oluşmasında etkilidir. Bir kısım fenolik bileşikler ise meyve ve sebzelerin kendine özgü renklerinin oluşmasını sağlamaktadırlar (Cemeroğlu ve ark., 2001).

(a)				(b)			
							
	R ₁	R ₂	R ₃		R ₁	R ₂	R ₃
p-Hidrobenzoik asit	H	OH	H	p-kumarik asit	H	OH	H
Protokateşik asit	OH	OH	H	Kafeik asit	OH	OH	H
Vanillik asit	OCH ₃	OH	H	Ferulik asit	OCH ₃	OH	H
Siringik asit	OCH ₃	OH	OCH ₃	Sinapik asit	OCH ₃	OH	OCH ₃
Gallik asit	OH	OH	OH				

Şekil 2.2. Fenolik asitlerin(a) hidrosibenzoik asit; (b) hidrosisinamik asit yapıları (Naczki ve Shahidi, 2004; Nizamoglu ve Nas, 2010)



Sınıf	Ad	Bağlanan grup ve konumu	Sınıf	Ad	Bağlanan grup ve konumu
Şalkon	Butein Okanin	2,4,3',4'-OH 2,3,4,3',4'-OH	Flavononol	Engeletin Astilbin Genistin Taksifolin	3,5,7,4'-OH; 3-O-ramnoz 3,5,7,5',4'-OH; 3-O-ramnoz 5,4'-OH;7-glukoz 3,5,7,3',4'-OH
Flavon	Kirişin Apicenin	5,7-OH 5,7,4'-OH	Isoflavon	Genistein Daidzin Daidzein	5,7,4'-OH 4'-OH,7-glukoz 4'7-OH
Flavanon	Narinjin Narinjinin Taksifolin Eriyodiktiol Hesperidin Izosakuranetin	5,4',-OH; 7- ramnoglukoz 5,7,4'-OH 3,5,7,3',4',- OH 5,7,3',4'-OH 3,5,3'- OH,4'-OMe; 7-rutinoz 5,7- OH; 4'- OMe	Flavanol	(+)-kateşin (+)-gallokteşin (-)-Epikateşin (-) Epigallokteşin (-)-Epikateşin galat	3,5,7,3',4'-OH 3,5,7,3',4',5'-OH 3,5,7,5',4'-OH 3,5,7,3',4'-OH 3,5,7,3',4'-OH;3- gallat
Flavonol	Kamferol Kuarsetin Rutin	3,5,7,4' -OH 3,5,7,3',4' - OH 5,7,3',4'- OH; 3-rutinoz	Antosiyanidin	Epigenidin Siyanidin Delfinium Pelargonidin	5,7,4'-OH 3,5,7,4'OH;3,5OMe 3,5,7,3',4',5'-OH 3,5,7,4'-OH

Şekil 2.3. Flavonoidlerin sınıflandırılması ve yapıları (Naczki ve Shahidi, 2004;Deveoğlu ve Karadağ, 2011).

Meyve ya da sebzelerde önem arz eden bir grup olan fenolik maddeler bitkisel orjinli besinlerin lezzetine (özellikle ağızda buruk bir tat verme)ve rengine etki etmektedir (Shahidi ve Naczki, 1995).Bu fenolik maddeler hidroksibenzoik asitler, hidroksisinamik asitler ve flavonoidler olarak üç kısma ayrılmaktadır. Flavonoidler de kateşinler, antosiyanidinler, flavonoller, flavanonlar ve proantosiyanidinler olmak üzere beş alt grup olarak incelenmektedir. En önemli antioksidan ya da serbest radikal tutucu ve zincir kırıcılar arasında flavonoidler ve sinamik asitler yer almaktadır (Materska ve Perucka, 2005).

Hidroksisinamik asitler genelde bağlı haldedir ve nadiren serbest formda bulunurlar. Hidroksisinamik asitler hücre duvarı polimerlerine bağlı olabilecekleri gibi, çoğunlukla bitkilerde kuinik asit ve karboksilli asitlerle (malik asit, tartarik asit) ester halde veya şekerlerle (D-glukoz) şeker türevleri halinde de bulunabilmektedirler (Herrmann 1976, Rommel and Wrolstad 1993).

Tatlı biber çeşitlerinden *C.annuum L.* türüne ait olanların perikarplarından izole edilen ve olgunlaşma aşaması süresince fenolik kompozisyonu (hidroksisinamik asit ve flavonoidler) araştırıldığı bir çalışmada 5 tane hidroksisinamik asit türevi ve 23 tane flavonoid saptanmıştır. Çalışmada fenolik asit profilinin olgunlaşma ile birlikte değişkenlik gösterdiği, kafeik asit ve türevlerinin yalnızca olgunlaşmamış yeşil aşamada belirlendiği ve sonraki aşamalarda ise saptanmadığı bildirilmiştir. Sinapik asit ve türevlerinin kırmızı olgunluk safhasında arttığı bildirilmiştir. Tatlı biberlerin hidroksisinamik asitlerin % 68'nin sinapikasit ve türevleri, % 11'inin p-kumarik asit türevleri, % 20'sinin de dihidroksisinamik asit olan kafeik ve ferulik asit türevlerinden meydana geldiği bildirilmiştir. Bu oran acı biberlerde sinapik ve ferulik asit esterleri için % 60'lık bir paya sahipken, kuersetin-3-O-ramnozid ve luteolin 7-O-glikozid kuru maddede % 35'den daha az bir paya sahip olduğu belirtilmiştir (Marin ve ark., 2004).

Başka bir çalışmada kırmızıbiberde majör fenolik bileşiklerden olan fenolik asit esterleri (trans-ferulik asit ve trans-sinapik asit esterleri) tespit edilmiştir. Henüz meyve tam olgunlaşmadan önce hasat edilen meyvelerde az miktarda bu bileşiklerin olduğu bildirilmiştir. Acı veya tatlı meyvelerde yeşil ve olgun kırmızı meyveler karşılaştırıldığında genellikle olgunlaşmayla hidroksisinamik asit türevlerinde artma flavonoidlerde ise azalma olduğu saptanmıştır (Materska ve Perucka, 2005).

Ülkemizde tüketilmekte olan kırmızıbiber, kırmızıbiber salçası, kırmızıbiber turşusu, acı süs biberi ve tatlı yeşil biberi de kapsayan bazı gıdaların toplam fenolik madde ve antioksidan

aktivite içeriklerinin incelendiği bir çalışmada toplam fenolik madde içeriğinin kırmızı biberde 2039 mg/kg, kırmızı biber salçasında 1476 mg/kg, kırmızı biber turşusunda 901 mg/kg, acı süs biberinde 2814 mg/kg ve tatlı yeşil biberde ise 1302 mg/kg şeklinde tespit edilmiştir. Gıdaların fenol antioksidan indeksi büyükten küçüğe ceviz >tatlı yeşilbiber>kırmızı biber>acı süs biberi>roka >mor havuç >siyah üzüm> nar >siyah erik >kırmızı lahana>kestane >beyaz üzüm >havuç; ABTS⁺ radikalinin inhibe etme aktivitesini ise siyah üzüm >kuru kayısı = kuru siyah erik = kuru beyaz üzüm >siyah erik >tarhana = kırmızı biber >beyaz üzüm >pekmez = kiraz >kırmızıbiber salçası >kayısı > kırmızıbiber turşusu şeklinde sıralanmıştır (El, 2008).

Yine farklı bir çalışmada tatlı biber türlerinin antioksidan aktivite değerleri üzerine meyve, olgunluk aşaması ve hasat periyodunun etkileri incelenmiştir. Farklı hasat dönemlerinde ve farklı olgunluk aşamasında olan biberlerin antioksidan bileşikleri ve aktivitesi saptanmıştır. Olgun kırmızı biberlerde fenolik madde içeriği 16.0-24.2 mg/kg şeklinde olduğu belirtilmiştir (Marti ve ark., 2011).

2.1.3. Karotenoidler

Gıdaların en önemli özelliklerinden biri de renktir. Kırmızıbiberler karotenoidler açısından zengindir ve olgun kırmızıbiber meyvelerinin rengi, farklı karotenoidlerin birikmesiyle oluşmaktadır (Xiao ve ark.,2017).

Bitkisel ya da hayvansal ürünlere sarıdan kırmızıya kadar renk veren ve yağda çözünen bileşikler olarak adlandırılan karotenoidler kimyasal yapılarına göre oksijen içerenler (ksantofiller) ve içermeyenler (karotenler) şeklinde iki sınıfta incelenmektedir (Acar ve Gökmen, 2007).

Sekiz C5 izoprenoidin bir araya gelerek oluşturduğu C40 yapısındaki tetraterpenoidler gıdalarda olan karotenoidler ve genelde C20 yapısında iki fitoen şeklinde yer alırlar. Bu fitoenler ise zincir reaksiyonları, hidrojen alış-verişi, çift bağ taşınimleri, molekül zincirinin kısalıp-uzaması, izomerleşme, atomların yer değiştirmesi ya da oksijen reaksiyonları gibi çeşitli tepkimelerle ve bunların bir kaçının aynı anda gerçekleşmesiyle birçok yapıda farklılaşarak çok sayıda karotenoidi içermektedirler (Minguez ve ark., 2002).

Doğada 600 farklı doğal karotenoid tanımlanmıştır ve çoğu antioksidan aktiviteye sahip olmakla birlikte yalnızca 50 tanesi provitamin A aktivitesine sahiptir (Park ve ark., 2011). Bu

karotenoidlerden yalnızca 20 tanesi insan plazmasında tespit edilmiştir. Bunlardan Lutein, zeaksantin, β -kriptoksantin, α -karoten, β -karoten ve likopen insan plazmasında çokça karşılaşılan karotenoidlerdir (Aizawa ve Inakuma, 2007).

Kanser, katarakt ya da akciğer hastalıkları gibi ciddi rahatsızlıkların önlenmesinde etkili olan karotenoidlerin insan sağlığına son derece önemli etkileri bulunmaktadır. Karotenoidler, insan sağlığı açısından son derece faydalı olmaları yanı sıra kullanıldıkları gıdalara kazandırmış oldukları cazip renkten dolayı birçok araştırmaya konu olmuştur. α -karoten, β -karoten ve β -kriptoksantin gibi karotenoidler, provitamin A aktivitesine sahiptir. Aynı zamanda karotenoidlerin başka biyolojik fonksiyonlarının da olduğu bilinmektedir. Serbest radikalleri gidermede etkisinin olduğu ve in vitro koşullarda oksidasyona karşı LDL (düşük yoğunluklu lipoprotein)'yi koruyucu etkisinin olduğu belirtilmektedir. Yine karotenoidlerin tümör baskılayıcı etkisi, immünomodülasyon, peroksidasyona karşı DNA (Deoksiribonükleik asit)'yi koruyucu birçok faydası olduğu bildirilmektedir (Voutilainen ve ark., 2006).

Karotenoidlerin, in vivo koşullarında antioksidan yeteneğinin; konsantrasyon, gerçek hedef hücre ve dokularda birikim, reaktif oksijen türlerin yapısı gibi tam olarak açıklığa kavuşmayan nedenlere bağlı olarak değiştiği ve in vitro koşullarında ise antioksidan etkili (peroksi radikali ile tepkime vererek) olduğu belirtilmiştir. Karotenoid açısından zengin olan meyve veya sebzelerin fazla tüketilmesi ya da kanda yer alan yüksek β -karoten düzeyi bazı kanser tiplerinin, kataraktın, yaşa bağlı dejenerasyonların veya kalp-damar rahatsızlığı görülme sıklığını azalttığı saptanmıştır. Aynı zamanda antiülser özelliklere de sahip olan karotenoidlerin ışığa karşı koruma ya da bağışıklık sistemini güçlendirme gibi birçok koruyucu etkiye sahip olduğu belirtilmektedir (Koca ve Karadeniz, 2005).

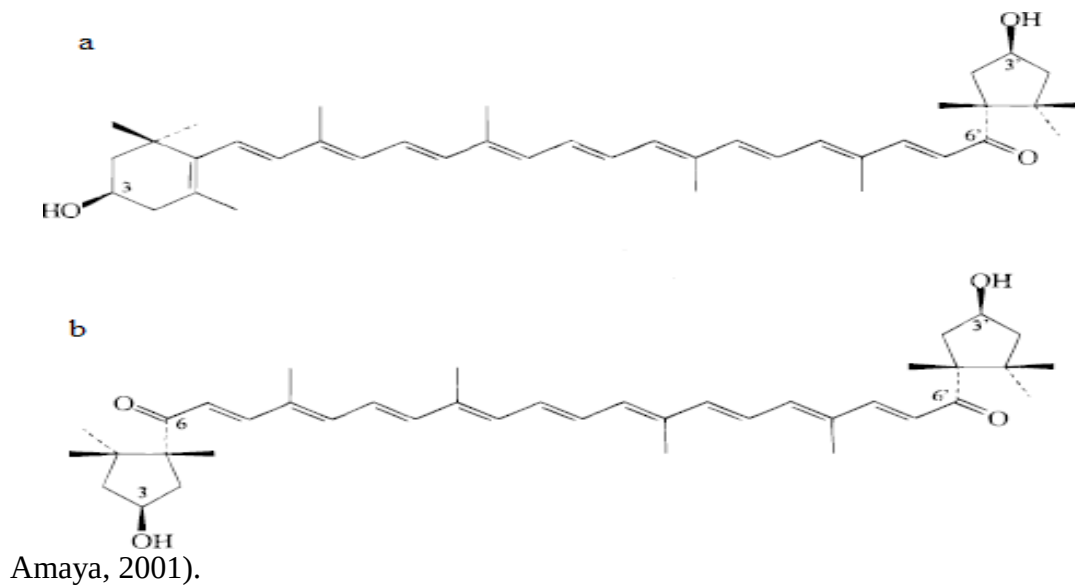
Karotenoidler meyve ve sebzelerde renk verme, antioksidan etki, serbest radikaller ile (başlıca peroksit radikali ve moleküler oksijen olmak üzere), reaksiyona girme bakımından birçok önemli etkiye sahip bileşikler olarak bilinmektedir (Voutilainen ve ark., 2006). Aynı zamanda karotenoidlerin serbest oksijeni ya da diğer reaktif oksijen türlerini de kendine bağlayarak kanseri önlemede etkili olduğu bildirilmiştir (Günel, 2004).

Çok sayıdaki konjuge karbon-karbon çift bağlara sahip olan karotenoidler renk vermektedir ve çift bağların sayısında artışa bağlı olarak renkte kırmızılık baskın hale gelmektedir. Çift bağlar her biri cis ya da trans konfigürasyonuna sahiptir. Gıdalarda bulunan karotenoidler daha çok all-trans formdadır. All-trans bileşikler oldukça koyu renge sahiptirler. Ayrıca cis

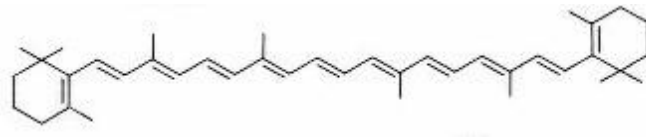
bağların sayılarında yaşanan artış sebebiyle renkte açılma meydana gelir. Bu bağların trans'dan cis'e değişmesine yol açan etkenlerin de ışık, sıcaklık ve asit olduğu belirtilmiştir (Kadalk ve ark., 2001).

Karotenoidlerde çift bağ sayısı arttıkça antioksidan aktivite de doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Karotenoidler antioksidan aktiviteleri, serbest radikal reaksiyonlara katılıp zararlı hidrojen peroksitlerin oluşum hızını azaltmada etkili olmaktadır. β -kriptoksantin ve β -karotenin takip ettiği, ksantofillerin de minimum aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir. Likopenin her iki ucunda bulunan açık β -iyonon halkaları, β -karotenin iki katı kadar radikal giderici aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Provitamin A olarak bilinen β -karotenin in vitro koşullarda düşük konsantrasyonlarının metil lineoatın oksidasyonunu yavaşlattığı, vücuda alımı ile de akciğer, mide, sindirim sistemi gibi bazı kanser türlerinin görülme sıklığını azalttığı; düşük oksijen basınçlarında da antioksidan kapasitesinin E vitaminine oranla daha fazla olduğu belirtilmektedir (Koca ve Karadeniz, 2005).

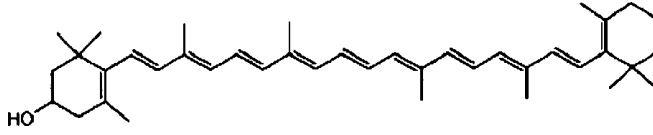
Genellikle olgun biberlerdeki kırmızı renk kapsantin ve kapsorubinden meydana gelmektedir(Şekil 2.4). Aynı zamanda zeaksantin, β -kriptoksantin, antheraksantin gibi ksantofiller ve β -karoten gibi karotenlerce zengindirler (Şekil 2.5). Burada karotenoidlerden en önemlisi olan kapsantin, kırmızı renkli türlerin farklı varyetelerindeki oranı % 30-60 arasında değişkenlik göstermektedir. Kapsorubinin ise toplam karotenoidler içerisindeki oranı % 6-18 arasında değişmektedir (Matsufuji ve ark., 1998, Kadalk ve ark., 2001, Rodriguez-



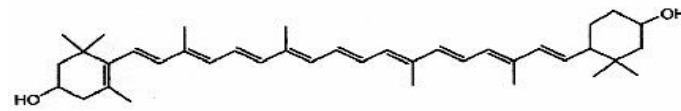
Şekil 2. 4. Kapsantin(a) ve kapsorubinin(b) kimyasal yapısı (Matsufuji ve ark., 1998)



(a)- β -karoten



(b)-Kriptoksantin

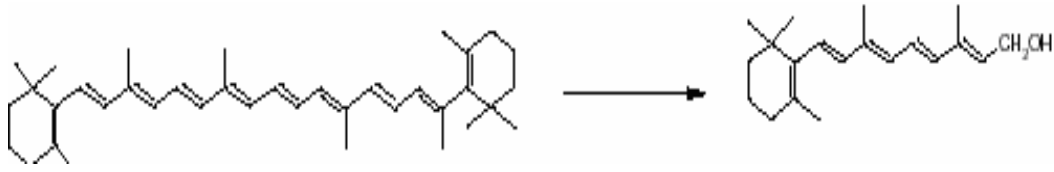


(c)-Zeaksantin

Şekil 2. 5. β -karoten(a), kriptoksantin(b) ve zeaksantin(c) kimyasal yapısı (Günel,2004).

Doğada en yaygın bulunan karotenoidlerden biri β -karotendir ve vücutta, kan ve dokularda da en yaygın bulunan temel karotenoidler arasında yer almaktadır.Çoğunlukla böbrek üstü bezi, testis, karaciğer, yumurtalık, meme, böbrek, pankreas, akciğer ve deri hücrelerinde bulunduğu bildirilmiştir (Stahl ve Sies, 1996). β -karoten yüksek düzeyde provitamin A aktivitesine sahiptir. β -karotenin en önemli özelliği olan A vitaminine metabolize olmasının nedeni, diğer karotenoidlerden farklı olması ve zincir yapısının her iki ucunda da β -iyonon halkasının olması olarak gösterilmiştir. β -karotenin esas kaynağının havuç olduğu bilinmekte ve bunun dışında β -karoteni içeren başlıca gıdalara maydanoz, tatlı patates, hindiba, kırmızı biber, tatlı kabak, kıvırcık lahana, ıspanak, mango ve kayısı örnek gösterilmektedir (Woutersen ve ark., 1999; Krinsky ve Johnson, 2005; Erge, 2007).

Vitamin A (retinol) uç kısımlarında iyonon halkası bulunan bir poliizopren bileşiği olarak tanımlanmıştır (Günel, 2004). Retinol (alkol), retinal (aldehit) ve retinoik asit; A vitamininin ön maddeleri olduğu bildirilmektedir. Retinal, vücutta gen transkripsiyonunu etkileyen A vitamininin retinoik asit formuna dönüşmektedir ve retinol, retinal, retinoik asit veya bunlarla ilişkili bileşikler de retinoidler olarak tanımlanmaktadır. β -karoten ya da diğer karotenoidler vücutta retinole dönüşmektedir ve bunlar da provitamin A karotenoidi olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.6) (Woutersen ve ark., 1999; Günel, 2004; Erge, 2007).



Beta karoten

A vitamini (Retinol)

Şekil 2.6. β -karotenin A vitamini dönüşümü (Günel, 2004).

Retinal ve retinol rahatlıkla birbirlerine dönüşebilen moleküller olup rodopsin (loş ışıktaki) ve iyodopsin (parlak ışıktaki) adı verilen görmeyi sağlayan pigmentlerin oluşumunda etkili olduğu belirtilmektedir (Lintig ve Vogt, 2000). A vitamini, büyümede, dokuların iyileşmesinde, kemik dokunun sağlamlığı, hasarlı dokuların iyileşmesi ve enfeksiyon etkenlerinden korunmada etkili rol oynamakta ve eksikliğinde ise loş ışıktaki görmede sorunlara, vücudun bağışıklık sisteminde zayıflama ya da hastalıklara karşı dirençte azalma olduğu saptanmıştır (Günel, 2004).

Provitamin A etkili olan olgun kırmızı biberler, β -karoten ve β -kriptoksantin açısından da oldukça zengindir. β -karoten ya da β -kriptoksantin içeren sarı pigmentlerde, ürünlere işleme sırasında parçalanma fazla olmaktadır buna bağlı olarak da önemli düzeyde provitamin A kaybı meydana gelmektedir (Minquez-Mosquera ve Hornero-Mendez, 1994; Kadakal ve ark., 2001).

Zeaksantin ise lutein stereoizomeri olarak bilinen bir ksantofildir. Ayrıca lutein ve zeaksantin, retinada makular pigment olarak da belirtilen sarı pigment oluşumundan sorumludurlar. Sarı pigmentler gözü ışıktan korumada etkin rol oynamakta ve retinal zararlanmayı da engelleyebilmektedir (Kopsell ve Kopsell, 2006; Erge, 2007).

Yoğun kırmızı renkli tüm varyetelerde karotenoidlerin % 70'i kapsantin ve kapsorubinden meydana gelmektedir. Yeşilbiberler ve kırmızı çili'lerin yeşil olduğu dönemde kapsantin veya kapsorubin bulunmaz, en çok lutein (% 40 kadar) bulunur. Kırmızı rengi sağlayan kapsantin ya da kapsorubin pigmentlerinin miktarı olgunlaşmayla birlikte artış göstermektedir. Rengin % 60'dan fazlasını kırmızı renk oluşturur ve %53.5'ini ise kapsantin oluşturmaktadır (Kadakal ve ark., 2001).

C.annuum çeşidi biberlerin en önemli pigmentini kapsantin oluşturur. Paprikalar ve *C.annuum*'un başka kırmızı türleri kapsantin ve kapsorubin açısından oldukça zengin kaynaklardır. Aynı zamanda Kapsantin ve kapsorubine ek olarak β -karoten, kriptoksantin, zeaksantin, violaksantin, antheraksantin, mutaksantin ve luteinepoksit gibi pigmentlerin varlığından söz edilmiştir (Kadalkal ve ark., 2001).

C.annuum türlerinin karotenoid içeriği, diğer *Capsicum* cinsine ait türlerle karşılaştırıldığında daha yüksektir ve genotiplerin tümünde, kırmızı pigmentler esterleşmiş formdadır, yalnızca az bir kısım serbest haldedir; diesterler ise mono esterlere kıyasla daha baskındırlar. Bu durum karotenoidlerin stabilitesinin artırmasında etkili olmuştur (Levy ve ark., 1995).

Yapılan bir çalışmada çeşitli *Capsicum* türlerinin karotenoid kompozisyonu araştırılmıştır.*C. annuum*'un diğer biber tiplerinden daha çok karotenoid içerdiği saptanmış ve biberde bulunan kriptoksantin, kapsantin ve kapsorubinin β -karoten, β -kriptoksantin ve zeaksantin öncül maddeleri olduğunu belirtilmiştir (Levy ve ark., 1995).

Başka bir çalışmada 6 farklı olgunlaşma döneminde biberin (*C. annuum* Cv. Szentesi Kosszarvu') karotenoid kompozisyonu incelenmiştir. Biberde toplam karotenoidleri kuru maddede yeşil dönemde 11.54 mg/100 g, sarı dönemde 44.75 mg/100 g, turuncu dönemde 132.73 mg/100 g, kırmızı dönemde 610.69 mg/100 g ve koyu kırmızı olum döneminde ise 994.71 mg/100 g olarak bulunmuştur. Olgunlaşmadöneminde karotenoidlerin bir kısmı kaybolurken bir kısmı da oluşmaktadır. Örneğin lutein kaybolurken, kapsantin ve kapsorubinin oluştuğu, zeaksantin miktarının da önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir (Deli ve ark., 1996).

Yine yapılan bir çalışmada 6 farklı olgunlaşma aşamasında biberin (*C. annuum* var. *lycopersiciforme rubrum*) karotenoid kompozisyonu araştırılmıştır. Bu çeşitte toplam karotenoidleri kuru maddede yeşil dönemde 19.60 mg/100 g, sarı dönemde 64.75 mg/100 g, turuncu dönemde 230.63 mg/100 g, kırmızı dönemde 542.94 mg/100 g ve koyu kırmızı olum döneminde ise 1297.12 mg/100 g olarak saptanmıştır. Olgunlaşma ile toplam karotenoidin %37'sini kapsantin, % 8'ini zeaksantin, % 7'sini kukurbitaksantin, % 3.2'sini kapsorubin ve % 9'unu da β -karotenin oluşturduğu tespit edilmiştir (Deli ve ark., 2001).

Farklı bir çalışmada araştırmacılar 5 farklı *C. annuum* türüne ait çeşitlerde olgunlaşmayla birlikte karotenoid kompozisyonu ile toplam karotenoid içeriğindeki değişimi

incelemişlerdir. Buna göre toplam karotenoid madde içeriğini kuru maddede 6818-13208 mg/kg arasında olduğunu belirtmişlerdir (Hornero-Méndez ve ark., 2000).

Bazı araştırmacılar 2 farklı *Capsicum annuum* L. türünden (Jaranda ve Jariza) paprika üretimi sırasında karotenoidlerdeki değişimi incelemişlerdir. 40-50 °C gibi düşük derecelerde kurutmanın karotenoid miktarı üzerine önemli etki yapmazken çok az bir değişime sebep olduğunu ve öğütme sırasında ise eklenen % 30-35 çekirdek sebebi ile karotenoid miktarının değiştiğini saptamışlardır (Mínquez-Mosquera ve ark., 2000).

Mínquez-Mosquera ve ark., (1994), 2 farklı *Capsicum annuum* L. türünün (Bola ve Agridulce) paprikaya işleme süresince karotenoidlerde meydana gelen değişimleri araştırmışlardır. Kurutma boyunca biyosentezin devam ettiğini ve bu yüzden de karotenoidlerde artış olduğunu belirtmişlerdir. Öğütme esnasında karotenoidlerde fazlaca kayıp olduğu belirlenmiş ve bunun sebebinin ise paprika üretiminde eklenmiş olan biber tohumlarından veya kırmızı pigmentlerden daha dayanıksız olan β -karoten ve β -kriptoksantin gibi sarı pigment içeriğinden kaynaklandığı öne sürülmüştür. Paprika üretimi süresince provitamin A değerinde Agridulce türünde kurutmada % 15.01, öğütmede % 60.96, toplamda % 66.82, Bola türünde ise kurutmada % 44.01, öğütmede % 66.92 ve toplamda % 81.48 kayıp olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar Agridulce türünün paprika üretimine elverişli olduğu yargısına ulaşmışlardır. Aynı zamanda karotenoidlerin bozulmasının asıl sebebinin oksidasyon olduğunu ve bu durumun hücre bütünlüğünü kaybettikten sonra daha da arttığını ifade etmişlerdir. Karotenoidlerin onları ısı, ışık ve oksijen gibi çevresel etkenlere karşı daha duyarlı hale getirdiğini saptamışlardır.

Zhang ve Hamauzu (2003), yeşil, sarı ve kırmızı dolma biberin toplam fenolik madde, antioksidan aktivite, karotenoid ve askorbik asit içeriklerini araştırmışlardır. En fazla toplam fenolik maddeyi yeşil biberde, en fazla askorbik asit ve antioksidan aktiviteyi kırmızı biberde ve en fazla karotenoid içeriğinin de sarı biberde olduğunu ispatlamışlardır.

Marin ve ark., (2004), tatlı türlerden olan *C. annuum* L. cv. Vergasa'nın farklı olgunlaşma dönemindeki fenolik ve karotenoid kompozisyonu ile askorbik asit içeriğini incelemişlerdir. Olgunlaşma süresince fenolik madde miktarında azalma olduğunu ve buna rağmen de provitamin A ve askorbik asit içeriğinde artma olduğunu belirlemişlerdir. L-askorbik asitin ise olgunlaşmış kırmızı biberlerde 90.7 mg/100 g olduğunu kaydetmişlerdir.

Deepa ve ark., (2006), üst üste iki yıl içerisinde hasat edilen *C.annuum* L. türüne ait tatlı kırmızıbiber çeşitlerinde β -karoten madde içeriğini taze ağırlıkta 1. senede 1.05-6.60 mg/kg ve 2. senede 1.08 -7.53 mg/kg olarak belirlemişler. Hasat yılının antioksidan aktivite üzerine önemli düzeyde bir etki oluşturmadığını fakat askorbik asit, toplam indirgen içerik (fenolik bileşenler) ve β -karoten üzerinde ise önemli birtakım değişikliklere sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Deepa ve ark., (2007), bazı tatlı *C. annum* L. türlerinin 10 farklı genotipinde olgunlaşma boyunca toplam fenolik madde, antioksidan aktivite, karotenoid, kapsaisin ve askorbik asitteki değişimi belirlemişlerdir. Yapılan çalışmaya göre olgunlaşma ile yeşil renkten kırmızı renge doğru dönüşen biberlerde fenolik bileşik, kapsaisin ve askorbik asit miktarında düşüş olduğu fakat toplam karotenoid ve β -karoten miktarında ise artış olduğunu belirtmişlerdir. Bu değişimlere paralel olarak ta olgunlaşmayla birlikte antioksidan aktivitenin 1.30-1.95 kat arttığı saptanmıştır.

Topuz ve Özdemir (2007), ülkemizde hasat edilen *C.annuum* varyetesine ait 5 farklı tür(730F1, 1245F1, AmazonF1, Serademre8, Kusak295F1) olgun meyvenin karotenoid, kapsaisinoid ve askorbik asit kompozisyonunu incelemişlerdir. Yapılan çalışma ile bu türlerde kapsantin, kapsolutein, kapsorubin, violaksantin, zeaksantin, β -karoten ve β -kriptoksantin karotenoidleri bulunmuştur. Tüm çeşitlerde esas karotenoidin kapsantin olduğunu ve onu takiben de zeaksantin ve kapsoluteinin izlediğini belirlemişlerdir. Bu çeşitlerde A vitaminini 159.2-243 μ g RAE (Retinol Aktivitesi Eşdeğeri)/100 g olarak bildirmişlerdir. β -karoten içeriği ve A vitamini aktivitesi değerleri arasında bir korelasyon olduğunu ve toplam karotenoid içeriği yüksek olmasına rağmen 730F1 meyvesinin A vitamini aktivitesinin düşük olduğunu saptamışlardır. Araştırmacılar yapılan çalışma sonucuna göre, sarı fraksiyonun başlıca kırmızı fraksiyonların habercisi olan zeaksantin, violaksantin, antheraksantin, β -kriptoksantin, β -karoten ve kapsoluteinden oluştuğunu ve bu pigmentlerden yalnızca β -karoten ve β -kriptoksantin A vitamini aktivitesine sahip olduğunu kaydetmişlerdir.

Rodríguez-Burruezo ve ark., (2010), *C. annum* türüne ait Ferrari F1 türü kırmızıbiberlerde karotenoid kompozisyonu (kapsantin 16332 μ g/100 g, violaksantin 2654 μ g/100 g, β -karoten 1484 μ g/100 g, β -kriptoksantin 270 μ g/100 g) ve provitamin A (270 Retinol Eşdeğeri/100 g) aktivitesini araştırdıkları çalışmalarında, provitamin A aktivitesinin beta-karoten ve beta-kriptoksantin madde içeriğinden kaynaklandığını belirlemişlerdir.

Hallmann ve Rembialkowska (2012), geleneksel yöntemlerle organik şekilde yetiştirilen tatlı kırmızıbiberleri antioksidan bileşenler açısından araştırmışlardır. Organik olarak yetişen biberlerin C vitamini, toplam karotenoid, toplam fenolik asit içeriklerinin daha yüksek olduğunu belirlemişler ve özellikle de β -karoten içeriğinin yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.

Leong ve Oey (2012), Ülkemizde yetişmekte olan kiraz, nektarin, şeftali, erik, havuç ve kırmızıbiberin karotenoid, antosiyanin ve askorbik asit içeriği üzerine, ısıtma (98 °C'de 10 dakika), dondurma (-20 °C'de) ve dondurarak kurutma işlemlerinin etkisini incelemişlerdir. Taze örneğe göre ısıtma ve dondurmada; β -karoten, β -kriptoksantin, α -karoten, likopen ve lutein miktarında artış olduğu, dondurarak kurutmada düşüş olduğu ve askorbik asit içeriğinin ise dondurma ve dondurarak kurutmada düştüğünü belirtmişlerdir.

Rodriguez-Urbe ve ark., (2012), *Capsicum annuum*' a ait NuMex Sunset, Valencia, Orange Grande, Oriole, NuMex Garnet, Dove, Canary, Fogo türlerinde olgunlaşmayla birlikte karotenoid içeriğinde değişimleri belirlemişlerdir. NuMex Sunset çeşidi dışındakilerde olgun evreye ulaşma ile birlikte toplam karotenoid içeriğinde artış meydana gelirken kopya cinsi biber çeşidiyle aynı karakteristik özellikleri taşıyan NuMex Sunset'in karotenoid içeriğinde ise azalma olduğu gözlenmiştir.

Provitamin A kaynağına sahip olan kırmızıbiberler yüksek miktarda karotenoid içerirler. Yetişkin bayan ya da erkekler için günlük A vitamini ihtiyacı sırası ile 700 ve 900 μ g RAE olarak bilinmektedir. Bu referans değerleri göz önüne alındığında ise günde 100 g taze kırmızı biber tüketimi sonucunda A vitamini ihtiyacının yaklaşık olarak % 30-60'ı karşılanmaktadır (Topuz ve Özdemir, 2007).

Kırmızıbiberin en önemli renk bileşeni olan kapsantin ve esterlerinin ışıktan etkilenme durumunun araştırıldığı bir çalışmada serbest kapsantin çalışma başladığı andan itibaren bozulma göstermiş ve esterleşmiş kapsantinde ise birkaç hafta sonunda bozulma gözlenmiştir. Biber karotenoidlerinin oksidasyon stabiliteleri birbirinden çok farklıdır. Mesela sarı renk veren ksantofiller ve β -karotenin oksidasyon hızı çok yüksek düzeyde iken kırmızı renkli ketokarotenoidlerden olan kapsantin ve kapsorubin ise oksidasyona karşı daha stabildir. Oksidasyona en dayanıklı pigment ise kırmızıbiberde yüksek düzeyde bulunan kapsantindir (Topuz, 2002).

Tür, yetiştirme koşulları hasat dönemi gibi faktörler kırmızıbiberin karotenoid içeriği ve kompozisyonuna etki ederken aynı zamanda ürünlere işleme sırasında kullanılan üretim

teknikleri veya maruz kaldığı faktörler de etkilemektedir (Deli ve ark., 1996; Deli ve ark., 2001; Kuşçu, 2002; Topuz ve Özdemir, 2003; Hallmann ve Rembialkowska, 2012).

Mínquez-Mosquera ve ark., (1997), paprika biberlerde endüstriyel üretimin karotenoid madde ve provitamin A aktivitesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Buna göre prosesin iki ana basamağı olan kurutma ve öğütme aşamalarından, öğütme aşaması karotenoid madde ve provitamin A aktivitesi bakımından daha çok hasara sebebiyet verdiği gözlenmiştir. Bu aşamada ise meyve çeşidine bağlı olarak toplam karotenoid maddede % 42.7-55.2; provitamin A aktivitesinde de % 65.2 -81.4'lik bir düşüş olduğunu rapor etmişlerdir.

Kuşçu (2002), kırmızı biberlerin kurutma tüneline (110, 96, 73 ve 60°C'de, 210 dakika) kurutulması esnasında doğrama işleminden kaynaklanan kaybı, kırmızı karotenoidlerde % 4.84 ve toplam karotenoidlerde % 2.38 olarak belirlemiştir. Yine kurutma esnasında kırmızı ve toplam karotenoidlerde gözlemiştir. Tüm şekilde kurutulan biberlerde, kurutmaya birlikte kırmızı karotenoidler 3.5 mg/g'dan 11.73 mg/g'a yükselmiş ve toplam karotenoidler de 4.2 mg/g'dan 14.1 mg/g'a yükselmiştir. Bunu takiben doğranmış şekilde kurutulmuş biberlerde ise kırmızı karotenoidler 3.34 mg/g'dan 43.25 mg/g'a ve toplam karotenoidler 4.1 mg/g'dan 55.2 mg/g'a yükselmiştir. Kapsantinde doğramayla birlikte yaklaşık olarak % 3.6'lık bir azalış gözlenirken tüm şekilde kurutmada % 7.9'luk bir artış gözlenmiş, doğrama ve kurutma işlemlerinin sonucunda ise % 18.3'lük bir artış gözlenmiştir. β -karoten ve β -kriptoksantinde her üç işlemde kayıp olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, tüm halde kurutma işleminde başlangıça göre askorbik asitte % 63.19 ve doğrandıktan sonra kurutulan kırmızı biberlerde ise % 85.75'lik bir kayıp kaydedilmiştir. Doğrama boyunca askorbik asit kaybının yüksek olduğu (% 37) belirtilmiştir.

Topuz (2002), farklı gama ışınlama dozlarının ve depolamanın güneşte ve fırında kurutma yöntemleri ile üretilen kırmızı pul biberler üzerine kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal özelliklerini belirlediği çalışmada % 20.58 kuru madde içeriğine sahip taze kırmızı biberlerin kapsantin ve kapsorubin içeriğini ortalama olarak sırası ile 824.4 mg/kg (k.m) ve 78.53 mg/kg (k.m) olarak belirlemişlerdir. Güneşte kurutma yöntemi ile elde edilen kırmızı pul biberlerin ortalama kapsantin miktarının 689.59 mg/kg (k.m) ve kapsorubin miktarının ise 57.25 mg/kg (k.m) olduğu, fırında kurutularak üretilen pul biberlerin kapsantin miktarının 494.98 mg/kg (k.m) ve kapsorubin miktarının ise 54.163 mg/kg (k.m) olduğunu bildirmiştir. Buna göre ışınlama ve depolamayla birlikte pigment miktarında düşüş meydana geldiği depolama esnasında olan renk kaybının ise ışınlamayla ortaya çıkan kayıptan daha yüksek olduğu

gözlenmiştir. Işınlama işleminden en fazla etkilenen pigmentlerin zeaksantin, kapsantin ve kapsolutein ve en az etkilenenlerin ise kapsorubin, β -kriptoksantin ve β -karoten olduğu saptanmıştır.

Topuz ve Özdemir (2003), güneşte ve mekanik kurutucularda kurutulmuş olan paprikanın karotenoidleri üzerine gama ışınları ve depolamanın etkisini araştırmışlar ve toplam karotenoid miktarını kuru maddede taze kırmızı biber için 7142 mg/kg ve güneşte kurutulmuş paprika için 1349.16 mg/kg, dehidre edilmiş paprika için ise 978.39 mg/kg olarak bildirmişlerdir. Hem kırmızı hem de sarı pigmentlerde meydana gelen kaybın dehidre edilmiş örneklerde yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Kapsantin, kapsorubin, β -karoten ve β -kriptoksantin kaybının dehidre edilmiş örneklerde fazla olduğunu saptamışlardır. Yapılan iki kurutma yönteminde tüm bileşenlerde % 79'un üzerinde kayıp belirlemişler ve bu kadar yüksek oranda meydana gelen kaybın sebebinin ise, karotenoid kompozisyonunun oksidasyon reaksiyonunun hızını artıran kurutma veya öğütme işlemleri sonucu azalmasına ya da daha iyi renk ve tekstürde ürün elde etmek için eklenen % 30 tohum, % 10 tuz ve % 8 yağa bağlı olarak konsantrasyondaki bir düşüş olduğunu bildirmişlerdir.

Topuz ve Özdemir (2003), yine farklı dozda gama ışınlamanın paprikanın karotenoidlerinin stabilitesi üzerine etkisini belirlemişlerdir. 10 kGy'in karotenoidlerde düşüşe yol açtığını, ışınlamaya bağlı pigment azalışına sebebiyet verenin ise gama ışınlaması sırasında oksidasyon hızının artması ve ışınlama boyunca serbest radikallerin oluşmasını öne sürmüşlerdir. Bu dozda kırmızı pigmentlerde % 10.41, sarı pigmentlerde % 12.77 ve toplam karotenoidlerde ise % 11.24 kayıp olduğunu saptamışlardır. Güneşte kurutulan paprika üzerine ışınlamanın etkisinin daha fazla olduğunu gözlemlemişler ve bunu yüksek nem içeriğine sahip paprikada ışınlamanın de-esterifikasyona neden olduğunu bildirmişlerdir. 7.5kGy doz uygulaması sonucunda oluşan toplam karotenoid madde kaybının ise % 97.4 olduğunu kaydetmişlerdir. Kırmızı pigmentlerin sarı pigmentlere göre ışınlamadan daha az etkilendiğini bildirmişlerdir. Depolama süresince meydana gelen azalışın, ışınlama işleminin yarattığı azalıştan daha çok olduğunu belirtmişlerdir.

Topuz ve Özdemir (2004), güneşte kurutulmuş paprikada tüm proses boyunca olan kayıp, toplam kapsaisinoid içeriğinde % 36.5, kapsaisinde % 24.6, dihidrokapsaisinde % 30.5 olarak tespit edilmiştir ve dehidre edilmiş paprikada ise toplam kapsaisinoid içeriğinde % 32.3, kapsaisinde % 21.5, dihidrokapsaisinde ise % 23.7 kayıp olduğunu tespit etmişlerdir. Güneşte kurutmanın uzun sürmesi sebebiyle peroksidaz aktivitesinin kapsaisinoidlerin oksidasyonunu

hızlandırıcı rol oynadığını bu yüzden de güneşte kurutulmuşlarda kaybın daha çok olduğunu bildirmişlerdir. Işınlama işlemiyle kapsaisinoidlerin miktarında artış gözlenmiş ve buna da sebebiyet verenin kapsaisinoidlerin konformasyonunda meydana gelen değişiklikler ve ışınlamayla birlikte ekstraksiyon veriminin artması olduğunu öne sürmüşlerdir. 10 ay süresince depolanan paprikada sonuç olarak tüm kapsaisinoidlerde % 30 oranında kayıp meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Ismail ve Revathi (2004), *C. annuum* türüne ait çili biberlerden elde edilen pürelerde haşlama zamanının, evaporasyon süre ve sıcaklığının ve hidrokoloid madde kullanımının fiziksel özellikler üzerine etkisini belirlemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda artan evaporasyon süresi ya da sıcaklığına bağlı olarak L ve a değerlerinde önemli düşüşler meydana gelmiştir. Parlak kırmızı ve turuncu tondaki orjinal renkte kayıp olduğunu tespit etmişlerdir. Renk yoğunluğunda meydana gelen azalmada ısı ve ışık etkisi ile trans β -karotenin cis izomerlerine dönüşümü etkili olmuştur. Altı dakikalık haşlama süresi ile enzimler tamamen inaktif hale gelmiştir ve uygulanan işlem ile renk kaybında azalma, pürenin kıvamı ve çözünür kuru madde miktarında artış olduğunu saptamışlardır.

Greco ve ark., (2007), İtalya'da yaygın şekilde yetişmekte olan tatlı kırmızıbiberi ilk başta biraz haşlamış daha sonra ise 5 farklı işleme tabi tutmuş ve bunların antioksidan gücünü kıyaslamıştır. 1. grubu su, tuz ve sirke ile beraber 85 °C'de 22 dakika, 2. grubu su, tuz, domates, mısır nişastası, sıvı yağ, şeker ve sitrik asit ile karıştırıp 80 °C'de 10 dakika pişirip 105 °C'de 35 dakika, 3. grubu su, sirke, şeker, tuz ve askorbik asitte 48 saat bekletip 500 °C'de ızgara edilerek cam kavanoza konulup üzerine sıvı yağ eklenip 96 °C'de 46 dakika, 4. grubu su, tuz, sıvı yağ, şeker ve sitrik asitle karıştırıp 87 °C'de 30 dakika, 5. grubu ise su, tuz, sitrik asit ve laktik asitle karıştırıp 89 °C'de 25 dakika otoklavlamışlardır. Taze biberle hazırladıkları ürünleri toplam indirgen kapasite, askorbik asit ve β -karoten içerikleri bakımından kıyaslamışlardır. En çok askorbik asit ve β -karoten kaybını 2. grupta ve toplam indirgen kapasite kaybını ise 5. grupta saptamışlardır.

Schweiggert ve ark., (2007), kırmızı (*C. annuum* L.) ve acı çili biberlerin (*C. frutescens* L.) karotenoid kompozisyonu üzerine işleme ve depolamanın etkisini incelemişlerdir. Kırmızı ve çili biber parçalanmadan ya da parçalandıktan sonra farklı süre (5 ve 10 dakika) ve sıcaklıklarda (80, 90 ve 100 °C) ısıtılmış ve toz haline gelmiştir. İşleme sonucunda başlangıç değerine göre çili tozunun karotenoid içeriğinde % 25-34 ve paprika tozunun karotenoid içeriğinde % 20-53 kayıp olduğunu gözlemlemişlerdir. 4 ay oda sıcaklığında depolama

sonucunda çili tozlarında % 9.6-16.7, paprika tozlarında ise % 38.8-39.7 kayıp tespit etmişlerdir. Karotenoid içerikte oluşan kaybın küçültme-doğrama ve kurutmadan dolayı olduğu kanısına varmışlardır.

Kırmızıbiber ait *C.annuum L.* varyetelerinin antioksidan özelliklerinin belirlendiği bir çalışmada olgunlaşma süresince toplam karotenoid içeriğinde artış olduğu kaydedilmiştir. Kırmızı aşamada toplam karotenoid içeriği 0.34-3.28 mg/100 g aralığında gözlenmiştir. Yine bu çalışmada askorbik asit içeriğinin olgunlaşmayla birlikte azaldığı saptanmıştır (Deepa ve ark., 2007).

Kuşçu(2002), kırmızıbiber kurutulması süresince enzimatik olmayan esmerleşme ve karotenoidlerin parçalanmasının fonksiyonel ilişkilerini incelediği bir çalışmada karotenoid parçalanmasının 1. dereceden ve enzimatik olmayan esmerleşmenin 0. dereceden reaksiyona uğradığını belirlemiştir. Karotenoid parçalanmasının aktivasyon enerjisi 7.7-27.4 kcal/mol ve enzimatik olmayan esmerleşmenin aktivasyon enerjisini 7.5-20.2 Kcal/mol olarak saptamıştır.

Biber karotenoidlerinin sıcaklık ile ilişkileri hakkında yapılan incelemede 60 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sarı pigmentlerin daha çok bozulduğu ve 60 °C'nin üzerinde kırmızı karotenoidlerin bozulma hızının arttığı saptanmıştır. Kurutma sıcaklığında yaşanan artış ise kırmızı biberin karotenoid miktarında azalmaya yol açtığı belirtilmiştir (Topuz, 2002).

Topuz ve ark., (2009), geleneksel yöntem ile kurutulan biberlerde ve biber salçalarında doğal konvektif kurutma metoduyla dondurarak kurutma, tünel kurutma ve kızılötesi kurutma yöntemlerini karşılaştırarak renk parametreleri, kırmızı/sarı pigment oranı ve esmerleşme indeksini kurutma işlemleri ve depolama esnasında belirlemiştir. Doğal konvektif kurutmaya fazla miktarda esmerleşme gözlenmiştir. Dondurarak kurutma ve kızılötesi kurutma yöntemi arasında ise esmerleşme indeksi bakımından önemli bir fark görülmemiş ve kademeli şekilde renk değişimi ise tüm biber örneklerinde gözlenmiştir.

Farklı metodlarla kurutulan paprika (Cv., Jalapeno) örneklerinin karotenoid (kapsantin, kapsorubin, kapsolutein, β -karoten, β -kriptoksantin, mutatoksaetin, violaksaetin ve zeaksaetin) ve kapsaisinoid (kapsaisin, dihidrokapsaisin, homodihidrokapsaisin, izodihidrokapsaisin, nordihidrokapsaisin) kompozisyonunu incelendiği bir çalışmada tüm bileşenlerde ve kurutma metodlarının bütününde önemli düzeyde bir azalış saptanmıştır. Fakat devam etmekte olan sentez olaylarına bağlı olarak doğal konvektif kurutmanın daha fazla

karotenoid içeriği ile sonuçlandığını, violaksantin ve mutatoksanin hariç diğer tüm karotenoid ve kapsaisinoidlerin diğer yöntemlerden miktar olarak ta daha fazla ve daha saf olduğunu en yüksek retinol eşdeğeri (RE) ile SHU (Scoville Heat Units) değerlerinin de doğal konvektif kurutma sonucunda meydana geldiğini belirtmişlerdir (Topuz ve ark., 2011).

Ergüneş ve Tarhan (2006), kırmızıbiberin sera ve açık havada kurutulması boyunca kimyasal parametrelerin en önemli kalite ölçülerinden biri olan renk üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bunun için üç farklı çözelti (% 2 etil oleat, % 2 etil oleat ve % 2 NaOH karışımı ile % 2 etil oleat, % 2 NaOH ve % 4 potasyum karbonat karışımı) içerisine iki farklı sıcaklık derecesinde (23 ve 60° C) daldırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Uygulanan ön işlemlerin kurutma sürecini hızlandırdığı ve en iyi renk sonuçlarının 60° C’de % 2 etil oleat + % 2 NaOH + % 4 K₂CO₃ karışımı uygulanan biberlerden elde edildiğini bildirmişlerdir.

Karotenoidlerden biyoyararlanım sağlamak için bulunduğu gıda, işlenme şekli (pişirilmek, püre haline getirilmek, boyut küçültme) ve diyetteki diğer bileşenlerle etkileşim gibi birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Domates sosu tüketiminin, domates ya da domates suyu tüketimine oranla daha yüksek serum karotenoid düzeyi sağlamaktadır. Yüzey alanı küçülen gıdaların mide tarafından daha kolay absorbe edildiği ve daha çok faydalanılabilir bir forma dönüştüğü belirtilmektedir (Koca ve Karadeniz, 2005; Koca, 2006).

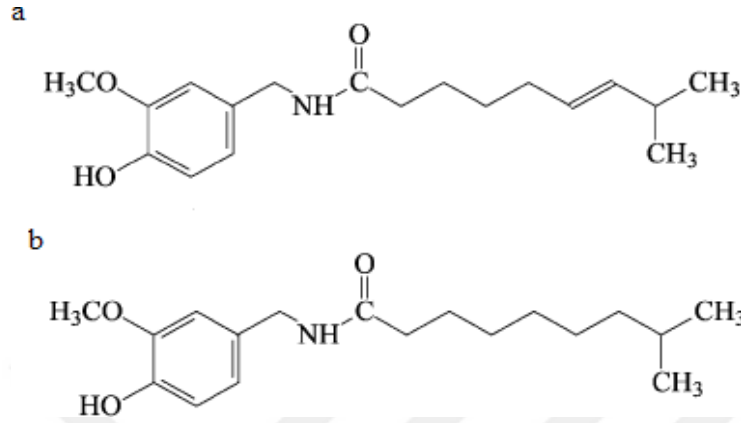
Başka bir çalışmada, domates salçasının taze domatese oranla likopenin biyoyararlanımı bakımından daha etkili olduğu saptanmıştır. Araştırmacılar, taze domatesteki likopeni 5.55 mg/100 g ve β -karoteni 0.33 mg/100 g olarak, domates salçasında ise likopeni 59 mg/100 g ve β -karoteni 12.5 mg/100 g olarak belirlemişlerdir (Gartner ve ark., 1997).

2.1.4. Kapsaisinoidler

Kırmızıbiber lezzet veren önemli bir kimyasal bileşik grubu olan kapsaisinoidler dilde yakıcı bir his bırakırlar ve biberlerin meyvelerinde bulunan veya değişen oranlarda acılık hissi veren bu organik bileşikler 9-11 karbonlu yağ asitlerinin vanilamidleridir. Bu organik bileşiklerin büyük bir çoğunluğunu kapsaisin (N-[(4-hidroksi-3-metoksi fenil)metil]-8 metil-6 nonenamid), dihidrokapsaisin (N-[(4- hidroksi-3-metoksi fenil)-metil]-8-metilnonanamid) ve nordihidroksaisinin oluşturmaktadır (Topuz, 2002).

Kapsaisinoidler yalnızca Capsicum cinsi biberlere özgü olan alkaloidler olarak bilinir. Ayrıca kapsaisinin ve dihidrokapsaisin de Capsicum cinsi biberlerde bulunan esas kapsaisinoidler

olarak bilinmektedir (Şekil 2.7). Bu iki kapsaisinoidin toplam kapsaisinoidler içindeki oranı yaklaşık olarak % 90'dır. Kapsaisinoid analogları da karbon zincirindeki farklılıklardan oluşmaktadır (Topuz, 2002).



Şekil 2.7. Kapsaisin (a) ve dihidrokapsaisinin (b) kimyasal yapısı (Kaale ve ark., 2002; Barbero ve ark., 2006).

Bitkinin yetiştirme koşulları, uygulanan kültürel tedbirler veya olgunluk aşaması kapsaisinoidlerin miktarını etkilemektedir. Bugüne kadar yapılmış olan Capsicum türüne ait çalışmalarda 20 farklı kapsaisinoidin varlığından söz edilmektedir (Topuz, 2002).

Biber çeşitlerinin kapsaisinoid içeriklerinde birçok farklılık bulunmaktadır. Bu çeşitlerin kapsaisinoid miktarları ise bitkinin yetiştirildiği ortama (ışık yoğunluğu, sıcaklık), meyvenin olgunluk durumuna ve bitkide yer aldığı bölgeye göre farklılık göstermektedir (Arpacı, 2009).

Kapsaisinoidler, yüksek sıcaklık veya uzun süreli depolama koşullarında dahi parçalanmayan oldukça kararlı bileşiklerdir ve kurutma sıcaklıklarının da kapsaisinoid içeriğini etkilediği bilinmektedir (Arpacı, 2009).

Kırmızı biberlerin acılık özelliğini belirlemede Scovil Acılık Birimi (SHU) testi kullanılır (Topuz, 2002). SHU ile ölçülen acılık meyve dokusundan elde edilen kuru ağırlık miktarıyla elde edilir. Tatlı biberler 0 SHU değerinde iken acı biberlerde 100–500 SHU'dan başlayıp 550.000 SHU değerine kadar acılık derecesine ulaşabilirler. Günümüzde dünyanın en acı biber çeşidi olan Bhut Joloki'nin acılık değerinin 1.001.304 SHU olduğu belirtilmektedir (Arpacı, 2009).

Yapılan bir çalışmada kapsasinooidlerin verdiği acılık hissi incelenmiştir. Buna göre kapsaisinin 26.35 milyon, dihidrokapsaisinin 25.97 milyon, homodihidro-kapsaisinin 24.16 milyon, nordihidro-kapsaisinin ise 19.46 milyon SHU acılık verdiği bildirilmiştir (Topuz, 2002).

Kapsasinooidler ağızdaki acılık reseptörlerine etki ederek ağızda ya da boğazda yanma hissi oluştururlar. Suda çözünürler fakat yağda ve alkolde daha iyi çözündükleri belirtilmektedir (Topuz, 2002).

Kapsaisinin antioksidan etkisinin, melatonin ve bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) ile karşılaştırıldığı bir çalışmada, antioksidan gücünün melatoninden daha yüksek fakat BHT'den daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Henderson ve ark., 1999).

Solanaceae familyasına ait olan *Capsicum* cinsi biberler kapsasinooid içeriğine göre *C. annuum* L. var. *annuum* (% 0.01- 0.70), *C. baccatum* L., var. *pendulum* (% 0.11- 0.25), *C. pubescens* (% 0.12- 0.36) ve *C. frutescens* L. (% 0.26- 1.21) olarak 4 farklı şekilde incelenmiştir (Maillard ve ark., 1997).

Süperkritik akışkan sıvı ekstraksiyonla çili (*C. frutescens* L.) ve paprikadan (*C. annuum* L.) ekstrakte edilen toplam kapsasinooid madde içeriklerinin araştırıldığı bir çalışmada sırası ile 750-890 µg/g ve 8-12 µg/g değerleri bulunmuştur (Peush ve ark., 1997).

Yazın hasat edilen biberlerin sonbahar döneminde hasat edilenlere oranla daha acı olduğu tespit edilmiştir ve buna da acılık, sıcaklık ve ışık arasında oluşan etkileşimin sebebiyet verdiği gözlenmiştir. Acılık ve çevre koşulları arasındaki etkileşimin fazla olduğu fakat hangisinin daha baskın olduğunun ise bilinmediği belirtilmektedir (Estrada ve ark., 1999).

C. annum türüne ait 5 örnekte toplam kapsaisin ve dihidrokapsaisin miktarının HPLC ve spektrofotometre ile incelendiği bir çalışmada araştırmacılar, toplam kapsaisin ve dihidrokapsaisin miktarını HPLC ile 0.622-0.765 mg/g ve spektrofotometre ile 0.690-0.750 mg/g olarak saptamıştır (Perucka ve Oleszek, 2000).

Kırmızıbiber çeşitleri üzerine araştırma yapılan bir çalışmada, değişik illerden sağlanan kırmızıbiberlerden oleoresin elde edilerek kırmızıbiber ve tohumlarında esas acılık maddeleri olan kapsaisin, dihidrokapsaisin ve nordihidro-kapsaisin miktarları belirlenmiştir ve aynı zamanda Maraş biberi (*C. annuum*), süs biberi ve cin biberinin (*C. frutescens*) kapsasinooid miktarları da tespit edilmiştir. Toplam kapsasinooid içeriği, *C. frutescens* ürüne ait cin

biberlerde % 0.47, süs biberde % 0.21 ve *C. annuum* türüne ait Maraş biberinde % 0.12-0.21 olarak kaydedilmiştir. Bunların tohumlarında ise kapsaisinoid içeriği sıra ile % 0.16, 0.17 ve % 0.063 olarak belirtilmiştir. Ayrıca en düşük toplam kapsaisinoid içeriği (% 0.055) Şanlıurfa yöresine ait isot biberinde saptanmıştır. Araştırmacılara göre kırmızı biberlerin meyve eti ve tohumlarının kapsaisinoid içeriklerinin aynı paralellikte olmadığı belirtilmiştir. Genel olarak kırmızı biberin % 54'ünün tohum, % 40'ının perikarp ve % 6'sının sap olduğu ve kapsaisin'in % 89'unun perikarpta %11'inin de tohumda yer aldığı bildirilmiştir (Poyrazoğlu ve ark., 2005).

Farklı bir çalışmada *C. annuum* L.'a ait acı meyvelerden izole edilen fenolik fraksiyonlar incelenmiştir. Bu çalışmada farklı aşamalarındaki kırmızı biber meyvelerinin perikarplarından flavonoidler (fenolik asitler ile birlikte) ve kapsaisinoidler olmak üzere 2 fraksiyon izole edilmiş ayrıca birbiriyle kıyaslandığında benzer antioksidan aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Kapsaisin ve dihidrokapsaisin, kapsaisinoidlerin asıl bileşikleri olduğu ayrıca bunların miktarları ve antioksidan aktiviteleri arasında yüksek bir korelasyon olduğu ifade edilmiştir (Materska ve Perucka , 2005).

Türkiye'de yetişmekte olan çili biberlerin 4 farklı türünde Maraş (*C. annuum*), süs (*C. frutescens*), cin (*C. frutescens*) ve isot (*C. frutescens*)' un kapsaisinoid madde miktarlarının ve kapsaisin, dihidrokapsaisin ve nordihidrokapsaisin içeriklerinin ise HPLC tekniği ile incelendiği bir çalışmada, Maraş biberlerinde kapsaisin, dihidrokapsaisin ve nordihidrokapsaisin içerikleri sırası ile 0.81–1.42, 0.38–0.70 ve 0.01–0.04 mg/g; süs, cin ve isot biberlerinde toplam kapsaisinoid içeriğini sırasıyla 2.11, 4.70 ve 0.55 mg/g, çekirdeklerinde 0.63, 1.70 ve 1.60 mg/g olarak saptanmıştır (Poyrazoğlu ve ark., 2005).

Yaldız ve ark., (2010), Türkiye ve Çin'de yetiştirilen *C. frutescens* 26, *C. chinese* 38 ve Acı çiçek 52 türlerine ait biber çeşitlerinde farklı kurutma parametreleri ile değişik kurutma işlemleri uygulanmıştır. Kurutma işlemini güneşte, solar kurutma tüneline ve kabin kurutmada sırası ile 40, 60 ve 80 °C'de gerçekleştirmişlerdir. Bunların sonucunda kapsaisin oranının % 0.50–4.20 aralığında olduğu ve solar kurutma işlemi uygulanan Acı Çiçek 52 türünde en yüksek kapsaisin içeriğinin tespit edildiği bildirilmiştir.

Başka bir çalışmada *C. annuum* cinsine ait kırmızı biberlerden süperkritik karbondioksit ekstraksiyon ile ekstrakte edilen kırmızı toz biber örneklerinde toplam kapsaisin içeriği 35

MPa ve 60 °C koşullarında en yüksek değerde (3.59 mg/g) kaydedilmiştir (Kwon ve ark., 2011).

Diğer bir çalışmada biber salçasında bozulma etmeni mikroorganizmaların (*Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Lactobacillus brevis* ve *Lactobacillus plantarum*) termal ölüm süreleri üzerine biberdeki acılık maddesi kapsaisinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaya göre farklı miktarlarda kapsaisin maddesi eklenen tatlı biber salçalarında 115 °C uygulanan sterilizasyon işleminde yeterli sürelerin 45 mg/100 g kapsaisin bulunan biber salçası için 5 dakika iken 22.5 mg/100 g kapsaisin bulunan biber salçası için ise bu süre 10 dakika ve tatlı biber salçası için de 15 dakika olarak saptanmıştır. Araştırmacı yine bibere acılık veren esas madde olan kapsaisinin, salçada bozulma nedeni bazı mikroorganizmalar üzerine etkisinin incelendiği başka bir çalışmada; tatlı, orta acı ya da acı biber salçalarında kapsaisin içerikleri ve sterilizasyon süresine bağlı olarak suda çözünebilir kuru madde, pH ve tuz miktarlarının tespit edildiğini belirtmiştir. Üretilmiş olan ½ kg'lık konserve kutulardaki salçalara indikatör mikroorganizma olarak *Bacillus subtilis* ve *Bacillus cereus* sporlarının aşılandığını ve 115 °C'de 2, 5, 10 ve 15'er dakika sürelerde sterilize edildiğini ve bu işlemler sonucunda ise 500 g'lık acı biber salçalarına 5 dakika, orta acı biber salçalarına ise 10 dakika, tatlı biber salçalarına da 15 dakika 115 °C sıcaklıkta sterilizasyonun mikrobiyal bozulmaları önleme bakımından yeterli düzeyde olduğu ve bütün bunların sonucunda tatlı biber salçasının mikrobiyolojik olarak bozulmalara karşı acı biber salçasından daha hassas bir ürün olduğu belirtilmiştir (Okur, 2011).

2.1.5. Antioksidan Aktivite

Oksidasyonu önemli düzeyde geciktiren veya engelleyen maddeler antioksidan olarak adlandırılmaktadır. Vitaminler (C ve E), karotenoidler ve fenolik bileşikler antioksidatif etkileriyle bilinen doğal bileşiklerdendir. Bir provitamin A olan β -karoten ve antioksidan vitaminler olarak bilinen C ve E vitaminleri antioksidan savunma mekanizmasında hem oksijenin aktif formlarını yok ederek hem de zincir kırıcı antioksidanlar olarak etki etmektedirler. Bunlar gerek tek başlarına gerekse de sinerjistik olarak etki ederek oksidatif reaksiyonları geciktirir ya da engeller (Cemeroğlu, 2010).

Meyve ve sebzeler hem yüksek antioksidan aktiviteye sahip olmaları hem de yanında iyi bir antioksidan karışımı veya kombinasyonu temsil etmeleri bakımından önemli doğal antioksidan kaynakları arasında gösterilmektedir. Gıdalarda yer alan doğal oksidasyon

inhibitörleri veya kaynakları genel olarak sınıflandıracak olunursa; yağlar ve yağlı tohumlarda tokoferoller ve tokotrienoller, sesamol, fosfolipidler; meyve ve sebzelerde askorbik asit, karotenoidler, hidroksikarboksilik asitler, flavonoidler; yulaf ve pirinç kepeğinde lignin türevi bileşikler; baharatlar ve şifalı otlarda fenolik bileşikler; proteinler ve protein hidrolizatlarında aminoasitler, dihidropiridinler, maillard reaksiyon ürünleri sayılmaktadır. Dokularda metabolik faaliyetler ya da patolojik koşullardan kaynaklı oluşan serbest radikallerin zararlı etkileri doğal antioksidanların dışında vücuttaki doğal savunma mekanizmaları tarafından da kontrol altında tutulmaktadır. Vücut tarafından alınan bu endojen savunma mekanizmaları (süperoksit dismutaz, glutatyon peroksidaz, katalaz, peroksidaz vb.) gıdalarla alınan antioksidan bileşikler ile birlikte desteklemektedir (Koca ve Karadeniz, 2005).

Gıda antioksidanları kısaca tanımlanacak olursa, insanlarda fizyolojik koşullarda meydana gelen serbest oksijen radikalleri ya da serbest nitrojen radikallerinden birinin veya her ikisinin de olumsuz etkilerini azaltabilen maddeler olarak bilinmektedir (Yılmaz, 2010). Bazı gıda antioksidanlarının oksidasyonu engellediği ve bunun sonucunda arteroskleroz, sıtma, romatoid artrit ve diyabet gibi hastalıklarda fayda sağladığı ve antitümoral, antimutajenik, antimetastatik, antitrombik, antiülser, antikarsinojik, antihipertansif ya da antibakteriyel, antifungal, antiviral, antiaging etkilerinin de olduğu yapılan in vivo çalışmalarda kanıtlanmıştır (Cemeroğlu, 2010).

Farklı analizlerle gıdaların antioksidan aktiviteleri tespit edilebilmektedir. Meyve ya da sebzelerde antioksidan aktiviteyi belirlemek için sıkça kullanılan elektron transferi reaksiyonuna dayalı tekniklerden ikisi FRAP (demir indirgeme gücü) ve DPPH (diphenyl-1-picrylhydrazyl) radikalini indirgeme gücüdür. FRAP (Demir (III) indirgeyici antioksidan aktivite) analizi, Fe (III)-tripiryridyls-triazine (TPTZ) kompleksinin antioksidanlar varlığında renkli Fe (II) şelatına indirgenmesi esasına dayanmakta olup yalnızca ferrik iyonları indirgeyebilen maddeleri ölçmektedir (Öztan, 2006; Cemeroğlu, 2010).

DPPH serbest radikal yakalama yönteminde, kararlı, sentetik bir radikal olan DPPH kullanılır. Daha sonra antioksidanın bu serbest radikali yakalama yeteneği ölçülerek antioksidan aktivite tanımlaması yapılmaktadır (Öztan, 2006; Cemeroğlu, 2010).

DPPH koyu mor renge sahip bir radikaldir. Antioksidan bir proton alarak renksiz $\alpha\alpha$ -difenil- β -pikrilhidrazil molekülüne dönüşür ve sonrasında antioksidan madde tarafından indirgenmesi sonucu rengi açılır. En yaygın olarak kullanılan dekolorizasyon test metodu ise 515 ya da 517

nm’de DPPH’in antioksidan madde ile reaksiyonun absorbandsının ölçülmesi metoduna dayanır (Öztan, 2006; Cemeroğlu, 2010).

Genellikle DPPH analizinde belirli miktarda DPPH çözeltisi ve örnek çözeltisi karıştırılarak absorbands sabit oluncaya kadar bekletilir ve indirgenme reaksiyonu boyunca çözeltinin rengi açılmaya devam eder. Kalan DPPH ise antioksidan konsantrasyonu ile orantılıdır ve başlangıç konsantrasyonunun yarıya indiği durumdaki antioksidan konsantrasyonu EC50 olarak tanımlanır. DPPH metodu basit ya da hızlı olduğundan dolayı antioksidan aktivite belirlemede çoğunlukla tercih edilmektedir (Öztan, 2006; Cemeroğlu, 2010).

Kırmızıbiberin perikarp ve çekirdek kısımlarında antioksidan aktivitenin incelendiği bir çalışmada, araştırmacılar DDPH radikali indirgeme gücünü, toplam fenolik ve flavonoid madde içeriklerini de tespit etmişler ve tüm ekstraktlarda güçlü bir antioksidan aktivite saptamışlardır. Kırmızıbiber perikarplarında, güçlü demir şelatlama aktivitesi ve de serbest radikallere (hidroksil ve DPPH) karşı güçlü giderme aktivitesi belirlerken aynı zamanda süperoksit anyonu ve süperoksit dismutaz bakımından da zayıf bir aktivite olduğunu belirtmişlerdir. Çekirdek ekstraktlarında durumu tam tersi olarak belirlemişler ve en yüksek fenolik ve flavonoid içeriğini de perikarp ekstraktlarında gözlemlemişlerdir (Sim ve Sil, 2008).

Çiğ ve pişirilmiş domuz eti köftelerine Capsicum türüne ait farklı tür biberlerin (cayenne, bell, tabasco veya habenero) katılmasının oksidatif stabiliteye etkisinin belirlendiği bir çalışmada, biber eklenmiş köftelerin her birinin 2- thiobarbituric acid (TBA) testi ile belirledikleri lipid oksidasyonunu engellemedeki gücünün kontrol örneğinden daha etkili olduğunu ispat etmişlerdir. Yapılan bu çalışma sonunda yüksek antioksidan güç bakımından et ürünlerinde katkı sağlayacak cayenne biberinin önerildiği belirtilmiştir (Olorunsanya ve ark., 2009).

Kırmızıbiberin 50, 60, 70, 80 ve 90 °C’de kurutularak öncelikle renk kriteri başta olmak üzere birçok özelliğin değerlendirildiği bir çalışmada, kurutmaya birlikte taze örneğe kıyasla toplam fenolik madde ve C vitamini içeriğinde önemli düzeyde azalma olduğu saptanmış ve kaybın en az olduğu sıcaklık C vitamini için 50 °C, toplam fenolik madde için ise 60 °C olarak rapor edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kurutulan örneklerin DDPH radikalini yok etme aktivitesinin düşük derecede kurutulanlara kıyasla daha yüksek olduğunu gözlemlemişler, bunun nedeni ise yüksek sıcaklıkta oluşan Maillard reaksiyonu olarak belirtilmiştir (Vega-Galvez ve ark., 2009).

Paprika (*C. annuum L.*)'nın salamura edilmiş ürünlerinin (35 °C'de 42 gün) depolanması sonucunda karotenoid kompozisyonu, askorbik asit içeriği, toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesini araştırıldığı bir çalışmada, 42 gün boyunca depolanan ve salamura edilmiş paprika ürünlerinde toplam karotenoid (2.44 mg/100 g yaş ağırlıkta), askorbik asit (50.90 mg/100 g, k.m) ve toplam fenolik madde (242 mg/100 g, k.m) içeriğini saptamışlardır. ABTS yöntemine göre antioksidan aktiviteyi (ABTS radikalini giderme aktivitesi) 28. gün sonunda % 68.97 oranında tespit etmelerine rağmen depolamanın sonunda (42. Gün) % 38.97 olarak kaydetmişlerdir. Salamuraya işleme prosesi karotenoidlerde % 83.92, askorbik asitte % 40.74, antioksidan aktivitede ise % 52.70'lik bir kayıp oluşurken fenolik maddelerde ise önemli bir değişiklik görülmemiştir ve renk değerlerinde (L, a, b) de çözünür katı madde artışı sebebiyle azalış gözlemlenmiştir (Park ve ark., 2011).

Çin'de yetiştirilen 9 farklı biber çeşidinin (yeşil ve kırmızıbiber) biyoaktif bileşiklerinin (askorbik asit, kapsaisinoid, fenolik ve karotenoid içeriği) ve antioksidan gücünün incelendiği bir çalışmada, analiz edilen tüm çeşitlerin askorbik asitçe ve kırmızı biberlerin karotenoidlerce zengin olduğunu, fenolik bileşiklerin ise çeşide bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. *C. annuum L.* türüne ait kırmızıbiberlerde (Point pepper, Long point pepper, Sweet pepper) askorbik asiti 2.16-3.93 mg/g, toplam karotenoidi 647.23-1414.78 µg/g, toplam fenolik maddeyi 2104.08-3823.91 µg GAE/g, toplam kapsaisinoidleri 58.77-247.86 µg/g, DPPH giderme aktivitesini (IC50 değeri) 190.70-366.67 µg/ml ve EC50 değerini ise 65.91-125.08 µg/ml arasında saptamışlardır. Toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivite arasında güçlü bir ilişki olduğunun yargısına ulaşmışlardır (Zhuang ve ark., 2012).

Başka bir çalışmada *C. annuum L.*'ye ait 3 farklı kurutulmuş türün karotenoidleri ekstrakte edilip antioksidan aktivitesi, antinosseptif (ağrılı uyarıyı azaltma veya durdurma etkisine sahip olma) ve anti-inflamatuvar etkisi belirlenmiştir. Buna göre Guajilo biberlerinin toplam karotenoid içeriğinin (3406 µg/ g, k.m), antioksidan aktivitesinin ve anti-inflamatuvar etkisinin diğerlerine kıyasla yüksek olduğu gözlenmiştir ve antioksidan aktivitenin diğer çeşitlere göre yüksek olmasının sebebi bu türün diğer türlerden daha yüksek miktarda β-karoten (344 µg/g, k.m) ve β-kriptoksantin (407.2 µg/g, k.m) içermesi olarak açıklanmıştır (Hernández-Ortega ve ark., 2012).

Farklı bir çalışmaya göre *C. baccatum*'un yüksek antioksidan ve antiinflamatuvar etkisinin olduğu saptanmıştır. Antioksidan ve anti-inflamatuvar özelliğinin ise toplam fenolik madde ve flavanoid içerikle alakalı olduğu kaydedilmiştir (Zimmer ve ark., 2012).

Kırmızıbiberleri güneşte, kurutma fırınında (50 ve 70 °C’de) veya mikrodalgada (210 ve 700 W) kurularak örneklerin renk ve antioksidan aktivitelerindeki değişiminin incelendiği bir çalışmada, renk bakımından en üstün teknik olarak güneşte ve 700 W’da mikrodalgada kurutmayı gözlemlerken antioksidan aktivite bakımından da 50°C’de fırında ve 210 W’da mikrodalgada kurutmayı saptamışlardır (Arslan ve Özcan, 2011).

Yine başka bir çalışmada araştırmacılar, kırmızıbiberin mikrodalgayla haşlanması esnasında toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitedeki değişimi belirlemişlerdir. Bu çalışmaya göre 0-20 saniye arasında mikrodalgada haşladıkları kırmızı biberlerde haşlama süresi arttıkça fenolik maddenin azaldığını, antioksidan aktivitenin ise arttığını gözlemlemişlerdir (Dorantes-Alvarez ve ark., 2011).

Araştırmacılar bir başka çalışmada ise *Capsicum annuum* L. türüne ait acı biber çekirdeklerinin metanollü ekstraktlarının polifenol (10.9 mg GAE/g); kapsaisin (22.7 mg/100 g); dihidrokapsaisin (6.5 mg/100 g), ABTS (38.6 mg/g) ve DPPH radikali giderme aktivitesini (20.8 mg/g) araştırmışlardır. Düşük konsantrasyonlarda (10-200 mg/ml) bir etki saptanmazken yüksek konsantrasyonlarda (500 mg/ml) ise güçlü antiproliferatif (hücre bölünmesini önleyici) aktivite belirlemişlerdir. Düşük antioksidan aktiviteyi fenolik madde içeriğinin azlığına dayandırmışlar, ancak düşük konsantrasyonlarda bile tümör hücreleri üzerinde yüksek bir antiproliferatif etki belirlemişlerdir (Jeong ve ark., 2011).

Kore’de yetiştirilen paprika (*C. annuum* L. var. *Special*) biberlerinin meyve ve yapraklarında antioksidan akitivite ve fitokimyasal bileşen miktarlarının incelendiği bir çalışmada, yeşil ve kırmızı paprika biberlerde, yaprak hücrelerinde karotenoid, tokoferol, serbest şeker, organik asitler, L-askorbik asit, kapsaisinoid ve flavonoid içeriklerini belirlemişlerdir. Etanol ile ekstrakte edilen örneklerde antioksidan aktivite belirlemek için ABTS ve DPPH metodlarını kullanmışlardır.Yapılan analizlerin sonucunda kırmızı renge sahip olgun biberlerin en fazla kapsantin (58.33 mg/ 100 g, k.m) ve L-askorbik asit (1987.25 mg/100g, k.m) içeriğine sahip olduğunu kaydetmişlerdir. Olgun kırmızıbiberlerde antioksidan aktivite ABTS (2, 2’-azinodi-[3-ethylbenzhiazoline sulphonate]) yönteminde IC50= 55.23 µg/mL ve 2, 2-diphenly2-picrylhydrazly yönteminde ise 150.40 µg/mL) olarak tespit edilmiştir. Yaprak hücrelerinin ana bileşenleri olarak lutein (96.91 mg/100g, k.m), klorofil (2136.71 mg/100g, k.m) ve γ-tokoferolü (723.49 mg/100g, k.m) belirtmişlerdir. Bu çalışmanın sonuçları göz önüne alındığında, kırmızıbiberlerde kapsantin ve L-askorbik asit değerleri antioksidan aktiviteyle birlikte yüksek korelasyon göstermiştir ve biber yapraklarının sahip oldukları lutein, klorofil

ve γ -tokoferol bileşenleri nedeniyle nutrasötik ve farmasötik alanında kullanılabileceğini saptamışlardır (Kim ve ark., 2011).

Kırmızı jalapeno biberlerin farklı sıcaklık (65.8, 70, 80, 90 ve 94.1 °C) ve sürelerde (0.96, 2, 4.5, 7 ve 8 saat) tütülenmesi sonucunda; nem, reolojik özellikler ve toplam fenolik içeriğinde oluşan değişimlerin saptandığı başka bir çalışmada sonuçlar değerlendirildiğinde, zaman ve sıcaklık etmenlerinin fenolik içerik ya da reolojik özellikler üzerine etkisinin önemli oranda olduğu tespit edilmiştir (Gomez-Moriel ve ark., 2012).

9 ve 13 cm boyutlarındaki *C. annuum* var. *acuminatum* çeşidini kurutulma ile elde edilen orta ve büyük boyuttaki biberlerin biyoaktif bileşenler ve antioksidan aktivite bakımından kıyaslandığı bir çalışmada, orta boyuttaki biberlerde fenolik madde, karotenoidler, kapsasin ve dihidrokapsasin, büyük çeşitlerde de kuersetin, luteolin ve kamferol içeriği yüksek oranda saptanmıştır. Orta boyuttaki biberlerin DPPH radikalini indirgeme gücü, büyük çeşitlerin linoleik asit oksidasyonunu inhibe etme gücü ve ABTS yöntemine göre antioksidan aktivitesinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Tundis ve ark., 2012).

Kırmızıbiberin salçaya işlenmesi esnasında antioksidan özelliğinin araştırılması konusunda yapılan bir başka çalışmada antioksidan bileşiklerin en çok parçalanma basamağında kayba uğradığı bildirilmiştir (Erdoğan, 2013).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Çalışmada kullanılan kırmızıbiberler, Hatay'ın Altınözü ilçesinin Bohşin yöresinde, ticari üretim yapan bir salça işleme fabrikasından 2020 yılının Ekim ayında temin edilmiştir. Salça üretimine yönelik örneklemeler 4 farklı üretim aşamasından (Parçalama, ön ısıtma, evaporasyon sonrası ve son ürün) alınmıştır. Alınan örnekler polietilen poşetlere konularak derin dondurucuda -18°C 'de muhafaza edilmiştir. Denemelerde her bir üretim aşamasından yaklaşık olarak 1 kg kırmızıbiber salçası kullanılmıştır. Analizler Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Gıda Mühendisliği laboratuvarında yürütülmüştür.



Şekil 3.1. Kalya kırmızıbiber



Şekil 3.2. Kırmızıbiber salçası

3.2. Kimyasallar

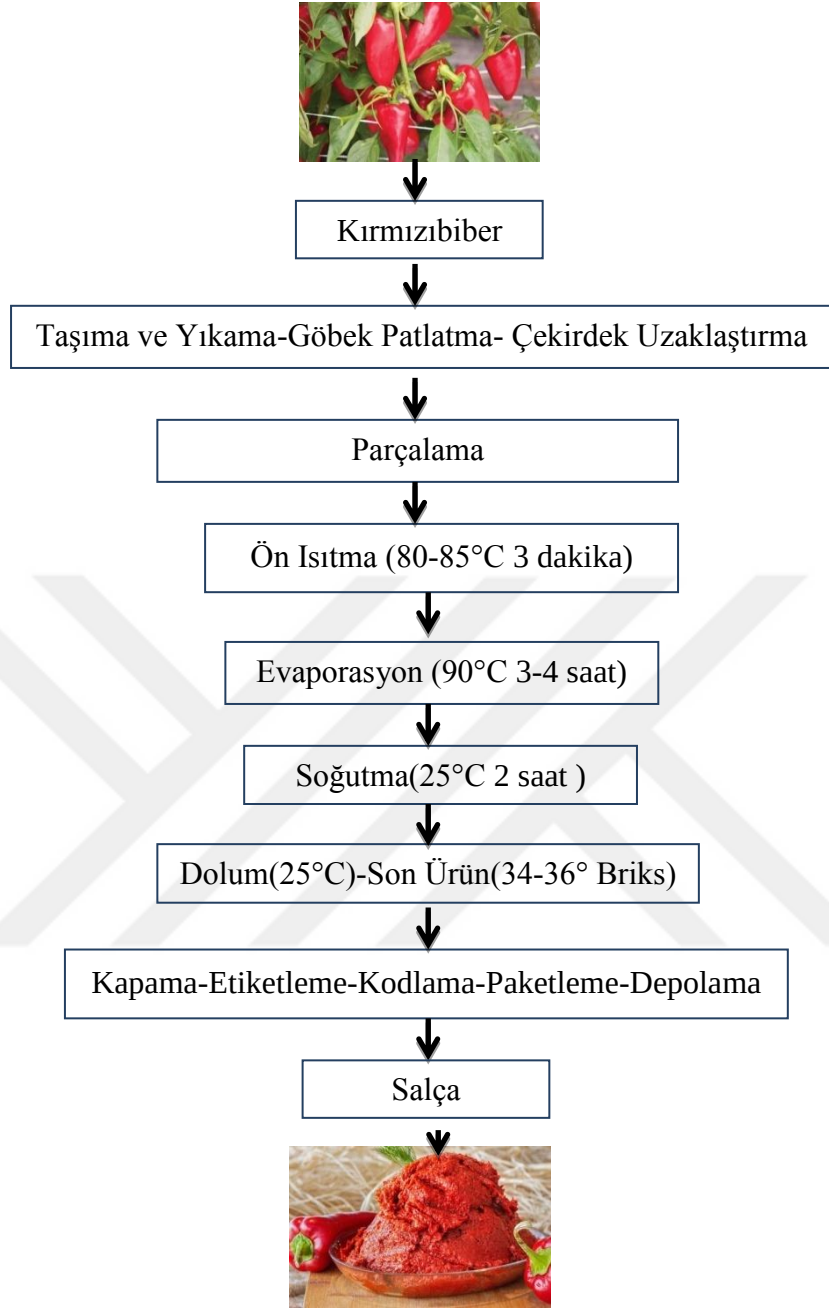
Bu çalışmada kullanılan metanol (HPLC grade),sodyum hidroksit, etanol (HPLC grade), asetonitril (HPLC), Folin– Ciocalteu reaktifi formik asit, sodyum karbonat ve hidroklorik asit Merck (Darmstat, Almanya) firmasından; gallik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit, protokateşik asit ya da sinamik asit, HMF, şeker standartları (glikoz, fruktoz, laktoz, sakaroz) ve organik asit standartları (malik, laktik, askorbik, asetik, sitrik) SigmaChemicalCo. (St. Louis, ABD)firmasından temin edilmiştir. ABTS [2,2-azinobis-(3-etil-benzotiazolin-6-sülfonik asit)], Troloks ((+/-)-6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-kroman-2-karboksilik asit) ve DPPH (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil) Sigma-AldrichChemicalCo. (St. Louis, ABD) firmasından ve etanol Riedel de HaenCo. (Seelze, Almanya) firmasından temin edilmiştir. HPLC’de mobil fazların hazırlanmasında de-iyonize su kullanılmıştır. Standart çözeltiler ve diğer hassas çözeltiler günlük olarak hazırlanmıştır.Asetonitril ve sodyum sülfat ise Merck (Gernsheim, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

3.3. Yöntem

3.3.1. Kırmızıbiber Salçasının Endüstriyel Üretimi

Hasat edilen kırmızıbiberler kasalanarak işletmeye getirilmiş ve yürüyen dik bantlara dökülerek çelik plakalar arasında patlatma işlemine tabi tutulmuştur.Patlatılan biberlerin tohumları tamburdan geçirilerek yıkamanın yanı sıra çekirdek, sap ve çöplerinden ayrılması sağlanmıştır. Yıkamış biberler elevatör yardımıyla ayıklama bandına taşınmış ve ayıklama bandında salça üretimine elverişli olmayan çürük, ezik, kusurlu veya yeşilbiberler, sap ve yaprak kısımlarından ayrılmıştır.

Kırmızıbiberler, ayıklama bandı bitiminde bulunan çapları ortalama 6-8 mm olan kırıcılardan geçirilerek şıraya dönüştürülmüş ve daha sonraşıranın mikrobiyal içeriğinin düşürülmesi için ön ısıtma işlemi (80°C’de 3 dakika) yapılmıştır. Daha sonra evaporasyonla (90 °C’de 3-4 saat) briksi 27’ye getirilmiş ve daha sonra bullevaparatorlerinden geçirilip tuz ve koyucular (sodyum benzoat-potasyum sorbat) eklenerek istenilen briks (34-36 briks) elde edilmiştir.İstenilen brikse gelen salça 25°C’ye soğutulduktan sonrauygun koşullarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3. Geleneksel olarak üretilen kırmızıbiber salçasının endüstriyel olarak üretiminde uygulanan işlem basamakları

3.3.2. Örneklerin Genel Bileşim Analizleri

Salçaların pH, asitlik ve renk analizleri Cemeroğlu (2010)'nun bildirdiği yöntemle göre yapılmıştır. Toplam asitlik tayininde salça örneklerinin toplam asitlik değeri sitrik asit cinsinden % olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Titrasyon asitliği (\%)} = (V) \cdot (f) \cdot (E) \cdot 100 / M$$

3.3.3. Renk Ölçümü

Renk ölçümlerinde Hunter Lab Scan (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA) cihazı kullanılarak L^* , a^* , b^* değerleri kaydedilmiştir (Wang ve ark., 2020). Buna göre, ' L^* ' değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk); '+ a^* ' değeri kırmızı; '- a^* ' değeri yeşil; '+ b^* ' değeri sarı ve '- b^* ' değeri mavi renkleri ifade etmektedir.



Şekil 3.4. Renk analizinde kullanılan (Konica Minolta, Inc., Japon) cihaz

3.3.4. Suda Çözünür Kuru Madde (SÇKM) Miktarı

Salça örneklerinin suda çözünür kuru madde tayinleri 20 °C'de Krüss AR2008 marka masa tipi refraktometre (Abbe Refraktometre, Germany) kullanılmıştır. Sonuçlar °Briks olarak kaydedilmiştir (Cemeroğlu, 2007).



Şekil 3.5. Briks analizinde kullanılan refraktometre cihazı

3.3.5. Kuru Madde Tayini

Kuru madde tayini Cemeroğlu (2014)'nin belirttiği yöntemle yapılmıştır. Darası alınmış kurutma kaplarına 2-3 g salça örneği $\pm 0,0001$ hassasiyetle tartılarak kayıp riskinin en az miktarda olması için 105°C 'de vakumlu kurutma dolabında (Nüve etüv markası) sabit ağırlığa gelinceye kadar tartılmış ve toplam kuru madde miktarı yüzde olarak hesaplanmıştır.

3.3.6. Tuz Tayini

Tuz miktarı Mohr metoduna göre belirlenmiştir. Bu metoda göre 10 g örnek tartılıp 100 ml'lik balon jojeye aktarılmıştır. Homojen şekilde dağıtmak amacıyla ölçü balonu damıtık su ile çizgisine kadar tamamlanıp çalkalanarak filtre kağıdı yardımıyla filtre edildikten sonra erlene alınmıştır. Daha sonra 25 ml filtrat alınarak fenolftaleyn belirteci ile eşliğinde 0,1N NaOH ile titre edilmiş ve 2 ml potasyum kromat eşliğinde 0,1 N AgNO_3 çözeltisiyle esmer kırmızı renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir (Cemeroğlu, 2010).

Titrasyondaki sarfiyattan tuz miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$Tuzmiktarı (\%) = F * 0,005844 * Sf * 100$$

3.3.7. Şeker Tayini

Örneklerin şeker analizi için 5'er g örnek alınıp üzerine 20 ml su eklenmiş ve 30 dakika süresince ekstraksiyon yapılmıştır. Bu süre sonunda elde edilen ekstrakt 6500 devir/dakikada 4°C 'de santrifüj(Hettich Universal 320R) edilerek 1/10 oranında seyreltme işlemine tabi

tutulmuş ve üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilerek süzölmüştür (Lee & Coates, 2000). Elde edilen süzöntü Agilent 1260 model DAD ve RID dedektörlü HPLC'ye enjekte edilerek örneklerdeki şeker miktarları belirlenmiştir. Çalışmada, Aminex HPX-87H (300x7.8mm) (Bio-Rad, California, USA) kolon ve taşıyıcı faz olarak 5 mM'lık sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır ve bu fazın akış hızı 0.5 ml/dakika olarak ve izokritik sistemle sağlanmıştır. Kolon fırın sıcaklığı 55°C'dir. Bileşiklerin miktarlarının saptanması amacıyla her bir standart madde için beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır ve enjekte edilerek her bir bileşik için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğrilerden de bileşiklerin miktarları hesaplanmıştır.

3.3.8. Organik Asit Tayini

Salçadaki organik asitlerin analizleri için ekstraksiyon Lee ve Coates, (2000)'e göre yapılmıştır. Elde edilen süzöntü Agilent 1260 model DAD ve RID dedektörlü HPLC'ye enjekte edilerek örneklerdeki organik asitler belirlenmiştir. Çalışmada, Aminex HPX-87H (300 x 7.8 mm) (Bio-Rad, California, USA) kolon ve taşıyıcı faz olarak 5 mM'lık formik asit çözeltisi kullanılmıştır ve bu fazın akış hızı 0.5 ml/dakika olarak izokritik sistemle sağlanmıştır. Kolon fırın sıcaklığı 55°C'dir. Bileşiklerinin miktarlarının saptanması amacıyla, her bir standart madde için beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır ve enjekte edilerek her bir bileşik için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğrilerden de bileşiklerin miktarları saptanmıştır. Bu amaçla sitrik, askorbik, malik ve laktik asit standartlarından 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Organik asit konsantrasyonları bu standartları kullanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

3.3.9. Toplam Karotenoid Analizi

Karotenoid analizleri Shi ve ark., (2004)'nın açıkladığı yöntemde bazı modifikasyonlar yapılarak uygulanmıştır. Doğrudan santrifüj tüpüne tartılan 10 ml örnek üzerine 50 mL hekzan eklenip 250 ml'ye üzeri tamamlanmış. Çalkalayıcıda 250 rpm'de 15 dakika süreyle çalkalanarak ekstraksiyon işlemi gerçekleşmiş ve karışım daha sonra 2500 g'de 15 dk süreyle santrifüj edilip üst kısımdaki renkli olan faz alınarak üzerine 50 ml hekzan eklenmiştir. Elde edilen karışım analiz için 3ml'lik tüplere 3 tekerrürlü şekilde hazırlanarak spektrofotometrede 436 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçölmüştür.



Şekil 3.6. Karoten analizinde kullanılan örnekler



Şekil 3.7. Analizlerde kullanılan spektrofotometre(Agilent-Cary60) cihazı

3.3.10. Fenolik Bileşiklerin Analizi

Farklı aşamalardan alınan salça örneklerinden 5'er gr alınarak üzerine metanol/su (80/20) ilave edilip 60 dakika süreyle ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda elde edilen ekstrakt 6500 devir/dakikada 4°C'de santrifüj (Hettich Universal 320R) edilmiş ve üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilip süzülerek HPLC cihazına enjeksiyon yapılmıştır. Çalışmada, Agilent 1260 model DAD dedektörlü HPLC'ye kullanılmıştır. Analiz Kelebek ve Selli (2011; 2013)'nin yöntemlerine göre yürütülmüştür. Her bir analiz 3'er tekrarlı olarak yapılmıştır.

Analizlerde kullanılan HPLC koşulları şu şekildedir:

Kolon: Phenomenex Luna reversed-phase C-18 kolon (4.6 mm×250 mm, 5 µm)

Enjeksiyon miktarı: 15 µL

Taşıyıcı faz: A=Su/formik asit (99:1, h/h),

B= Asetonitril/ Formik asit (99/1, h/h)

Akış hızı: 0.6 ml/dak Dalga boyu: 280, 320 ve 360 nm

Dedektör tipi: Diyot array dedektör (G1351D 1260 DAD VL)

Kullanılan elüsyon sistemi ise şu şekildedir:

Süre(Dakika)	%A	%B
0	100	0
10	100	0
40	95	5
58	85	15
80	75	25
103	50	50
107	0	100
116	0	100
120	100	0

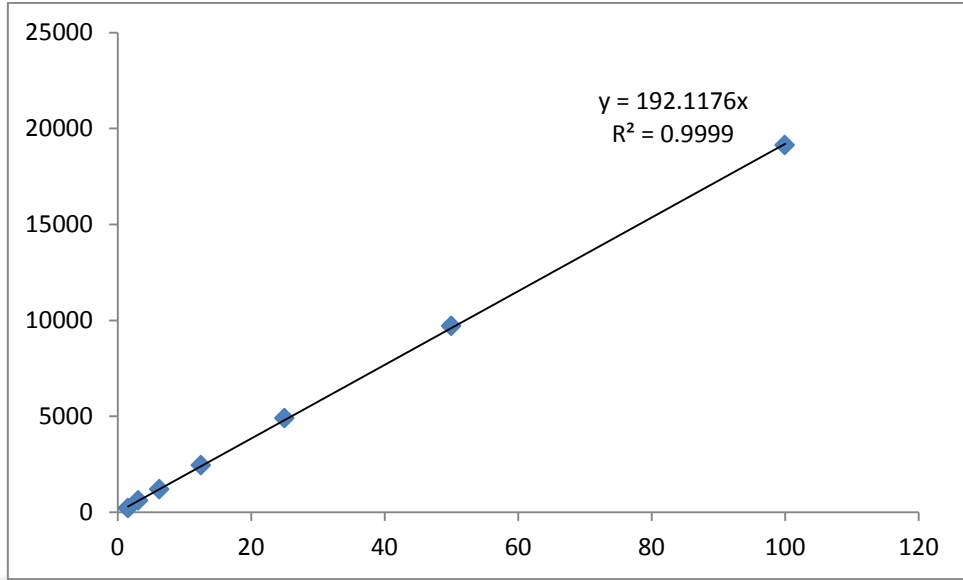
Fenolik bileşiklerinin miktarlarının saptanması amacıyla, her bir standart madde için beş farklı konsantrasyonda standart çözeltiler hazırlanmıştır. Sonrasında HPLC'ye enjekte edilerek her bir bileşik için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğriler yardımıyla temel bileşiklerin miktarları tespit edilmiştir.



Şekil 3.8.Analizlerde kullanılan HPLC cihazı

3.3.11. HMF Miktarı

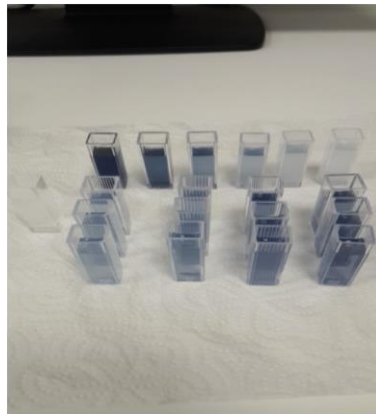
HMF miktarının belirlenmesinde Kelebek ve ark., (2016)'nın metodu kullanılmıştır. Bu amaçla 0.4 g örnek alınmış ve üzerine 5 ml distile su eklenerek ardından 100 μ L Carrez 1 ve 100 μ L Carrez 2 eklenmiş ve 10 ml 'ye tamamlanmıştır. Karışım 30 dakika süresince ultrasonik su banyosunda bekletilmiş ve bu süre sonunda elde edilen ekstrakt 6500 devir/dakikada 4°C'de santrifüj (Hettich Universal 320R) edilerek üstteki berrak kısım alınıp 1/10 oranında seyreltilmiş ve 0.45 μ m'lik filtrelerden geçirilerek süzölmüştür. Daha sonra elde edilen süzöntü doğrudan Agilent 6430 Triple Quadrupole kütle spektroskopili yüksek performanslı sıvı kromatografisine (LC-DAD-ESI-MS/MS) verilerek, HMF miktarları belirlenmiştir. Çalışmada, Phenomenex Luna C18 kolon (250x4.6mm,5 μ m) kullanılmıştır.HMF miktarlarının belirlenmesi için5 farklı HMF konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Elde edilen verilerden kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur ve bu eğriler kullanılarak, ekstraktlarındaki HMF miktarı belirlenmiştir.



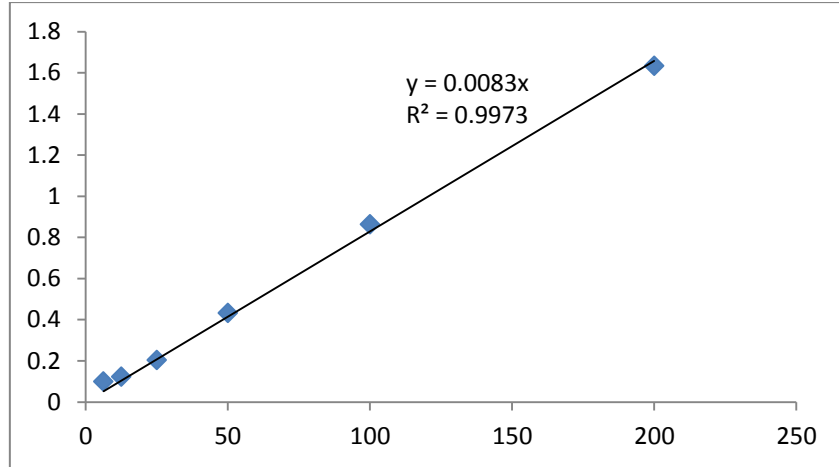
Şekil3.9. HMF yöntemiyle elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.3.12. Toplam Fenolik Madde Analizi

Toplam fenolik madde analizi, Saafi ve ark. (2009)'nın uyguladıkları yöntemde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde elde edilen ekstraktlar seyreltilmiş ve seyreltilen örneklerden 200 µl alınarak üzerine 1.5 ml Folin-Ciocalteu çözeltisi (1/10 oranında saf su ile seyreltilmiş) ilave edilerek 5 dakika bekletilmiş ve bu karışıma % 6'lık sodyum bikarbonat ilave edilmiş ve 90 dakika bekleme sonrası UV spektrofotometre (AgilentCarry 60) ile 765 nm dalga boyunda absorbands değerleri okunmuştur. Toplam fenolikler, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan (3.125, 6.25, 12.5, 25, 50, 100, 200 ppm) gallik asit standartlarının aynı yöntemle belirlenen absorbandslarından elde edilen kalibrasyon eğrisi ile hesaplanmıştır.



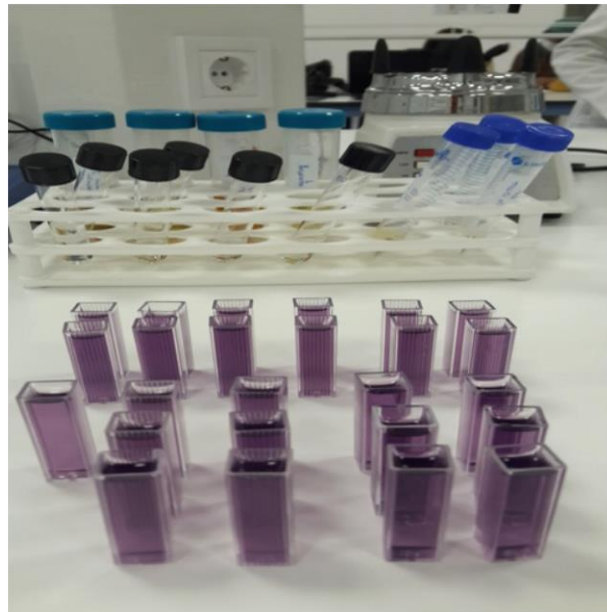
Şekil3.10. Toplam fenolik madde analizinde ölçüm yapılan örnekler



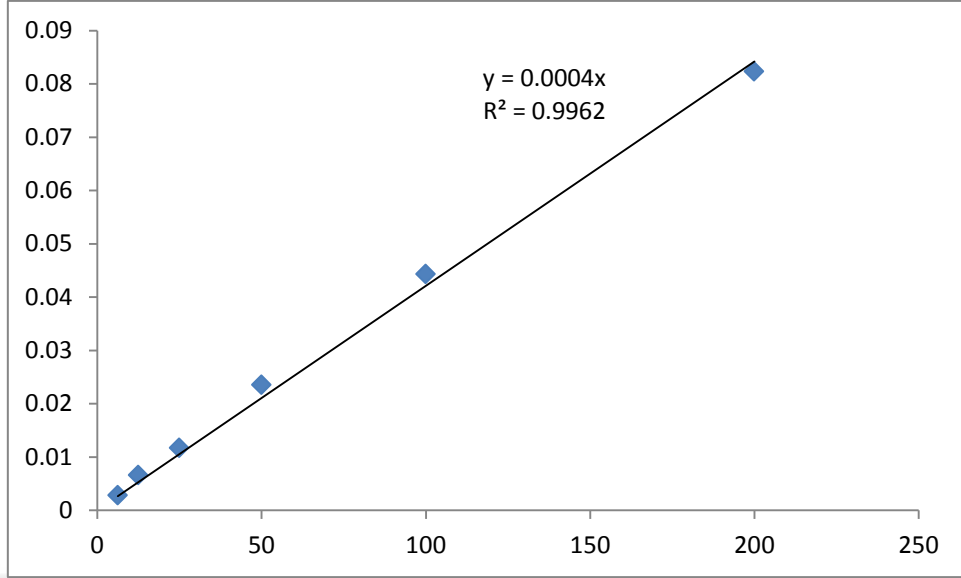
Şekil3.11. Toplam fenolik madde yönteminde Gallik asit ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.3.13. Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi

Kırmızıbiber salçası örneklerinin antioksidan aktivitesi DPPH ve ABTS olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Serbest radikalleri önleme yeteneğini ölçebilen DPPH (2,2, difenil 1-pikri hidrazil) kullanılarak ve metanol içerisinde gerçekleşen reaksiyonun zamana karşı değişiminin 515 nm’de UV-Vis (Agilent –Cary 60) spektrofotometredeki ölçüm sonuçlarına göre yapılmıştır (Brand-Williams ve ark., 1995; Sanchez-Moreno ve ark., 1998; Kelebek ve ark., 2009).

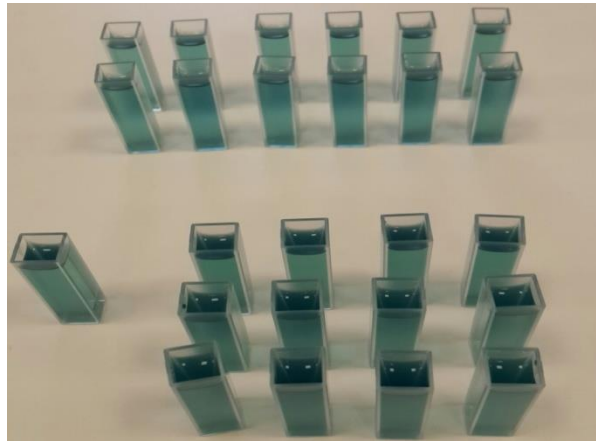


Şekil3.12. DPPH yöntemlerinde ölçüm yapılan örnekler

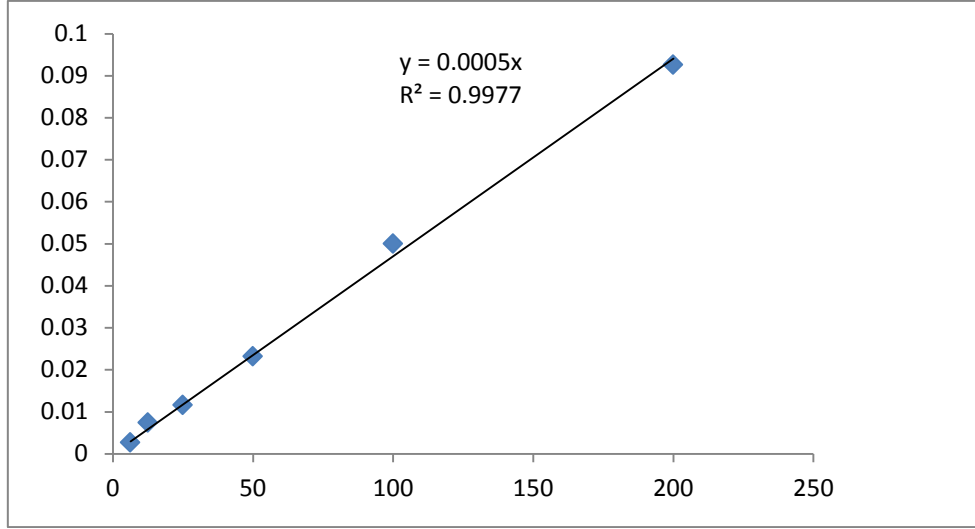


Şekil3.13.DPPH yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

ABTS yöntemi ise Saafi ve ark., (2009)'nın metoduna göre uygulanmıştır. Bu yönteme göre 7 mM ABTS (2,2'-Azino-bis 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic asit) 2.45 mM potasyumbisülfat ile karıştırılarak karanlık ortamda 12-16 saat bekletilmiştir. Sonra bu solüsyon sodium asetat (pH 4.5) tamponu ile UV-VİS spektrofotometrede 734 nm dalga boyunda 0.700 ± 0.01 absorbans olacak şekilde seyreltilmiştir. Daha sonrasında ise 20 µL ekstraktlarına 2.98 mL hazırlanan tampon karıştırılarak spektrafotometrede 734 nm dalga boyunda absorbans ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değerleri Trolox (10-100 µmol/L) standart eğim çizelgesi ile hesaplanarak sonuçlar mmol/L trolox cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil3.14. ABTS yönteminde ölçüm yapılan örnekler



Şekil3.15.ABTS yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.4. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler

Kırmızıbiber salçasının analiz sonuçları uluslararası literatürlerle karşılaştırılmış ve elde edilen veriler, SPSS 22 paket programı (SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA) yardımıyla % 95 güven seviyesinde ($p \leq 0,05$) varyans analizine tabi tutulmuştur. Ayrıca Duncan çoklu karşılaştırma testine göre önemli bulunan farklılıklar incelenmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. İşlem Aşamalarının Fizikokimyasal Özellikler Üzerine Etkisi

Kırmızıbiberin salçaya işlenmesi sırasında işlem aşamalarından alınan örneklerde yapılan fizikokimyasal analiz sonuçlarına ait ortalamalar ve aşamalar arası değişimler aşağıda Tablo 4.2' de verilmiştir. Araştırmada kullanılan salça örneklerinde renk, pH, titrasyon asitliği, tuz, kuru madde, analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları 2020/19 No'lu Salça ve Püre Tebliği (Tablo 4.1)'ne göre değerlendirilmiştir.

Tablo 4.1. Türk Gıda Kodeksi 2020/19 tebliğine göre biber salçasında aranan ürünün özellikleri(Megap, 2020)

Aranan Özellik	
pH	4,1-5,0
Kuru madde (ilave tuz hariç briksi en az (%))	18
Toplam Asitlik (susuz sitrik asit), toplam kurumaddede kütlece en çok	%10
Tuz, toplam kurumaddede kütlece, (%) en çok	%5
İnvert şeker, toplam kuru maddede kütlece (%)	35-70

4.1.1. pH ve Titrasyon Asitliğindeki Değişimler

Tablo 4.2'de görüldüğü üzere örneklerin pH'sı 4,14 ile 4,97 arasında değişim göstermiştir. İşlem aşamalarına bağlı olarak pH değerinde kısmi bir artış olduğu saptanmıştır. Bu artış istatistiksel yönden önemli ($p<0,05$) bulunmuştur. Türk Gıda Kodeksine göre salçalardaki pH'nın 4.1-5 arasında değiştiği bildirilmiştir. Elde edilen verilerin kodekste belirtilen veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yassihüyük, (2012) tarafından yapılan bir çalışmada Türkiye'nin değişik bölgelerinde biber salçası üretimi yapan fabrikalardan temin edilen tatlı biber salçalarına ait pH değerlerinin 4.11-4.58 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada pH değerinin 3.5-5.3 arasında değiştiği belirtilmiştir(Şentürk, 1986). Çalışmamızda elde edilen pH değerleri (4,14-4,97), Yassihüyük, (2012) ve Şentürk, (1986)'ün çalışmalarıyla benzerlik göstermektedir. Okur, (2011) endüstriyel yöntemle üretilen salçalarda kullanılan ısıtma işlemi ya da aseptik dolunun etkisiyle laktik asit gelişiminin az olduğunu, geleneksel yöntemlerle üretilen salçalarda ise laktik asit bakterisi gelişiminin arttığı ve pH değerinin düştüğünü bildirmiştir. Yapılan bir çalışmada acı kırmızıbiberlerde 5.20 olan pH'nın salçaya işlendikten sonra 4.08-4.56'ya düştüğü daha sonra ise yükseldiği görülmüş, ayrıca geleneksel yöntem ile üretilen salçaların pH değerlerinin vakum tekniği ile

retilenlerden düşük, asitliklerinin ise yüksek olduğu bildirilmiştir (Bozkurt ve Erkmen, 2004).Yurdagel ve ark., (1990) yaptıkları bir çalışmada biber salçasının pH değerini 4,38 olarak saptamışlardır.



Tablo 4.2. Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarının genel bileşimleri

Kırmızıbiber salçası işlem aşamaları					Kaynak veriler			
	Parçalama (I)	Ön ısıtma (II)	Evaporasyon sonrası (III)	Salça (IV)	MIN	MAX	Ortalama	Referanslar
pH	4,38±0,02 ^c	4,14±0,02 ^d	4,97±0,00 ^a	4,57±0,03 ^b	3,5	6,4	4,78	1,2,3,4,5,6,7,8
Asitlik(susuz sitrik asit %)	0,30±0,02 ^d	0,50±0,01 ^c	0,36±0,00 ^b	0,48±0,02 ^a	0,53	1,29	0,81	1,5,9
Tuz(%)	0,22±0,00 ^d	0,33±0,00 ^c	1,25±0,00 ^b	9,16±0,07 ^a	1,72	21,88	11,88	1,5
Briks(%)	5,46±0,12 ^d	8,3±0,17 ^c	14,76±0,15 ^b	38,56±0,31 ^a	5	32	12,78	1,11,12,13
Kuru Madde Miktarı(%)	5±0,25 ^d	8,75±0,04 ^c	15,05±0,17 ^b	36,24±0,09 ^a	5,1	32,6	14,63	11,12
Renk Bileşimleri								
L	33,16±0,66 ^c	37,16±0,03 ^a	34,14±0,10 ^b	29,06±0,25 ^d	21,5	32,1	28,46	1,9,10,11
a*	27,03±0,28 ^c	30,47±0,25 ^b	31,05±0,30 ^a	20,65±0,12 ^d	19,41	30,6	26,86	1,9
b*	19,35±0,56 ^c	25,95±0,36 ^a	21,54±0,17 ^b	11,10±0,16 ^d	12,65	22,73	15,82	10,1
c*	33,24±0,56 ^c	40,02±0,43 ^a	37,79±0,33 ^b	23,88±0,18 ^d				
H	35,60±0,51 ^b	40,41±0,17 ^a	34,76±0,17 ^c	30,16±0,19 ^d				
Toplam karotenoid(mg/kg)	97,36±0,11 ^c	107,71±0,06 ^b	184,57±0,12 ^a	185,78±0,77 ^a	9,32	359,6	119,18	19,20,21,22,23
Şeker Bileşimi(mg/g)								
Sakkaroz	17,1±0,1 ^c	21,1±0,1 ^b	22,1±0,2 ^a	23,4±0,2 ^a	70	177	113	24,25,26
Glikoz	187,6±1,3 ^c	200,1±1,4 ^b	223,9±1,6 ^c	223,8±1,6 ^a	215	541	352	24,25,26
Fruktoz	255,4±1,8 ^d	257,5±1,8 ^c	274,7±1,9 ^b	280,3±2,0 ^a	316	770	550,33	24,25,26
Toplam Şeker	460,0±3,2 ^c	478,7±3,4 ^b	520,7±3,7 ^a	527,5±3,8 ^a				
HMF(mg/kg)	Te	Te	0,70±0,002 ^b	5,35±0,08 ^a	0,08	22	6,06	14,15,16,17,18

^{a-d} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0,05). Te: Tespit edilmedi, 1: Yassıhüyük, 2012, 2: Castro ve ark., 2005, 3: Bozkurt ve Erkmen, 2004, 4: Estrada ve ark., 2000, 5: Kızılaslan, 1993, 6: Biles ve ark., 1993, 7: Şentürk, A., 1986, 8: Başaran, 1979, 9: Yurdagel ve ark., 1990, 10: Okur, 2011, 11: Baysal ve ark., 1990, 12: Vega-Galvez ve ark., 2009, 13: Martinez ve ark., 2007, 14: Husoy ve ark., 2008, 15: Kuş, 2003, 16: Sensidoni ve ark., 1999, 17: Yuan ve Chen, 1998, 18: Bachmann ve ark., 1997, 19: Deepa ve ark., 2007, 20: Topuz ve Özdemir, 2007, 21: Topuz ve Özdemir, 2003, 22: Marin ve ark., 2004, 23: Deli ve ark., 1996, 24: Asnin ve ark., 2014, 25: Demir ve ark., 2008, 26: Korkmaz ve ark., 2017

Kızılaslan (1993), tarafından yapılan çalışmalarda ise biber salçalarının pH değerlerinin sırasıyla 3.86-4.60 arasında değişim gösterdiği saptanmıştır. Başaran (1979), geleneksel yöntemle üretilen taze acı biber ve salçaların pH değerlerinin sırasıyla 4,6–5,1 ve 4,62–4,95 arasında değiştiğini belirtmiştir. pH değerleri Estrada ve ark. (2000)'nın kırmızı biber üzerine yaptığı çalışmada pH 5,6 ve Castro ve ark. (2005)'nin kırmızı biber püresi üzerine yaptığı çalışmada pH 5,0–6,4 olarak bulunmuştur. Elde edilen bulgular Biles ve ark., (1993)'in kırmızı biber üzerine yaptığı çalışma sonucu bildirilen değerlerle uyumludur (pH 4,1–5,4).

Türk Gıda Kodeksi 2020/19 tebliğine göre salçaların pH değerlerinin 4,1-5,0 arasında bulunması gerekmektedir. Salçalardaki üretim aşamalarının pH değerlerinin 4,13-4,97 arasında değiştiği ve bu sonuçların ise Türk Gıda Kodeksine uygun olduğu görülmektedir. Bununla birlikte pH değerlerinde görülen azalmanın üretim aşamalarında uygulanan ısı işlemlerden kaynaklı olduğu belirtilmektedir (Okur, 2011; Eraslan 2017; Yassıhüyük, 2012).

Yapılan araştırmaya göre salça üretim aşamalarında titrasyon asitliğinde meydana gelen değişimler Tablo 4.2'de verilmiştir. Örneklerin titrasyon asitliği evaporasyon sonrasında (III. Aşama) düşmüş, sonraki aşamada tekrar yükselmiştir. Bu farklılıkların istatistiksel yönden önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0,05$). Bu çalışma kapsamında kırmızı biber salçası üretim aşamalarında titrasyon asitliği %0.30 ile %0.50 arasında değişim göstermiştir. Yassıhüyük, (2012) biber salçalarında yapmış olduğu çalışmasında Sanayi tipi tatlı biber salçalarında titrasyon asitliğinin %0.56-1.26 arasında değiştiğini bildirmiştir. Analiz edilen salçaların titrasyon asitliği değeri standarda uygun bulunmuştur. Yapılan bir başka çalışmada asitlik değeri sitrik asit cinsinden %0.26 olan kırmızı biberlerden bu değerlerin depolama esnasında çok fazla değişmediği gözlenmiştir (Bozkurt ve Erkmen, 2005). Titrasyon asitliği değerleri Yassıhüyük, (2012) tarafından yapılan çalışma sonuçlarından daha düşük bulunurken Bozkurt ve Erkmen, (2005) tarafından yapılan çalışma sonuçları arasında benzerlik göstermektedir. Yurdagel ve ark., (1990) yaptıkları bir çalışmada biber salçasında sitrik asit cinsinden titrasyon asitliğini %0,60 olarak saptamışlardır. Yapılan bir başka çalışmada ise biber salçasında titrasyon asitliğinin %0.53 ile 1.29 arasında değiştiği bildirilmiştir (Kızılaslan, 1993).

4.1.2. Renk Parametrelerindeki Değişimler

Görünür spektrumdaki radyan enerji (380–770 nm) gözün retinasına düştüğü anda bireyin algılamış olduğu his ekinde belirtilen kavram renk olarak ifade edilmektedir (Berns, 2000). Ayrıca renk; lezzet, doku ve gıda kabulünde etkili olan üç temel kalite özelliği olarak tanımlanmıştır. Rengin gıda kabulünde diğer özelliklere kıyasla daha fazla bir etkisi olduğu belirtilmektedir (Wrolstad ve ark., 2017).

Ürün seçiminde tüketiciler üzerinde oldukça etkisi olan ve önemli kriterlerden biri sayılan renk, salça seçiminde önemli bir kalite göstergesidir. Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre Tebliği (Tebliğ No: 2020/19)'ne göre salçalarda aranılan renk değerleri domates salçası için belirlenmiş olup biber salçaları için böyle kriterler belirlenmemiştir. Ancak, aynı kodekste yer alan biber salçası tanımı şu şekilde ifade edilmektedir: “Taze, olgun, sağlam, kırmızı renkli, acı veya tatlı biberlerin iyice yıkanıp ezildikten sonra ısıtılarak usulüne göre kabuk, çekirdek, lif gibi maddelerinden ayrılarak ya da ayrılmaksızın elde edilen biber pulpunun ilave tuz hariç briksi en az %18 oluncaya kadar koyulaştırılan ve fiziksel yollarla dayanıklı hale getirilen ürünü” şeklinde olup biber salçasının kırmızı renkli biberlerden üretilebileceği ve elde edilen son ürünün de kırmızı veya yakın renklerde olabileceği şeklinde belirtilmektedir. Literatürde biber salçalarında renk incelenmesi için yapılan kaynaklar oldukça sınırlıdır (Okur, 2011; Yassihüyük, 2012; Eraslan, 2017). Yapılan araştırmada kırmızı biberin salçaya işlenmesi sırasında işlem aşamalarından alınan örneklerde uygulanan yöntemlerin renkler üzerindeki sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Bu çalışmada biber salçası üretim aşamalarının renk ölçümlerinde L^* , a^* , b^* c^* ve h değerleri kaydedilmiştir. ' L^* ' değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk); ' a^* ' değeri kırmızı; ' b^* ' değeri sarı renkleri temsil etmektedir. Analizi yapılan biber salçası üretim aşamalarında L^* değeri 28.81-37.16 arasında değişmiştir. Renkteki kırmızılığın göstergesi olan a^* değeri 20.56-31.23 arasında değişmiştir. Sarı rengi ifade eden b^* değeri ise 11.85-26.36 arasında değişim göstermiştir. Araştırma kapsamında örneklerde ölçümü yapılan bir diğer parametre de renk yoğunluğunun bir göstergesi olan C ($C=(a^2+b^2)^{0.5}$) renk değeridir. ' C ' değeri ise 23.73-40.51 arasında değişkenlik göstermiştir. Renk tonu göstergesi olan h ($h=\arctan(b/a)$) değeri 29.96-40.60 arasında değişmiştir.

Çalışmada kullanılan kırmızı biber salçasının üretim aşamalarından olan parçalama aşamasında L^* değeri 33.16, kırmızılığı ifade eden $+a$ değeri 27.03, sarı rengi ifade eden $+b$

değeri ise 19.35; son ürün olan salça da ise bu değerler sırasıyla 29.06, 20.65 ve 11.10 olarak belirlenmiştir. İşleme süresince L* değerindeki önemli artış dikkat çekmektedir. L değerindeki artış, işleme ile birlikte renk kalitesindeki düşüşü ifade etmektedir. a* ve b* değerleri ısı etkisi ile kimyasal dönüşümler sonucunda değişmiştir. Yurdagel ve ark., (1990) yaptıkları çalışmada biber salçasının L* değerini 33.0; a* değerini 30.6 ve b* değerini 21.0 olarak saptamışlardır.

Salçaya işleme prosesinde işlem aşamalarının etkisi incelendiğinde, parçalama (I. aşama 33,16), ön ısıtma (II. aşama 37,16) ve evaporasyon sonrası olan konsantre üründe (III. aşama 34,14) ve ayrıca açıklık ve koyuluğu ifade eden L değerinde artış gözlenmiştir. L değerindeki bu artışların istatistiksel yönden önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0,05$). Parçalama, ısıl işlem ve evaporasyon sonrası aşamada L değerlerindeki artış rengin açılmasını ifade etmektedir. Parçalama aşamasında artış, açık renkli dokuların açığa çıkması ve dokulardaki suyun ortama geçmesi ile açıklanırken palperden (turboekstraktör) geçirme ile kabuk kısımlarının ayrılması bu aşamadaki artışın nedeni olabilir. III. aşama olan konsantrasyon aşamasında uygulanan ısıl işlemin etkisiyle (65°C 'de 60 mmHg vakum altında koyulaştırma) L* değeri düşmektedir ve VI. aşamada tuz, sitrik asit ve koruyucu madde katılması da koyuluğun artmasında ve dolayısıyla L* değerinin (29,06) düşmesinde rol oynamaktadır.

Yassihüyük, (2012) tarafından yapılan çalışmada sanayi tipi tatlı biber salça örneklerinde L* değerinin 21.5-25.00 aralığında değiştiğini bildirmiştir. Okur, (2011) tarafından yapılan çalışmada ise 28 briks katkısız salça örneklerinin 6 ay boyunca depolanmaları sonucunda L* değeri 29.78-31.67 aralığında değişmiştir. Bu çalışmada elde edilen L* değerleri Okur, (2011) tarafından yapılan sonuçlar ile benzerlik gösterirken, Yassihüyük, (2012) tarafından yapılan çalışmadaki L* değerinden yüksektir.

Baysal ve ark., (1990)'nın biber salçası yapımında palper öncesi farklı haşlama yöntem ve sürelerinin palper verimi ve mayşe kalitesi üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmada L* değerini; hammaddede 27.43, buharla haşlamada ise 5. 8. ve 11. dakika işlem sürelerinde sırasıyla 28.40, 28.23 ve 28.43 olarak belirlemişlerdir. 5 dakika buharla haşlamada % 3,53'lük bir artış saptamışlardır. Bu çalışmada ön ısıtıcıdan çıkan üründe (II. aşama) L* değeri I. aşamaya oranla artış göstermiştir. L* değerindeki bu artışın Baysal ve ark. (1990)'nın bulgularına göre yüksek olmasının nedeni, örneklerin buharla haşlama yapılmadan önce parçalama işlemine maruz kalmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Araştırmacılar, bütün halde haşlama işlemi gerçekleştirerek parçalamayla birlikte hammaddede kabuğun

parçalanması veya bu parçalama sırasında dokulardaki suyun açığa çıkmasının L* değerini arttırdığını düşünmektedirler.

Kırmızıbiber salçalarında dondurarak depolama üzerine yapılan başka bir çalışmada, L değerinin dondurulmadan önce salça örneklerinde 33.0; dondurulmuş üründe 31.1 olduğu 3,6 ve 9 ay depolanan salçalarda ise bu değer sırasıyla 31.5, 31.0 ve 32.1 olduğu saptanmıştır (Yurdagel ve ark., 1990). Belirtilen değerler, diğer araştırmacıların örneklerine göre daha yüksek kuru madde içeren son ürünle (IV. aşama) karşılaştırıldığında ise bizim bulgularımızın daha düşük olduğu görülmektedir. Bu farklılıkların biber çeşidi, bileşimi, yetiştirme koşulları, işleme tekniği (parçalama işleminin ön ısıtmadan önce veya sonra gerçekleştirilmesi, palper kullanılıp kullanılmaması, palper çapı vb.) veya son ürünün kuru madde içeriği gibi faktörlerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Okur (2011), parçalama, ön ısıtıcı, koyulaştırma ve tuz ve katkı içeren son ürün aşamalarında L* değerini sırasıyla; 36.28, 33.94, 31.61 ve 23.84 olarak bulmuştur. Parçalama işleminden sonra elde edilen üründe L* değerindeki artışı biberin dış yüzeyinin koyu, iç yüzeyinin ise açık renk olması ile açıklamıştır. Tuz ve katkı içermeyen konsantre üründe (III. aşama) ve son üründe (IV. aşama) bir azalış belirlemişlerdir.

Kırmızılığı ifade eden a* değeri Tablo 4.2' de görüldüğü gibi III. aşamada artış göstermiştir. Bu artışın istatistiksel yönden anlamlı olduğu saptanmıştır ($p < 0,05$). Bunun nedeninin konsantrasyon sırasında gerçekleşen maillard reaksiyonu olduğu düşünülmektedir. Kuşçu (2002), yaptığı çalışmada kırmızıbiber pigmentlerinin tamamlanmamış olan biyokimyasal reaksiyonlarının sıcaklığın etkisiyle devam etmesi nedeniyle kırmızı rengin arttığını ve sarı renkteki artışın sebebini ise sıcaklıkla birlikte kırmızı pigmentlerin bir kısmının degradasyona uğrayarak sarı renge dönüşmelerinden kaynaklanmış olduğunu belirtmektedir. IV. aşamada ise tuz ve katkı maddelerinin ilavesi edilmesiyle a* değerinin düştüğü gözlenmektedir. Yassihüyük, (2012) tarafından yapılan çalışmada sanayi tipi tatlı biber salçalarının a* değerleri 19.41-26.81 aralığında değişim göstermektedir. Çalışma kapsamındaki sonuçlar ile Yassihüyük, (2012) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları benzerlik göstermektedir. Yapılan başka bir çalışmada Baysal ve ark. (1990), a* ve b* değerlerinde 5 dakika buharla haşlanan örneklerde hammaddeye oranla sırasıyla % 9.72 ve % 3.26 azalış saptanırken, Okur (2011) ise a* ve b* değerlerinde % 20.07 ve % 1.95 azalış saptamıştır. Yıldız ve Baysal (2005), domates salçasında rengin hammaddeye bağlı olmakla

birlikte işleme yöntemleri ve kullanılan tekniklerden ön ısıtma ve evaporasyon koşullarının da önemli bir parametre olduğunu belirtmişlerdir.

Sarı rengi ifade eden b^* değeri son aşamada (IV.aşama) azalış göstererek 11.10 olarak saptanmıştır. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi en fazla artışın ısıtma aşamasında 25.95 olarak kaydedilmiştir. Salçalara ait b^* değeri 11.10-25.95 aralığında değişim göstermektedir. Bu değişimlerin istatistiksel yönden anlamlı olduğu saptanmıştır ($p<0,05$). Yassıhüyük, (2012) tarafından yapılan çalışmada tatlı biber salçalarının b^* değerleri 12.96-22.73 aralığında değişim gösterirken; Okur, (2011) tarafından yapılan salça örneğinde b^* değeri 12,65-14,92 aralığında değişim göstermiştir. Bu çalışmadaki sonuçlar her iki çalışmayla benzerlik göstermektedir.

Renk yoğunluğunun göstergesi c^* değeri ise 23.73-40.51 arasında değişkenlik göstermiştir. Salçadaki renk bileşimleri arasında meydana gelen bu farklılıklar üretim sürecinde meydana gelen reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Üretim süreçlerinde renk kahverengileşmektedir. Salça renginin değişmesine neden olan en önemli kimyasal reaksiyon maillard reaksiyonudur. Maillard reaksiyonu, salçanın üretim sürecinde ısı ile işlemle meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonunda oluşan HMF salçanın renk yoğunluğu ile ilişkilidir. Kırmızıbiber salçasının üretimi ve depolanması sırasında meydana gelen bir diğer önemli değişiklik de esmerleşmedir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu, genellikle üretim ve depolama dönemlerinde biber salçasının sınırlayıcı bir kalite faktörü olarak kabul edilir. Maillard ve askorbik asit oksidasyonu bu dönemlerde meydana gelen enzimatik olmayan başlıca esmerleşme reaksiyonlarıdır (Balık, 1995).

Kırmızıbiber önemli miktarda indirgen şeker, askorbik asit ve amino asit içerdiğinden, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları nedeniyle kahverengi pigmentler, 5-hidroksimetil furfural (HMF) ve diğer ürünler oluşur. İstenilen biber salçası parlak kırmızı renktedir ve kahverengi pigmentlerin oluşumu biber salçasının istenilen rengini azaltmıştır (Basaran, 1979; Howard ve ark., 1994).

4.1.3.Suda Çözünür Kuru Maddedeki Değişimler

Çalışmamızda, suda çözünür kuru madde içerikleri %5.4-%38.9 olarak belirlenmiştir. III. aşamaya ait konsantre üründe % 14,76 olan değer tuz ve katkı içeren son üründe IV.aşamada % 38'e yükselmiştir. İşleme süresince suda çözünür kuru maddedeki değişim istatistiksel olarak önemlidir ($p<0,05$). Yapılan bir çalışmada analiz edilen sanayi tipi tatlı biber

salçalarının Briks değerinin %21.00 ile %32.00 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi 2020/19 Salça ve Püre Tebliğinde briks değerlerinin en az %18.00 olması gerekmektedir. Buna göre salçaların briks değerlerinin standarda uygun bulunduğu belirlenmiştir (Yassıhüyük,2012).Tablodan da görüleceği üzere; işlem aşamalarından alınan salçaların kuru madde değerleri 5.4-38.6 arasında değişmektedir. Türk Gıda Kodeksi 2020/19 Salça ve Püre Tebliğinde belirtilen en az %18 olabilir standardına göre üretim aşamalarından alınan salçaların IV. aşaması 2020/19 nolu Salça ve Püre Tebliğine uygundur.

Kırmızıbiber salçası üretim aşamalarından olan parçalama aşamasının (I.aşama) ortalama kuru maddesi % 5 olarak tespit edilmiştir.III. aşamada kuru madde içeriği ortalama % 15,05'e yükselmiştir. Son üründe (IV.aşama) ise tuz ilavesi (yaklaşık % 8) ile birlikte ortalama kuru madde içeriği % 36.24'e ulaşmıştır. Konsantrasyon (III. aşama) ve son ürün elde etme (IV. aşama) aşamalarında gözlenen değişimler istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.05$). Kırmızıbiberlerde belirlenen kuru madde değerlerinin bu konuda çalışma yapan birçok araştırmacının (Kuşçu, 2002; Martinez ve ark., 2005; Deepa ve ark., 2007; Martinez ve ark., 2007; Perucka ve Materska, 2007; Vega-Galvez ve ark., 2009; Hallmann ve Rembialkowska, 2012) bulgularıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

4.1.4.Tuz İçeriğindeki Değişimler

Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre Tebliği (Tebliğ No:2020/19)'ne göre biber salçasının tuz miktarı, hammaddenin doğasından gelen tuz miktarı da dâhil olmak üzere toplam kuru maddede kütlece %5'i geçemez şeklinde belirtilmiştir.

Biber salçası üretim aşamalarında tespit edilen tuz değerleri Tablo 1.6'da görüldüğü üzere%0,22-%9,16 arasında değişim göstermiştir. Son aşamada tuzun eklenmesiyle birlikte artış gözlenmiştir. Üretim aşamalarındaki tuz miktarının farklılığıistatistiksel yöndenönemli bulunmuştur ($p<0,05$). Bu değerler daha önce yapılan çalışmalarla (Yassıhüyük, 2012; Eraslan, 2017) uyum göstermekte olsa da salça üretim aşamalarından olan IV. aşama Türk Gıda Kodeksi 2020/19 Salça ve Püre Tebliğinde belirtilen üst limitin(%5)üzerinde bulunmuştur.

Kızılaslan, (1993)'ın yaptığı bir çalışmada biber salçasındaki tuz değerinin %15.40-21.88 veYassıhüyük, (2012)'in yaptığı bir çalışmada ise sanayi tipi tatlı biber salçalarında tuz miktarının %1.72-8.5 arasında değişim gösterdiği belirtilmiştir. 2020/19 Salça ve Püre Tebliğinde yapılan bir düzenlemede tuz miktarının en fazla %5 olması istenmekte olup bu

çalışmada kullanılan tatlı biber salçasına ait tuz değerleri Yassihüyük, (2012) tarafından yapılan çalışma ile uygunluk gösterirken şuan ki mevcut tebliğe ve Kızılaslan, (1993)'ın yaptığı bir çalışmaya uymadığı saptanmıştır.

4.1.5. HMF İçeriğindeki Değişimler

Gıda üretiminde ısı işlemler güvenli, uzun ömürlü ve istenen kalitede ürün elde etmek için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak, bu ısı işlemler neticesinde maillard reaksiyonu, yağ oksidasyonu ve karamelizasyon gibi bazı reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Capuano ve Fogliano, 2011). Bunlardan Maillard reaksiyonu, indirgen şekerler ile amino grubu içeren bileşikler arasında gerçekleşen birçok kimyasal reaksiyonları kapsamaktadır (Jaeger ve ark., 2010).

Kırmızı biber salçasına uygulanan ısı işlem sırasında Maillard reaksiyonu olmak üzere birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonu salçanın besin içeriği, rengi, dokusu ve lezzeti üzerinde etkili olmaktadır (Yuan ve ark., 2016). Salça renginin kırmızıdan kahverengiye dönüşmesine neden olmaktadır. Maillard reaksiyonu, salça üretim sürecindeki ısı işlemlere bağlı olarak indirgen şekerler ve aminoasitler arasında enzimatik olmayan bir reaksiyon olarak gerçekleşmektedir (Wang ve ark., 2011).

Genellikle üç aşamada gerçekleşen maillard reaksiyonları oldukça karmaşıktır ve bu reaksiyonunun ilk aşamasında şeker ve aminoasitlerin kondensasyon reaksiyonuyla birlikte yapıdan su uzaklaşırken aynı zamanda da Schiff bazı oluşmaktadır (Jing ve ark., 2004; Hodge 1953; Martins ve ark., 2005; Edwards 2000; Çelebi 2006). 5-hidroksimetil furfural (HMF) ve 5-hidroksimetil-2-furoik asit (5-HMFA) gibi diğer furfural türevleri maillard reaksiyonun ara aşamasında oluşmaktadır (Liang ve ark., 2015; Ríos-Ríos ve ark., 2019).

Biber salçası yüksek miktarda askorbik asit ve indirgen şeker içerir. Bu nedenle salçada bulunan indirgeyici şekerlerin amino asitlerle etkileşimleri (Maillard reaksiyonları) depolama sırasında salçada kahverengi pigment oluşumuna neden olabilir. Yüksek düzeyde indirgen şeker, kahverengi pigment üretmek için amino asitlerle kolayca reaksiyona girebilir (Ashoor ve Zent, 1984). HMF, gıdalarda doğal olarak bulunmamakla birlikte ısı işlemler sırasında şeker içeren gıdalarda oluşabilen beş karbonlu bir halka aromatik aldehiti olarak tanımlanmaktadır. HMF, yüksek sıcaklıklarda Maillard reaksiyonu sırasında indirgen şekerler ve amino asitler arasında katalitik dehidrasyon ile asidik bir ortamda heksozun doğrudan parçalanması şeklinde oluşmaktadır. Gıdalarda HMF oluşumu sıcaklık ve pH gibi işleme ve

depolanma koşullarına bağlı olarak gerçekleşmektedir (Lansalot - Matras ve Moreau, 2003). Maillard reaksiyonu ara ürünlerinden olan HMF'nin antioksidan özelliğe sahip olduğu, yapılan çalışmalarda desteklenmektedir (Turkmen ve ark., 2006; Morales ve ark., 2001). Önceki yapılmış çalışmalarda HMF'nin antioksidan, antiskemik, kan reolojisini iyileştirme ve antityrosin enzimi etkileri gibi farmakolojik etkilerinin de olduğu belirtilmiştir (Li ve ark., 2010). Zhao ve ark.,(2013) yaptıkları çalışmada HMF'nin antioksidan potansiyelinin olduğunu öne sürerek aynı zamanda kanser kemopreventizasyonunda kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. HMF ile ilgili sağlık endişeleri de bulunmaktadır (Michail ve ark., 2007). Yüksek konsantrasyonlarda sitotoksik etkisi olan HMF insan vücudunda, doku ve iç organlarında tahribata sebebiyet vermektedir (Capuano ve Fogliano, 2011; Pastoriza de la Cueva ve ark., 2016). Epidemiyolojik araştırmalara göre HMF'nin insanlarda kanser riskleri ile potansiyel ilişkisi henüz doğrulanmamıştır(Abraham ve ark., 2011).

Kahverengi renkli bileşiklerin (melanoidin) oluşumu genellikle maillard reaksiyonun ileri aşamasında görülmektedir(Ríos-Ríos ve ark., 2019).Melanoidinler, kahverengi renkli, yüksek molekül ağırlığında, farklı polimerizasyon derecelerine sahip karbonhidrat bazlı ve azot içeren polimerler olup genellikle de gıdaların işlenmesi sırasında Maillard reaksiyonunun ileri aşamalarında kendilerini ortaya çıkarmaktadır (Borrelli, ve ark., 2002).

Salçaların HMF içeriklerinin saptanmasında LC-MS/MS kullanılmıştır. Pozitif iyon modunda yürütülen çalışmada 127>109 çoklu reaksiyon izleme (MRM) geçişleri esas alınmıştır. Bu çalışma kapsamında kırmızıbiberin salçaya işlenmesi sırasında işlem aşamalarından alınan örneklerin ilk iki aşaması olan parçalama ve ön ısıtma aşamasında HMF tespit edilmemiştir. Çünkü uzun sıcaklık ve sürede işlem görmemiş taze gıdalarda HMF bulunmamaktadır.Sonraki III. aşama (Evaporasyon öncesi) ve IV aşamada HMF miktarında istatistiksel yönden önemli farklılıkların olduğu gözlenmiştir ($p<0,05$).Bu farklılıkların sebebi ise salça üretiminde kullanılan sıcaklık, süre ve depolama parametreleridir.Salça üretiminde işlem aşamalarından alınan örneklerin HMF miktarları 0.70-5.35 mg/kg arasında değişim göstermektedir. Yapılan çeşitli çalışmalarda; birada 0.2–13.3 mg/kg , çikolata ve fındık içeren bisküvilerde 0.07 mg/kg, konserve edilmiş şeftalide 5.8 mg/kg, kuru üzümde 5 mg/kg, buğday bisküvisinde 0.16 mg /kg (Husoy ve ark.,2008), kızartılmış bademde 9 mg/kg (Bachmann ve ark., 1997), meyve suyu konsantrelerinde (çilek, kayısı, şeftali, kiraz, portakal, elma) 0.5– 7.0 mg/kg, biber salçalarında 0.7–11.0 mg/kg, domates salçalarında ise 6.7–62.0 mg/kg, tahıl ürünlerinde (tuzlu kraker, kremalı bisküvi, tatlı bisküvi, kahvaltılık tahıl, ekmek) 1.1–30

mg/kg (Kuş, S., 2003), meyve sularında 2.0–22.0 mg/kg (Yuan ve Chen, 1998), makarnalarda ise 0.08–7 mg/kg (Sensidoni ve ark., 1999), sirkede 0–21.5 mg/kg (Theobald ve ark.,1998), ekmekte 2.2–87.7 mg/kg(Ramírez-Jiménez ve ark., 2000) HMF belirlemişlerdir. Bu çalışma kapsamında biber salçası örneklerinin HMF miktarının meyve suyu, bira, makarna, ekmek,kuru üzüm,sirke gibi tüketiminin yaygın olduğu gıdalar ile benzer HMF miktarı içerdiği görülmektedir.

Literatürde biber salçasına ait HMF analizine dair az sayıda çalışma bulunmaktadır.Daha çok domates salçasına ait çalışmalara rastlanmıştır.Kuş ve ark., (2005)'nın yaptığı bir çalışmada ticari örneklerde domates salçalarının HMF içeriğinin 15-18 mg/kg arasında değiştiği, geleneksel örneklerde ise 3.6-6.1 mg/kg aralığında değiştiği saptanmıştır. Başka bir çalışmada 25 farklı domates salçasında HMF miktarı 6.7-128.9 mg/kg arasında değişmiştir (Ordenez-Santos ve ark., 2008).Yine yapılan farklı bir çalışmada ise domates salçalarının HMF değeri 0.94-39.40 mg/kg olarak değişmiştir (Akıllıoğlu ve ark., 2015).Bu değerler sırasıyla 0.7 ve 8.3 olarak saptanmıştır. Yapılan bir çalışmadaHMF düzeyleri biber salçalarında 0.7–11.0 mg/kg, domates salçalarında ise 6.–62.0 mg/kg aralığında saptanmıştır (Kuş,2003).Buna göre salça örneklerinde tespit edilen HMF düzeylerinin daha önce yapılan çalışmalara benzer sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir.

4.1.6. Şeker İçeriğindeki Değişimler

Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarından alınan örneklerde sakkaroz, glikoz ve fruktoz bileşikleri belirlenmiştir (Tablo 4.2). Toplam şeker miktarının460 mg/g ile 527.5 mg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Şeker miktarındaki değişimlerin istatistiksel yönden önemli farklılık gösterdiği ($p<0,05$) saptanmıştır. Çalışma kapsamında bu sonuçların Hwang ve ark.,(2011)tarafından elde edilen değerlerle uyumlu olduğu saptanmıştır.Salça üretim aşamalarında fruktozun baskın olduğu ve işlem aşamalarına bağlı olarak kısmi bir artışın olduğu saptanmıştır.Fruktozu miktarsal olarak glikoz ve sakkaroz bileşikleri izlemiştir. Gallardo-Guerrero ve ark.,(2010) ve Sharma ve ark., (2015)'nın biber baharatları üzerine yaptıkları çalışmalarda toplam şeker miktarlarının 279.75-587.84 mg/g aralığında değiştiği tespit edilmiştir.Biber örneklerinde düşük şeker seviyesinin nedeni, baharatların üretim sırasında daha yüksek ısıl işlemlere maruz kalmasıdır. Kurutma işlemleri veya uygulanan ısıl işlem, şeker miktarını azaltan enzimatik olmayan reaksiyonlara neden olabilmektedir (Gogus ve Eren, 1998).

Kırmızıbiber tozu üzerine yapılan bir çalışmada ışınlanmış ve ışınlanmamış numunelerde 3 aylık depolama süresince indirgeyici şeker seviyelerinde hafif bir düşüş bildirilmiştir(Kwon ve ark.,1984). Rico ve ark.,(2010) farklı saklama koşullarının (4 °C ve 20 °C 6 ay) toplam indirgen şeker miktarını azaltabileceğini göstermiştir.

Yapılan bir çalışmada taze domatesta glikoz miktarının 11.7-12.2 mg/kg aralığında ve fruktoz miktarının da 12.7-14.0 mg/kg aralığında olduğu ifade edilmiştir(Anthon ve ark.,2011). Valle ve ark. (2006)'nın yaptığı bir çalışmada ise sıcak işleme yöntemiyle üretilen salçalarda fruktoz (25.73 g/kg) ve glikozun (20.38 g/kg) yüksek düzeylerde olduğu saptanmıştır. Öte yandan, Beullens ve ark., (2006) farklı domates kültürlerinden elde edilen domates sularında şekerlerin büyük bir kısmını glikozun oluşturduğunu ve bunu fruktoz ve sakkarozun izlediğini bildirmişlerdir. Asnin ve ark., (2014) kırmızıbiber üzerine yaptığı çalışmada sakkaroz miktarını 177 mg/g, glikoz miktarını 541 mg/g, fruktoz miktarını ise 565 mg/g, toplam şeker miktarını ise 1284 mg/g olarak tespit etmiştir. Başka bir çalışmada sakkaroz miktarı 70mg/g, glikoz miktarı 300mg/g, fruktoz 770 mg/g olarak belirlenmiştir (Demirve ark.,2008).Korkmaz ve ark.,(2017) yaptığı çalışmaya göre sakkaroz miktarı 92 mg/g, glikoz miktarı 215mg/g, fruktoz miktarı ise 316mg/g olarak saptanmıştır. Bu çalışma kapsamında elde ettiğimiz sonuçlar; Asnin ve ark., (2014), Demir ve ark., (2008) ve Korkmaz ve ark., (2017) sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

4.1.6. Toplam Karotenoid İçeriğindeki Değişimler

Kırmızıbiber veya ürünleri karotenoid bakımından zengindir ve günümüze kadar yapılan birçok çalışmada (Zhang ve Hamauzu 2003, Ismail ve Revathi 2004, Deepa ve ark., 2006; Olives Barba ve ark., 2006; Schweiggert ve ark., 2007; Topuz ve Özdemir 2007; Rodríguez-Burruezo ve ark., 2010; Hallmann ve Rembiałkowska 2012; Leong ve Oey 2012; Rodriguez-Urbe ve ark., 2012) yetiştirme koşulları; tür, hasat zamanı gibi şartlara bağlı olarak karotenoid miktarında ve kompozisyonunda değişiklikler meydana geldiği bildirilmiştir. Tam olgunlaşmış kırmızıbiberlerde karotenoidler denildiğinde akla kapsantin, kapsorubin, β -karoten ve zeaksantin gelmektedir.

Olgun kırmızıbiberdeki renk kapsantin ve kapsorubinden kaynaklanmakta olup ayrıca kırmızıbiberin zeaksantin, β -kriptoksantin, antraksantin gibi ksantofiller ve β -karoten gibi karotenlerce zengin olduğu saptanmıştır. Bu karotenoidlerin en önemlilerinden olan kapsantin

ise kırmızı renkli *Capsicum* cinsinin farklı varyetelerinde % 30-60 arasında değişkenlik göstermektedir(Minquez-Mosquera ve Hornero-Mendez, 1994).

Olgunlaşmaya bağlı olarak kapsantin ve kapsorubin içerikleri artış göstermektedir (Deli ve ark.,1996). Kırmızıbiberde önemli oranlarda kapsantin-5,6-epoksit, kapsantin-3,6-epoksit, kukurbitaksantin A, kukurbitaksantin B, violaksantin, antheraksantin, kapsanton, neoksantin, lutein olduğu da bildirilmiştir (Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez, 2002; Deli ve ark., 1996; Hornero -Méndez ve ark., 2000).Gıdalardaki karotenoid oksidasyonunun doymamış yağ asidi ile ilişkili olduğu ve lipid oksidasyonunun başlangıç aşamasında oluşan peroksit radikallerinin karotenoidlerin hidrojeni ile reaksiyona girdiği belirtilmektedir. Su aktivitesi, oksijen, ısı ve bazı metaller de peroksit radikal oluşumunu katalizlediğinden dolayı bu faktörlerin karotenoid oksidasyonunda rol oynadığı tespit edilmiştir (Simpson, 1985).

Salçaya işleme aşamalarındaki karotenoid içeriğindeki değişim Tablo 4.2'de gösterilmektedir. Tabloda da görüldüğü üzere kırmızıbiberin salçaya işleme aşamalarından olan parçalama aşamasında toplam karotenoid içeriği 97.36 ile 185.78 mg/kg arasında değişim göstermiştir. İşlem basamaklarına bağlı olarak toplam karotenoid miktarı artmıştır. En önemli artış evaporasyon aşamasında tespit edilmiştir. Toplam karotenoid içeriğindeki bu değişimlerin istatistiksel açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p<0,05$). Toplam karotenoid içeriğindeki bu artışın uygulanan sıcaklık ve sürelerle bağlı olarak bu bileşiğin çözünürlüğünü arttırdığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.Minquez Mosquera ve ark., (1994), *C. annuum L.* cinsi kırmızıbiberlerin karotenoid içeriğini kuru maddede 715.00-924.08 mg/kg, Deli ve ark. (1996) 56.12-88.43 mg/kg, Topuz ve Özdemir (2003) 359.6 mg/kg, Deepa ve ark. (2007) 9.32-62.44 mg/kg, Topuz ve Özdemir (2007) 69.50-124.50 mg/kg, Leong ve Oey (2012) 840 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Aynı cins kırmızıbiberlerde karotenoidiçeriğini taze ağırlıkta Marin ve ark. (2004) tarafından 19.40-42.90 mg/kg, Deepa ve ark. (2006) tarafından 1.05-7.53 mg/kg, Perucka ve Materska (2007) tarafından 0.58-4.60 mg/kg, Pérez-López ve ark. (2007) tarafından 85.00 mg/kg, Rodriguez-Urbe ve ark. (2012) tarafından 0.00-36.00 mg/kg olarak bildirilmiştir. Bu çalışmada belirlenen değerlerliteratür verileriyle uyumludur.

Minquez Mosquera ve ark., (1994) karotenoid içeriğinde kurutma ile % 45.86-22.89 ve öğütme ile % 67.15-57.55 kayıp olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, karotenoidlerin bozunma nedeni olarak termo-oksidatif reaksiyonların etkili olduğunu bildirmişlerdir. Renk bozulmasının derecesini, oksidanların varlığına ya da reaksiyonun meydana gelmesi için gerekli enerjinin sağlanmasına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Bu enerjinin ısı ya da ışık

şeklinde olduğunu ve bozulmanın en önemli nedeninin de oksidasyon olduğunu tespit etmişlerdir. Paprika üretiminde sarı pigmentlerin kırmızı pigmentlerden daha fazla parçalandığı ifade edilmiştir. Karotenoidler içerisinde en duyarlı olanın ise β -karoten olduğunu bunu da β -kriptoksantin ve zeaksatininin izlediğini belirtmişlerdir. Leong ve Oey (2012)'in yapmış oldukları çalışmada, kırmızı biberlerde β -karoten ve β -kriptoksantin içeriğini sırasıyla kuru maddede 840 mg/kg ile 850 mg/kg olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, 98 °C’de 10 dakika süreli ısıtma işleminin bu değerleri 1060 mg/kg ve 1020 mg/kg’a yükselttiği, -20 °C’de dondurma işleminin 1300 mg/kg ve 1330 mg/kg’a yükselttiği, dondurarak kurutma işleminin ise 720 mg/kg ve 740 mg/kg’a düşürdüğünü saptamışlardır. Isıtma ya da dondurma işlemlerinin β -karoten ve β -kriptoksantin miktarını arttırdığı, dondurarak kurutma işleminin de her ikisini azalttığı tespit edilmiştir.

4.2. Toplam Fenolik Madde İçeriğindeki Değişimler

Fenolik bileşikler bitkisel kaynaklı besinlerin lezzetine (özellikle ağızda buruk bir tat sağlama) veya rengine etki eden, meyve veya sebzelerde önemli olan bir madde grubu arasında sayılmaktadır (Shahidi ve Naczk, 1995; Kim ve ark., 2013). Bir aromatik halkaya doğrudan bağlı bir ya da daha fazla hidroksil grubuna sahip olan bileşikler fenolik bileşikler olarak adlandırılır (Vermerris ve Nicholson, 2006). Fenolik bileşikler sekonder metabolitler olarak tanınmakla birlikte bilinen birçok biyolojik özelliğe ve de farmakolojik etkiye sahiptirler (Bourgoud ve ark., 2001; Dai ve Mumper, 2010; Kammerer ve ark., 2014; Velderrain-Rodríguez ve ark., 2014).

Kırmızı biberden salça üretimi sırasında toplam fenolik madde sonuçlarına ait değişimler Tablo 4.3’de verilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı 960.69-2140.81 mg/kg arasında değişim göstermiştir. Budeğişim istatistiksel açıdan önemli ($p < 0,05$) bulunmuştur. Toplam fenoliklerin miktarı işlem aşamalarına bağlı olarak azalma göstermiştir. Bu durum işlem aşamalarında oluşma riski olan oksidasyon ve sıcaklık artışına bağlı bileşiklerin parçalanma reaksiyonları ile açıklanabilir. Zhang ve Hamauzu (2003), *C. annuum* L. türü kırmızı biberlere ait toplam fenolik madde içeriğini 645 mg/kg, Howard ve ark., (2000) *C. annuum* cinsinin farklı iki çeşidinde 5707-5788 mg/kg, Deepa ve ark., (2007) 3230-8520 mg/kg, Keçeli (2008) salçalık kırmızı biberlerde 926.0- 1011.0 mg/kg, Vega-Galvez ve ark., (2009) 1359 mg GAE/100 g, Marti ve ark., (2011) 16.0-33.2 mg/kg, Tundis ve ark., (2012) *C. annuum*

cinsinin farklı bir türünde 7487.0-8437.0 mg/kg olarak belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada toplam fenolik madde içerikleri kırmızıbiberde 2039 mg/kg, kırmızıbiber salçasında 1476 mg/kg, kırmızıbiber turşusunda 901 mg/kg, acı süs biberinde 2814 mg/kg ve tatlı yeşil biberde 1302 mg/kg olarak saptanmıştır (El, 2008). Bu çalışmada elde edilen verilerin ülkemizde yürütülen çalışmalarla uyumlu olduğu saptanmıştır.

4.3.Antioksidan Aktivitedeki Değişimler

Oksijen ya da peroksitler ile ilerleyen reaksiyonları engelleme özelliği gösteren veya oksidasyona karşı koyan maddeler antioksidan madde olarak tanımlanmaktadır. Antioksidan maddelerin çoğu çeşitli gıda ürünlerinde koruyucu madde olarak da kullanılmaktadır. Başka bir tanıma göre antioksidan madde; havadaki oksijenle bozulma gösteren ürünlere ilave edilerek ürünlerde gözlemlenen bozulmayı engelleyen veya bozulmayı geciktirici etkiye sahip sentetik ya da doğal madde olarak adlandırılmaktadır (Huang ve ark., 2005). Antioksidanlar gıdalara eklendiğinde hem ransiditenin gelişimini kontrol eder hem de oksidasyon ürünlerinin oluşumunu geciktirerek gıdanın besin kalitesini korumakta ve ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır (Yashin ve ark., 2017).

Antioksidanlar bitkilerde, hayvanlarda veya mikroorganizmalarda doğal olarak ortaya çıkabilirken kimyasal yollarla da sentezlenebilir (Shahidi ve Zhong, 2015). Fenolik asitler ve flavonoidlerin, çoğunlukla güçlü antioksidan aktivite bakımından insan sağlığına faydaları olduğu bilinmektedir (Gao ve ark., 2017). Fenolikler, flavonoidler antioksidan aktiviteye sahip bileşiklerdir ve bu bileşikler güçlü biyolojik aktiviteye sahiptir. Bunlar aynı zamanda antikanser, antiviral, antibakteriyel olarak da rol oynamaktadır (Benabderrahim ve ark., 2019). Gıdalardaki ve biyolojik sistemlerdeki doğal bileşiklerin antioksidan aktivitelerini belirlemede çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden DPPH ve ABTS yöntemleri, çeşitli bitkilerin veya saf bileşiklerin serbest radikal temizleme aktivitesini belirlemede yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kim, ve ark., 2012).

Tablo 4.3. Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarının antioksidan kapasiteleri

	İşlem aşamaları			
	Parçalama (I)	Ön Isıtma (II)	Evaporasyon(III)	Salça (IV)
Antioksidan Kapasite ($\mu\text{mol trolox/g KM}$)				
DPPH	71,23 $\pm$ 0,20 ^a	46,87 $\pm$ 0,11 ^c	54,70 $\pm$ 0,14 ^b	22,50 $\pm$ 0,23 ^d
ABTS	80,37 $\pm$ 0,16 ^a	59,32 $\pm$ 0,61 ^c	64,68 $\pm$ 0,32 ^b	32,28 $\pm$ 0,23 ^d
Toplam Fenolik Madde mg/kg	1750,47 $\pm$ 0,31 ^b	2140,81 $\pm$ 0,23 ^a	1220,45 $\pm$ 0,33 ^c	960,69 $\pm$ 0,44 ^d

^{a-d} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0,05).

KM:Kuru Madde

Kırmızıbiberin salçaya işlenmesi sırasında işlem aşamalarından alınan örneklerin antioksidan aktiviteleri DPPH ve ABTS olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Kırmızıbiber salçası aşamalarının antioksidan kapasite analizleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.3'de verilmiştir. Tablo 4.3'de de görüldüğü gibi DPPH yönteminde belirlenen antioksidan kapasite salçaya işleme aşamalarından 1.aşamada 71,23 $\mu\text{mol trolox/g KM}$, 2.aşamada 46,87 $\mu\text{mol trolox/g KM}$, 3. aşamada 54,70 $\mu\text{mol trolox/g KM}$ ve son aşama olan salça da 22,50 $\mu\text{mol trolox/g KM}$ olarak tespit edilmiştir. ABTS yönteminde ise 1. aşamada 80,37 $\mu\text{mol trolox/g KM}$, 2.aşamada 59,32 $\mu\text{mol trolox/g KM}$, 3.aşamada 64,68 $\mu\text{mol trolox/g KM}$ ve son aşamada ise 32,28 $\mu\text{mol trolox/g KM}$ olarak saptanmıştır. İşlemeyle birlikte hem DPPH yönteminde hem de ABTS yönteminde antioksidan kapasitede bir kayıp olduğu görülmektedir. İşleme süresince her iki yöntemde bulunan antioksidan kapasitedeki değişim istatistiksel açıdan önemli olarak tespit edilmiştir (p<0,05).

Yapılan bir çalışmada *C. annuum L.* cinsi kırmızı dolma biberlerin DPPH radikalini giderme aktivitesini % 48.0 olarak bildirilmiştir. Aynı çalışmada güneşte, fırında ve mikrodalgada kurutma sırasında DPPH radikalini indirgeme gücünün arttığını saptamışlardır (Arslan ve Özcan, 2011). Sim ve Sil (2008), kırmızıbiberden elde edilen perikarp ekstraktlarının antioksidan etkinliğini incelemişler ve ABTS yönteminde 1,56 $\mu\text{mol trolox/g}$, DPPH yönteminde ise 4,31 $\mu\text{mol trolox/g}$ olarak bildirmişlerdir. Sun ve ark., (2007)'de kırmızıbiber üzerine yaptıkları araştırmada DPPH yönteminde belirlenen antioksidan kapasiteyi 3,9 $\mu\text{mol trolox/g}$ olarak saptamışlardır. Bu çalışmada kırmızıbiber salçası aşamaları için elde edilen değerler Sim ve Sil (2008) ve Sun ve ark., (2007) çalışmalarında elde edilen değerlerden yüksektir. Başka bir çalışmada ise *Capsicum annuum L.* türüne ait acı biber çekirdeklerinin antioksidan kapasitesi ABTS yönteminde 38.6 mg/g ve DPPH yönteminde 20.8 mg/g olarak saptanmıştır (Jeon ve ark., 2011).

4.4. Organik Asitlerdeki Değişimler

Kırmızıbiber salçasına işlem aşamalarından alınan örneklerde sitrik, malik, kuinik, laktik ve askorbik asit olmak üzere 5 adet organik asit belirlenmiştir. Belirlenen bileşiklere ait veriler Tablo 4.4'de verilmiştir. Organik asitlerin genel analizlerinde 210 nm ve askorbik asitlerin analizlerinde ise 254 nm dalga boyu kullanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında salçaya işleme aşamalarından alınan örneklerde en baskın organik asit sitrik asit olarak belirlenmiştir. Sitrik asit salçanın tüm aşamalarında (parçalama-ön ısıtma-evaporasyon sonrası-salça) miktarsal olarak baskın olarak saptanmıştır. Bu bileşiği sitrik > laktik > kuinik > malik > askorbik asit izlemiştir. Sitrik asit miktarı 7.02-7.94 g/kg, laktik asit miktarı 0.80-9.36g/kg, kuinik asit miktarı 3.58-5.27g/kg, malik asit miktarı 1.58-2.23 g/kg ve askorbik asit miktarı 0.04-0.08 g/kg, toplam asit miktarı ise 13,75-23,26 g/kg arasında değişim göstermiştir. Sitrik, kuinik, malik, laktik ve toplam asit miktarındaki değişimlerin istatistiksel açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p<0,05$).

Tablo 4.4. Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarının organik asit içeriği (g/kg)

	Kırmızıbiber salçası işlem aşamaları			
	Parçalama (I)	Ön ısıtma (II)	Evaporasyon sonrası (III)	Salça (IV)
Sitrik asit	7,02±0,02 ^d	7,30±0,01 ^c	8,94±0,18 ^a	7,74±0,03 ^b
Kuinik asit	4,58±0,01 ^b	4,31±0,02 ^c	5,27±0,03 ^a	3,58±0,01 ^d
Malik asit	2,23±0,01 ^a	1,58±0,03 ^c	1,71±0,01 ^b	1,59±0,01 ^c
Laktik asit	9,36±0,02 ^a	9,23±0,05 ^b	1,39±0,01 ^c	0,80±0,01 ^d
Askorbik asit	0,07±0,00 ^a	0,08±0,00 ^a	0,04±0,00 ^a	0,04±0,00 ^a
Toplam	23,26±3,72 ^a	22,5±3,82 ^b	17,35±4,50 ^c	13,75±3,09 ^d

^{a-d} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0,05$).

Hwang ve ark., (2017)'nin kırmızıbiber üzerine yaptıkları bir çalışmada sitrik asit miktarını 3.18-10.5 g/kg, malik asit miktarını 3.67-12.1 g/kg, suksinik asit miktarını 3.34-11.0 g/kg, laktik asit miktarını 2.97-9.79 g/kg, asetik asit miktarını ise 2.14-7.07 g/kg aralıklarda değiştiğini bildirmişlerdir. Kırmızıbiber üzerine yapılan başka bir araştırmaya göre askorbik

asit miktarlarının 0.04-1.92g/kg arasında değişkenlik gösterdiği bildirilmiştir(Deepa ve ark.,2007).Bu çalışmada belirlenen organik asit sonuçları ile Hwang ve ark.,(2017) ve Deepa ve ark.,(2007) bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

Jensen, (2007)'nin kırmızıbiber üzerine yaptıkları araştırmada sitrik asit miktarının2176-4832 mg/100g, malik asit miktarının 959-7024 mg/100g, laktik asit miktarının30.5-115.5 mg/100g, suksinik asit miktarının 1566-4326 mg/100g, asetik asit miktarının ise 194,3-1084mg/100garasında değiştğini bildirmiştir.Lopez-Hernandez ve ark.,(1996), *C. annum* meyvesinde sitrik, fumarik ve malik asit düzeylerini sırasıyla 28,0, 1,1 ve 208 mg/100 g olarak bildirmiştir.Simonne ve ark., (1997) *C. annum* meyvesinin 17 çeşidinin yenilebilir kısmında askorbik asit miktarının 73-1,24 mg/100g arasında değişim gösterdiğini bildirmiştir.Luning ve ark. (1995) ayrıca taze kırmızıbiberlerin sıcak hava ile kurutulmasından sonra malik asitte bir artış ve askorbik asitte (C vitamini) ise kayıplar olduğunu bildirmişlerdir.Malik asitteki artışlar, glikozun mikrobiyal olaylar yoluyla malik aside dönüştürülmesiyle açıklanabilir (Chi ve ark., 2016).

Kelebek ve ark.,(2016)'nın yapmış olduğu çalışmada domates ve salçalarda sitrik, malik ve askorbik asit olmak üzere 3 adet organik asit saptamışlardır. Sitrik asit (3094.1mg/100g KM) domates ve salçalardaki baskın olan organik asit olarak belirlenmiştir. Miktersal olarak ikinci sırada yer alan malik asit sıcak işleme yöntemiyle üretilen salçalarda 554 mg/100 g KM olarak askorbik asit miktarı ise 120 mg/ 100 g KM olarak tespit edilmiştir. Çapanoğlu ve ark., (2008) yapmış oldukları çalışmada salça üretim aşamalarındaki askorbik asit miktarının değişimini incelemişler ve bu bileşiğin miktarının 122-245 mg/100g arasında değiştğini saptamışlardır.

C vitamini(askorbik asit), iyi bir antioksidan ve biyolojik olarak aktif bir bileşik olarak bilinen biber meyvesinin başka bir fonksiyonel ve besleyici bileşenidir (Robinson ve ark., 1982; Simonne ve ark., 1997; McCall ve Frei, 1999; Rietjens ve ark., 2002).Capsicum meyvesinin karotenoid ve askorbik asit içeriği olgunlaşmayla birlikte artar (Howard ve ark., 1994; Simonne ve ark., 1997; Markus ve ark., 1999).Nijerya'da yetiştirilen *Capsicum annum* türündeki kırmızıbiberin askorbik asit içeriği üzerine yapılan çalışmaya göre askorbik asit miktarı86.8 mg/100g olarak bildirilmiştir (Ukhun ve Dibie, 1991).Howard ve ark., (1994) on iki çeşit biberin toplam askorbik asit konsantrasyonlarının 50-168 mg/100g arasında değiştğinisaptamışlardır.Howard ve ark.,(2000) *Capsicum spp*'nin yedi çeşidinde(dört *C.*

annuum, bir *C. frutescens* ve iki *C. chinense*) askorbik asit konsantrasyonlarını 75-203 mg/100 g arasında değişen miktarda olduğunu bildirmiştir. Tatlı kırmızı biber üzerine yapılan iki yıllık bir başka çalışmada askorbik asit miktarları ilk yıl çalışmalarında 48.23- 192.63 mg/100g ve ikinci çalışmalarında ise 75.26-175.46 mg/100 g olarak saptanmıştır (Deepa ve ark., 2006).

4.5.Fenolik Bileşik Kompozisyonundaki Değişimler

Fenolik bileşikler biyolojik ve farmakolojik etkiye sahip sekonder metabolitlerdir (Bourgaud ve ark., 2001; Dai ve Mumper, 2010; Kammerer ve ark., 2014; Velderrain Rodriguez ve ark., 2014). *Capsicum* cinsinden bilinen tüm biber türlerinde fenolik bileşikler, biyotik ve abiyotik strese adaptasyonlarının bir sonucu olarak bitkilerde kolaylıkla bulunan ikincil metabolitler olarak tanımlanmaktadır (Dias ve ark., 2016; Hallmann ve Rembialkowska, 2012; Mokhtar ve ark., 2015; Silva ve ark., 2014). Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; insan sağlığı açısından bilinen faydaları, tat koku ve renk oluşumundaki etkileri, antimikrobiyel ve antioksidatif etki göstermesi gibi sebeplerden dolayı son derece önemli bir grup içerisinde yer almaktadır. Antioksidan etki fenol halkasında –OH grubu sayısı arttıkça artmaktadır. Ayrıca, aynı bileşiklerin meta-, orta-, ve para- sırası ile de yükselmektedir (Acar ve ark., 2014). "Fenolik" (veya "polifenol") terimi, bir veya daha fazla hidroksil grubuna bağlı en az bir aromatik halka içeren bileşikler olarak tanımlanabilir. Bunlar, fenolik asitler gibi küçük moleküllerden (<100Da) yüksek polimerize bileşiklerin büyük moleküllerine (>30.000Da) kadar değişen moleküler kütle çeşitliliğine ve yüksek derecede çeşitlendirilmiş yapılara sahip 8000'den fazla madde içerirler (Juániz ve ark., 2016b; Lucci ve ark., 2017).

Biberlerin biyoaktif bileşik profili göz önüne alındığında, fenolik bileşiklerinin çeşitliliği kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve kanser, ateroskleroz ve anti-inflamatuar aktivitenin önlenmesi gibi tıbbi özellikleri açısından önemli etkileri olduğu tespit edilmiştir (Dias ve ark., 2016; Jeong ve ark., 2011).

Fenolik asitler, fenolik bileşikler grubunun yaklaşık %30'luk kısmını oluşturmaktadır (Bommegowda Rashmi, ve ark., 2020). Fenolik asitler genellikle bağlı formda ya da bitkinin hücre duvarlarında bulunmaktadır. Genellikle fenolik asitler gastrointestinal sistemin üst kısmında aglikon formunda sindirilebilmekte ve emilimi gerçekleşmektedir (Konishi ve ark., 2006; Lafay ve Gil-Izquierdo, 2007). Fenolik asitler, antioksidan ve antienflamatuar özellikleri nedeniyle insan sağlığı üzerinde olumlu katkıda bulunurken aynı zamanda

kardiyovasküler hastalıkların ve çeşitli kanserlerin önlenmesinde yardımcı olmaktadır. Ayrıca oksidatif hastalıklara karşı koruma sağlar ve antimikrobiyal, antitümör, hipoglisemik ve anti-trombosit etki gösterirler (Saxena ve ark.,2012; Tresserra-Rimbau ve ark., 2014; Goleniowski ve ark.,2013).

Kırmızıbiber örneklerinde toplam 21 adet fenolik bileşik tanımlanmıştır. Salça örneklerinde bulunan fenolik bileşiklerin, HPLC kullanılarak belirlenen alıkonma zamanları (Rt), kütle spektrumları(DAD) ve hesaplanan miktarları Tablo 4.5'de verilmiştir.



Tablo 4.5.Kırmızıbiber salçası işlem aşamalarının fenolik bileşimleri(mg/kg)

Fenolik Bileşikler	Rt (min)	[M-H] ⁻ (m/z)	MS ² (m/z)	Parçalama (I)	Ön ısıtma (II)	Evaporasyon s.(III)	Salça (IV)
Protokateşik asit	20,82	153	109	3,61±0,13 ^a	2,63±0,12 ^c	2,84±0,13 ^b	3,77±0,03 ^a
p-kumarik asit	28,13	163	109	11,97±0,45 ^a	8,73±0,41 ^b	3,84±0,07 ^d	5,84±0,89 ^c
Feruloyl heksozit	34,85	355	265,235,217,193,175,163	22,26±0,37 ^a	18,33±0,21 ^b	17,16±0,47 ^c	15,59±1,00 ^d
Sinapoyl heksozit	35,47	385	247,223,205,190,175,163	12,53±0,27 ^a	10,62±0,09 ^b	7,09±0,04 ^c	5,37±0,49 ^d
Luteolin 6,8- di- C- heksozit (1)	36,78	609	489,429,399,369,357,339,327,285	31,85±1,11 ^a	20,63±2,38 ^b	10,76±0,83 ^c	11,60±0,49 ^c
Luteolin C- pentozil- C- heksozit(1)	37,98	579	561,589,459,399,369,339,285	7,87±0,76 ^a	4,49±0,09 ^b	2,22±0,38 ^c	2,14±0,11 ^c
Visenin- 2	38,21	593	575,503,473,383,353	7,74±0,43 ^a	5,16±0,10 ^b	2,55±0,44 ^c	2,46±0,13 ^c
Luteolin C- pentozil- C- heksozit(2)	41,14	579	561,589,459,399,369,339,285	11,09±0,86 ^a	10,21±0,58 ^a	4,54±0,15 ^b	5,15±0,01 ^b
Apigenin C- pentozil- C- heksozit (1)	41,73	563	473,443,383,365,353,337,325,297,270	9,14±0,03 ^a	5,21±0,67 ^b	3,41±0,34 ^c	3,15±0,23 ^c
Luteolin 8- C- heksozit (1)	43,59	447	429,399,393,369,357,327,299,285,255	11,29±1,08 ^a	7,39±0,96 ^b	2,62±0,11 ^c	3,8±0,47 ^c
Luteolin 8- C- heksozit(2)	44,23	447	429,399,393,369,357,327,299,285,255	34,94±1,64 ^a	23,65±2,92 ^b	19,25±0,48 ^c	16,38±0,44 ^c
Apigenin C- pentozil- C- heksozit (2)	44,39	563	473,443,383,353,297,270	34,28±1,03 ^a	25±0,84 ^b	8,41±0,43 ^c	8,4±0,38 ^c
Rosmarinik asit	45,97	359	16,133	9,23±0,26 ^a	8,26±0,15 ^a	2,46±0,33 ^c	3,93±1,3 ^b
Luteolin 6,8- di- C- heksozit (2)	46,69	609	519,489,429,399,369,339,312,285	27,65±1,32 ^a	20,97±0,14 ^b	15,83±0,1 ^c	12,35±1,03 ^d
Kaempferol pentozildi heksozit	46,73	741	609,579,561,447,369,327,285	116,12±1,69 ^a	91,14±0,6 ^b	68,82±0,44 ^c	56,33±1,81 ^d
Luteolin C- pentozil- C- heksozit (3)	47,64	579	489,459,399,369,339,327,285	85,54±0,65 ^a	65,56±2,35 ^b	24,52±0,18 ^d	34,31±0,36 ^c
Quercetin 3-O- heksozit	48,65	463	301,300,271,255,152	8,04±1,44 ^a	6,04±0,19 ^b	2,62±0,12 ^c	2,88±0,09 ^c
Luteolin O- malonilpentosildiheksozit	50,16	827	724,623,545,489,429,285	98,87±2,24 ^a	75,35±0,66 ^b	50,28±2,66 ^d	54,84±0,52 ^c
Quercetin O- rhamnosyl- O- heksozit	50,71	609	463,447,343,301,291,271	32,89±0,36 ^a	22,66±0,39 ^b	17,6±1,5 ^c	11,43±3,78 ^d
Luteolin O- (apiosylmalonyl)glucoside	52,24	665	621,579,489,285	221,75±2,55 ^a	182,55±2,43 ^b	80,75±3,16 ^d	96,94±1,92 ^c
Luteolin 6- C- heksozit	52,98	447	429,399,357,327,298	189,38±1,84 ^a	159,61±5,34 ^b	38,27±0,42 ^c	32,68±0,97 ^d
Toplam				987,98±4,37^a	774,15±5,52^b	385,79±6,48^c	389,31±7,55^c

^{a-d} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0,05).

Kırmızıbiber salçasında protokateşik asit, p-kumarik asit, feruloil heksozit, sinapoil heksozit, luteolin 6,8-di-C- heksozit (1), luteolin C-pentosil-C-h heksozit (1), vicienin-2, luteolin C-pentosil-C- heksozit (2), apigenin C-pentosil-C- heksozit (1), luteolin 8-C- heksozit (1), luteolin 8-C- heksozit (2), apigenin C-pentosil-C- heksozit (2), rosmarinik asit, luteolin 6,8-di-C- heksozit (2), kaempferol pentosildiheksozit, luteolin C-pentosil-C-heksozit (3), kuersetin 3-O-heksosit, luteolin O-malonylpentozildihexoside, kuercetin O-rhamnosil-O-heksosit, luteolin O-(apiosilmalonil)glukozit, luteolin 6-C-heksozit olmak üzere toplam 21 adet fenolik bileşen tanımlanmış ve miktarları hesaplanmıştır. Kırmızıbiber salçası üretim aşamalarında en baskın fenolik bileşenin luteolin O-(apiosilmalonil)glukozit olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiği luteolin 6- C- hexoside bileşiği ve kaempferol pentozildihexoside bileşiği takip etmiştir. Kırmızıbiber salçasının ilk aşaması olan parçalanma basamağında luteolin O-(apiosilmalonil)glukozit miktarı (221,75 mg/kg), ön ısıtma yani evaporasyon öncesi aşamada (182,55 mg/kg), evaporasyon sonrası olan 3. aşamada (80,75 mg/kg) ve son basamakta elde edilen salça aşamasında ise bu değer (96,94 mg/kg) olarak belirlenmiştir. Toplam fenolik bileşik miktarı ise 1. aşamada 987,98 mg/kg, 2. aşamada 774,15 mg/kg, 3. aşamada 385,79 mg/kg ve son aşama olan 4. aşamada ise 389,31 mg/kg olarak belirlenmiştir. Kırmızıbiber salçası aşamalarında fenolik bileşik miktarı bakımından istatistiksel yönden önemli farklılıkların olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). Kırmızıbiber salçasının işlem aşamalarından olan parçalama aşamasının daha fazla miktarda fenolik bileşen içerdiği belirlenmiştir. Üretim sırasında uygulanan işlemlere bağlı olarak ester ve glikozit yapıların ayrışmasıyla serbest nitelikteki bileşikler artmakta iken sıcaklığın enzim inhibisyonuna yol açması ve bileşiklerin çözünürlüğünü artırmasıyla fenolik bileşiklerde artış gözlenmiştir (Lu ve ark., 2017b). Ayrıca Dewanto ve ark., (2002), polifenollerin ve flavonoidlerin miktarlarında tespit edilen artışın sebebini, yüksek sıcaklığa bağlı olarak hücresel yapılarda bozulmaların gerçekleşmesine ve buna bağlı olarak bitki materyalinin hücre matrisinden polifenoller ve flavonoidlerin daha kolay salınmasına bağlamışlardır.

Mudric ve ark., (2017) kırmızıbiber üzerine yaptıkları bir çalışmada, protokateşik asit (0,83 mg/kg), luteolin 6,8-di-C-heksosit (74,8 mg/kg), luteolin 6-C-heksosit (250,6 mg/kg), luteolin 8-C-heksosit (267 mg/kg) bileşiklerini belirlemişlerdir. Jeong ve ark., (2011) kırmızıbiber üzerine yaptıkları bir çalışmada ise, feruloil heksozit (53,4 mg/kg), sinapoil heksozit (72,4 mg/kg), kaempferol pentosildiheksozit (42,1 mg/kg), kuersetin O-rhamnosil-O-heksosit (23,1 mg/kg), kuersetin 3-O-heksosit (13,5 mg/kg), apigenin C-pentosil-C-heksosit (7,4 mg/kg),

luteolin C-pentosil-C-heksosit (17,4mg/kg), luteolin-Omalonylpentozildihexoside (105,3mg/kg), luteolinO-(apiosilmalonil)glukozit (206,6mg/kg), vicenin-2 (12,7mg/kg) bileşiklerini saptamışlardır.

Ferulik asit, güçlü antiradikal özelliklere sahiptir ve vanilik asit ise öncelikle bir lezzet yoğunlaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Mudric ve ark., 2017). Araştırmalar, biberlerde bulunan flavonoidlerin çoğunluğunun mirisetin, kuersetin, luteolin, apigenin ve kaempferolün glikozitleri ve aglikonları olduğunu göstermektedir (Nascimento ve ark., 2014; Juániz ve ark., 2016a). Jeong ve ark., (2011), kırmızıbiberden elde edilen kuersetin türevlerinin, hem *in vitro* hem de *in vivo* olarak bazı kanser hücrelerinin canlılığını ve çoğalmasını etkili bir şekilde inhibe ettiğini doğrulamış ve kanser gibi hastalıkları önleme kabiliyeti ile ilişkilendirilmiştir.

Ghasemnezhad ve ark., (2011), biber meyvelerinde biriken fenolik bileşiklerin depolama koşullarından etkilenebileceği üzerine yaptıkları bir çalışmada 8°C'de depolanan meyve, hidroksisinnamik asit türevlerini biriktirirken, 4°C'de fenolik birikiminin kısmen inhibe edildiği görülmüştür. Biber polifenol ekstraktlarının antimikrobiyal özellikleri, bağırsak bakterileri gibi mikroorganizmaları olumsuz etkileyebileceğinden, hem gıda endüstrisine hem de insan sağlığına doğal katkı maddeleri olarak son derece ilgi çekicidir (Mokhtar ve ark., 2015; Nascimento ve ark., 2014).

Carvalho ve ark., (2015), fenolik bileşiklerin detoksifikasyon enzimlerinin aktivitesini, oksidasyon ve indirgeme süreçlerini düzenlemelerinin yanı sıra doğrudan serbest radikal süpürücüler olarak hareket eden önemli bir rolü olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, bu bileşiklerin bağışıklık sistemini güçlendirdiği, gen ekspresyonunu, hücre sinyalizasyonunu ve hormon metabolizmasını düzenlediği bildirilmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında kırmızıbiberin salçaya işlenmesi sırasında işlem aşamalarından alınan örneklerin genel bileşim özellikleri (pH, titrasyon asitliği, tuz, şeker, kuru madde vb.) antioksidan kapasitesi (DPPH ve ABTS), toplam fenolik madde miktarı, β -karoten içeriği, organik asit bileşimi, HMF miktarı ve fenolik bileşiklerin HPLC ile karakterizasyonu yapılmıştır.

- Analizi yapılan biber salçası üretim aşamalarında L değeri 28,81-37,16 arasında değişmiştir. Renkteki kırmızılığın göstergesi olan a^* değeri 20,56-31,23 arasında değişmiştir. Sarı rengi ifade eden b^* değeri ise 11,85-26,36 arasında değişim göstermiştir.
- Bu çalışma kapsamında sakkaroz, glikoz ve fruktoz olmak üzere 3 adet şeker bileşiği belirlenmiş ve işlem aşamalarında fruktozun baskın olduğu saptanmıştır. Sonraki aşamalarda ise fruktozu miktarsal olarak glikoz ve sakkaroz izlemiştir. Şekerlerin toplam miktarı işlemeye bağlı olarak artış göstermiştir.
- Parçalama ve ön ısıtma aşamalarında HMF tespit edilmemiştir. Evaporasyon sonrası ve salça aşamalarında ise 0.70-5.35 mg/kg arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.
- Çalışmada sitrik, kuinik, malik, laktik ve askorbik asit olmak üzere 5 adet organik asit belirlenmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde toplam organik asit miktarı işlem aşamalarına bağlı olarak azalma göstermiştir.
- Parçalama aşamasında laktik asit baskın iken son ürün aşamasında sitrik asit baskın organik asit olarak saptanmıştır. En önemli değişim evaporasyon aşamasında saptanmıştır.
- Antioksidan kapasite DPPH ve ABTS olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Her iki yöntemde de işlem aşamalarına bağlı olarak toplam fenolik bileşik miktarındaki azalmaya benzer bir azalma saptanmıştır.
- Kırmızıbiber salçasında 21 adet fenolik bileşen saptanmış ve en baskın fenolik bileşenin luteolin O-(apiosilmalonil)glukozit olduğu belirlenmiştir. Kırmızıbiber salçasının ilk aşaması olan parçalanma basamağında Luteolin O-(apiosilmalonil)glukozit miktarı 221,75 mg/kg, ön ısıtma yani evaporasyon öncesi aşamada 182,55 mg/kg, evaporasyon sonrası olan 3. aşamada 80,75 mg/kg ve son basamakta elde edilen salça aşamasında ise bu değer 96,94 mg/kg olarak belirlenmiştir.

- Kırmızıbiber salçası üretiminin IV. aşaması olan son üründe yani salçanın elde edildiği aşamada toplam karotenoid içeriğinin en yüksek miktara ulaştığı ve bu değerin 255,78 mg/kg olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, kırmızıbiberin salçaya işlenmesi sırasında biyoaktif özelliklerde ve antioksidan aktivitede istatistiksel ($p<0,05$) açıdan önemli değişimler meydana gelmiştir. Fenolik bileşiklerdeki en önemli azalış evaporasyon aşamasında saptanmıştır. Evaporasyon aşamasında oluşan bu yüksek orandaki azalışı en alt seviyeye indirebilmek için bu aşamada uygun bir süre ve sıcaklık optimizasyon çalışmalarının yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir. Yine evaporasyon aşamasında oluşan yüksek miktardaki HMF'nin uygun vakum tekniği kullanılarak düşürülebileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abraham, K., Gürtler, R., Berg, K., Heinemeyer, G., Lampen, A., & Appel, K. E. (2011). Toxicology and risk assessment of 5-Hydroxymethylfurfural in food. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55(5), 667–678.
- Acar, J., Gökmen, V., (2007). Fenolik bileşikler ve doğal renk maddeleri. Gıda Kimyası, Editör: İ.Saldamlı, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, 3. Baskı, Ankara, 587.
- Acar, J., Gökmen, V., (2014). Fenolik bileşikler Saldamlı, İ.(Editör), Gıda Kimyası. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*. Ankara.
- Aizawa, K., Inakuma, T., (2007). Quantitation of carotenoids in commonly consumed vegetables in Japan. *LWT Food Science and Technology*, 13, 247-257.
- Akgül, A., (1993). Baharat Bilimi ve Teknolojisi. *Gıda Teknolojisi Derneği*. No:15, Ankara, s:451.
- Akıllıoğlu, H. G., Bahçeci, K. S., & Gökmen V. (2015). Investigation and kinetic evaluation of furan formation in tomato paste and pulp during heating. *Food Research International*, 78, 224–230.
- Ameye, L. G., Chee, W. S., (2006). Osteoarthritis and nutrition. From nutraceuticals to functional foods: a systematic review of the scientific evidence. *Arthritis Research & Therapy*, 8, 127.
- Anthon, G.E., Strange, M.E., Barrett, D. (2011). Changes in pH, acids, sugars and other quality parameters during extendedvine holding of ripe processingtomatoes, *Journal of Science Food and Agriculture*, 91(7):1175-81.
- Apuhan, E. (2012). Domates salçasının farklı sıcaklıklarda depolanması sırasında enzimatik olmayan esmerleşme kinetiğinin belirlenmesi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale.
- Arpacı, B.B., (2009). *Phytophthora Capsici*'ye dayanıklı biber hatlarının ve melezlerinin Kahramanmaraş koşullarındaki arazi dayanıklılıkları ile verim ve kaliteleri, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı*, Adana.
- Arslan, D., Özcan, M. M., (2011). Dehydration of red bell-pepper (*Capsicum annuum* L.): Change in drying behavior, colour and antioxidant content. *Food and Bioproduct Processing*, 89, 504-513.

- Ashoor, S. H., & Zent, J. B. (1984). Maillard browning of common amino acids and sugars. *Journal of Food Science*, 49, 1206–1207.
- Asnin, L., Park, S. W. (2014). Isolation and Analysis of Bioactive Compounds in Capsicum Peppers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 55, no. 2, p. 254-289. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.652316>
- Bachmann, S., Meier, M., Kaenzig, A., (1997). 5-Hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF) in Lebensmitteln. *Lebensmittel chemie*, 51 (1): 49-50.
- Bağcı., M. (1974). Yabancı ve yerli orjinli biber çeşitlerinin ihracata ve salça imaline uygunluğu ve bölgeye adaptasyonu üzerine araştırmalar. Tübitak Yayınları No:241, Ankara, 103.
- Balık, Z. A. (1995). Effects of temperature, pH, sucrose and glycine on nonenzymic browning in paprika paste and boiled grape juice. Master Thesis, *School of Natural and Applied*
- Başaran, M. S. (1979). Biber salçası yapım tekniğinin geliştirilmesi ve salçanın kalitesi üzerine araştırmalar. *Çanakkale:Çanakkale Onsekiz Mart University.Sciences*, University of Gaziantep, Gaziantep.
- Barbero, G.F., Palma, M., Barroso, C.G., (2006). Pressurized liquid extraction of capsaicinoids from peppers. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 54, 3231-3236.
- Baysal, T., Güres, H., Yurdagel, Ü., (1990). Biber salçası yapımında palper öncesi farklı haşlama yöntem ve sürelerinin palper verimi ve sıra kalitesine etkileri. *Gıda*, 15, 7378.
- Beis, S. H. (1990). Kırmızıbiberden Gıda Boyası Eldesi. *Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir.
- Benabderrahim, M. A., Yahia, Y., Bettaieb, I., Elfalleh, W., & Nagaz, K. (2019). Antioxidant activity and phenolic profile of a collection of medicinal plants from Tunisian arid and Saharan regions. *Industrial Crops and Products*, 138, 111427.
- Berns R. S. (2000). *Billmeyer and Saltzman's principles of color technology*, 3rd edn. Wiley, NY
- Beullens, K., Kirsanov, D., Irudayaraj, J., Rudnitskaya, A., Legin, A., Nicolai, M.B., Lammertyn, J., (2006). The electronic tongue and ATR FTIR for rapid detection of sugars and acids in tomatoes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 116, 107-115.
- Biacs PA, Czinkotai B, Hoschke A. (1992). Factors affecting stability of colored substances in paprika powders. *J Agric Food Chem* 40(3):363–7.

- Bignardi, C., Cavazza, A., Rinaldi, M., & Corradini, C. (2016). Correlation between different markers for the assessment of red chilli pepper powders stability during shelf-life. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 67(4), 391-399.
- Biles, C. L., Wall, M. M., Waugh, M., & Palmer, H. (1993). Relationship of Phytophthora fruit rot to fruit maturation and cuticle thickness of new Mexican-type peppers. *Phytopathology*, 8, 607–611.
- Blanco-Rios, A. K., Medina-Juarez, L. A., & Gamez-Meza, N. (2017). Drying and pickling on phenols, capsaicinoids, and free radical-scavenging activity in Anaheim and Jalapeño peppers. *Ciência Rural*, 47(9). doi:10.1590/0103-8478cr20160722
- Bommegowda R. H., Singh N. P. (2020). Phenolic acids from vegetables: A review on processing stability and health benefits. *Food Research International*, 109298
- Borrelli, R. C., Visconti, A., Mennella, C., Anese, M., & Fogliano, V. (2002). Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6527–6533.
- Bourgau, F., Gravot, A., Milesi, S., & Gontier, E. (2001). Production of plant secondary metabolites: A historical perspective. *Plant Science*, 161(5), 839–851.
- Bozkurt, H. ve Erkmen, O., (2004). Effects of production techniques on the quality of hot pepper paste, *Journal of Food Engineering*, 64:173–178.
- Bozkurt, H., Erkmen, O., (2005). Effect of salt, starter culture and production techniques on the quality of hot pepper paste. *Journal of Food Engineering* :69, 473-479.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., & Berset, C. (1995). Antioxidative activity of phenolic composition of commercial extracts of sage and rosemary. *LWT* 28, 25-30.
- Büyükbay, E. O., Sayılı, M., Uzunöz, M., (2009). Tüketicilerin sosyo-ekonomik özellikleri ile salça tüketimleri arasındaki ilişki: Tokat ili örneği. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 1-7.
- Cao, S., H. Chen, S. Xiang, J. Hong, L. Z. H. Weng, and Q. Liu. (2015). Anti-cancer effects and mechanisms of capsaicin in chili peppers. *American Journal of Plant Sciences* 6:3075– 81. doi:10.4236/ajps.2015.619300.
- Capuano, E., Fogliano, V., (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT-Food Science and Technology*, 44 (4): 793-810.

- Carvalho, A. V., de Andrade Mattietto, R., de Oliveira Rios, A., de Almeida Maciel, R., Moresco, K. S., & de Souza Oliveira, T. C. (2015). Bioactive compounds and antioxidant activity of pepper (*Capsicum* sp.) genotypes. *Journal of Food Science & Technology*, 52(11), 7457–7464. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1833-0>.
- Castro, S. M., Van Loey, A., Saraiva, J. A., Smout, C., & Hendrickx, M. (2005). Process stability of *Capsicum annuum* pectin methylesterase in model systems, pepper puree and intact pepper tissue. *European Food Research and Technology*, 221, 452–458.
- Cemeroğlu, B., (2007). Gıda Analizleri. Ankara, Turkey, 34, 535-657.
- Cemeroğlu, B., (2010). Gıda Analizleri, *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*, No:34, 167s, Ankara.
- Cemeroğlu, B., (2014). Gıda analizlerinde genel yöntemler: In Gıda Analizleri edt. Bekir Cemeroğlu, *Gıda Teknolojisi Derneği*, Ankara.
- Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A., Özkan, M., (2001). Meyve ve sebzelerin bileşimi soğukta depolanmaları. *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*, 328s, Ankara.
- Chi, Z., Wang, Z. P., Wang, G.Y., Khan, I., & Chi, Z. M. (2016). Microbial biosynthesis and secretion of l-malic acid and its applications. *Critical Reviews in Biotechnology*, 36(1),99-107.
- Çapanoglu, E., Beekwilder, J., Boyacıoglu, D., Hall, R., De Vo, R. (2008). Changes in antioxidant and metabolite profiles during production of tomato paste, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 964–973.
- Çelebi, I., (2006). Color formation in wheat starch based glucose syrups and use of activated carbons for sugar decolorization, A thesis of Master, *Natural And Applied Sciences of Middle East Technical University*, p:27-33.
- Dai, J., Mumper, R. J. (2010). *Plant phenolics*: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10), 7313–7352.
- Daood HG, Vinkler M, Márkus F, Hebshi EA, Biacs PA. (1996). Antioxidant vitamin content of spice red pepper (paprika) as affected by technological and varietal factors. *Food Chem*55:365–72.
- Deepa, N., Kaur, C., Binoy, G., Singh, B., Kapoor, H.C., (2007). Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) genotypes during maturity. *LWT, Food Science and Technology*, 40, 121-129.
- Deepa, N., Kaur, C., Singh, B., Kapoor, H.C., (2006). Antioxidant activity in some red sweet pepper cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 572-578.

- Deli, J., Matus, Z., Tóth, G., (1996). Carotenoid composition in the fruits of *Capsicum annuum* Cv. Szentesi Kosszarvu'during ripening. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*,44, 711-716.
- Deli, J., Molnár, P., Matus, Z., Tóth, G., (2001). Carotenoid composition in the fruits of red paprika (*Capsicum annuum* var. *lycopersiciforme rubrum*) during ripening; biosynthesis of carotenoids in red paprika. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49, 1517-1523.
- Demir, I., Teknin, A., Okmen, Z., Okcu, G. (2008). Seed Quality, and Fatty Acid and Sugar Contents of Pepper Seeds (*Capsicum annuum* L.) in Relation to Seed Development and Drying Temperatures. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. vol. 32, p. 529-536.
- Deveoğlu, O.,& Karadağ, R. (2011). Genel bir bakış: doğal boyarmaddeler. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 23(1), 21-32.
- Dewanto, V., Wu, X., Adom, K. K., & Liu, R. H. (2002). Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(10), 3010–3014.
- Dias, A. L. B., Arroio Sergio, C. S., Santos, P., Barbero, G. F., Rezende, C. A., & Martínez, J. (2016). Effect of ultrasound on the supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from dedo de moça pepper (*Capsicum baccatum* L. var. *pendulum*). *Ultrasonics Sonochemistry*,31,284-294.<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.013>.
- Dorantes-Alvarez, L., Jaramillo-Flores, E., González, K., Martinez, R., Parada, L., (2011). Blanching peppers using microwaves. *Procedia-Food Science*, 1,178-183.
- Duman, A. D., Dayısoylu, K. S., Gezginç, Y., Didin, M., (2004). Yöresel Türk baharatı: İso. *Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*, Van, 23-24 Eylül.
- Duman, A. D., Zorlugenç, B., Evliya, B., (2002). Kahramanmaraş'ta kırmızı biberin önemi ve sorunları. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5, 111-117.
- Edwards, W.P., (2000). The Maillard Reactions. In: The Science of Sugar Confectionery, Edited by W.P. Edwards, *Royal Society of Chemistry Publication, Cambridge*, pp. 9-13.
- El, S. N., (2008). Türkiye'de sıklıkla tüketilen bazı gıdaların toplam fenolik madde içerikleri ve antioksidan aktiviteleri. *Türkiye 10.Gıda Kongresi*, Erzurum, 21- 23 Mayıs.

- Eraslan, Z., (2017). Zeytin Yaprağı Ekstrakt Kullanımının Biber Salçalarındaki Kalite Değişimi Üzerine Etkisi, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ortak Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye, s:82.
- Erdoğan, B., (2013). Kırmızı Biber Salçası Üretimi Süresince Antioksidan Özelliklerindeki Değişim, *On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Samsun, s:105.
- Erge, H. S., (2007). Domateste (*Lycopersicum Esculentum*) Karotenoid Madde Dağılımı ve Antioksidan Aktivite. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Ergüneş, G., Tarhan, S., (2006). Color Retention of red peppers by chemical pretreatments during greenhouse and open sun drying. *Journal of Food Engineering*, 76, 446-452.
- Estrada, B., Bernal, M. A., Diaz, J., Pomar, F., & Merino, F. (2000). Fruit development in *Capsicum annum*: Changes in capsain, lignin, free phenolics, and peroxidase patterns. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 6234–6239.
- Estrada, B., Diaz, J., Merino, F., Bernal, M. A. (1999). The effect of seasonal changes on the pungency level of padron pepper fruits. *Capsicum and Eggplant News.*, 18, 28-31.
- Gallardo-Guerrero, L., Perez-Galvez, A., Aranda, E., Minguez-Mosquera, M. I., & Hornero Mendez, D. (2010). Physicochemical and microbiological characterization of dehydration processing of red pepper fruits for paprika production. *LWT- Food Science and Technology*, 43, 1359-1367.
- Gao, Y., Ma, S., Wang, M., & Feng, X. Y. (2017). Characterization of free, conjugated, and bound phenolic acids in seven commonly consumed vegetables. *Molecules*, 22(11). <https://doi.org/10.3390/molecules22111878>.
- Gartner, C., Stahl, W., Sies, H. (1997). Lycopene is more bioavailable from tomato paste than from fresh tomatoes. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 66, 116–122.
- Ghasemnezhad, M., Sherafati, M., & Payvast, G. A. (2011). Variation in phenolic compounds, ascorbic acid and antioxidant activity of five coloured bell pepper (*Capsicum annum*) fruits at two different harvest times. *Journal of Functional Foods*, 3(1), 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.02.002>.
- Gogus, F., Eren, S. (1998). Effect of Temperature and pH on nonenzymic browning in minced dried pepper during storage. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 22, 33-38.

- Goleniowski M., Bonfill M., Cusido R., Palazón J. (2013) *Phenolic Acids*. In: Ramawat K., Mérillon JM. (eds) *Natural Products*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Gomez-Moriel, C. B., Quintero-Ramos, A., Camacho-Dávila, A., Ruiz-Gutiérrez, M.G., Talamás-Abbud, R., Olivas-Vargas, R., Barnard, J., (2012). Optimization of chipotle pepper smoking process using response surface methodology. *Journal of Food Quality*, 35, 21-33.
- Greco, L., Riccio, R., Bergero, S., Del Re, A. A. M., Trevisan, M., (2007). Total reducing capacity of fresh sweet peppers and five different Italian pepper recipes. *Food Chemistry*, 103, 1127–1133.
- Gül, A., Özel, R., Işık, H., (2005). Adana İli Merkezinde Tüketicilerin Biber Salçası Tüketimini Etkileyen Faktörler. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 9, 23-31.
- Günel, T. Ş., (2004). Biberdeki (*Capsicum annuum*) Karotenoid genlerinin *Schizosaccharomyces pombe*'de anlatımı, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoloji Anabilim Dalı, İstanbul.
- Hacışevki, A., (2009). An overview of ascorbic acid biochemistry. *Journal of Food and Pharmaceutical Sciences*, 38, 233-255.
- Hallmann, E., Rembalkowska, E., (2012). Characterisation of antioxidant compounds in sweet bell pepper (*Capsicum annuum* L.) under organic and conventional growing systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 2409-2415.
- Henderson, D. E., Slickman, A. M., Henderson, S.K., (1999). Quantitative HPLC determination of the antioxidant activity of capsaicin on the formation of lipid hydroperoxides of linoleic acid: A comparative study against BHT and Melatonin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47, 2563-2570.
- Hernandez-Ortega, M., Ortiz-Moreno, A., Hernández-Navarro, M. D., ChamorroCevallos, G., Dorantes-Alvarez, L., Necoechea-Mondragón, H., (2012). Antioxidant, antinociceptive, and anti-inflammatory effects of carotenoids extracted from dried pepper (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 1-10.
- Herrmann, K. (1976). Occurrence and content of hydroxy cinnamic and hydroxybenzoic acid compounds food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28, 315- 347, Macheix.
- Hodge, J.E., (1953). Chemistry of browning reactions in model systems. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 1: 928-943.

- Hornero-Méndez, D., Gómez-Ladrón de Guevara, R., Mínguez-Mosquera, M.I., (2000). Carotenoid biosynthesis changes in five red pepper (*Capsicum annuum* L.) cultivars during ripening. Cultivar selection for breeding. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 3857–3864.
- Howard, L. R., Smith, R. T., Wagner, A. B., Villalon, B., & Burns, E. E. (1994). Provitamin A and ascorbic acid content of fresh pepper cultivators (*Capsicum annum*) and processed Jalapenos. *Journal of Food Science*, 59, 362–365.
- Howard, L. R., Talcott, S. T., Brenes, C. H., Villalon, B., (2000). Changes in phytochemical and antioxidant activity of selected pepper cultivars (*Capsicum* Species) as influenced by maturity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 1713-1720.
- Huang, D., Ou, B., & Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(6), 1841-1856.
- Husoy, T., Haugen, M., Murkovic, M., Jöbstl, D., Stolen, L.H., Bjellaas, T., Ronningborg, C., Glatt, H., Alexander, J., (2008). Dietary exposure to 5- hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 46 (12): 3697-3702.
- Hvattum, E., (2002). Determination of phenolic compounds in rose hip (*Rosa canina*) using liquid chromatography coupled to electrospray ionisation tandem mass spectrometry and diode-array detection. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16, 655-662.
- Hwang, I. M., Choi, J. Y., Nho, E. Y., Lee, G. H., Jamila, N., Khan, N., Jo, C. H., & Kim, K. S., (2017): Characterization of Red Peppers (*Capsicum annuum*) by High-Performance Liquid Chromatography and near Infrared Spectroscopy, *Analytical Letters*, DOI: 10.1080/00032719.2016.1265532.
- Hwang, I.-G., H.-Y. Kim, J.-S. Lee, H.-R. Kim, M.-C. Cho, I.-B. Ko, and S.-M. Yoo. (2011). Quality characteristics of Cheongyang pepper (*Capsicum annuum* L.) according to cultivation region. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition* 40:1340– 46. doi:10.3746/jkfn.2011.40.9.1340
- Ismail, N., Revathi, R., (2004). Studies on the effects of blanching time, evaporatin time, temperature and hydrocolloid on physical properties of chili (*Capsicum Annuum* Var Kulai) puree. *LWT -Food Science and Technology*, 39, 91-97.
- Jaeger, H., Janositz, A., Knorr, D., (2010). The maillard reaction and its control during food processing. The potential of emerging Technologies. *Pathologie Biologie*, 58 (3): 207-213.

- Jensen, W. B. (2007). The origin of the names malic, maleic, and malonic acid. *Journal of Chemical Education* 84:924. doi:10.1021/ed084p924
- Jeong, G., Choi, Y., Lee, S. M., Kim, Y., Oh, M., Jeong, H. S., Lee, J., (2011). Antioxidant and antiproliferative properties of hot pepper (*Capsicum Annuum* L.) seeds. *Journal of Food Biochemistry*, 36, 595-603.
- Jing, F., Zhou, Z., Enomoto, H., Moriya, T., & Higashijima, H. (2004). Conversion Mechanism of Cellulosic Biomass to Lactic Acid in Subcritical Water and Acid–base Catalytic Effect of Subcritical Water. *Chemistry Letters*, 33(2), 126–127.
- Juaniz, I., Ludwig, I. A., Bresciani, L., Dall'Asta, M., Mena, P., Del Rio, D., et al. (2016a). Catabolism of raw and cooked green pepper (*Capsicum annuum*) (poly)phenolic compounds after simulated gastrointestinal digestion and faecal fermentation. *Journal of Functional Foods*, 27, 201–213. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2016.09.006>.
- Juaniz, I., Ludwig, I. A., Huarte, E., Pereira-Caro, G., Moreno-Rojas, J. M., Cid, C., et al. (2016b). Influence of heat treatment on antioxidant capacity and (poly)phenolic compounds of selected vegetables. *Food Chemistry*, 197, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.139>.
- Kaale, E., Schepdael, A. V., Roets, E., Hoogmartens, J., (2002). Determination of capsaicinoids in topical cream by liquid-liquid extraction and liquid 85 chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30, 1331-1337.
- Kadalkal, Ç., Poyrazoğlu, E., Yemiş, O., Artık, N., (2001). Kırmızı biberlerde acılık ve renk bileşikleri. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7, 359-366.
- Kammerer, D. R.; Kammerer, J; Valet, R; Carle, R. (2014). Recovery of polyphenols from the by-products of plant food processing and application as valuable food ingredients. *Food Research International*, 65(), 2–12.
- Karaağaç, O., Balkaya, A., 2009. Bafra Kırmızıbiber populasyonlarının [*Capsicum annuum* L. var. *conoides* (Mill.) Irish] tanımlanması ve mevcut varyasyonlarının değerlendirilmesi. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 25, 10-20.
- Keçeli, M. A., (2008), Biberlerin antioksidant içeriği ve virüs dayanıklılığı bakımından karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *The Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology*, İzmir.

- Kelebek, H., Selli, S., Canbas, A., & Cabaroglu, T. (2009). HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan. *Microchemical Journal*, 91(2), 187–192.
- Kelebek, H., Selli, S., Kadiroğlu, P., Kola, O., Kesen, S., Uçar, B., Çetiner, B. (2016). Bioactive compounds and antioxidant potential in tomato pastes as affected by hot and cold break process. *Food Chemistry*.
- Kelebek, H., Selli, S. (2011). Determination of volatile, phenolic, organic acid and sugar components in a Turkish cv. Dört Yol (Citrus sinensis L. osbeck) orange juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(10), 1855-1862.
- Kelebek, H., Selli, S. (2013). Comparative evaluation of the phenolic content and antioxidant capacity of sun-dried raisins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(12), 2963–297.
- Keleş, F., Kökosmanlı, M., (1996). Kuşburnu ve kuşburnu çayında C vitamini. *Kuşburnu Sempozyumu (Bildiriler Kitabı)*, 245-252, Gümüşhane, 5-6 Eylül.
- Kızılaslan, A., (1993). Karaisali tipi biber salçasının özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Kim, J. S., Ahn J, Lee S. J., Moon, B., Ha, T., Kim, S. (2011). Phytochemicals and antioxidant activity of fruits and leaves of paprika (Capsicum Annuum L., var. Special)cultivated in Korea. *Journal of Food Science*, 76, 193–198.
- Kim, J. S., Kang, O. J., Gweon, O. C. (2013). Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps, *Journal of Functional Foods* 5 80-86.
- Kim, S. H., Jung, E. Y., Kang, D. H., Chang, U. J., Hong, Y. H., & Suh, H. J. (2012). Physical stability, antioxidative properties, and photoprotective effects of a functionalized formulation containing black garlic extract. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 117, 104–110.
- Koca, İ., Erdoğan, B., (2011). Samsun’da kırmızı biber üretimi ve değerlendirilmesi. *Samsun Sempozyumu*, Samsun, 13-16 Ekim.
- Koca, N., (2006). Havuçlarda (Daucus carota L.) karotenoidler ve antioksidan aktivite. *Ankara Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

- Koca, N., Karadeniz, F., (2005). Gıdalardaki doğal antioksidan bileşikler. *Gıda*, 34, 224-236.
- Konishi, Y., Zhao, Z., & Shimizu, M. (2006). Phenolic acids are absorbed from the rat stomach with different absorption rates. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(20), 7539–7543.
- Kopsell, D. A. ve Kopsell, D. E. (2006). Accumulation and bioavailability of dietary carotenoids in vegetable crops. *Trends in Plant Science*, 11, 499-507.
- Korkmaz, A., Hayaloglu, A. D., & Atasoy, A. F. (2017). Evaluation of the volatile compounds of fresh ripened *Capsicum annuum* and its spice pepper (dried red pepper) flakes and isot. *LWT- Food Science and Technology*, 84, 842-850.
- Krinsky, N. I. and Johnson, E. J. (2005). Carotenoid actions and their relation to health and disease. *Molecular Aspects of Medicine*, 26, 459-516.
- Kus, S., Gogus, F., & Eren, S. (2005). Hydroxymethylfurfural content of concentrated food products. *International Journal of Food Properties*, 8, 367–375.
- Kuş, S., (2003). Determination of hydroxymethyl furfural in foods by high performance liquid chromatography. *Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep, 87 s.
- Kuşçu, A., (2002). Sürekli sistemde kurutma işleminin kırmızı biberde kalite özelliklerine etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Kwon, J. H., Byun, M. V., & Cho, H. O. (1984). Effect of gamma irradiation on the sterilization of red pepper powder. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 13, 188-192.
- Kwon, K. T., Uddin, M. D. S., Jung, G. W., Sim, J.E., Lee, S. M., Woo, H. C., Chun, B.S., (2011). Solubility of red pepper (*Capsicum annuum*) oil in near-and supercritical carbon dioxide and quantification of capsaicin. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 1433-1438.
- Lafay, S., Gil-Izquierdo, Á. (2007). Bioavailability of phenolic acids. *Phytochemistry Reviews*, 7, 301-311.
- Lansalot- Matras, C., & Moreau, C. (2003). Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids'. *Catalysis Communications*, 4(10), 517–520.

- Lee, H. S., Coates, G. A. (2000). Quantitative Study Of Free Sugars And Myo-Inositol In Citrus Juices By Hplc And A Literature Compilation. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 23(14), 2123–2141.
- Lee, S. K., Kader, A. A., (2000). Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Postharvest Biology and Technology*, 20, 207-220.
- Leon, K., Mery, D., Pedreschi, F., & Leon, J. (2006). Color measurement in L* a* b* units from RGB digital images. *Food Research International*, 39(10), 1084–1091.
- Leong, S. Y., Oey, I., (2012). Effects of processing on anthocyanins, carotenoids and vitamin C in summer fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 133, 1577-1587.
- Lerma, M. D., Ragon, M. D., Fita, A., Prohens, J., Gisbert, C., Calatayud, À., Rodriguez-Burruezo, A., (2011). Effect of abiotic stresses on ascorbic acid (Vitamin C) content in paprika (*Capsicum annuum* L.). Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. *Horticulture*, 68, 1.
- Levy, A., Harel, S., Palevitch, D., Akiri, B., Menagem, E., Kanner, J., (1995). Carotenoid pigments and β -carotene in paprika fruits (*Capsicum* spp.) with different genotypes. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 43, 362–366.
- Li, M. M.; Wu, L. Y.; Zhao, T.; Xiong, L.; Huang, X.; Liu, Z. H.; Fan, X. L.; Xiao, C. R.; Gao, Y.; Ma, Y. B.; Chen, J. J.; Zhu, L. L.; Fan, M.. (2010). The protective role of 5-HMF against hypoxic injury. *Cell Stress and Chaperones*, 16(3), 267.
- Liang, T., Wei, F., Lu, Y., Kodani, Y., Nakada, M., Miyakawa, T. (2015). Comprehensive NMR analysis of compositional changes of black garlic during thermal processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(2), 683–691.
- Lintig, J., and Vogt, K. (2000). Filling the gap in vitamin A research: molecular identification of an enzyme cleaving β -carotene to retinal. *Journal of Biological Chemistry*, 275(16), 11915-11920.
- Lopez-Hernández, J., Oruña-Concha, M. J., Simal-Lozano, J., Vázquez-Blanco, M. E., & González-Castro, M. J. (1996). Chemical composition of Padrón peppers (*Capsicum annuum* L.) grown in Galicia (NW Spain). *Food Chemistry*, 57(4), 557-559.
- Lu, X., Li, N., Qiao, X., Qiu, Z. ve Liu, P. (2017b). Composition analysis and antioxidant properties antioxidant properties of black garlic extract. *Journal of Food and Drug Analysis* 25:340-349.

- Lucci, P., Saurina, J., & Núñez, O. (2017). Trends in LC-MS and LC-HRMS analysis and characterization of polyphenols in food. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 88. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.12.006>.
- Luning, P. A., T. Ebbendorst-Seller, T. de Rijk, and J. P. Roozen. (1995). Effect of hot-air drying on flavour compounds of bell peppers (*Capsicum annuum*). *Journal of the Science of Food and Agriculture* 68:355–65. doi:10.1002/jsfa.2740680315.
- Mahieddine, B., Faouzi, S. M., Hedjer, S., Moussa, H., Aïssa, B., ve Mahmoud, S., (2011). Heat Treatment Effect on the Technological Quality of Processed Tomato Paste. *Canadian Journal on Chemical Engineering and Technology Vol. 2, No. 3*, March 2011, 27-40.
- Maillard, M. N., Giampaoli, P., Richard, H. M. J., (1997). Analysis of eleven capsaicinoids by reversed-phase high performance liquid chromatography. *Flavour and Fragrance Journal*, 12, 409-413.
- Marfil, P. H. M., Santos, E. M., Telis, V.R.N., (2008). Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 1642-1647.
- Marin, A., Ferreres, F., Tomás-Barberán, F. A., Gil, M. I., (2004). Characterization and quantitation of antioxidant constituents of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 3861-3869.
- Markus, F., Daood, H.G., Kapitany, J., Biacs, P.A., (1999). Change in the carotenoid and antioxidant content of spices red pepper (paprika) as a function of ripening and some technological factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 100–107.
- Marti, M. C., Camejo, D., Vallejo, F., Romojaro, F., Bacarizo, S.I., Palma, J. M., Sevilla, F., Jimé'nez, A., (2011). Influence of fruit ripening stage and harvested period on the antioxidant content of sweet pepper cultivars. *Plant Foods for Human Nutrition*, 66, 416-423.
- Martínez S, Curros A, Bermúdez J, Carballo J, Franco I., (2007). The composition of Arnoia peppers (*Capsicum annuum* L.) at different stages of maturity. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 58, 150-61.
- Martínez, S., López, M., González-Raurich, M., Alvarez, A. B., (2005). The effects of ripening stage and processing systems on vitamin C content in sweet peppers (*Capsicum annuum* L.). *International Journal of Food Science and Nutrition*, 56, 45-51.

- Martins Sara, I.F.S., Van Boekel Martinus A.J.S., (2005). A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry* 90: 257-269.
- Materska, M., Perucka, I., (2005). Antioxidant activity of the main phenolic compounds isolated from hot pepper fruit (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 1750-1756.
- Matsufuji, H., Nakamura, H., Chino, M., Takeda, M., (1998). Antioxidant activity of capsanthin and the fatty acid esters in paprika (*Capsicum annuum*). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46, 3468-3472.
- McCall, M.R., Frei, B., (1999). Can antioxidant vitamins materially reduce oxidative damage in humans? *Free Radical Biology and Medicine* 26 (7–8), 1034–1053.
- Megep, (2011). www.megep.com.tr. *Salça Üretim Teknolojisi*, Ankara.
- Megep, (2020). *Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre Tebliği* (TEBLİĞ NO: 2020/19)
- Michail, K., Matzi, V., Maier, A., Herwig, R., Greilberger, J., Juan, H., Kunert, O., & Wintersteiger, R. (2007). Hydroxymethylfurfural: an enemy or a friendly xenobiotic? A bioanalytical approach. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(8), 2801–2814.
- Minguez-Mosquera, M.I., Hornero-Méndez, D., (1994). Comparative study of the effect of paprika processing on the carotenoids in peppers (*Capsicum annuum*) of the Bola and Agridulce Varieties. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 42, 1555-1560.
- Minguez-Mosquera, M.I., Hornero-Méndez, D., Pérez-Gálvez, A. (2002). Carotenoids and provitamin A in functional foods. In: *Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals*. Ed. Hurst, W.J. CRC Press, 277-335 .
- Minguez-Mosquera, M.I., Pérez-Gálvez, A., Garrido-Fernández, J., (2000). Carotenoid content of the varieties Jaranda and Jariza (*Capsicum annuum* L.) and response during the industrial slow drying and grinding steps in paprika processing. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 2972-2976.
- Minguez-Mosquera, M.I., Hornero-Méndez, D., (1997). Change in provitamin A during paprika processing. *Journal Food Protection*, 60, 7, 853-857.
- Mokhtar, M., Soukup, J., Donato, P., Cacciola, F., Dugo, P., Riazi, A., et al. (2015). Determination of the polyphenolic content of a *Capsicum annuum* L. extract by liquid chromatography coupled to photodiode array and mass spectrometry detection and evaluation of its biological activity. *Journal of Separation Science*, 38(2), 171–178. <https://doi.org/10.1002/jssc.201400993>.

- Morales, J.F., Jimenez-Perez, S., (2001). Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence. *Food Chemistry* 72: 119-125.
- Mudric, S. Z., Gasic, U. M., Dramicanin, A. M., Ciric, I. Z., Milojkovi-Opsenica, D. M., Popovic-Dordevic, J. B., et al. (2017). The polyphenolics and carbohydrates as indicators of botanical and geographical origin of Serbian autochthonous clones of red spice paprika. *Food Chemistry*, 217, 705–715. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.038>.
- Naczka, M., Shahidi, F., (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054, 95–111.
- Naidu, K. A., (2003). Vitamin C in human health and disease is still a mystery ? An overview. *Nutrition Journal*, 2, 7.
- Nascimento, P. L. A., Nascimento, T. C. E. S., Ramos, N. S. M., Silva, G. R., Gomes, J. E. G., Falcão, R. E. A., et al. (2014). Quantification, antioxidant and antimicrobial activity of phenolics isolated from different extracts of *Capsicum frutescens* (pimenta malagueta). *Molecules*, 19(4), 5434–5447. <https://doi.org/10.3390/molecules19045434>.
- Nizamlioglu, N.S., Nas, S., (2010). Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşikler; yapıları ve önemleri. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5, 20-35.
- Nojavan, S., Khalilian, F., Kiaie, F.M., Rahimi, A., Arabanian, A., Chalavi, S., (2008). Extraction and quantitative determination of ascorbic acid during different maturity stages of *Rosa canina* L. fruit. *Journal of Food Composition and Analysis* 21, 300-305.
- Okur, M., (2011). Biber salçası üretiminde ve sonrasında sorun oluşturan mikroorganizmaların tespit edilmesi ve bu sorunların giderilme yöntemlerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, Isparta.
- Olives-Barba, A.I., Cámara-Hurtado, M., Sánchez-Mata, M.C., Fernández-Ruiz, V., de Tejada, L. S., (2006). Application of a UV-Vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables. *Food Chemistry*, 95, 328-336.
- Olorunsanya, A.O., Olorunsanya, E.O., Aliu, O.T., Kayode, R.M.O., (2009). Species of pepper (*Capsicum*) on oxidative stability of raw and cooked pork patties. *Pakistan Journal of Nutrition*, 8, 1588-1591.
- Orak, H., (1999). Dondurularak muhafaza edilen tatlı ve acı kırmızı biberlerin kalitesi üzerine farklı ön işlemlerin etkisi, Doktora Tezi, *Trakya Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, Tekirdağ, 84786.

- Ordóñez-Santos, L. E., Arbones, E., Vázquez-Oderiz, L., Romero- Rodríguez, A., Gómez, J., López, M. (2008). Use of physical and chemical properties of commercial tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) products for monitoring their quality. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*, 91, 112-122.
- Özdikmenli, S., Zorba, N.N.D. (2015). Konserve közlenmiş kırmızıbiber (*Capsicum*) üretiminde gıda güvenliği. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi* , 12 (1), 55-64.
- Öztan, T., (2006). Yüksek Lisans Tezi. Mor havuç konsantresi, şalgam suyu, nar suyu ve nar ekşisi ürünlerinde antioksidan aktivitesi tayini ve fenolik madde profilinin benimsenmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul.
- Park, J., Kim, S., Moon, B., (2011). Changes in carotenoids, ascorbic acids, and quality characteristics by the pickling of paprika (*Capsicum Annuum* L.) cultivated in Korea. *Journal of Food Science*, 76, C1075-1080.
- Pastoriza de la Cueva, S., Álvarez, J., Végvári, Á., Montilla-Gómez, J., Cruz-López, O., Delgado-Andrade, C., & Rufián-Henares, J. A. (2016). Relationship between HMF intake and SMF formation in vivo: An animal and human study. *Molecular Nutrition & Food Research*, 61(3), 1600773.
- Perez Lopez, A. J., López-Nicolas, J. M., Núñez-Delicado, E., M. del Amor, F., Carbonell Barrachina, Á. A. (2007). Effects of agricultural practices on color, carotenoids composition, and minerals contents of sweet peppers, cv. Almuden. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55, 8158-8164.
- Perucka, I., Materska, M., (2007). Antioxidant vitamin contents of *Capsicum annuum* fruit extracts as affected by processing and varietal factors. *ACTA Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 6, 67-73.
- Perucka, I., Oleszek, W., (2000). Extraction and determination of capsaicinoids in fruit of hot pepper *Capsicum annuum* L. by spectrophotometry and high-performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 71, 287-291.
- Peusch, M., Muller-Seitz, E., Petz, M., Muller, A., Anklam, E., (1997). Extraction of capsaicinoids from chillies (*Capsicum frutescens* L.) and paprika (*Capsicum annuum* L.) using supercritical fluids and organic solvents. *Z Lebensm Unters Forsch A*, 204, 351-355.

- Poyrazoğlu, E. S., Artık, N., Yemiş, O., Kadakal, Ç., (2005). Determination of capsaicinoid profile of different chilli peppers grown in turkey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 1435–1438.
- Ramirez-Jimenez, A., García-Villanova, B., Guerra-Hernández, E., (2000). Hydroxymethylfurfural and methylfural content of selected bakery products. *Food Research International*, 33(6): 833-838.
- Rico, C., W., Kim, G. R., Ahn, J. J., Kim H. K., Furuta, M., & Kwon, J.H. (2010). The comparative effect of steaming and irradiation on the physicochemical and microbiological properties of dried red pepper (*Capsicum annum* L.), *Food Chemistry*, 119, 1012-1016.
- Rietjens, I.M.C.M., Boersma, M.G., Haan, L., Spenkelink, B., Awad, H.M., Cnubben, N.H.P., Zanden, J.J., Woude, H., Alink, G.M., Koeman, J.H., (2002). The pro-oxidant chemistry of the natural antioxidants vitamin C, vitamin E, carotenoids and flavonoids. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 11 (3–4), 321–333.
- Rios-Rios, K. L., Montilla, A., Olano, A., & Villamiel, M. (2019). Physicochemical changes and sensorial properties during black garlic elaboration: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 88, 459–467.
- Robinson, C.H., Lawler, M.R., Chenoweth, W.L., Garwick, A.E., (1982). Normal and Therapeutic Nutrition, 17th ed. *Macmillan Publishing Company*, New York (p. 723).
- Rodriguez-Amaya, D. B., (2001). A guide to carotenoid analysis in foods, (http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/PNACQ929.pdf). (Ziyaret Tarihi: 10.04.2013).
- Rodriguez-Burruezo, A., González-Mas M. D. C., Nuez, F., (2010). Carotenoid composition and vitamin A value in Aji (*Capsicum baccatum* L.) and Rocoto (*C. pubescens* R. & P.), 2 pepper species from the Andean region. *Journal of Food Science*, 75, 446-453.
- Rodriguez-Uribe, L., Guzman, I., Rajapakse, W., Richins, R. D., O’Connell, M. A., (2012). Carotenoid accumulation in orange-pigmented *Capsicum annum* fruit, regulated at multiple levels. *Journal of Experimental Botany*, 63, 517–526.
- Rommel, A. and Wrolstad, R. E. (1993). Composition of flavonols in red raspberry juice as inuenced by cultivar, processing and environmental factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41,1941±1950.

- Saafi, E.B., El Arem, A., Issaoui, M., Hammami, M., & Achour, L. (2009). Phenolic content and antioxidant activity of four date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruit varieties grown in Tunisia. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(11), 2314–2319.
- Saldamlı, İ., Sağlam, F., (2007). Vitaminler ve mineraller. Editör: İ. Saldamlı. Gıda Kimyası, 3. Baskı, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 400.
- Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J.A., & Saura-Calixto, F. (1998). A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76(2), 270–276.
- Saxena, M., Saxena, J., Pradhan, A. (2012). Flavonoids and phenolic acids as antioxidants in plants and human health. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 16(2), 130–134.
- Schweiggert, U., Kurz, C., Schieber, A., Carle, R., (2007). Effects of processing and storage on the stability of free and esterified carotenoids of red peppers (*Capsicum annuum* L.) and hot chilli peppers (*Capsicum frutescens* L.). *European Food Research and Technology*, 225, 261-270.
- Sensidoni, A., Peressini, D., Pollini, C.M., (1999). Study of the Maillard reaction in model systems under conditions related to the industrial process of pasta thermal VHT treatment. *Journal of Science and Food Agriculture*, 79 (2): 317-322.
- Shahidi, F., Naczk, M., (1995). Food phenolics, chemistry, effects, applications. *Technomic, Publishing Company*, USA, 331 p.
- Shahidi, F.,& Zhong, Y. (2015). Measurement of antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*.
- Sharma, R., Joshi, V. K., & Kaushal, M. (2015). Effect of pre-treatments and drying methods on quality attributes of sweet bell-pepper (*Capsicum annum*) powder. *Journal of Food Science and Technology*, 52(6), 3433-3439.
- Shi, J., Kakuda, Y., & Yeung, D. (2004). Antioxidative properties of lycopene and other carotenoids from tomatoes: synergistic effects. *Biofactors*, 21(1-4), 203-210.
- Silva, L. R., Azevedo, J., Pereira, M. J., Carro, L., Velazquez, E., Peix, A., et al. (2014). Inoculation of the nonlegume *Capsicum annuum* (L.) with rhizobium strains. 1. Effect on bioactive compounds, antioxidant activity, and fruit ripeness. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 557–564.

- Sim, K. H., Sil, H. Y., (2008). Antioxidant activities of red pepper (*Capsicum annuum*) pericarp and seed extracts. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 1813- 1823.
- Simonne, A.H., Simonne, E.H., Eitenmiller, R.R., Mills, H.A., Green, N.R., (1997). Ascorbic acid and provitamin A contents in usually colored Bell Peppers (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Food Composition and Analysis* 10, 299–311.
- Simpson, K. L. (1985). Chemical changes in natural food pigments. In: Chemical changes in food during processing. Richardson, T. and Finley, J.W. (eds), 409- 443., New York.
- Stahl, W., and Sies, H. (1996). Lycopene: a biologically important carotenoid for humans?. *Archives of biochemistry and biophysics*, 336(1), 1-9.
- Sun, T., Xu, Z., Wu, C.T., Janes, M., Prinyawiwatukul, P., No, H.K., (2007). Antioxidant activities of different colored sweet bell peppers (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Food Science* 72, S98–S102.
- Şentürk, A., (1986). Biber Salçasındaki Bozulmaya Neden Olan Mikroorganizmaların Termal Ölüm Müddetlerine, Biberdeki Acılık Maddesinin Etkisi Üzerine Araştırmalar. *Çanakkale Gıda Kontrol ve Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Çanakkale*.
- Taiti, C., Costa, C., Migliori, C. A., Comparini, D., Figorilli, S., & Mancuso, S. (2019). Correlation between volatile compounds and Spiciness in domesticated and wild fresh chili peppers. *Food and Bioprocess Technology*, 12(8),1366–1380.<https://doi.org/10.1007/s11947-019-02297-9>
- Theobald, A., Müller, A., Anklan, E., (1998). Determination of 5- hydroxymethylfurfural in vinegar samples by HPLC. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46 (5): 1850-1854.
- Toontom, N., Meenune, M., Posri, W., and Lertsiri, S., (2012). Effect of Drying Method on Physical and Chemical Quality, Hotness and Volatile Flavour Charactarestic of Dried Chilli. *International Food Research Journal*, 19(3): 1023-1031.
- Topak, H., Erbil, N., Dıġrak, M., (2008). Doġuakdeniz ve Güneydoġu Anadolu bölgesi'nde yetiştirilen biberlerin (*Capsicum annuum* L.) antimikrobiyal aktivitesinin araştırılması. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20, 257-264.
- Topuz, A., Feng, H., Kushad, M., (2009). The effect of drying method and storage on color characteristics of paprika. *LWT-Food Science and Technology*, 42, 1667- 1673.

- Topuz, A., Ozdemir, F. (2003). Influences of γ -Irradiation and Storage on the Carotenoids of Sun-Dried and Dehydrated Paprika. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(17), 4972– 4977.
- Topuz, A., Özdemir, F., (2004). Influences of gamma irradiation and storage on the capsaicinoids of sun-dried and dehydrated paprika. *Food Chemistry*, 86, 509-515.
- Topuz, A., Özdemir, F., (2007). Assesment of carotenoids, capsaicinoids and ascorbic acid composition of some selected pepper cultivars (*Capsicum annuum* L.) Grown in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 596-602.
- Topuz, A.,& Ozdemir, F. (2003). Influences of γ -Irradiation and Storage on the Carotenoids of Sun-Dried and Dehydrated Paprika. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(17), 4972– 4977.
- Topuz. A., (2002). Farklı gama ışınlama dozlarının ve depolamanın kırmızı pul biberin (*Capsicum annuum* L.) bazı kimyasal,mikrobiyolojik ve duyuşal kalitesi üzerine etkileri. *Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Antalya.
- Topuz. A., Dinçer, C., Özdemir, K.S., Feng, H., Kushad, M., (2011). Influence of different drying methods on carotenoids and capsaicinoids of paprika (Cv., Jalapeno). *Food Chemistry*, 129, 860–865.
- Tresserra-Rimbau, A., Rimm, E. B., Medina-Remón, A., Martínez-González, M. A., De la Torre, R., Corella, D., Predimed Study Investigators. (2014). Inverse association between habitual polyphenol intake and incidence of cardiovascular events in the Predimed study. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 24(6), 639-647.
- Tuik, 2021. *Türkiye İstatistik Kurumu*, www.tuik.gov.tr, Erişim Tarihi: 23/09/2021.
- Tunde-Akintunde, T. Y. (2011). Mathematical modeling of sun and solar drying of chilli pepper. *Renewable Energy*, 36(8), 2139–2145.
- Tundis, R., Loizzo, M. R., Menichini, F., Bonesi, M., Conforti, F. De Luca, D., Menichini, F., (2012). Air-dried *Capsicum annuum* var. *acuminatum* medium and big: Determination of bioactive constituents, antioxidant activity and carbohydrate-hydrolyzing enzymes inhibition. *Food Research International*, 45, 170-176.
- Turkmen, N., Sari, F., Poyrazoglu, E.S., Y.,Velioglu,Y.S, (2006). Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. *Food Chemistry* 95: 653-657.
- Ukhun, M. E., ve Dibia, E. N. (1991). Seçilmiş pazarlanan gıdaların askorbik asit içerikleri ve depolama sırasında su aktivitesinin (aw) etkisi. *Gıda kimyası* , 41 (3), 277-283.

- Valle, M.D., Camara, M., Torja, M.E., (2006). Chemical characterization of tomato pomace. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 86:1232- 1236.
- Vega-Gálvez, A., Di Scala, K., Rodríguez, K., Lemus-Mondaca, R., Miranda, M., López, J., Perez- Won, M., (2009). Effect of air-drying temperature on physicochemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum*, L. var. Hungarian). *Food Chemistry*, 117, 647-653.
- Velderrain-Rodríguez, G. R., Palafox-Carlos, H., Wall-Medrano, A., Ayala-Zavala, J. F., Chen, C. Y., Robles-Sánchez, M., Astiazaran-García, H., Alvarez-Parrilla, E., & González-Aguilar, G. A. (2014). Phenolic compounds: their journey after intake. *Food & function*, 5(2), 189–197.
- Vermerris, W. & Nicholson, R. (2006). *Phenolic compounds chemistry*. Springer
- Voutilainen, S., Nurmi, T., Mursu, J., Rissanen, T.H., (2006). Carotenoids and cardiovascular health. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 83, 1265- 1271.
- Wang, H. Y., Qian, H., & Yao, W. R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128, 573–584.
- Wang, H., Zhang, Q., Mujumdar, A. S., Fang, X. M., Wang, J., Pei, Y. P., Wu, W., Zielinska, M., & Xiao, H. W. (2020). High-humidity hot air impingement blanching (HHAIB) efficiently inactivates enzymes, enhances extraction of phytochemicals and mitigates brown actions of chili pepper. *Food Control*, 111, 107050.
- Woutersen, R. A., Wolterbeek, A. P. M., Appel, M. J., Van der Berg, H., Goldbohm, R.A. Feron, V.J. (1999). Safety evaluation of synthetic β -carotene. *Critical Reviews in Toxicology*, 29, 515-542.
- Wrolstad R.E., Smith D.E. (2017) Color Analysis. In: Nielsen S. (eds) Food Analysis. *Food Science Text Series*. Springer, Cham.
- Xiao, H., Pan, Z., Deng, L., El-Mashad, H. M., Yang, X., Mujumdar, A. S., et al. (2017). Recent developments and trends in thermal blanching-A comprehensive review. *Information Processing in Agriculture*, 4(2), 101–127. <https://doi.org/10.1016/j.inpa.2017.02.001>.
- Yalçın, D., (2008). Kırmızı pul biber üretiminde kritik kontrol noktaları ve tehlike analizleri. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 11, 129-137.
- Yaldız, G., Özgüven, M., Şekeroğlu, N., (2010). Variation in capsaicin content of different capsicum species and lines by varying drying parameters. *Industrial Crops and Product*, 32, 434-438.

- Yashin, A., Yashin, Y., Xia, X., & Nemzer, B. (2017). Antioxidant Activity of Spices and Their Impact on Human Health: A Review. *Antioxidants* (Basel, Switzerland), 6(3), 70.
- Yassihöyük, N., Domates, K., Biber, K., Ergestrol, B. S., & Düzeyi, P. (2012). *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 62).
- Yıldız, H., Baysal, T., (2005). Domates salçası üretiminde verim ve kaliteyi yükseltmeye yönelik bazı yeni uygulamalar. *Gıda*, 30, 3-8.
- Yuan, H.; Sun, L.; Chen, M.; Wang, J. (2016). The Comparison of the Contents of Sugar, Amadori, and Heyns Compounds in Fresh and Black Garlic. *Journal of Food Science*, 81(7).
- Yuan, J.P., Chen, F., (1998). Separation and identification of furanic compounds in fruit juices and drinks by high-performance liquid chromatography photodiode array detection. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46 (4): 1289- 1291.
- Yurdagel, Ü., Ural, A., Baysal, T. (1990). Kırmızı biber salçasının dondurularak saklanması üzerine bir araştırma. *Gıda*, 15, 271-276.
- Zhang, D., Hamauzu, Y., (2003). Phenolic compounds, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant properties of green, red and yellow bell peppers. *Journal of Food Agriculture and Environment*, 1, 22-27.
- Zhao, L., Chen, J., Su, J., Li, L., Hu, S., Li, B., Zhang, X., Xu, Z., Chen, T. (2013). In Vitro Antioxidant and Antiproliferative Activities of 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(44).
- Zhuang, Y., Chen, L., Sun, L., Cao, J., (2012). Bioactive characteristics and antioxidant activities of nine peppers. *Journal of Functional Foods*, 3, 331-338.
- Zimmer, A. R., Leonardi, B., Miron, D., Schapoval, E., de Oliveira, J. R., Gosmann, G., (2012). Antioxidant and anti-inflammatory properties of *Capsicum baccatum*: From traditional use to scientific approach. *Journal of Ethnopharmacology*, 139, 228-233.